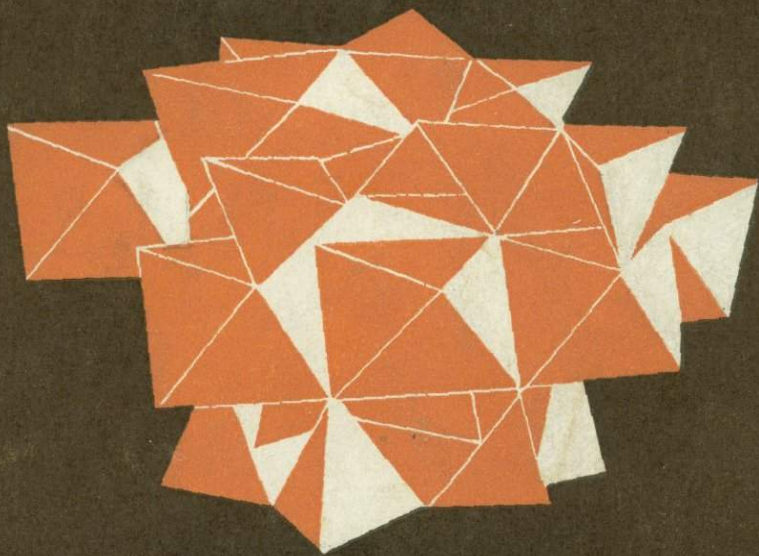


А. Л. ЛИТВИН

КРИСТАЛЛОХИМИЯ  
И СТРУКТУРНЫЙ  
ТИПОМОРФИЗМ  
АМФИБОЛОВ



В монографии на основе экспериментальных данных по уточнению структур амфиболов развиваются представления о структурной изменчивости, устойчивости и приспособляемости минералов данной группы к физико-химическим условиям минералообразования. Результаты исследований положены в основу структурной классификации амфиболов и выделения структурно-типоморфных признаков, позволяющих разграничивать амфиболы, образовавшиеся в тех или других генетических условиях или фациях магматической и метаморфической кристаллизации.

Рассчитана на минералогов, петрографов и кристаллографов.

Академия наук Украинской ССР  
Институт геохимии и физики минералов

А. Л. ЛИТВИН

КРИСТАЛЛОХИМИЯ  
И СТРУКТУРНЫЙ  
ТИПОМОРФИЗМ  
АМФИБОЛОВ

Издательство «Наукова думка»  
Киев — 1977



2223

552  
Л64

УДК 548.736.633

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

д-р геол.-мин. наук *Е. Г. Куковский*

РЕЦЕНЗЕНТЫ

д-р физ.-мат. наук *И. В. Матяш*,  
канд. геол.-мин. наук *В. Т. Латыш*

Редакция наук о Земле

Л  $\frac{20805-129}{M221(04)-77}$  267--77

© Издательство «Наукова думка», 1977

## ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние 10—15 лет породообразующие минералы стали объектом усиленного внимания минералогов, петрографов, кристаллохимиков и физико-химиков. Этот интерес не случаен. Слагая главную массу земной коры, породообразующие минералы являются тем материалом, всестороннее изучение которого проливает свет на ряд основных закономерностей формирования горных пород, особенностей распределения химических элементов в земной коре и в конечном счете образования месторождений полезных ископаемых.

В довоенные и первые послевоенные годы реальные структуры породообразующих минералов (главным образом полевых шпатов) исследовались относительно редко. После работ В. Х. Тэйлора, Дж. А. Дарбишира и Х. Штрунца, когда были выявлены основные закономерности строения полевых шпатов (Брегг, Кларингбулл, 1967), новые уточнения структур (Чоу, Харгривс, Тэйлор 1952; Коул, Серум, Кеннард, 1952; Коул, Серум, Тэйлор, 1956; Серум, 1956; Гэй, 1956; Гэй, Тэйлор, 1956; и др.) привели к установлению некоторых сложных закономерностей кристаллохимии и минералогии этой группы, связанных с внутрикристаллическим распределением кремния и алюминия, распадом твердых растворов, структурными и полиморфными переходами. Отдельные работы этого периода были посвящены слоистым силикатам, в основном слюдам, в связи с открытием явления политипизма (Hendricks, Jefferson, 1939; Joder, Eigster, 1955; Smith, Joder, 1956; и др.). С середины 60-х годов и вплоть до настоящего времени поток уточнений структур многих породообразующих минералов постоянно усиливается. Эти работы начинались в двумерных синтесах Фурие электронной плотности, затем были продолжены в трехмерных вариантах. Сейчас уже с высокой точностью расшифрованы структуры гранатов (Novak, Gary, Meyer, 1970; Novak, Gibbs; 1971), оливинов (Gibbs, 1963; Birtle, Gibbs, Moore, Smith, 1968) пироксенов (Morimoto, Appleman, Evans, 1960; Burnham, 1966; Clark, Papike, 1968; Clark, Appleman, Papike, 1968; 1969; Morimoto, Koto, 1969; Smith, 1969; 1971; Morimoto, Güven, 1970; Ross, Bence, Dvornik, Clark, Papike, 1970; Clark, Ross, Appleman, 1971; Morimoto, Güven, 1972; Dowty, Clark, 1973), амфиболов (Ghose, 1961; Papike, Ross, Clark, 1969;

Finger, 1970; Kitamura, Tokonami, 1971; Hawthorne, Grundy, 1973; Литвин, 1973), слюд (Радослович, 1965; Дриц, Тепикин, Петрунина, 1967; Güven, Burnham, 1967; Birle, Tottenhorst, 1968; Güven, 1971; Дриц, Тепикин, Александрова, 1971; Mc Cauley, Newnham, Gibbs, 1973), полевых шпатов (Фергуссон, Трэйл, Тейлор, 1964; Джонс, Тэйлор, 1964; Мегю, Кэмпстер, Радослович, 1964а, б; Bailey, 1969; Ribbe, Megow, Taylor, Fergusson, 1969; Wainwright, Starkey, 1971; Phillips, Colville, Ribbe, 1971; Phillips, Ribbe, 1973) и других породообразующих и аксессуарных силикатов (силлиманита и кианита — Burnham, 1963а, б; ставролита — Smith, 1968; эпидотовых минералов — Dollase, 1968; 1971; гумитовых минералов — Gibbs, Ribbe, 1969; 1971; Gibbs, Ribbe, Anderson, 1971; циркона — Robinson, Gibbs, Ribbe, 1971; топаза — Ribbe, Gibbs, 1971).

Огромный фактический материал о реальном строении породообразующих минералов дал возможность решить важные кристаллохимические, минералогические, петрологические и физико-химические задачи, стоящие перед геологической наукой, переставшей быть наукой только о земной коре, но усиленно занявшейся изучением глубинных зон земного шара — его верхней мантии и космическими объектами — на первом этапе — Луной. В то же время знание закономерностей, определяющих условия образования и существования, устойчивость и структурные переходы таких сложных систем, какими являются многие породообразующие минералы, представляет интерес для физики твердого тела, химии силикатов и физической химии. Таким образом, в «фокусе» породообразующих минералов скрещиваются интересы многих наук геологического, физического и химического профилей, характеризующихся различным подходом к разработке вопроса и владеющих собственными, отличными от других наук, методами исследования. Различна и та информация о породообразующих минералах, которая интересует исследователей данных наук. Если для геологов это главным образом генетические данные, для физиков твердого тела — свойства соединений с заданной структурой и составом, то для химиков и физико-химиков — условия синтеза и устойчивости соответствующих фаз. Ясно, что без четкого кристаллохимического анализа ни одна из названных выше задач не может быть решена в полной мере. И это обуславливает главенствующее положение структурных методов, включающих в качестве основного рентгеноструктурный анализ.

Одно из ведущих мест среди породообразующих минералов занимают амфиболы. Интерес к этим минералам определяется следующим: они являются главными составляющими многих магматических, метаморфических и метасоматических пород, слагая в среднем около 7% их объема (Лазаренко, 1972); обладают сложной и изоморфноемкой структурой, благодаря чему фиксируют особенности химического состава исходных пород; имеют структуру, способную сохранять видимую неизменность в различных физико-химических условиях (смена одного типа амфибола другим характеризует опреде-

ленный этап в жизни той или другой породы, свидетельствуя о существенном изменении химизма или P—T-условий среды); образуют в природных условиях структурно-текстурные разновидности волокнистого и спутанно-волокнистого строения — амфиболовые асбесты и нефриты, представляющие большой практический интерес.

Уточненные в последнее время структуры, многочисленные мессбауэровские и инфракрасные исследования, подтвердив в целом структурную модель, данную еще в 30-е годы (Warren, 1929; 1930; Warren, Model, 1930), выявили такие детали, которые позволили получить более правильное представление о строении амфиболов. В частности, установили дитригональный разворот тетраэдров в кремнекислородных лентах, ведущий к нарушению плотнейшей кубической упаковки; показали, что  $Al_{IV}$  стремится занимать структурную позицию T1; выявили тенденцию небольших катионов ( $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ ) концентрироваться в позиции M2, средних ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) — в M1 и M3 и крупных ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) — в M4; установили позиционный беспорядок щелочных металлов в позиции A; открыли новые структурные разновидности  $P2_1/m$ ,  $P2/a$  (для природных амфиболов) и  $Pnmp$  (для искусственного амфибола).

Степень изученности амфиболов различных химических типов оказалась неодинаковой. К началу 70-х годов наиболее полно были исследованы магниезольно-железистые амфиболы, в меньшей мере — кальциевые и довольно слабо — щелочные; не было сделано трехмерное уточнение структуры рибекита, арфведсонита, экерманита, холмквистита, клинохолмквистита и других амфиболов. Все это оставило нерешенными многие кристаллохимические, минералогические и петрологические вопросы, начиная с проблемы устойчивости амфиболов в различных метаморфических фациях и кончая классификацией и номенклатурой этой группы минералов.

Предпринимая данное исследование, автор ставил перед собой задачу уточнить структуры природных амфиболов различного химического состава и генезиса, выявить влияние на нее изоморфной замены и внутрикристаллического распределения катионов, определить пределы изоморфной смесимости и связь распределения катионов с внутренними структурными и внешними генетическими причинами, исследовать кристаллоструктурные изменения, связанные с P—T-условиями образования.

В проведении экспериментов принимали участие сотрудники рентгеноструктурной лаборатории отдела кристаллохимии и минералогии ИГФМ АН УССР П. П. Петрунина, Л. Н. Егорова, Т. Л. Мичник, С. С. Остапенко. Структуры уточнены на образцах, собранных автором в период полевых исследований на Украинском щите, а также полученных от сотрудников различных научных учреждений Советского Союза (И. В. Гинзбург, Н. Г. Удовкиной, Н. И. Московченко, С. И. Турченко, А. Ф. Ефимов, В. Д. Ладиевой, В. Л. Бойко, В. И. Коваленко). Несколько сотен проанализированных образцов амфиболов предоставлены автору группой исследователей ИГФМ АН УССР, ИГГД АН СССР, ИГЕМ АН СССР, ИМГРЭ АН СССР, Инсти-

тута геологии Кольского филиала АН СССР, Института геохимии-СО АН СССР, Киевского и Днепропетровского университетов. Уникальные образцы передал автору сотрудник Геологического института Чехословацкой Академии наук Я. Ульрих. Автор выражает благодарность всем лицам, оказавшим содействие в работе.

Благодаря такому содействию представилась возможность структурно охарактеризовать природные амфиболы, охватывающие различные химические типы магнезиально-железистого, литиевого, натриевого и кальциевого составов, которые образовались в условиях магматической и метаморфической кристаллизации при низких, средних и высоких температурах и давлениях.

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ АМФИБОЛОВ И ОБЗОР ИСПОЛЬЗОВАННЫХ МЕТОДОВ УТОЧНЕНИЯ СТРУКТУР

### СТРУКТУРА

Структуру тремолита и антофиллита в 30-е годы расшифровали Б. Уоррен и Д. Модель (Warren, 1929; Warren, Model, 1930). В то же время Уоррен (Warren, 1930) показал, что другие моноклинные амфиболы (грюнерит, актинолит и роговая обманка) имеют структуру, сходную со структурой тремолита. Этими исследованиями установлено, что природные амфиболы кристаллизуются в моноклинной и ромбической сингониях в федоровских группах  $C2/m$  и  $Pnma$ . Общую формулу амфиболов Б. Уоррен (Warren, 1930) представил в следующем виде:



В последние годы появились данные о встречаемых в природных условиях моноклинных амфиболах с примитивной ячейкой, кристаллизующихся в федоровской группе  $P2_1/m$  (Ross, Smith, Aston, 1968; Robinson et al., 1969; Papike, Ross, Clark, 1969; Prewitt, Papike, Ross, 1970; Ross, Papike, Shaw, 1969; Kisch, 1969; Woensdregt, Hartman, 1969; и  $P2/a$  (Moore, 1968, 1969).

Исследованиями Б. Уоррена и Д. Моделя показано, что в основе структуры амфиболов лежат бесконечные ленты состава  $[(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{11}]_n$ , образованные шестичленными звеньями из кремнекислородных тетраэдров. Ленты протягиваются вдоль оси  $c$  и сочетаются в двухслойные пакеты таким образом, что в соседних лентах тетраэдры повернуты друг к другу своими основаниями (рис. 1). В направлении осей  $a$  и  $b$  алюмокремнекислородные двухслойные пакеты переслаиваются с лентами катион-кислородных октаэдров.

Тетраэдрические позиции структуры амфиболов T1 и T2 заняты катионами  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Эти позиции отличаются по координатам в общих положениях ячейки и характеру ближайшего окружения кислородов. Позиция T1 связана с тремя мостиковыми кислородами (05, 06 и 07), а позиция T2 — только с двумя (05 и 06). Октаэдрические ленты содержат четыре независимых позиции: M1, M2, M3 и M4. У кальциевых амфиболов положения M1, M2 и M3 заняты катионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , а M4 —  $\text{Ca}^{2+}$  и отчасти  $\text{Na}^+$ . Щелочные амфиболы в позиции M4 содержат  $\text{Na}^+$ ,

у куммингтонитов и антофиллитов она занята  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  или  $Mn^{2+}$ , у холмквиститов —  $Li^+$ . Кроме того, в структуре амфиболов есть еще одна катионная позиция А с координатами 0,5; 0; 0. У тремолита, куммингтонита, глаукофана, холмквистита она вакантна, у других амфиболов частично или полностью занята щелочными металлами К и Na.

Моноклинные амфиболы содержат в элементарной ячейке две молекулы состава  $X_{2-3}Y_5Z_8O_{22}(OH)_2$ . В элементарной ячейке ромби-

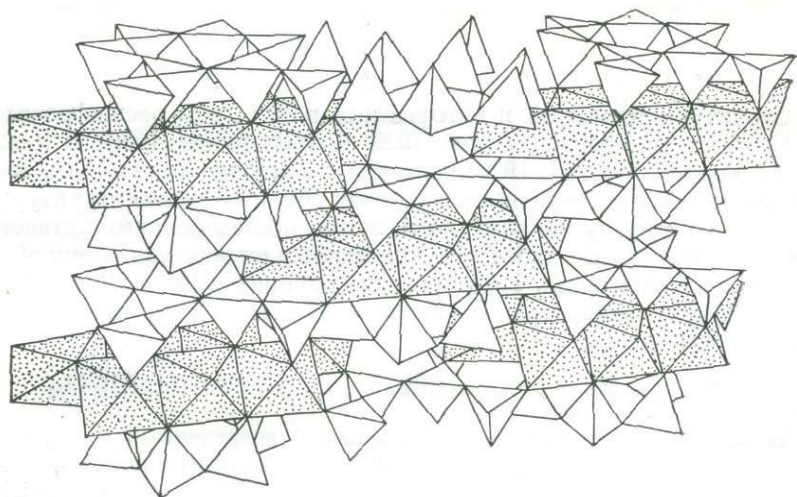


Рис. 1. Структура моноклинного амфибола грюнерита (Finger, 1969).

ческих амфиболов таких молекул четыре, что связано с удвоением параметра ячейки  $a$ . Как показал Е. Уиттакер (Whittaker, 1960), переход от одной модификации к другой контролируется величиной катионов в позиции М4. При небольшом катионе в М4 ( $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ) образуется ромбическая модификация; вхождение относительно крупных катионов  $Fe^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  в эту позицию ведет к образованию моноклинной модификации.

После работ В. Е. Уоррена и Д. Моделя длительное время структурными исследованиями амфиболов никто не занимался. Новый этап в изучении их строения наступил в 50-х годах, когда были уточнены структуры амфиболов методом двумерного синтеза электронной плотности на плоскость (001) по рентгеновским отражениям серии  $hk0$ . В этот период исследованы структуры боливийского крокидолита (Whittaker, 1949), тремолита и актинолита (Zussman, 1955; 1959) и шести роговых обманок (Herritsch, Paulitsch, Walitzi, 1957; Herritsch, Bertoldi, Walitzi, 1960; Herritsch, Khaler, 1960; Herritsch, Richert, 1960). Поскольку координата  $z$  атомов экспериментально не определялась, то уловить тонкие детали структуры и

сделать правильные выводы о реальной форме и размерах конфигурационных полиэдров авторам не удалось.

Исследование структур упорядочивания в сплавах (Уманский и др., 1955; Муго и Такаги, 1959) заставили заняться поиском аналогичных структур в минералах. В 40—50-х годах были выполнены работы по полевым шпатам (Чао, Харгривс, Тэйлор, 1952; Коул, Серум, Тэйлор, 1956; Серум, 1956; Лавес, Гольдсмит, 1956; Гольдсмит, Лавес, 1956; и др.), со всей очевидностью показавшие, что эта группа минералов относится к серии упорядочивающихся с различным характером распределения  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  по двум (или четырем) структурным позициям.

Сложность структуры амфиболов и наличие в ней неэквивалентных тетраэдрических и октаэдрических позиций давали повод предполагать, что у них могут быть члены с различным внутрикристаллическим распределением катионов. И действительно, первые же трехмерные уточнения (Ghose, Hellner, 1959; Ghose, 1961) структур грюнерита и куммингтонита подтвердили определенный порядок в распределении октаэдрических катионов.

Используя свои структурные исследования, работу Е. Уитткера (Whittaker, 1949) по боливийскому крокидолиту и исходя из соображений кристаллохимического порядка С. Гоуз (Ghose, 1962, 1965) предложил схему распределения катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях амфиболов (табл. 1). Последующие структурные исследования с применением трехмерного набора отражений подтвердили его выводы о распределении катионов в структуре глаукофана, антофиллита, куммингтонита (грюнерита), холмквистита, тарамита, рибекита и арфведсонита (Finger, 1969, 1970; Papike, Clark, 1968; Papike, Ross, Clark, 1969; Whittaker, 1969; Литвин и др., 1973а, б; данная работа). Что касается кальциевых глиноземсодержащих амфиболов, то предположение С. Гоуза о приуроченности  $Fe^{2+}$  к M2, а  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  к M1 и M3 не подтвердилось структурными данными (Papike, Ross, Clark, 1969; Литвин, Егорова, Тепикин, 1971; Литвин и др., 1971; Литвин и др., 1972 а, б; Литвин и др., 1973а).

Некоторые исследователи применяли для изучения внутрикристаллического распределения катионов в структуре амфиболов другие менее трудоемкие методы. Хороший результат дал метод Мессбауэра, подтвержденный рентгеноструктурными определениями (Mitchell, Bloss, Gibbs, 1971; Литвин и др., 1973а), менее точные данные получены методом инфракрасной спектроскопии (Burns-Graves, 1971).

Предпринимались попытки определять распределение катионов, по соотношению интенсивностей двух рентгеновских рефлексов: 200/400 (Litvin, Povarennick, 1967; Литвин, 1969) и 130/330 (Engel, 1968). Однако работы по трехмерному уточнению структур амфиболов убедили нас в том, что таким путем нельзя получить удовлетворительные сведения о распределении катионов.

Схема распределения катионов в структурных позициях амфиболов  
(Ghose, 1965)

Минерал	M <sub>1</sub> +M <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>4</sub>	A	Si <sub>1</sub>	Si <sub>2</sub>
Антофиллит	Mg > Fe <sup>2+</sup>	Mg	Fe <sup>2+</sup>	—	Si	Si
Куммингтонит	Mg > Fe <sup>2+</sup>	Mg	Fe <sup>2+</sup>	—	Si	Si
Холмквистит	Mg > Fe <sup>2+</sup>	Al, Fe <sup>3+</sup>	Li	—	Si	Si
Жедрит	Mg; Al	Mg	Fe <sup>2+</sup>	—	Al $\frac{1}{2}$ ; Si $\frac{1}{2}$	Si
Тиродит	Mg > Mn <sup>2+</sup>	Mg	Mn	—	Si	Si
Актинолит	Mg > Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> > Mg	Ca	—	Si	Si
Обыкновенная роговая обманка	Mg > Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> > Mg	Ca	Na, K	Al $\frac{1}{2}$ ; Si $\frac{1}{2}$	Si
Эденит	Mg > Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> > Mg	Ca	Na	Al $\frac{1}{4}$ ; Si $\frac{3}{4}$	Si
Паргасит—феррогаситингсит	$\left\{ \begin{array}{l} (Mg > Fe^{2+}) \frac{2}{3} \\ (Al, Fe^{3+}) \frac{1}{3} \end{array} \right.$	Fe <sup>2+</sup> > Mg	Ca	Na	Al $\frac{1}{2}$ ; Si $\frac{1}{2}$	Si
Баркевикит	$\left\{ \begin{array}{l} (Mg > Fe^{2+}) \frac{2}{3} \\ (Al, Fe^{3+}) \frac{1}{3} \end{array} \right.$	Fe <sup>2+</sup>	Ca	Na, K	Al $\frac{1}{2}$ ; Si $\frac{1}{2}$	Si
Глаукофан	Mg	Al	Na	—	Si	Si
Рибекит	Mg > Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Na	—	Si	Si
Катофорит	Mg > Fe <sup>2+</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} (Fe^{3+}, Al) \frac{1}{2} \\ (Fe^{2+} > Mg) \frac{1}{2} \end{array} \right.$	Na $\frac{1}{2}$ ; Ca $\frac{1}{2}$	Na	Al $\frac{1}{4}$ ; Si $\frac{3}{4}$	Si
Арфведсонит—экерманит	Mg > Fe <sup>2+</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} (Fe^{3+}; Al) \frac{3}{4} \\ (Fe^{2+} > Mg) \frac{1}{4} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} (Na, Li) \frac{3}{4} \\ Ca \frac{1}{4} \end{array} \right.$	Na	Al $\frac{1}{4}$ ; Si $\frac{3}{4}$	Si
Керсутит	Ti, Fe <sup>3+</sup> Mg, Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> > Mg	Ca	Na, K	Al $\frac{1}{2}$ ; Si $\frac{1}{2}$	Si

Актуальность кристаллохимического изучения амфиболов подтверждается тем, что в течение сравнительно короткого отрезка времени (1966—1969 гг.) были проведены международные совещания и симпозиумы по амфиболам (и пироксенам), материалы которых опубликованы в тематических сборниках (Papers and Proceeding of the fifth general Meeting, Cambridge, 1966; Mineralogical Society of America, Special paper, 2, 1969) и в периодической печати. По-

добный интерес к данной группе минералов (как, впрочем, и вообще к породообразующим минералам) не случаен и объясняется тем, что ни одна из проблем, стоящих перед современной петрологией, не может быть решена в полной мере без знаний структуры минеральных фаз, слагающих горные породы.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структурные особенности амфиболов изучаются сейчас главным образом тремя методами: рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии. Другие спектроскопические (электронный, протонный и ядерный резонанс, оптическая спектроскопия) и структурные (электронография, нейтронография) методы пока используются лишь в отдельных случаях для решения некоторых специальных задач (например, оптическая спектроскопия; Faye, Nickel, 1970).

**Рентгеноструктурный анализ.** С момента открытия дифракции рентгеновских лучей на решетках кристаллов и получения первых результатов по расшифровке структур кристаллических тел рентгеновский структурный анализ дал возможность получить сведения о внутреннем строении многих кристаллических синтетических материалов и большинства минералов. На первом этапе, до появления электронных вычислительных машин, рентгеноструктурный анализ был крайне трудоемким процессом. Причем не менее 90% времени отнимали расчетные операции (Бруснецев, 1973). Лишь переход к машинному счету дал возможность решать трехмерные структурные задачи, несоизмеримо повысив точность получаемых результатов и достоверность приближения окончательного варианта модели структуры к ее реальному прототипу.

Вторым важным шагом явился переход к съемкам на рентгеновских гониометрах (камеры Вейсенберга, КФОР, прецессионная Бюргера), с одной стороны, и к монокристалльным дифракторам (в особенности в их автоматическом варианте) — с другой. Рентгеногониометрические фотографические методы, уступая по точности получаемых результатов дифрактометрическим, позволяют увидеть некоторые особенности строения кристаллов (например, структуры распада твердых растворов), недоступные дифрактометрам из-за невозможности охватить дифракционную картину кристалла в целом. Дифрактометрические методы дают более высококачественные результаты, а в автоматическом варианте также огромный выигрыш во времени. Однако автоматическими дифрактометрами оснащены только единичные лаборатории и в большинстве случаев исследователям приходится довольствоваться или фотографическими гониометрическими, или неавтоматическими дифрактометрическими методами.

**Уточнение структур.** В наших исследованиях задача уточнения структур амфиболов решалась на основе экспериментальных данных, полученных в камерах фотографирования

обратной решетки (КФОР), использующих метод Де-Ионга и Боумена (Бюргер, 1948). Во всех случаях кристалл вращался вокруг оси  $c$  прямой решетки, что позволяло регистрировать на молибденовом излучении отражения на слоевых  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$ ,  $hk3$  и  $hk4$ . Более высокие слоевые по техническим возможностям камеры КФОР не фиксировались. Общее количество отражений составило для разных образцов 450—1100. Интенсивность отражений определялась по маркам почернения, снятым по одному из рефлексов того же самого кристалла с шагом  $\approx \sqrt[4]{2}$ . Для того чтобы можно было оценивать сильные и слабые пятна, не прибегая к поправкам на нелинейность почернения пленки, каждая из слоевых снималась по три раза с четырехкратной разницей в экспозиции (120, 30 и 7,5 ч). Если возникала необходимость, то выдержка повышалась до 240 ч или снижалась до 3,75 ч.

Координаты атомов, межатомные расстояния, валентные углы, структурные факторы, а в некоторых случаях и электронная плотность рассчитывались по программам «Рентген», составленным в математическом отделе филиала Института физической химии АН СССР (1970) и поставленным на машине М-220 Института кибернетики АН УССР сотрудниками рентгеноструктурной лаборатории отдела кристаллохимии и минералогии ИГФМ АН УССР. Этот комплекс программ, к сожалению, содержит некоторые недостатки, не позволяющие получить полный объем информации об уточняемой структуре. Среди них нет программы расчета погрешностей определения межатомных расстояний и валентных углов, температурных анизотропных колебаний и распределения катионов по структурным позициям.

Последняя из трех перечисленных выше задач являлась одной из наиболее важных при уточнении структур амфиболов и решалась несколько отличными способами для разных образцов в зависимости от сложности катионного состава и особенностей структуры.

Задача не представляется слишком сложной при выявлении распределения двух сильно различных по рассеивающей способности атомов (например, Mg и Fe) по двум позициям, как это наблюдается в магнезиально-железистых орто- и клинопироксенах (Gnose, Hellner, 1959; Morimoto, Koto, 1969; Morimoto, Goven, 1970; Burnham, Ohashi, Hafner, Virgo, 1971; и др.). Она становится более сложной в том случае, когда два атома, практически неразличимые по структурным амплитудам, занимают две или больше позиций. Единственным критерием отнесения атомов к тем или другим положениям является среднее межатомное расстояние. Данный метод довольно успешно применялся при изучении распределения  $Si^{4+}$  и  $Al^{3+}$  в полевых шпатах (Фергусон, Трэйл, Тэйлор, 1964; Megow, Кемпстер, Радослович, 1964 а, б; Ribbe, Megow, Taylor, Ferguson, 1969; и др.), слюдах (Радослович, 1965; Güven, Burnham, 1967; Güven, 1971; и др.) и других минералах. Правомочность такой интерпретации структурных результатов подтверждена для полевых

шпатов статистическими расчетами (Ribbe, Gibbs, 1969), основанными на 13 структурах полевых шпатов, полученных из трехмерного набора экспериментальных данных.

Для двух сильно отличных по рассеивающей способности элементов, распределяющихся по трем и больше позициям, разные авторы по-разному решали вопрос о количественной роли каждого из элементов в той или другой позиции.

Первым из исследователей, столкнувшимся с этой проблемой, был С. Гоуз (Ghose, 1961). При определении структуры куммингтонита он сделал предположение, что индивидуальные температурные поправки при каждой из M1, M2, M3 и M4 позиции не должны существенно отличаться. Таким образом, в качестве критерия правильности  $Mg^{2+}-Fe^{2+}$ -распределения в структуре куммингтонита принималась близость температурных поправок.

Таблица 2  
Распределение катионов в куммингтоните

Позиция	По С. Гоузу (Ghose, 1961)			По К. Фишеру (Fischer, 1966)		
	$Mg^{2+}$	$Fe^{2+}$	B	$Mg^{2+}$	$Fe^{2+}$	B
M1	0,67	0,33	1,00	0,84	0,16	0,23
M2	0,85	0,15	0,95	0,95	0,05	0,27
M3	0,67	0,33	0,99	0,84	0,16	0,22
M4	0,25	0,75	0,84	0,13	0,87	0,88

Как справедливо заметил Л. Фингер (Finger, 1969a), одна из позиций (M4) магнезиально-железистого амфибола имеет заведомо сильно отличное от других позиций (M1, M2, M3) кислородное окружение, и должна поэтому отличаться по величине температурного фактора.

К. Фишер (Fisher, 1966), используя в дальнейшем данные С. Гоуза по куммингтониту, произвел новый расчет структуры. Он не вводил никаких ограничений в отношении химического состава и температурных поправок и единственным критерием правильности структуры считал фактор R. Ему удалось немного снизить фактор R при несколько ином, чем у С. Гоуза, распределении катионов (табл. 2).

Позже С. Хафнер и С. Гоуз (Hafner, Ghose, 1971), изучив методом Мессбауэра распределение  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  по позициям M1 + M2 + M3 и M4 у ряда магнезиально-железистых моноклинных амфиболов, в том числе и образца с уточненной структурой, получили содержание  $Fe^{2+}$  в M4, приближающееся к модели С. Гоуза, а не К. Фишера: в M1 + M2 + M3 — 0,199  $Fe^{2+}$  и в M4 — 0,728  $Fe^{2+}$ .

Л. Фингер (Finger, 1969a) предложил свой способ расчета распреде-

ления компонентов по структурным позициям с использованием метода наименьших квадратов. Он ввел следующие ограничения:

1) Если  $a_{mn}$  — частичное заполнение  $m$ -ой позиции  $n$ -ым атомом, то  $\sum_n a_{mn} \leq 1$  (без вакансий  $\sum_n a_{mn} = 1$ ); 2) Если  $c_n$  — суммарное количество элементов  $n$  в составе амфибола по данным химического анализа, а  $b_m$  — число позиций, то

$$\sum_m a_{mn} b_m = c_n.$$

Построенная на этой основе программа МНК позволила Л. Фингеру (Finger, 1969a) уже во втором цикле уточнения согласовать параметры заполнения позиций в структуре грюнерита с результатами, полученными очень трудоемкой серией уточнений с окончательной проверкой методом построения разностных синтезов электронной плотности (Finger, 1969b).

Другие исследователи прибегали к различным способам выяснения особенностей распределения катионов. Дж. Папайк и Дж. Кларк (Paríke, Clark, 1968) при уточнении структуры глауксфана использовали данные о межатомных расстояниях, что дало возможность отнести  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  к позиции М2, а  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  — к позициям М1 и М3. Затем распределение  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  по М1 и М3 уточнялось уравниванием изотропных температурных поправок в этих позициях.

Решение задачи распределения катионов сильно усложняется для роговых обманок, паргаситов, чермакитов, керсутитов и щелочных амфиболов типа рибекита-арфведсонита-тарамита, у которых в позициях М1, М2 и М3 находятся не два катиона ( $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ ), а три—пять ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ) и наперед неизвестно, занимают ли некоторые катионы, например  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , одну из позиций (М2) или же они как-то распределены по двум или трем позициям. Это привело к тому, что Дж. Папайк и др. (Paríke, Ross, Clark 1969) при уточнении структур роговой обманки и рихтерита приняли статистически равномерное распределение по структурным позициям М1, М2 и М3 катионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ . Лишь в тексте статьи было оговорено, что по средним межатомным расстояниям в октаэдрах структуры можно предполагать неравномерное распределение катионов.

Японские исследователи (Kitamura, Tokonami, 1971) при уточнении структуры оксикерсутита свели пять катионов октаэдрической координации ( $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ) в две группы — МG и FЕ и в дальнейшем опирались в расчетах на фактор достоверности структуры R и температурные поправки при М1, М2 и М3.

В нашем первом уточнении структуры роговой обманки из гнейсов р. Роси на Украинском щите (Литвин, Егорова, Тепикин, 1971) принималось «Mg» =  $(Mg^{2+} + Al^{3+})_{VI}$  и «Fe» =  $(Fe^{2+} + Fe^{3+} +$

+  $Mn^{2+}$ )<sub>VI</sub> соответственно количеству данных катионов в формуле. В первом цикле уточнения распределение октаэдрических и тетраэдрических катионов считалось разупорядоченным по M1, M2, M3 и T1, T2 позициям,  $Ca^{2+}$  и часть  $Na^+$  помещались в M4, а избыток щелочей в A. В последующих циклах проверялось влияние на фактор R распределения «Mg» и «Fe» по позициям M1 + M3 и M2, а затем по M1 и M3 (табл. 3). В результате при минимуме фактора R были получены удовлетворительные (т. е. достаточно близкие по величине) изотропные температурные поправки при M1, M2, M3, M4 и

Таблица 3

Распределение катионов в роговой обманке

M1+M3		M2		R	M1		M3		R
Mg	Fe	Mg	Fe		Mg	Fe	Mg	Fe	
3,2	2,8	1,8	2,2	13,00	2,35	1,65	0,95	1,05	12,24
3,1	2,9	1,9	2,1	12,60	2,30	1,70	1,00	1,00	12,06
3,0	3,0	2,0	2,0	12,29	2,25	1,75	1,05	0,95	11,93
2,9	3,1	2,1	1,9	12,07	2,20	1,80	1,10	0,90	11,84
2,8	3,2	2,2	1,8	11,91	2,15	1,85	1,15	0,85	11,82
2,7	3,3	2,3	1,7	11,81	2,10	1,90	1,20	0,80	11,89
2,6	3,4	2,4	1,6	11,90	2,05	1,95	1,25	0,75	11,92

T1, T2. Окончательное суждение о распределении катионов выносилось из сопоставления соотношения «Mg» и «Fe», химического состава образца и средних межатомных расстояний. В дальнейших уточнениях этот метод иногда использовался. Однако главный упор делался на величины средних межатомных расстояний, значение фактора R и температурные поправки при M1, M2 и M3. Уточнение велось до тех пор, пока разница в температурных поправках при M1, M2 и M3 становилась минимальной с учетом химического состава данного образца и средних межатомных расстояний. Метод межатомных расстояний был основным для определения характера распределения  $Si^{4+}$  и  $Al^{3+}_{IV}$  по позициям T1 и T2. Во всех случаях учитывались ограничения, связанные с отсутствием вакансий, т. е. справедливыми считались соотношения, предложенные Л. Фингером (Finger, 1969a). Если же данные химического анализа вызвали некоторые сомнения, это специально оговаривалось.

Координаты атомов, изотропные температурные поправки и межатомные расстояния вычислялись в каждом цикле уточнения. Анализ этих данных служил материалом для построения модели распределения, которая проверялась в последующем цикле. Количество циклов варьировало от 3—4 до 8—10 в зависимости от сложности химического состава амфибола, структура которого уточнялась. Значительные осложнения возникали при построении

Параметр	Обр. 221/89p				
	Среднее	$\sigma$	Минимальное	Максимальное	$\Delta$
$a(\text{Å})$	9,883	$\pm 0,003$	9,877	9,886	0,009
$b(\text{Å})$	18,126	$\pm 0,005$	18,119	18,136	0,017
$c(\text{Å})$	5,319	$\pm 0,003$	5,313	5,323	0,010
$\beta$	$75^{\circ}04'$	$\pm 5'$	$75^{\circ}00'$	$75^{\circ}16'$	$16'$
$a \sin \beta(\text{Å})$	9,549	$\pm 0,002$	9,545	9,553	0,008
$c \sin \beta(\text{Å})$	5,139	$\pm 0,002$	5,135	5,141	0,005
$V(\text{Å}^3)$	920,5	$\pm 0,5$	920,0	921,1	1,1

моделей структуры кальциевых высокоглиноземистых амфиболов, керсутитов и щелочных амфиболов. Для некоторых из них не удалось добиться удовлетворительного решения в отношении температурных поправок при M1, M2 и M3.

Поскольку весь экспериментальный материал по описанным ниже 22 структурам амфиболов был получен фотографически в камерах КФОР, то точность координат атомов оказалась у них ниже, чем у структур, экспериментальный материал для которых получен на дифрактометрах, а фактор достоверности выше. В наших уточнениях он достигает 0,10—0,13 (иногда 0,16) по сравнению с 0,04—0,07 для дифрактометра. Тем не менее точность определения координат составила тысячные и десятитысячные доли ячейки, а межатомных расстояний — тысячные и сотые доли ангстрема. Этого оказалось достаточно для выявления закономерностей изменения амфиболовой структуры в связи с изоморфизмом и генезисом.

Определение параметров элементарной ячейки. Ввиду того, что точность определения параметров элементарной ячейки амфиболов по порошкограммам невысока (Егорова, Литвин, Тепкин, 1967), они измерялись на монокристаллах. Использовалась методика, описанная Д. М. Хейкером и Л. С. Зевиньым (1963) и Г. Б. Бокием и М. А. Порай-Кошицем (1964), а конкретно для амфиболов в статье Литвина и Петруниной (1970). Сущность метода заключалась в следующем. Зерно амфибола ориентировалось на гониометрической головке методом Лауэ таким образом, чтобы ось  $c$  прямой решетки была осью вращения кристалла (была установлена вертикально на гониометрической головке). Затем головка с кристаллом переносилась на дифрактометр, приспособленный для измерения параметров. Регистрировались отражения 600, 800, 0.10. 0, 0.12.0, 002, 004,  $2\bar{0}2$  и  $4\bar{0}4$  в ячейке  $C2/m$ , что позволяло рассчитывать все линейные параметры, угол моно-

## элементарной ячейки

Обр. 156/54				
Среднее	$\sigma$	Минимальное	Максимальное	$\Delta$
9,842	$\pm 0,004$	9,855	9,850	0,015
18,114	$\pm 0,004$	18,106	18,118	0,012
5,318	$\pm 0,003$	5,314	5,322	0,008
75°04'	$\pm 5'$	74°57'	75°12'	15'
9,508	$\pm 0,004$	9,504	9,514	0,010
5,139	$\pm 0,003$	5,135	5,145	0,010
915,9	$\pm 0,6$	915,3	917,0	1,7

клинности и объем ячейки. Использовалось медное  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -излучение. Угол моноклинности рассчитывался по формуле

$$\cos \beta = \frac{a \sin \beta c \sin \beta}{2hl} \left( \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{1}{d^2 h 01} \right),$$

выведенной из квадратичной формы для моноклинной сингонии (Елисеев и др., 1962).

Об экспериментальной точности определения параметров можно судить из данных, полученных измерением на 10 различных зернах у двух образцов роговых обманок (табл. 4).

**Эффект Мессбауэра.** Открытый Мессбауэром эффект резонансного поглощения и испускания  $\gamma$ -квантов без отдачи ядрами атомов некоторых химических элементов быстро нашел применение в некоторых областях науки и техники. В минералогии эффект Мессбауэра чаще всего используется для выявления состояния окисления, координации и внутрикристаллического распределения железа. В настоящее время с этих позиций изучены многие минералы, в том числе главные породообразующие силикаты (гранаты, оливины, пироксены и слюды).

Пожалуй, наиболее интересные результаты мессбауэровский метод дает при изучении амфиболов, очень различных как по химическому составу и степени окисления железа, так и по количеству заселенных железом позиций и внутрикристаллическому его распределению. В литературе есть соответствующие данные о мессбауэровских параметрах (изомерном сдвиге, квадрупольном расщеплении) и распределении железа по структурным позициям в крокидолите и амозите (Gibbs, Greenwood, 1966; Bancroft, Burns, Stoun, 1968); куммингтоните и грюнерите (Bancroft, Burns, 1966; Bancroft, Burns, Maddock, 1967; Ершова и др., 1970; Hafner, Ghose, 1971); антофиллите (Bancroft, Burns, Maddock, 1967); щелоч-

ных амфиболах (Ernst, Wai, 1970); арфведсоните (Singh, Bonardi, 1972); тарамите (Литвин и др., 1973); актинолите и роговых обманках (Burns, Greaves, 1971; Христофоров и др., 1973); холмквистите (Law, 1973).

Наши образцы исследовались в отделе радиоспектроскопии ИГФМ АН УССР. Экспериментальные данные получены Э. В. Польшиным. Спектры на ЭВМ методом наименьших квадратов рассчитаны Э. В. Польшиным и С. С. Остапенко. Образцы снимались на спектрометре с вибратором электромагнитного типа в режиме постоянного ускорения. Для накопления спектра использовался амплитудный анализатор и источник  $\gamma$ -квантов  $Fe^{57}$  в подложке из хрома. Ширина линии поглощения в нитропрусида натрия плотностью  $5 \text{ мг/см}^3$  равна  $0,28 \text{ мм/сек}$ . Линейность изменения скорости источника  $\gamma$ -квантов проверялась с помощью измерения полного спектра  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ . Отклонение в положении пиков поглощения не превышало  $0,5$  канала, т. е. находилось в пределах разрешающей способности прибора. В процессе расчета спектров допускалось, что интенсивность линии поглощения в каждом из квадрупольных дублетов и ширина линий в трех или двух дублетах ионов  $Fe^{2+}$  должна быть одинаковой. Спектр ионов  $Fe^{3+}$  задавался в виде одного или двух дублетов в зависимости от ширины линии поглощения.

Большинство мессбауэровских спектров было получено для образцов, структура которых и распределение катионов изучались методом рентгеноструктурного анализа. Некоторые из таких структурно изученных образцов находились в нашем распоряжении в крайне небольшом количестве (единичные зерна), поэтому спектр снимался не из этих же образцов, а из близких по химическому составу, но из других геологических районов. Например, структура керсутита была получена на гренландском образце из Керсута, а мессбауэровский спектр на близком по химическому составу и параметрам элементарной ячейки образце из Чехословакии. То же для холмквистита, структура которого получена на кольском образце, а спектр — на приазовском. В большинстве случаев наблюдалось удовлетворительное совпадение мессбауэровских и структурных данных о распределении железа, хотя во всех случаях эти исследования велись независимо и мессбауэровские результаты получались после рентгеновских. Это свидетельствует в пользу того, что оба метода могут с успехом применяться для решения задачи о распределении  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в амфиболах. Мессбауэровский метод, имея преимущества перед рентгеновским в смысле скорости получения результатов (но не точности), в то же время не дает ответа на некоторые структурные вопросы (распределении других катионов —  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ , межатомных расстояниях и т. п.).

**Инфракрасная спектроскопия.** Метод основывается на том, что под влиянием инфракрасного излучения молекулы или группы атомов в бесконечной кристаллической постройке испытывают валентные (линейные) и конфигурационные (с изменением угла между

связями) колебания (Кросс, 1961). Положение и интенсивность линий поглощения зависит от причин структурного и концентрационного характера и в общем случае для разных веществ различна. Инфракрасные спектры изучены для большинства минералов и используются в диагностических целях, для исследования изоморфизма и координации ионов, внутрикристаллического распределения катионов и решения других прикладных и структурных вопросов.

Таблица 5

Положение пиков и координационные группы вокруг  $O_3(OH)$  в крокидолитах (Burns, Prentice, 1968) и куммингтонитах (Суриков и Бондаренко, 1973)

Минерал	Пик	Координационная группа	Частота, $см^{-1}$	Минерал	Пик	Координационная группа	Частота, $см^{-1}$	
Крокидолит	A	$Mg^{2+}Mg^{2+}Mg^{2+}$	3669	Крокидолит	I	$Fe^{2+}Fe^{3+}Fe^{3+}$	3609	
	B	$Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$	3655		J	$Fe^{3+}Fe^{3+}Fe^{3+}$	3604	
	E	$Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{3+}$	3648					
	C	$Mg^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$	3639					
	F	$Mg^{2+}Fe^{2+}Fe^{3+}$	3632	Куммингтонит	A	$Mg^{2+}Mg^{2+}Mg^{2+}$	3675	
	G	$Mg^{2+}Fe^{3+}Fe^{3+}$	3628		B	$Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$	3661	
	D	$Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$	3619		C	$Mg^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$	3641	
	H	$Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{3+}$	3614		D	$Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$	3625	

У амфиболов метод применяется для изучения изоморфных замещений и, в частности, замещения  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в тетраэдрической координации и распределения  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  по позициям M1 и M3. В последнем случае используются интенсивность и положение пиков поглощения валентных колебаний OH-групп в области  $3600-3700\text{ см}^{-1}$  (Burns, Strens, 1966; Burns, Prentice, 1968; Ernst, Wai, 1970; Wilkins, 1970, Wilkins, Davidson, Ross, 1970; Burns, 1970; Burns, Law, 1970; Burns, Greaves, 1971; Rombthom, Farmer, 1972; Ершова, 1973; Суриков, Бондаренко, 1973).

Этими исследованиями показано, что пики поглощения при частоте  $3600-3700\text{ см}^{-1}$  в щелочных амфиболах, куммингтоните, антофиллите, холмквистите, тремолите, актинолите и некоторых роговых обманках обусловлены валентными колебаниями OH-групп, окруженных катионами позиций M1 и M3 и дающих главным образом конфигурации  $Mg^{2+}Mg^{2+}Mg^{2+}$ ,  $Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$  и  $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$ . Появление дополнительных пиков обусловлено наличием  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  или других катионов. Р. Барнс и Ф. Прентис (Burns, Prentice, 1968), исследовав инфракрасное поглощение в трех крокидолитах, а В. В. Суриков и Г. В. Бондаренко (1973) у куммингтонитов, привели положение пиков поглощения для соответствующих конфигураций в названных амфиболах (табл. 5). Методика обработки спектров, по данным этих исследователей, заключается в количественной оценке высоты пиков поглощения и величине их соотношения.

## СТРУКТУРА РОМБИЧЕСКИХ АМФИБОЛОВ

Природные ромбические амфиболы представлены магнезиально-железистой (антофиллит), магнезиально-железисто-глиноземистой (жедрит) и литиевой (холмквистит) разновидностями. Антофиллит содержит в октаэдрических позициях магний и небольшую примесь двухвалентного железа, которое концентрируется в М4. Тетраэдрические позиции структуры антофиллита заполнены кремнием. У жедрита до двух тетраэдрических позиций могут быть заняты алюминием при одновременной замене части магния на алюминий в позиции М2. У холмквистита в позиции М4 вместо магния и железа находится литий. Недостающая положительная валентность компенсируется заменой двухвалентного магния и железа на алюминий.

При синтезе из шихты литиево-магнезиально-кремниевого состава получен своеобразный литиевый амфибол, названный протоамфиболом, не имеющий аналогов в природе. В отличие от ортоамфиболов у протоамфибола параметр  $a$  уменьшен вдвое.

## ХОЛМКВИСТИТ-1,2

Ромбический литиевый амфибол — холмквистит — обнаружил в 1913 г. А. Озан. В Советском Союзе его впервые встретила И. В. Гинзбург в 1948 г. (Гинзбург, Гинзбург, 1950). Затем он неоднократно описывался как минерал литиевых пегматитов (Гинзбург и др., 1958; Хвостова, 1958; Vogt, Bastiansen, Skåneke, 1958; Knorring, Hornung, 1961; Гордиенко, 1967; и др.), в том числе и для Украинского щита (Байраков, 1968а, б; Заиха и др., 1969).

Первое структурное уточнение холмквистита сделано Е. Уиттакером (Whittaker, 1969) на основании оценки интенсивностей отражений серии  $hk0$  с определением только координат  $x$  и  $y$  без разрешения атомов кислорода и кремния в лентах А и В кремнекислородных тетраэдров, несимметричных относительно друг друга в структурах ромбических амфиболов федоровской группы  $Pnma$  (Warren, Model, 1930; Finger, 1970; Papike, Ross, 1970).

В качестве объекта наших исследований был использован образец, предоставленный И. В. Гинзбург (табл. 6—8).

Таблица 6

Химический состав холмквиститов, антофиллита жедритов  
и протоамфибола, вес. %

Минерал	Холмквистит	Холмквистит	Антофиллит	Жедрит	Жедрит	Протоамфибол
Номер образца	—	—	117227	001	002	—
№ п/п	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	58,72	59,06	57,14	45,52	40,75	60,6
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,20	—	0,62	0,25	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,01	12,38	1,94	18,33	19,81	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,24	2,36	—	—	1,22	—
FeO	8,94	10,84	11,12	9,93	19,29	—
MnO	0,19	0,25	0,11	0,13	0,25	—
MgO	9,43	8,82	26,82	22,09	13,81	33,4
CaO	1,00	0,21	0,64	0,22	0,27	—
Na <sub>2</sub> O	0,26	0,11	0,27	1,78	1,92	0,1
K <sub>2</sub> O	0,16	0,05	0,06	—	0,04	—
Li <sub>2</sub> O	3,21	3,33	—	—	0,03	2,3
F <sup>-</sup>	0,14	0,18	Нет	—	0,01	5,2
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,12	0,07	—	—	—	0,2
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,87	2,09	2,06	—	2,68	0,2
CO <sub>2</sub>	0,66	—	—	—	—	—
Сумма	100,00	99,87	100,16	98,62	100,33	102,3
Род анализа	Химический	Химический	Химический	Микро-рентгено-спектральный	Химический	Химический
Ссылка на публикацию анализа	Гинзбург и др., 1958 Гинзбург, 1965	Whittaker, 1969	Rabbit, 1948	Barker, 1961	Robinson, Jaffe, 1969	Gibbs, Bloss, Shell, 1960
Ссылка на публикацию структуры	Литвин и др., 1973	Trusteta, Whittaker, 1975	Finger, 1970	Papike, Ross, 1970	Papike, Ross, 1970	Gibbs, 1969
Местонахождение	Кольский п-ов, СССР	Юж. Африка, Юж. Родезия	Монтана, США	Монтана, США	Юж. Новый Хемпшир, США	Искусственный

Рентгеновские отражения по слоевым  $hk0$  —  $hk3$  сняты в камере КФОР-4 на молибденовом нефилтрованном излучении. Небольшие размеры кристалла потребовали длительных экспозиций (до 240 ч) для регистрации слабых отражений. Несмотря на это, удалось зафиксировать всего лишь 580 отражений, что не позволило добиться высокой точности в определении координат атомов и межатомных расстояний. Дальнейшее увеличение экспозиции для

регистрации слабых рефлексов вряд ли можно было считать целесообразным как с точки зрения времени, так и в связи с ухудшением качества рентгенограмм, обусловленным увеличением общего фона. Использовать же кристаллы больших размеров, к сожалению, не

Таблица 7

Кристаллохимические данные о холмквиститах, антофиллите, жедритах и протоамфиболе

Характеристика	1	2	3	4	5	6
$a$ (Å)	18,27	18,29	18,560(3)	18,531(4)	18,601(4)	9,33
$b$ (Å)	17,67	17,67	18,013(2)	17,741(4)	17,839(3)	17,88
$c$ (Å)	5,30	5,28	5,2818(9)	5,249(5)	5,281(2)	5,29
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1711,0	1706,4	1765,8(7)	1725,8(1,4)	1753,2(6)	882,5
Федоровская группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Prma</i>	<i>Pmm</i>
Si	8,00	7,91	7,84	6,25	5,953	15,68
Aliv	—	0,09	0,16	1,75	2,047	0,08
$\Sigma_{IV}$	8,00	8,00	8,00	8,00	8,000	15,76
Fe <sup>2+</sup>	1,00	1,20	1,26	1,14 (+Fe <sup>3+</sup> )	2,351	—
Mn	0,02	0,03	0,01	0,02	0,026	—
Mg	1,91	1,75	5,51	4,52	3,009	12,88
Fe <sup>3+</sup>	0,23	0,24	—	—	0,140	—
Al	2,09	1,85	0,15	1,21	1,365	—
Ti	—	—	—	0,06	—	—
Li	1,75	1,86	—	—	0,018	2,40
$\Sigma_{VI}$	7,00	6,93	6,97	6,95	6,942	15,28
Ca	0,11	—	0,09	0,03	0,042	—
Na	0,04	0,02	0,06	0,47	0,544	0,06
K	0,02	0,01	0,01	—	0,007	—
$\Sigma$	0,17	0,03	0,16	0,50	0,593	0,06
$d$ эксп	3,06	—	—	—	—	2,923(4)
$\rho$ рентг	3,10	—	3,09	3,18	3,29	2,90
Метод пересчета анализа	8(Si)	24(O, OH, F)	24(O, OH)	22(O) + 2(OH)	22(O) + 2(OH)	—

удалось из-за значительного их несовершенства и дефектов, вызывающих диффузность или расщепление пятен на рентгенограммах.

Наблюдаемые на рентгенограммах погасания рефлексов дали возможность определить дифракционный символ, которому отвечают две федоровские группы  $D_{2h}^{16} = Pnma$  и  $C_{2v}^9 = Pna2$ . Предпочтительнее было отдано центросимметричной группе *Pnma*, как и в ранее уточненных структурах антофиллита (Finger, 1970) и жедритов (Papike, Ross, 1970).

При расчете первого варианта структуры холмквистита использованы координаты жедрита — 001 (Papike, Ross, 1970), и в соответствии с материалами Е. Уиттакера (Whittaker, 1969) катионы по

позициям распределены таким образом, что литий оказался в позиции М4, алюминий — в М2, а магний и железо — в М1 и М3.

$$M1 = 0,58Mg^{2+} + 0,42Fe^{2+};$$

$$M2 = 1,00Al^{3+};$$

$$M3 = 0,58Mg^{2+} + 0,42Fe^{2+};$$

$$M4 = 0,88Li^{+} + 0,12Mg^{2+}.$$

Таблица 8

Данные о методике уточнения структур холмквиститов, антофиллита, жедритов и протоамфибола

Характеристика	1	2	3	4	5	6
Размер кристалла, см <sup>3</sup>	0,15× 10 <sup>-3</sup>	0,45× 10 <sup>-3</sup>	0,176× 10 <sup>-4</sup>	0,1039× 10 <sup>-3</sup>	0,2420× 10 <sup>-3</sup>	0,25× 10 <sup>-6</sup>
Фильтр	Нет	Nb	Nb	Nb	Nb	Nb
Метод	а	г	б	б	б	в
Поправка на поглощение	Нет	Да	Да	Да	Да	—
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	—	24,8	20,07	19,5	29,5	—
$\{F_{\theta} \mid > 0$	580	1160	2124	1417	1503	640
$R_{(w=1)}$	0,094	0,056	0,063	0,076	0,072	0,053
$R_{(w \neq 1)}$	—	—	0,040	—	—	—
Ось вращения	c	—	—	—	—	—

Примечания: а — фотографический, камера КФОР;  
 б — четырехкружной, автоматический дифрактометр, сцинтилляционный счетчик;  
 в — эквинаклонный вейсенберговский дифрактометр, сцинтилляционный счетчик;  
 г — линейный дифрактометр Хильгера и Уотса.

В результате уточнения координат атомов и изотропных температурных поправок фактор сходимости R был доведен до 0,1005, но температурная поправка для атома в М4 оказалась равной 6,5 Å<sup>2</sup>. Это заставило рассчитать сечения электронной плотности в интервале  $a = 0,0-0,25$ ;  $b = 0,0-0,125$  и  $c = 0,1-1,0$ , и в следующем этапе уточнения задать координаты для М4, полученные из анализа карт электронной плотности. На данном этапе уточнения фактор R снизился до 0,0938, а температурная поправка у М4 — до 4,5 Å<sup>2</sup> (табл. 9). Точность полученных координат атомов в большинстве случаев составляет тысячные и реже десяти тысячные доли ячейки. Обращает внимание некоторый разброс температурных поправок у однотипных атомов, принадлежащих лентам А и В. Последнее может быть связано с ограниченностью экспериментальных данных или, скорее всего, с несоответствием действительного химического состава исследованного зерна холмквистита и валового химического состава анализирувавшейся пробы.

## Координаты атомов в структуре холмквиститов, антофиллита и жедритов

Параметр	Атом	1	2	3	4	5
<i>x</i>	01A	0,1786(11)	0,1803(5)	0,1825(2)	0,1796(4)	0,1790(4)
<i>y</i>		0,1568(12)	0,1562(5)	0,1635(2)	0,1603(4)	0,1581(4)
<i>z</i>		0,0297(59)	0,0492(6)	0,0573(6)	0,0312(15)	0,0315(15)
B		+0,16	—	0,43	0,40	0,78
<i>x</i>	01B	0,0694(10)	0,0698(5)	0,0685(2)	0,0695(5)	0,0701(4)
<i>y</i>		0,1534(10)	0,1563(5)	0,1635(2)	0,1584(5)	0,1568(4)
<i>z</i>		-0,2780(45)	-0,2611(15)	-0,2746(6)	-0,2860(17)	-0,2900(15)
B		1,94	—	0,52	0,92	0,76
<i>x</i>	02A	0,1849(10)	0,1848(5)	0,1855(2)	0,1840(5)	0,1850(4)
<i>y</i>		0,0751(11)	0,0747(5)	0,0777(2)	0,0737(5)	0,0731(4)
<i>z</i>		-0,4201(53)	-0,4087(17)	-0,4377(6)	-0,4436(18)	-0,4409(15)
B		0,54	—	0,43	1,05	0,80
<i>x</i>	02B	0,0638(10)	0,0653(5)	0,0630(2)	0,0622(4)	0,0635(4)
<i>y</i>		0,0754(10)	0,0744(5)	0,0773(2)	0,0742(4)	0,0739(4)
<i>z</i>		0,1891(47)	0,1971(18)	0,2187(6)	0,1875(14)	0,1808(15)
B		2,33	—	0,54	0,50	0,85
<i>x</i>	03A	0,1840(19)	0,1822(8)	0,1892(3)	0,1797(7)	0,1816(6)
<i>y</i>		0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>z</i>		-0,4578(80)	-0,4468(24)	-0,4437(8)	-0,4571(27)	-0,4662(22)
B		4,13	—	0,51	1,02	0,77
<i>x</i>	03B	0,0720(14)	0,0683(7)	0,0694(3)	0,0700(6)	0,0701(6)
<i>y</i>		0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>z</i>		0,2237(66)	0,2322	0,2267(9)	0,2087(23)	0,2111(22)
B		+0,08	—	0,49	0,75	0,90
<i>x</i>	04A	0,1883(5)	0,1823(5)	0,1869(2)	0,1868(4)	0,1863(4)
<i>y</i>		0,0106(4)	0,0042(4)	-0,0011(2)	0,0022(4)	0,0028(4)
<i>z</i>		0,0687(20)	0,0612(15)	0,0721(6)	0,0425(16)	0,0445(16)
B		+0,15	—	0,59	0,62	0,85
<i>x</i>	04B	0,0649(5)	0,0653(5)	0,0668(2)	0,0679(4)	0,0685(4)
<i>y</i>		-0,0018(4)	0,0013(5)	-0,0065(2)	-0,0046(4)	-0,0049(4)
<i>z</i>		-0,2634(22)	-0,2692(16)	-0,2920(6)	-0,2985(16)	-0,2986(15)
B		0,89	—	0,70	0,74	0,66
<i>x</i>	05A	0,1904(11)	0,1943	0,1978(2)	0,1968(5)	0,1973(4)
<i>y</i>		-0,1146(12)	-0,1146(5)	-0,1168(2)	-0,1090(2)	-0,1100(5)
<i>z</i>		0,3449(57)	0,3373(14)	0,3293(6)	0,3206(17)	0,3215(14)
B		1,90	—	0,59	1,06	0,78
<i>x</i>	05B	0,0544(10)	0,0548(4)	0,0508(2)	0,0549(4)	0,0545(4)
<i>y</i>		-0,1167(9)	-0,1134(5)	-0,1112(2)	-0,1026(4)	-0,1014(4)
<i>z</i>		0,0511(46)	0,0505	0,0570(6)	0,0943(15)	0,0989(14)
B		0,53	—	0,54	0,72	1,01
<i>x</i>	06A	0,2015(10)	0,2034(4)	0,2009(2)	0,2022(4)	0,2030(4)
<i>y</i>		-0,1300(11)	-0,1297(5)	-0,1303(2)	-0,1313(4)	-0,1320(4)
<i>z</i>		-0,1752(51)	-0,1686(16)	-0,1739(6)	-0,1752(15)	-0,1763(16)
B		1,15	—	0,67	0,73	1,12
<i>x</i>	06B	0,0494(10)	0,0462(4)	0,0484(2)	0,0472(5)	0,0473(4)
<i>y</i>		-0,1253(10)	-0,1335(5)	-0,1402(2)	-0,1450(5)	-0,1461(4)
<i>z</i>		-0,4389(47)	-0,4494(15)	-0,4493(6)	-0,4097(18)	-0,4036(15)
B		0,87	—	0,68	1,49	1,10

Параметр	Атом	1	2	3	4	5
<i>x</i>	O7A	0,2075(19)	0,2054(7)	0,2027(3)	0,2030(6)	0,2050(6)
<i>y</i>		-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25
<i>z</i>		0,5442(78)	0,5451(21)	0,5397(8)	0,5138(21)	0,5141(22)
B		1,94	—	0,72	0,65	1,18
<i>x</i>	O7B	0,0424(14)	0,0424(7)	0,0450(3)	0,0454(7)	0,0453(6)
<i>y</i>		-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25
<i>z</i>		0,2287(67)	0,2424(23)	0,2221(9)	0,2153(26)	0,2154(21)
B		1,22	—	0,71	1,31	0,77
<i>x</i>	T1A	0,2305(4)	0,2310(2)	0,23039(7)	0,2315(2)	0,2323(1)
<i>y</i>		-0,1630(4)	-0,1622(2)	-0,16540(7)	-0,1631(2)	-0,1626(2)
<i>z</i>		-0,4363(20)	-0,4427(6)	-0,4344(1)	-0,4487(6)	-0,4505(6)
B		0,34	—	0,37	0,43	0,56
<i>x</i>	T1B	0,0190(4)	0,0238(2)	0,01863(8)	0,0202(2)	0,0199(1)
<i>y</i>		-0,1622(4)	-0,1731(2)	-0,16626(7)	-0,1645(2)	-0,1641(2)
<i>z</i>		0,2767(22)	0,2854(6)	0,2760(2)	0,2971(6)	0,3018(5)
B		0,68	—	0,38	0,42	0,50
<i>x</i>	T2A	0,2265(5)	0,2262(2)	0,22731(8)	0,2278(2)	0,2282(1)
<i>y</i>		-0,0757(4)	-0,0769(2)	-0,07956(7)	-0,0760(2)	-0,0759(2)
<i>z</i>		0,0741(22)	0,0735(6)	0,0622(2)	0,0502(6)	0,0509(6)
B		0,94	—	0,38	0,46	0,44
<i>x</i>	T2B	0,0230(4)	0,0244(2)	0,02469(8)	0,0266(2)	0,0268(1)
<i>y</i>		-0,0767(4)	-0,0769(2)	-0,08177(7)	-0,0802(2)	-0,0799(2)
<i>z</i>		-0,2056(20)	-0,2146(6)	-0,2227(2)	-0,1985(6)	-0,1947(6)
B		0,19	—	0,43	0,58	0,59
<i>x</i>	M1	0,1246(10)	0,1248(2)	0,12489(9)	0,1244(2)	0,1242(1)
<i>y</i>		0,1590(10)	0,1590(1)	0,16329(7)	0,1611(2)	0,1609(1)
<i>z</i>		0,4013(44)	0,3944(6)	0,3911(3)	0,3737(8)	0,3707(8)
B		1,33	—	0,54	0,75	0,71
<i>x</i>	M2	0,1255(5)	0,1255(2)	0,12488(9)	0,1248(2)	0,1247(1)
<i>y</i>		0,0671(3)	0,0687(2)	0,07317(7)	0,0731(2)	0,0724(2)
<i>z</i>		-0,1100(24)	-0,1045(7)	-0,1099(3)	-0,1281(7)	-0,1290(6)
B		0,64	—	0,55	0,34	0,30
<i>x</i>	M3	0,1248(25)	0,1255(2)	0,12579(14)	0,1249(3)	0,1243(2)
<i>y</i>		0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>z</i>		-0,1052(80)	-0,1061(8)	-0,1089(5)	-0,1248(10)	-0,1294(7)
B		0,45	—	0,49	0,47	0,57
<i>x</i>	M4	0,1202(14)	0,1221(10)	0,12371(4)	0,1189(1)	0,1184(1)
<i>y</i>		0,0003(9)	-0,0086(8)	-0,00982(4)	-0,0145(1)	-0,0153(1)
<i>z</i>		0,3853(67)	0,3988(37)	0,3877(2)	0,3636(5)	0,3635(4)
B		4,45	—	0,78	0,63	0,62
<i>x</i>	A	—	—	—	0,1154(13)	0,1171(8)
<i>y</i>		—	—	—	-0,25	-0,25
<i>z</i>		—	—	—	0,8533(47)	0,8480(27)
B		—	—	—	1,47	1,53

По координатам атомов холмквистита построена проекция структуры на плоскость (100) (рис. 2). При этом выявились характерные особенности структуры ромбических амфиболов пространственной группы  $Pnma$ , присущие не только холмквиститу, но также антофиллиту и жедриту (Finger, 1970; Paríke, Ross, 1970). В то же время анализ межатомных расстояний в структуре холмквистита показывает (табл. 10, 11), что она обладает некоторыми особенностями,

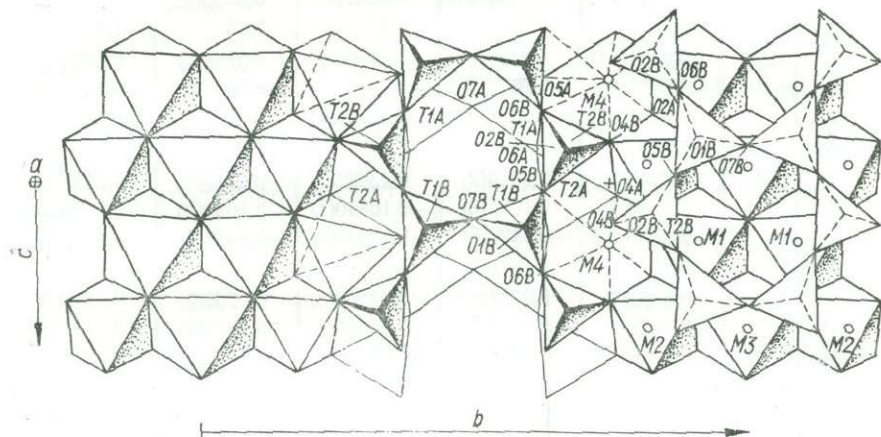


Рис. 2. Структура холмквистита -1. Проекция на плоскость (100).  
 O1A...O7A — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,18 - 0,21$ ; O1B...O7B — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,04 - 0,07$ ; T1A, T2A, T1B, T2B — позиции Si в тетраэдрах лент А и В; M1, M2, M3, M4 — позиции Mg, Fe, Al, Li.

отличающими ее от структур как антофиллита, так и жедрита. Последнее обусловлено химическим составом и главным образом наличием лития в позиции M4.

Структура холмквистита обладает двумя особенностями, отличающими ромбические амфиболы от моноклинных. Это несимметричное относительно друг друга строение кремнекислородных лент в пакетах и одинаковая их ориентировка по отношению к оси  $c$ . Если у моноклинных амфиболов ленты направлены острями дитригонов в противоположные стороны, то в ромбических  $Pnma$  амфиболах — в одну.

У холмквистита позиция M4 заполнена литием, M2 — алюминием. Это определило величину индивидуальных и средних длин связей M—O каждого из M1, M2 и M3 октаэдров, величину межатомных расстояний M4—O, степень смещения тетраэдрических лент А и В по отношению друг к другу и характер искажения октаэдрических лент.

В лентах кремнекислородных тетраэдров отмечается сравнительно небольшой дитригональный разворот, нарушающий гексагональную симметрию шестичленных колец. Характеристикой степени разворота тетраэдров (Paríke, Ross, 1970) может служить угол 05—06—05 (см. рис. 2). При отсутствии вращения он составляет

Таблица 10

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) в тетраэдрах структуры холмквиститов, антофиллита и жедритов

Тетраэдр, атом	1	2	3	4	5
T1A—O1A	1,67 <sub>3</sub>	1,638(10)	1,618(3)	1,651(8)	1,653(8)
T1A—O5A	1,61 <sub>5</sub>	1,618(9)	1,640(3)	1,673(9)	1,660(8)
T1A—O6A	1,59 <sub>2</sub>	1,587(9)	1,611(3)	1,635(9)	1,641(9)
T1A—O7A	1,59 <sub>3</sub>	1,623(5)	1,615(2)	1,640(5)	1,649(5)
Среднее	1,61 <sub>8</sub>	1,616	1,621	1,650	1,651
O1A—T1A—O5A	109, <sub>8</sub>	109,3(4)	109,7(2)	108,6(4)	108,8(4)
O1A—T1A—O6A	113, <sub>6</sub>	109,8(4)	110,8(2)	112,2(4)	111,5(4)
O1A—T1A—O7A	108, <sub>6</sub>	108,8(5)	109,7(2)	110,0(5)	110,3(5)
O5A—T1A—O6A	106, <sub>2</sub>	110,1(5)	108,4(2)	108,0(4)	108,7(4)
O5A—T1A—O7A	110, <sub>0</sub>	109,0(5)	108,8(2)	109,2(5)	109,3(5)
O6A—T1A—O7A	108, <sub>6</sub>	108,7(5)	109,5(2)	108,8(5)	108,2(5)
Среднее	109, <sub>5</sub>	109,3	109,4	109,5	109,4
T2A—O2A	1,61 <sub>8</sub>	1,630(9)	1,618(3)	1,635(9)	1,613(7)
T2A—O4A	1,67 <sub>4</sub>	1,589(8)	1,636(3)	1,679(3)	1,605(8)
T2A—O5A	1,72 <sub>2</sub>	1,657(8)	1,622(3)	1,638(9)	1,656(8)
T2A—O6A	1,69 <sub>4</sub>	1,644(9)	1,617(2)	1,607(9)	1,631(8)
Среднее	1,67 <sub>7</sub>	1,630	1,623	1,615	1,626
O2A—T2A—O4A	114, <sub>3</sub>	115,8(5)	116,7(2)	117,3(5)	117,3(4)
O2A—T2A—O5A	111, <sub>6</sub>	108,1(5)	109,8(2)	110,0(5)	109,6(4)
O2A—T2A—O6A	106, <sub>7</sub>	107,9(5)	108,3(2)	109,0(4)	109,0(4)
O4A—T2A—O5A	102, <sub>5</sub>	104,1(5)	100,1(2)	99,6(4)	99,8(4)
O4A—T2A—O6A	112, <sub>8</sub>	111,6(5)	112,4(2)	112,0(4)	112,4(4)
O5A—T2A—O6A	108, <sub>8</sub>	109,1(5)	109,1(2)	108,4(4)	108,0(4)
Среднее	109, <sub>4</sub>	109,4	109,4	109,4	109,4
T1A—T2A (через O6)	3,11 <sub>3</sub>	—	3,076(2)	3,040(5)	3,067(5)
T1A—T2A (через O5)	3,01 <sub>7</sub>	—	3,045(2)	3,050(5)	3,055(4)
T1A—T1A	3,06 <sub>7</sub>	—	3,049(2)	3,080(5)	3,116(4)
T1B—O1B	1,62 <sub>2</sub>	1,630(10)	1,619(3)	1,665(9)	1,679(8)
T1B—O5B	1,57 <sub>8</sub>	1,613(9)	1,601(3)	1,658(8)	1,677(8)
T1B—O6B	1,73 <sub>2</sub>	1,610(9)	1,655(3)	1,654(10)	1,668(8)
T1B—O7B	1,62 <sub>0</sub>	1,620(10)	1,621(3)	1,643(6)	1,666(5)
Среднее	1,63 <sub>9</sub>	1,618	1,624	1,655	1,672
O1B—T1B—O5B	111, <sub>3</sub>	109,4(5)	110,1(2)	108,8(4)	107,9(4)
O1B—T1B—O6B	106, <sub>2</sub>	109,6(5)	109,6(2)	108,7(5)	108,9(4)
O1B—T1B—O7B	110, <sub>7</sub>	108,6(5)	109,9(2)	109,5(5)	110,1(5)
O5B—T1B—O6B	109, <sub>6</sub>	111,8(5)	109,4(2)	110,0(4)	110,5(4)
O5B—T1B—O7B	104, <sub>9</sub>	108,7(5)	109,0(2)	109,4(5)	109,2(5)
O6B—T1B—O7B	114, <sub>1</sub>	108,7(5)	108,7(2)	110,5(6)	110,2(7)
Среднее	109, <sub>5</sub>	109,5	109,5	109,5	109,5
T2B—O2B	1,59 <sub>0</sub>	1,645(9)	1,630(3)	1,648(8)	1,683(8)
T2B—O4B	1,55 <sub>7</sub>	1,597(10)	1,608(3)	1,630(8)	1,640(8)
T2B—O5B	1,63 <sub>5</sub>	1,638(19)	1,643(3)	1,670(8)	1,679(8)
T2B—O6B	1,58 <sub>0</sub>	1,643(19)	1,653(3)	1,641(10)	1,660(8)
Среднее	1,59 <sub>1</sub>	1,631	1,634	1,647	1,666

Тетраэдр. атом	1	2	3	4	5
O2B—T2B—O4B	119,3	117,0(5)	116,5(2)	115,2(4)	115,8(4)
O2B—T2B—O5B	108,1	107,4(2)	107,2(4)	107,2(4)	106,3(4)
O2B—T2B—O6B	110,8	107,5(2)	107,9(2)	107,5(5)	107,6(4)
O4B—T2B—O5B	110,9	109,7(5)	109,5(2)	110,1(4)	110,5(4)
O4B—T2B—O6B	99,0	106,1(5)	104,0(2)	104,4(5)	104,4(4)
O5B—T2B—O6B	108,0	108,8(5)	111,5(2)	112,5(5)	112,4(4)
Среднее	109,4	109,4	109,5	109,5	109,5
T1B—T2B (через O6)	3,131	—	3,044(2)	3,041(5)	3,056(4)
T1B—T2B (через O5)	2,968	—	3,055(2)	3,001(5)	3,024(4)
T1B—T1B	3,095	—	3,017(2)	3,032(4)	3,063(4)

180, при полном развороте —  $120^\circ$ . В структуре холмквистита угол O5—O6—O5 в ленте A равен  $165,4^\circ$ , а в ленте B —  $172,4^\circ$ .

Вторая особенность строения тетраэдрических лент — взаимный их сдвиг в пакетах относительно друг друга. Это смещение можно определить по величине расстояния O7A—O7B вдоль оси *c*, выраженном в долях ячейки или в ангстремах. В структуре холмквистита смещение составляет в долях ячейки 0,315 и в ангстремах — 1,67. Этот сдвиг определяется величиной межатомных расстояний M4 от мостиковых кислородов O5A, O5B и O6A, O6B и зависит, таким образом, от типа катиона, находящегося в позиции M4.

Среди межатомных расстояний M4—O в структуре холмквистита можно выделить пять относительно коротких связей: M4—O6AB, M4—O4AB и M4—O5A, две более длинные — M4—O5B и M4—O6B и одну очень длинную M4—O6A (см. табл. 11). В литиевых пироксенях с алюминием или трехвалентным железом в позиции M1 и литием в позиции M2 длины связей в октаэдрической M2 координации не превышают 2,459 Å (Clark, Appleman, Parike, 1969). У холмквистита с литием в M4 число расстояний M4—O, меньших 2,46 Å, только 5. Если принять пятерную координацию, то конфигурационный полиэдр будет представлять собой искаженную дитригональную дипирамиду (см. рис. 2).

Расчет электронной плотности в сечениях, параллельных плоскости *bc*, в том числе и при  $y = 0$ , выявил значительную анизотропию в ее распределении и увеличенное значение температурной поправки. Это заставило предположить по аналогии с позицией A некоторых кальциевых и щелочных амфиболов (Parike, Ross, Clark, 1969; Kitamura, Tokonami, 1971), содержащей калий и натрий, что литий в структуре холмквистита не занимает одного фиксированного положения, а характеризуется некоторым позиционным беспорядком и способностью занимать по крайней мере два положения, близко расположенных друг возле друга. Расчет на этой основе модели структуры с двумя расщепленными позициями M4'

Таблица 11

Межатомные расстояния катион — кислород в структуре холмквиститов, антофиллита и жедритов, А

Атом	1	2	3	4	5
M1—O1A	2,20 <sub>3</sub>	2,086(6)	2,062(3)	2,067(9)	2,059(8)
M1—O1B	1,97 <sub>9</sub>	2,079(9)	2,053(4)	2,054(10)	2,057(8)
M1—O2A	2,07 <sub>3</sub>	2,123(9)	2,112(3)	2,130(9)	2,165(8)
M1—O2B	2,16 <sub>0</sub>	2,123(9)	2,133(3)	2,158(8)	2,156(8)
M1—O3A	2,07 <sub>6</sub>	2,095(9)	2,082(3)	2,078(9)	2,101(8)
M1—O3B	2,09 <sub>4</sub>	2,095(9)	2,063(3)	2,061(8)	2,068(8)
Среднее	2,09 <sub>8</sub>	2,100	2,082	2,091	2,101
M2—O1A	1,99 <sub>6</sub>	2,013(9)	2,138(3)	2,028(8)	2,017(8)
M2—O1B	2,04 <sub>1</sub>	2,029(9)	2,121(3)	2,005(9)	2,004(8)
M2—O2A	1,97 <sub>4</sub>	1,941(10)	2,067(3)	1,985(10)	1,993(8)
M2—O2B	1,95 <sub>7</sub>	1,938(10)	2,082(3)	2,021(8)	1,993(8)
M2—O4A	1,79 <sub>1</sub>	1,828(9)	2,010(3)	1,924(9)	1,920(8)
M2—O4B	1,83 <sub>4</sub>	1,841(10)	2,037(3)	1,951(8)	1,947(8)
Среднее	1,93 <sub>1</sub>	1,932	2,076	1,986	1,979
M3—O1A*	2,04 <sub>3</sub>	2,103(9)	2,075(3)	2,055(8)	2,107(8)
M3—O1B*	2,18 <sub>2</sub>	2,109(9)	2,079(5)	2,097(9)	2,119(8)
M3—O3A	2,15 <sub>9</sub>	2,077(14)	2,055(5)	2,017(15)	2,068(12)
M3—O3B	1,99 <sub>3</sub>	2,070(13)	2,059(5)	2,023(13)	2,061(12)
Среднее	2,10 <sub>0</sub>	2,095	2,070	2,057	2,097
A—O6A*	—	—	—	2,65(2)	2,64(1)
A—O6B*	—	—	—	2,64(2)	2,64(1)
A—O7A	—	—	—	2,41(3)	2,35(2)
A—O7B	—	—	—	2,30(3)	2,40(2)
M4—O2A	2,05 <sub>0</sub>	2,125(19)	2,156(3)	2,217(9)	2,254(8)
M4—O2B	1,97 <sub>3</sub>	2,090(19)	2,128(3)	2,103(9)	2,121(8)
M4—O4A	2,09 <sub>2</sub>	2,157(21)	2,044(3)	2,123(9)	2,129(8)
M4—O4B	2,11 <sub>8</sub>	2,045(21)	1,996(8)	2,015(9)	2,019(8)
M4—O5A	2,40 <sub>8</sub>	2,314(19)	2,381(3)	2,222(9)	2,246(7)
M4—O5B	2,73 <sub>0</sub>	2,886(19)	2,867(3)	2,416(8)	2,391(8)
M4—O6A	3,59 <sub>2</sub>	3,465(19)	3,481(3)	3,541	3,567
M4—O6B	2,97 <sub>3</sub>	2,728(18)	2,865(3)	2,922	2,950
Среднее из 5	2,12 <sub>9</sub>	2,146	2,146	2,136	2,153
Среднее из 6	2,22 <sub>9</sub>	2,335	2,352	2,183	2,193
Среднее из 8	2,49 <sub>2</sub>	2,473	2,493	2,444	2,453

\* Кратность 2.

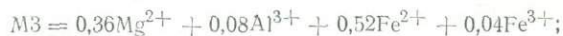
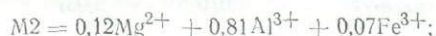
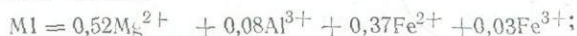
и M4'', занятыми половинным количеством атомов лития, позволил снизить фактор R до 0,915.

При расчете моделей структуры с нерасщепленной позицией M4 и расщепленной на две (M4' и M4'') позиции катионы магния, железа и алюминия распределялись таким образом, что весь алюминий помещался в M2, магний и железо — в M1 и M3 в количестве, отвечающем их содержанию в кристаллохимической формуле. По-

лученные при этом межкатионные расстояния существенно не отклонялись по средним расстояниям катион — кислород от тех зависимостей, которые установлены в структурах моноклинных амфиболов (Литвин и др., 1971; Литвин, Егорова, Тепикин, 1971; Литвин и др., 1972а, б; Литвин, 1972, 1973).

В 1975 г. М. Ирустета и Е. Уиттакер (Irusteta, Whittaker, 1975) опубликовали результаты уточнения структуры холмквистита по трехмерному набору отражений. Экспериментальные данные получены ими на монокристалльном дифрактометре. Всего было зарегистрировано 1160 отражений, а фактор R доведен до 0,056. Все это позволило названным авторам получить более точные данные по координатам и межкатионным расстояниям, чем в наших исследованиях. Особенно значительной является разница в координате *z*. М. Ирустета и Е. Уиттакер не нашли расхождения в средних длинах связей катион — кислород в тетраэдрах T1A—T1B, с одной стороны, и T2A—T2B — с другой. Не обнаружили они и заметной анизотропии электронной плотности вокруг катиона Li<sup>+</sup> в позиции M4. Что касается средних длин связей в октаэдрах структуры M1, M2 и M3, то наши данные оказались очень близкими к таковым у М. Ирустета и Е. Уиттакера.

Окончательный вариант заполнения структурных позиций у холмквистита-2 таков:



### АНТОФИЛЛИТ-3

Антофиллит — главный представитель серии ромбических амфиболов пространственной группы *Rhmb*. Его химический состав наиболее прост и в идеальном случае отвечает формуле Mg<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>, т. е. у этого минерала все октаэдрические позиции заполняются катионом одного типа — магнием, а все тетраэдрические позиции катионом другого типа — кремнием. Замещая магний литием, алюминием, двух- и трехвалентным железом в октаэдрах, а кремний — алюминием в тетраэдрах, получим соединения более сложного химического состава и соответственно усложненной структуры — холмквиститы и жедриты. Поэтому структура антофиллита, химический состав которого близок к «идеальному», является тем эталоном, сравнением с которым могут быть установлены вариации структуры, вызываемые изоморфизмом катионов.

Структурную модель антофиллита впервые предложили Б. Уоррен и Д. Модель (Warren, Model, 1930), трехмерное уточнение лишь в 1970 г. выполнил Л. Фингер (Finger, 1970).

Объектом исследования Л. Фингера явился антофиллит, описан-

ный в сводке Дж. Раббита (Rabbit, 1948) под номером 3С (см. табл. 6—8). Химический состав этого антофиллита не в полной мере отвечает «идеальному» Mg-антофиллиту. В нем 22% катионов магния замещены железом.

В первом цикле уточнения задавались координаты атомов по Б. Уоррену и Д. Моделю (Warren, Model, 1930). В последую-

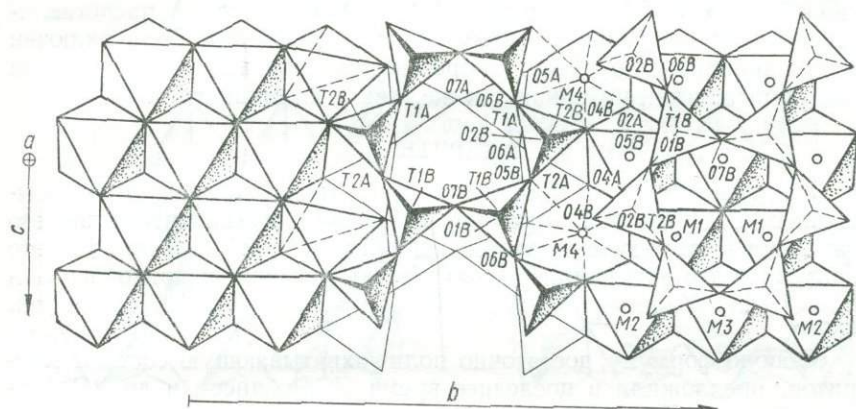


Рис. 3. Структура антофиллита-3. Проекция на плоскость (100).  
Условные обозначения те же, что и на рис. 2.

щем структура рассчитывалась в анизотропном приближении (см. табл. 9—11). Некоторые из расстояний и валентных углов рассчитаны нами по координатам Л. Фингера.

Сравнивая структуру антофиллита (рис. 3) со структурой холмквистита, можно уловить существенные отличия при общем плане строения, характерном для ромбических амфиболов федоровской группы *Rhmb*.

Тетраэдрические ленты А и В в структуре антофиллита построены тетраэдрами, почти одинаковыми по величине средней длины связи Т — О. Причем в ленте В расстояния Т1 — О и Т2 — О немного больше, чем в ленте А. Слегка увеличена средняя длина связи Т2В — ОВ по сравнению с размерами остальных трех средних расстояний Т — О (на 0,010—0,013 Å). У антофиллита заметно больше, чем у холмквистита, дитригональный разворот тетраэдров, равный 169,2 в ленте А и 157,5° в ленте В (угол О5—О6—О5). Сдвиг тетраэдрических лент А и В в пакете относительно друг друга составляет 0,3176 (доли ячейки) и 1,678 (Å), т. е. он очень близок к таковому в холмквистите.

По Л. Фингеру, атомы магния и железа распределены в структурных позициях следующим образом:

$$M1 = 0,960Mg^{2+} + 0,040Fe^{2+};$$

$$M2 = 0,973Mg^{2+} + 0,027Fe^{2+};$$

$$M3 = 0,966Mg^{2+} + 0,034Fe^{2+};$$

$$M4 = 0,349Mg^{2+} + 0,651Fe^{2+}.$$

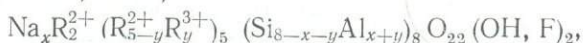
Этому распределению отвечают расстояния  $M1 - O = 2,084$ ;  $M2 - O = 2,076$  и  $M3 - O = 2,070$  Å.

Для позиции M4 можно полагать пятерную координацию с длинами связей, не превышающими 2,4 Å, или семерную — с длинами связей менее 2,87 Å. Расстояние  $M4 - O_{6A} = 3,481$  Å представляется достаточно большим, чтобы кислород  $O_{6A}$  мог быть включен в координационную сферу. Скорее всего, координация M4 должна быть описана как пятерная так же, как у холмквистита.

#### ЖЕДРИТЫ-4, 5

По сравнению с антофиллитами жедриты характеризуются повышенным содержанием алюминия. Поэтому двухвалентное железо замещает в структуре жедритов магний в большей степени, чем это допускается в антофиллите, практически до феррожедритового состава (Seki, Yamasaki, 1957; Дир, Хауи, Зусман, 1965; Костюк, 1970).

Общую формулу, достаточно полно охватывающую составы жедритов, предложили в последнее время П. Робинсон и др. (Robinson, Ross, Jaffe, 1970):



где  $R^{2+} = Fe^{2+} + Mg^{2+} + Mn^{2+}$  и  $R^{3+} = Al^{3+} + Fe^{3+}$ .

Структура жедритов до исследований Дж. Папайка и М. Росса (Parike, Ross, 1970) не изучалась и об ее особенностях, в том числе и о распределении катионов по структурным позициям, можно было судить лишь исходя из общих кристаллохимических соображений.

Уточнение структур выполнено на образцах жедритов — 001 и 002 (в нашем обозначении жедрит-4 и жедрит-5) (см. табл. 6 и 7), выделенных из метаморфических пород района Массон Монтанна, Северная Каролина (Barker, 1961) и силлиманитсодержащих метаморфических пород из Ричмонда, Нью-Гемпшир (Robinson, Jaffe, 1969). Экспериментальный материал получен на четырех-кружном автоматическом дифрактометре (см. табл. 8).

При уточнении координат атомов и температурных изотропных поправок использованы данные о структуре антофиллита (Finger, 1970) (см. табл. 9—11).

В процессе уточнения структур катионы  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  объединялись под знаком  $Fe^*$ . Дж. Папайк и М. Росс (Parike, Ross, 1970) выделяют три главные проблемы, возникающие при уточнении структур жедритов: 1) удовлетворительное заполнение вакантной позиции А ионами  $Na^+$ ; 2) распределение  $Fe^*$  ( $Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn^{2+} + Ti^{4+}$ ),  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  по позициям M1, M2, M3 и M4 и 3) распределение  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  по позициям T1A, T1B, T2A и T2B.

Структуры жедритов по сравнению со структурами холмквистита и антофиллита отличаются по величине индивидуальных длин связей в октаэдрах и тетраэдрах, упаковке тетраэдрических лент и координации катиона М4, что обусловлено особенностями химического состава (рис. 4). Наличие в тетраэдрической координации 1,75 (в жедрите-4) и 2,05 (в жедрите-5) атомов алюминия, приходящихся на кристаллохимическую формулу и замещающих кремний, вызвало увеличение средних длин связей в тетраэдрах Т1А, Т1В и Т2В.

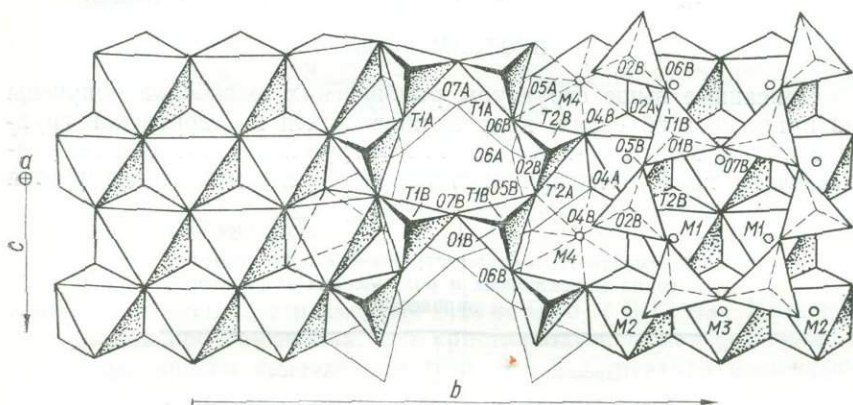


Рис. 4. Структура жедрита-5. Проекция на плоскость (100). Условные обозначения те же, что и на рис. 2.

Дж. Папайк и М. Росс считают, что катионы  $Al^{3+}$  распределяются в тетраэдрах структур жедритов следующим образом. Жедрит-4: Т1А — 0,34 $Al^{3+}$ ; Т1В — 0,38  $Al^{3+}$ ; Т2А — 0,00  $Al^{3+}$ ; Т2В — 0,16  $Al^{3+}$  и жедрит-5: Т1А — 0,27  $Al^{3+}$ ; Т2В — 0,44  $Al^{3+}$ ; Т2А — 0,02  $Al^{3+}$  и Т2В — 0,29 $Al^{3+}$ . Следовательно, принимается, что увеличенное значение средней длины связей отвечает более высокому содержанию  $Al^{3+}$ .

Следует также обратить внимание на дитригональное искажение кремнекислородных лент и их смещение относительно друг друга. У жедрита-3 угол 05—06—05 составляет в ленте А 162,4, а в ленте В — 147,5°, у жедрита-4 эти же углы соответственно равны 162,5 и 146,0°. Смещение лент в одном и другом образцах достигает 1,567 и 1,578 Å, т. е. оно меньше, чем у холмквистита и антофиллита. Причина подобного отклонения заключается в том, что позиция М4 в жедритах заполнена не только  $Mg^{2+}$ , но и  $Fe^{2+}$ , а соседняя позиция М2 —  $Al^{3+}$ . Координация М4 октаэдрическая, хотя одно из расстояний (М4—О5А) несколько больше пяти других, но не в такой степени, как у холмквистита и антофиллита.

Согласно структурным данным состав октаэдрических позиций М1, М2 и М3 следующий (первая цифра относится к жедриту-4,

а вторая — к жедриту-5):

M1 — Fe = 0,12; 0,33; Mg = 0,88; 0,67;

M2 — Fe = 0,04; 0,09; Mg = 0,36; 0,23; Al = 0,66; 0,68;

M3 — Fe = 0,10; 0,39; Mg = 0,90; 0,61.

Для жедритов характерна концентрация всего октаэдрического алюминия в M2, что наблюдается также в холмквистите и моноклинных амфиболах с высоким содержанием алюминия.

### ПРОТОАМФИБОЛ-6

Описанные выше структуры ромбических амфиболов получены на природных объектах, кристаллизующихся в федоровской группе *Pnma*. В начале 60-х годов в литературе появилась работа, указывающая на то, что при определенных условиях синтезируется

Таблица 12

Взаимоотношение параметров ячеек и федоровских групп моноклинных и ромбических амфиболов и пироксенов

Пироксен	Амфибол
Диопсид, $C2/C^1$ $a = 9,746(4)$ $b = 8,899(5)$ $c = 5,251(6)$ $\beta = 105^\circ 38'(4')$	Тремолит, $C2/m^2$ $a = 9,818(5)$ $b = 18,047(8)$ $c = 5,275(3)$ $\beta = 104^\circ 39'(3')$
Энстатит, $Pbca^3$ $a = 18,2249$ $b = 8,8149$ $c = 5,1746$	Антофиллит, <i>Pnma</i> * $a = 18,518$ $b = 17,918$ $c = 5,285$
Протоэнстатит, $Pbcn^5$ $a = 9,25$ $b = 8,74$ $c = 5,32$	Протоамфибол, <i>Pnma</i> <sup>6</sup> $a = 9,33$ $b = 17,88$ $c = 5,29$

Примечания: 1 — Clark, Appleman, Papike (1969);  
 2 — Papike, Ross, Clark (1969);  
 3 — Stephenson, Sclar, Smith (1966);  
 4 — По нашим данным для антофиллита  
 $c X_{Mg} = 98,4\%$ ;  
 5 — Smith, (1959);  
 6 — Gibbs (1969).

соединение с амфиболовым типом структуры федоровской группой *Pnma* и параметром ячейки  $a$  таким же, как и у моноклинных амфиболов (Gibbs, Bloss, Shell, 1960). По аналогии с протоэнстатитом этот амфибол был назван протоамфиболом. Взаимоотношение ячеек диопсида и тремолита, энстатита и антофиллита, протоэнстатита и протоамфибола показано в табл. 12.

Материалом для уточнения структуры послужил образец при-

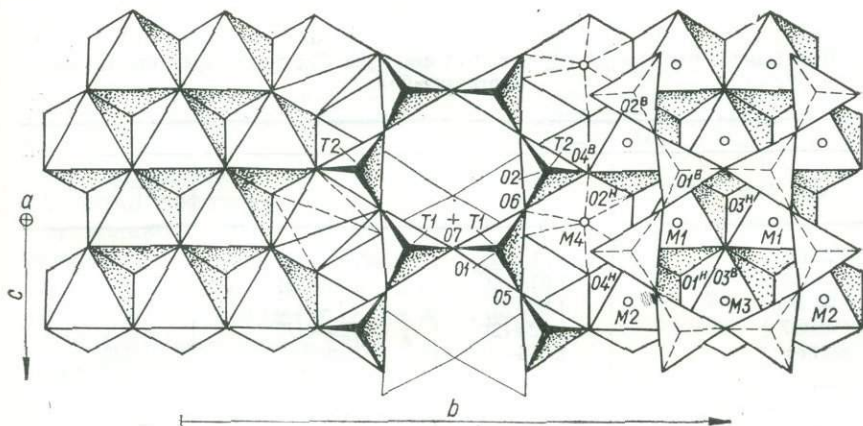


Рис. 5. Структура протоамфибола-6. Проекция на плоскость (100).

$O1^B - O7^B$  — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,39$ ;  $O1^H - O7^H$  — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,62$ ; T1, T2 — позиции Si; M1, M2, M3, M4 — позиции Mg и Li.

матического облика с размерами  $0,10 \times 0,05 \times 0,12$  мм. Химический анализ протоамфибола, его кристаллохимическая формула и параметры ячейки приведены в табл. 6 и 7. Структуру расшифро-

Таблица 13

Координаты атомов в структуре протоамфибола-5

Атом	x	y	z	B
O1	0,1155(4)	0,0851(2)	0,1659(7)	0,56(6)
O2	0,1261(4)	0,1726(2)	0,6702(7)	0,64(6)
O3 (F)	0,1032(5)	0	0,6640(9)	0,70(7)
O4	0,1228(4)	0,2511(2)	0,1844(7)	0,58(7)
O5	0,3475(5)	0,1212(3)	0,4992(9)	0,91(8)
O6	0,3506(5)	0,1308(3)	0,9324(9)	0,38(8)
O7	0,3494(6)	0	0,1592(11)	0,94(9)
T1	0,2668(2)	0,0847(1)	0,1720(3)	0,38(4)
T2	0,2941(2)	0,1711(1)	0,6694(3)	0,48(4)
M1	0	0,0883(1)	0,5	0,53(5)
M2	0	0,1786	0	0,58(5)
M3	0	0	0	0,55(6)
M4	0	0,2579(1)	0,5	0,55(6)

вал Г. Гиббс еще в 1960 г. (Gibbs, Bloss, Shell, 1960) на материале, полученном в камере Вейссенберга на медном излучении с никелевым фильтром. В этом уточнении фактор R составил 0,15. Позиции в структуре были заполнены следующим образом: в T1 и T2 помещался  $Si^{4+}$ , в M1, M2 и M3 —  $Mg^{2+}$ , а в M4 —  $0,75 Mg^{2+}$  и  $0,25 Li^{+}$ . В дальнейшем структура уточнялась повторно на этом же материале, но по другой программе. Фактор R при этом был доведен до

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) в тетраэдрах структуры протоамфибола

T1		T2	
Атом	Расстояние. угол	Атом	Расстояние. угол
T1 — O1	1,592 (4)	T2 — O2	1,605 (4)
T1 — O5	1,616 (5)	T2 — O4	1,655 (5)
T1 — O6	1,623 (5)	T2 — O5	1,592 (4)
T1 — O7	1,624 (2)	T2 — O6	1,626 (5)
Среднее	1,614	Среднее	1,620
O1 — T1 — O5	111,4	O2 — T2 — O4	118,2
O1 — T1 — O6	110,4	O2 — T2 — O5	108,6
O1 — T1 — O7	111,2	O2 — T2 — O6	108,8
O5 — T1 — O6	103,8	O4 — T2 — O5	111,6
O5 — T1 — O7	103,6	O4 — T2 — O6	100,5
O6 — T1 — O7	108,2	O5 — T2 — O6	108,7
Среднее	109,45	Среднее	109,4
T1 — T2 (через O6)	3,075 (3)	T1 — O6 — T2	140,9
T1 — T2 (через O5)	3,052 (3)	T1 — O7 — T1	137,1
T1 — T1	3,029 (6)	O5 — O6 — O5	172,3
T1 — O5 — T2	140,6	O5 — O7 — O6	167,5

0,101, хотя координатные параметры заметно не изменились. В 1969 г. Г. Гиббс (Gibbs, 1969) вновь уточнил структуру протоамфибола, используя трехмерный набор отражений, полученный на вейссенберговском монокристалльном дифрактометре. В процессе уточнения фактор сходимости удалось довести до 0,53 (табл. 13).

Своеобразие структуры протоамфибола заключается в том, что октаэдрические ленты, сложенные катионами магния, ориентированы иначе, чем у антофиллита и других *Pnma*-ромбических амфиболов. У протоамфибола ориентировка их одинакова при переходе от одной ленты к другой вдоль оси *a*, но различна для лент, сменяющих друг друга вдоль оси *b* (рис. 5).

При сравнении структуры протоамфибола со структурами ромбических амфиболов *Pnma* выявляется, что ленты кремнекислородных тетраэдров соединены в пакеты таким образом, что заостренные концы дитригонов направлены в разные стороны, а не в одну, как у амфиболов *Pnma*. Дитригональный разворот тетраэдров невелик и составляет по углу O5—O6—O5 всего лишь 172,5°. В то же время у протоамфибола в этих лентах более удаленным по оси *b* от плоскости симметрии является кислород O6, а не O5, как у ортоамфиболов и моноклиных амфиболов.

Средние межатомные расстояния в тетраэдрах T1 и T2 структуры протоамфибола равны 1,614 и 1,620 Å (табл. 14). Эти расстояния немного меньше, чем в структурах других амфиболов, не содержа-

щих в тетраэдрах изоморфной примеси алюминия. Однако в целом они не выходят за пределы известных в структурах силикатов расстояний  $T-O$ .

Октаэдрические позиции  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  протоамфибола содержат только атом  $Mg$ . Средние межатомные расстояния катион—кислород в них составляют соответственно 2,070, 2,084 и 2,048 Å (табл. 15). Расстояние в 2,048 Å в октаэдре  $M_3$  меньше, чем это установлено для магниевого заполнения данного октаэдра в структурах антофиллита, тремолита и некоторых других амфиболов. Вероятно, это вызвано влиянием фтора, занимающего анионную позицию  $O_3$ , что заметно уменьшает длину связи  $M_3-O_3$  ( $F$ ) = 2,021 Å.

Согласно Г. Гиббсу (Gibbs, 1969), в  $M_4$  протоамфибола находится  $0,75 Mg^{2+}$  и  $0,25 Li^+$ . Очевидно, этим и объясняется величина длин связей  $M_4-O$ . В отличие от ромбических амфиболов пространственной группы *Pnma* у протоамфибола короткими связями являются  $M_4-O_2$ ,  $M_4-O_4$  и  $M_4-O_6$  (см. табл. 15). Связь же  $M_4-O_5$  заметно увеличена, и кислород  $O_5$  не входит в первую координационную сферу.

Таблица 15

Межатомные расстояния катион—кислород в октаэдрах структуры протоамфибола, Å°

Атом	Кратность	Расстояние
$M_1-O_1$	2	2,072(4)
$M_1-O_2$	2	2,094(4)
$M_1-O_3$	2	2,043(4)
Среднее	—	2,070
$M_2-O_1$	2	2,179(4)
$M_2-O_2$	2	2,084(4)
$M_2-O_4$	2	1,989(4)
Среднее	—	2,084
$M_3-O_1$	4	2,062(4)
$M_3-O_3$	2	2,021(4)
Среднее	—	2,048
$M_4-O_2$	2	2,107(4)
$M_4-O_4$	2	2,029(4)
$M_4-O_6$	2	2,453(5)
$M_4-O_5$	2	3,689
Среднее из 6	—	2,196
Среднее из 8	—	2,570

## СТРУКТУРА МОНОКЛИННЫХ ЛИТИЕВОГО, МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ И МАРГАНЦЕВЫХ АМФИБОЛОВ

Литиевые, магнезиально-железистые и марганцевые моноклинные амфиболы кристаллизуются в двух федоровских группах  $C2/m$  и  $P2_1/m$ . В их химическом составе нет тетраэдрического алюминия (табл. 16, 17). Октаэдрические позиции заселены магнием и железом, а в клинохолмквистите и алюминием (M2). Главные различия трех амфиболов заключаются в катионном составе позиции M4. У клинохолмквистита она заселена  $Li^+$ , у магнезиально-железистых амфиболов —  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  и у марганцевых —  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  или  $Mg^{2+}$ . Переход от федоровской группы  $C2/m$  к  $P2_1/m$  связан с замещением  $Fe^{2+}$  на  $Mg^{2+}$  в позиции M4 куммингтонитов. Так называемые примитивные куммингтониты ( $P2_1/m$ ) в природе сравнительно редки и пока отмечены их единичные находки в породах, образовавшихся в специфических генетических условиях.

### ПРИМИТИВНЫЙ КУММИНГТОНИТ-7

Еще в 1963 году авторы известного пятитомного издания «Породообразующие минералы» У. А. Дир, Р. А. Хауи и Дж. Зусман писали, что «...природные ромбические и моноклинные амфиболы лишь изредка имеют сходные составы и нет никаких оснований считать, что какой-нибудь куммингтонит, близкий по составу к антофиллиту, имеет пространственную группу  $P2_1/m$ , а не  $C2/m$ » (т. 2, с. 231). Несмотря на столь категоричное заявление, уже в 1965 г. была обнаружена разновидность куммингтонита с ячейкой  $P2_1/m$  (Bown, 1966). Этот куммингтонит образует пластинчатые вроски в тремолите из тальк-амфиболовых сланцев рудного района Гувернер, штат Нью-Йорк. Позже примитивная ячейка была подтверждена другими исследователями (Jaffe, Robinson, Klein, 1968; Ross, Papike, Weiblen, 1968; Ross, Smith, Aston, 1968; Robinson, Klein, Ross, 1969; Ross, Papike, Schaw, 1969), показавших, что куммингтонит рудного района Гувернер относится к марганцевой разновидности, содержащей  $Mn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в позиции M4 в соотношении 1 : 1. В то же время Х. Киш отметил, что в природных условиях должны существовать и собственно магнезиальные куммингтониты с не-

Таблица 16

## Химический состав литиевого, марганцевых и магниезиально-железистых моноклинных амфиболов

Минерал	Примитивный куммингтонит	Клино-хольмквистит	Куммингтонит	Грюнерит	Грюнерит	Мп-куммингтонит
Номер образца	115046	—	ДН7-482	—	Klein, 1	2
№ п/п	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	58,31	57,68	54,0	51,0	49,01	55,74
TiO <sub>2</sub>	—	Нет	0,01	—	0,05	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	13,52	0,40	0,2	0,00	0,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,44	Не опр.	—	—	—
FeO	0,13	5,87	20,0	34,1	44,99	7,09
MnO	8,24	0,45	1,35	1,6	0,37	14,73
MgO	27,17	9,37	18,5	8,4	3,17	18,55
CaO	2,46	3,00	2,2	0,6	0,31	1,04
Na <sub>2</sub> O	0,22	1,74	—	0,05	0,04	0,08
K <sub>2</sub> O	—	0,28	—	0,3	0,00	0,02
Li <sub>2</sub> O	—	3,37	—	—	—	—
F	—	1,70	—	—	1,00	0,28
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	1,67	2,2	—	1,28	2,26
			(расчетное)			
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	—	—	0,31	0,43
CO <sub>2</sub>	—	1,98	—	—	—	—
Сумма	96,59	101,07	—	—	100,12*	100,45
Род анализа	Рентгеновский микроанализ	Химический	Спектрохимический	—	Химический	Химический
Ссылка на публикацию анализа	Ross, Parpke, Shaw, 1969	Гинзбург, 1965	Ghose, 1961	Ghose, Hellner, 1959	Klein, 1964	Klein, 1964
Ссылка на публикацию структуры	Parpke, Ross, Clark, 1969	Литвин и др., 1975	Ghose, 1961; Fischer, 1966	То же	Finger, 1969	Parpke, Ross, Clark, 1969
Местонахождение	Гувернер, Нью-Йорк, США	Сибирь, СССР	Квебек, Канада	Квебек, Канада	Лабрадор, Канада	Лабрадор, Канада

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,09

большой примесью железа, имеющие примитивную ячейку  $P2_1/m$  (Kisch, 1969).

Описываемая ниже структура уточнена (табл. 18) на образце марганцевого примитивного куммингтонита Дж. Папайком, М. Россом и Дж. Кларком. В этой структуре находится 22 независимых

Кристаллохимические данные о литиевом, марганцевых и магнезиально-железистых амфиболах

Характеристика	7	8	9	10	11	12
$a(\text{Å})$	9,550(1)	9,344(7)	9,51	9,564	9,5642(7)	9,583(2)
$b(\text{Å})$	18,007(3)	17,596(10)	18,19	18,302	18,393(2)	18,091(5)
$c(\text{Å})$	5,298(1)	5,267(3)	5,33	5,348	5,3388(3)	5,315(4)
$\beta(^{\circ})$	102°39'(1')	102°20'(8')	101°55'	101°50'	101,892°(3)	102°38'(1')
$V(\text{Å}^3)$	888,9(2)	846,0(5)	902,1	916,3	919,0(2)	899,1(6)
Федоровская группа	$P2_1/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
Si	8,02	8,00	7,90	8,00	8,00	8,00
Al <sub>IV</sub>	—	—	0,10		—	—
$\Sigma_{IV}$	8,02	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Fe <sup>2+</sup>	0,01	0,68	2,50	4,71	6,14	0,54
Mn	0,96	0,05	0,17	0,22	0,05	2,02
Mg	5,57	1,93	4,05	2,07	0,77	4,11
Fe <sup>3+</sup>	—	0,05	—	—	—	—
Al <sub>VI</sub>	0,01	2,21	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—
Li	—	1,87	—	—	—	—
$\Sigma_{VI}$	6,55	6,79	6,72	7,00	6,96	6,67
Ca	0,36	0,26	0,35	—	0,06	0,18
Na	0,06	0,45	—	—	—	0,03
K	—	0,04	—	—	—	—
$\Sigma$	0,42	0,75	0,35	—	0,06	0,21
$d_{\text{эксп}}$	—	3,00	—	—	—	—
Орент	3,05	2,92	3,21	3,38	3,535	3,18
Метод пересчета анализа	23(O)	8 (Si)	—	—	24 (O, OH, F)	24 (O, OH, F)

атомных позиции, в том числе четыре катионных октаэдрических, четыре катионных тетраэдрических и 14 анионных кислородных, включая две гидроксильных. Анализ координат атомов, межатомных расстояний и валентных углов (табл. 19—21) приводит к заключению, что исследуемая структура является промежуточной между структурой ромбических  $Pnma$  и моноклинных  $C2/m$  амфиболов, что выражается в несимметричном строении кремнекислородных пакетов, образованных лентами двух типов, аналогичных таковым в ромбических  $Pnma$  амфиболах, и в одинаковой ориентировке октаэдрических лент, как у моноклинных  $C2/m$  амфиболов (рис. 6).

Тетраэдрические ленты, слагающие пакеты, обладают неодинаковым разворотом тетраэдров, мерой которых служит угол  $O5-O6-O5$ . В ленте А этот угол составляет  $178,4^{\circ}$ , т. е. отклонение от

Данные о методике уточнения структур литиевого, марганцевых и магнезиально-железистых амфиболов

Характеристика	7	8	9	10	11	12
Размер кристалла, см <sup>3</sup>	0,65 × 10 <sup>-6</sup>	0,9 × 10 <sup>-5</sup>	0,12 × 10 <sup>-4</sup>	0,1 × 10 <sup>-4</sup>	0,64 × 10 <sup>-5</sup>	0,3 × 10 <sup>-5</sup>
Фильтр	Nb	Нет	Монохроматор	Nb	Nb	Nb
Метод	б	а	г	г	в	б
Поправка на поглощение	Да	Нет	—	Нет	Да	Да
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	19,1	—	—	—	55,5	27,9
$[F_{\theta}] > 0$	1860	359	1161	934	1505	1611
$R_W = 1$	0,055	0,134	0,121	0,176	0,058	0,048
$R_{(W \neq 1)}$	—	—	—	—	0,034	—
Ось вращения	c*	c	c	c	c	c*

Примечания: г — эквинаклонный вейсенберговский дифрактометр, счетчик Гейгера, а — в — см. табл. 8.

гексагональной симметрии у нее минимальное. В ленте В он равен 166,2°, что указывает на значительную дитригональность шести-членных колец. Хотя химический состав и кристаллохимическая формула свидетельствуют о том, что в тетраэдрических позициях примитивного куммингтонита катиона алюминия нет, размеры тетраэдров T1AB и T2AB по среднему расстоянию Т — О оказались различными. В ленте А расстояния T1 — О и T2 — О равны 1,610 и 1,628 Å, в ленте В — 1,624 и 1,622 Å. Различия эти незначительны, и средняя длина связи катион — кислород по всем тетраэдрам равна 1,621 Å, т. е. отвечает наиболее часто встречающемуся в амфиболов расстоянии кремний — кислород.

Октаэдрические позиции M1, M2 и M3 заняты в примитивном куммингтоните только ионами магния. Средние расстояния M1 — О = 2,082; M2 — О = 2,078 и M3 — О = 2,073 Å, т. е. они немного больше, чем у тремолита (Papike, Ross, Clark, 1969). Среднее отклонение длины связи М — О по пяти октаэдрам примитивного куммингтонита и тремолита составляет всего лишь ± 0,0025 Å. В связи с этим можно говорить, что вхождение в октаэдрические позиции амфибола катиона магния независимо от того, является ли данная структура примитивной или С-центрированной, приводит к одним и тем же величинам среднего расстояния катион — кислород.

Позиция M4 примитивного куммингтонита описывается как искаженная октаэдрическая с длинами связей M4 — О от 2,074 до

Координаты атомов в структуре примитивного куммингтонита-7

Атом	x		y		z		B	
	А-лента	В-лента	А-лента	В-лента	А-лента	В-лента	А-лента	В-лента
O1	0,1161 (7)	0,6123 (6)	0,0876 (3)	0,5855 (4)	0,2056 (10)	0,2196 (10)	0,30	0,51
O2	0,1195 (7)	0,6234 (7)	0,1732 (3)	0,6706 (3)	0,7254 (10)	0,7223 (10)	0,40	0,50
O3	0,1095 (10)	0,6150 (11)	0	0	0,7083 (15)	0,7106 (15)	0,37	0,58
O4	0,3716 (8)	0,8773 (8)	0,2482 (4)	0,7472 (3)	0,7866 (11)	0,7706 (11)	0,75	0,58
O5	0,3501 (7)	0,8497 (7)	0,1262 (4)	0,6359 (4)	0,0534 (11)	0,0834 (10)	0,75	0,45
O6	0,3512 (7)	0,8481 (7)	0,1243 (4)	0,6182 (4)	0,5480 (11)	0,5447 (11)	0,96	0,81
O7	0,3477 (10)	0,8407 (10)	0	0,5	0,2908 (17)	0,2742 (17)	0,63	0,78
T1	0,2867 (3)	0,7863 (3)	0,0848 (1)	0,5840 (1)	0,2731 (4)	0,2854 (4)	0,34	0,19
T2	0,2938 (3)	0,7962 (3)	0,1708 (1)	0,6697 (1)	0,7805 (4)	0,7915 (4)	0,25	0,35
M1	0,0003 (4)		0,0869 (1)		0,4931 (6)		0,38	
M2	0,0002 (4)		0,1766 (1)		0,9943 (7)		0,37	
M3	0,9988 (7)		0		0,9976 (9)		0,36	
M4	0,9980 (3)		0,2639 (1)		0,4916 (4)		0,95	

2,260 Å. Связи М4—О5 (2,932 и 3,209 Å) длиннее, чем М4—О2, 4, 6 и кислороды О5А и О5В, очевидно, не могут быть включены в координационную сферу катиона М4.

#### КЛИНОХОЛМКВИСТИТ-7

В 1965 г. И. В. Гинзбург обнаружила моноклинную разновидность литиевого амфибола, которую назвала клиноholmквиститом (в принятой нами транскрипции — клиноholmквиститом). В последующие годы находки клиноholmквистита не отмечались.

Таблица 20

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) в тетраэдрах структуры примитивного куммингтонита-7

Атом	А-лента	В-лента	Атом	А-лента	В-лента
T1 — O1	1,590 (7)	1,621 (6)	O5—T1—O6	108,6 (4)	106,7 (3)
T1 — O5	1,607 (7)	1,634 (7)	O5—T1—O7	106,8 (4)	110,2 (4)
T1 — O6	1,616 (6)	1,636 (6)	O6—T1—O7	107,4 (4)	109,7 (4)
T1 — O7	1,628 (4)	1,603 (4)	Среднее	109,4	109,5
Среднее	1,610	1,624	O2—T2—O4	116,0 (4)	117,4 (4)
T2 — O2	1,624 (7)	1,609 (7)	O2—T2—O5	108,8 (3)	108,2 (3)
T2 — O4	1,575 (7)	1,610 (7)	O2—T2—O6	110,0 (3)	107,4 (3)
T2 — O5	1,637 (6)	1,635 (6)	O4—T2—O5	110,7 (3)	109,4 (3)
T2 — O6	1,676 (7)	1,635 (6)	O4—T2—O6	103,2 (4)	102,6 (4)
Среднее	1,628	1,622	O5—T2—O6	107,8 (4)	111,9 (3)
T1 — T2 (через O6)	3,088 (3)	3,075 (3)	Среднее	109,4	109,5
T1 — T2 (через O5)	3,046 (3)	3,055 (3)	T1—O5—T2	139,8 (5)	138,4 (4)
T1 — T1 (через O7)	3,051 (3)	3,021 (3)	T1—O6—T2	139,4 (4)	140,2 (4)
O1—T1—O5	110,9 (3)	111,0 (3)	T1—O7—T1	139,1 (6)	141,0 (7)
O1—T1—O6	111,2 (4)	109,7 (4)	O5—O6—O5	178,4 (4)	166,2 (4)
O1—T1—O7	111,7 (4)	109,5 (4)	O5—O7—O6	177,5 (5)	165,9 (4)

Структура клиноholmквистита уточнена на материале, представленном нам И. В. Гинзбург и ею описанном (Гинзбург, 1965).

При этом мы столкнулись с определенными методическими трудностями: примерно из 40 зерен минерала лишь одно оказалось ограниченно пригодным для монокристалльных исследований. Лауэграммы всех других внешне монокристалльных зерен сходны с лауэграммами, полученными от волокон амфиболовых асбестов. В действительности эти зерна были не монокристалльными, а состояли из большого количества кристаллитов, ориентированных параллельно оси *c* и разориентированных по осям *a* и *b*. Взятое для исследования зерно размерами 0,15 × 0,20 × 0,30 мм, вероятно, также состояло из кристаллитов, ориентированных преимущест-

Межатомные расстояния катион — кислород в

Атом	Кратность связей	А-лента	В-лента
M1 — O1	1	2,069 (7)	2,047 (7)
M1 — O2	1	2,123 (6)	2,093 (6)
M1 — O3	1	2,077 (6)	2,075 (6)
Среднее	—		2,082
M2 — O1	1	2,134 (6)	2,143 (6)
M2 — O2	1	2,055 (7)	2,106 (8)
M2 — O4	1	2,014 (7)	2,013 (6)
Среднее	—		2,078
M3 — O1	2	2,090 (6)	2,070 (7)
M3 — O3	1	2,043 (11)	2,076 (11)
Среднее	—		2,073

венно в одинаковом положении по отношению к осям  $a$  и  $b$ . Все это определило характер и качество рентгенограмм. На кфорограммах слоевых отчетливо проявлялось растягивание пятен по дугам дебаевских колец, указывающее на существенную разориентировку

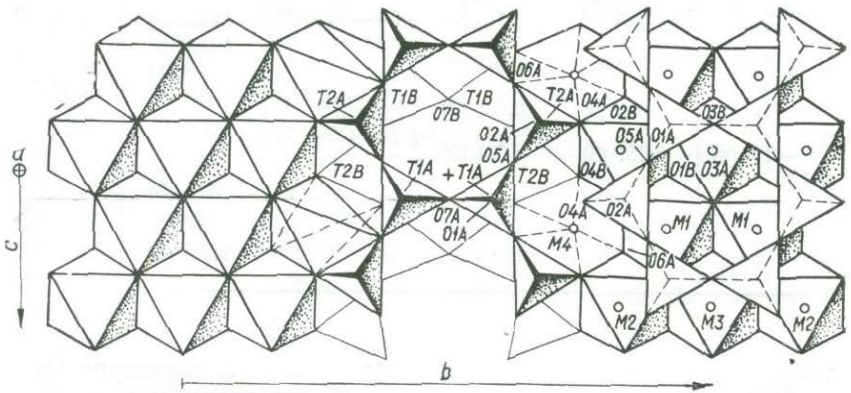


Рис. 6. Структура примитивного куммингтонита-7. Проекция на плоскость (100). O1A...O7A — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,35 - 0,39$ ; O1B...O7B — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,61 - 0,65$ ; T1A, T1B, T2A, T2B — позиции Si; M1, M2, M3, M4 — позиции Mg и Fe.

микросталлов внутри зерна. Кроме того, отражения с высокими значениями  $hk$  в результате диффузности были заметно ослаблены, либо вообще терялись на общем фоне рентгенограмм. Эти особенности образца не позволили зарегистрировать дальние рефлексы и число отражений по пяти слоевым  $hk0 - hk4$  было равно 427, что, естественно, сказалось на точности окончательных результатов.

## структуре примитивного куммингтонита-7 Å

Атом	Кратность звёз	А-лента	В-лента
M4 — O2	1	2,195 (6)	2,208 (6)
M4 — O4	1	2,139 (8)	2,074 (8)
M4 — O6	1	2,511 (8)	2,650 (8)
M4 — O5	1	3,209 (6)	2,932 (6)
Среднее из 6	—		2,296
Среднее из 8	—		2,490
A—O5	2	2,733 (7)	2,919 (7)
A—O6	2	3,357 (7)	3,206 (6)
A—O7	1	2,339 (10)	2,322 (11)
A—O7	1	3,720 (8)	3,813 (9)
Среднее из 10	—		2,909
Среднее из 12	—		3,052

Тем не менее основные особенности структуры выявились довольно четко и сомнений не вызывают.

Параметры ячейки измерены на том же зерне, на котором снимались слоевые. Использовались отражения 600, 800, 0.10.0, 0.12.0, 002, 004,  $\bar{2}02$  и  $\bar{4}04$ . Средние значения четырех независимых замеров составили:  $a = 9,334$  (7);  $b = 17,596$  (10);  $c = 5,267$  (3) Å;  $\beta = 102^\circ 20'$  (8');  $V = 846,0$  (5) Å<sup>3</sup>.

На слоевых  $hk0 - hk4$  и  $h0l$  отсутствуют отражения, которые не отвечали бы дифракционному символу  $2/m C -/ -$ , и поэтому принадлежность минерала к федоровской группе  $C2/m$  была вполне вероятной. Расхождение в параметрах ячейки, полученных в данном исследовании, с приведенными в статье И. В. Гинзбург (1965), объясняется разным выбором оси  $a$ . Если пересчитать приведенные выше данные о параметрах в ячейке  $12/m$ , то получим  $a = 9,696$  (10);  $b = 17,596$  (10);  $c = 5,267$  (3) Å;  $\beta = 109^\circ 41'$  (12'), что достаточно близко к параметрам из цитируемой работы И. В. Гинзбург ( $a = 9,80$  (2);  $b = 17,83$  (3);  $c = 5,30$  (1) Å;  $\beta = 109^\circ 06'$ ). Следовательно, отнесение И. В. Гинзбург клинохолмквистита к пространственной группе  $P2/m$  было ошибочным из-за неправильного выбора оси  $a$  обратной решетки. Подобная ошибка встречается довольно часто. Причины ее возникновения специально рассмотрели Е. Уиттакер и Дж. Зусман (Whittaker, Zussman, 1960).

В первом цикле уточнения структуры клинохолмквистита атомы распределялись равномерно по октаэдрическим позициям, а за исходные брались координаты атомов в структуре глаукофана (Parke, Clark, 1968). Анализ полученных межатомных расстояний и изотропных температурных поправок позволил прийти к заклю-

Координаты атомов в структурах клинохолмквистита, куммингтонитов и грионеритов

Атом	II параметр	8	9		10	11		12
			a	б		a	б	
O1	x	0,1114 (15)	0,1129 (6)	0,1135 (4)	0,111	0,1129 (4)	0,1120 (5)	0,1141 (3)
	y	0,0934 (10)	0,0878 (3)	0,0877 (2)	0,088	0,0885 (2)	0,0882 (2)	0,0865 (2)
	z	0,1852 (50)	0,2056 (12)	0,2087 (9)	0,208	0,2054 (8)	0,2044 (9)	0,1110 (5)
	B	2,32	0,82	0,56	2,33	0,67	0,67	0,38
O2	x	0,1143 (19)	0,1229 (6)	0,1232 (9)	0,126	0,1262 (4)	0,1253 (4)	0,1222 (3)
	y	0,1742 (9)	0,1713 (3)	0,1721 (2)	0,174	0,1734 (2)	0,1735 (2)	0,1723 (2)
	z	0,7218 (50)	0,7170 (13)	0,7193 (9)	0,715	0,7151 (8)	0,7142 (8)	0,7190 (6)
	B	1,81	0,93	0,67	2,20	0,67	0,59	0,56
O3	x	0,1074 (28)	0,1135 (9)	0,1134 (7)	0,114	0,1164 (7)	0,1147 (7)	0,1128 (5)
	y	0	0	0	0	0	0	0
	z	0,7157 (70)	0,7077 (18)	0,7067 (13)	0,707	0,7044 (11)	0,7035 (13)	0,7108 (9)
	B	2,20	1,13	0,81	2,01	1,19	1,09	0,59
O4	x	0,3753 (22)	0,3789 (6)	0,3798 (5)	0,381	0,3837 (4)	0,3839 (5)	0,3739 (4)
	y	0,2556 (10)	0,2465 (3)	0,2460 (7)	0,245	0,2414 (2)	0,2416 (2)	0,2473 (2)
	z	0,7872 (53)	0,7740 (13)	0,7716 (9)	0,771	0,7688 (8)	0,7689 (8)	0,7772 (6)
	B	1,80	1,35	0,89	2,88	0,70	0,58	0,71
O5	x	0,3623 (20)	0,3524 (7)	0,3514 (4)	0,349	0,3490 (4)	0,3483 (5)	0,3495 (3)
	y	0,1292 (9)	0,1312 (3)	0,1310 (2)	0,129	0,1277 (2)	0,1275 (2)	0,1305 (2)
	z	0,0547 (44)	0,0663 (11)	0,0659 (9)	0,053	0,0527 (7)	0,0519 (8)	0,0660 (6)
	B	1,24	1,35	0,89	0,21	0,73	0,77	0,75
O6	x	0,3452 (19)	0,3484 (6)	0,3488 (5)	0,350	0,3478 (4)	0,3478 (4)	0,3491 (3)
	z	0,1246 (9)	0,1185 (3)	0,1185 (2)	0,118	0,1176 (2)	0,1182 (2)	0,1214 (2)
	y	0,5518 (41)	0,5616 (11)	0,5597 (9)	0,547	0,5522 (7)	0,5530 (8)	0,5597 (6)
	B	1,30	1,37	1,06	1,03	0,91	0,86	0,81
O7	x	0,3355 (26)	0,3429 (9)	0,3417 (7)	0,342	0,3377 (6)	0,3377 (6)	0,3428 (5)
	y	0	0	0	0	0	0	0

O7	z	0,2752 (66)	0,2696 (17)	0,2719 (13)	0,275	0,2704 (11)	0,2700 (13)	0,2806 (10)
	B	1,85	1,17	0,88	1,98	0,79	0,74	0,82
T1	x	0,2854 (8)	0,2880 (2)	0,2871 (2)	0,286	0,2864 (2)	0,2867 (2)	0,2861 (1)
	y	0,0879 (4)	0,0842 (1)	0,0842 (1)	0,084	0,0835 (9)	0,0836 (1)	0,0842 (1)
	z	0,2824 (25)	0,2747 (5)	0,2746 (3)	0,273	0,2707 (3)	0,2707 (3)	0,2777 (2)
	B	1,75	1,73	0,36	1,54	0,40	0,44	0,30
T2	x	0,3052 (6)	0,2976 (2)	0,2977 (2)	0,298	0,2992 (2)	0,2993 (2)	0,2952 (1)
	y	0,1730 (4)	0,1687 (1)	0,1688 (1)	0,168	0,1667 (9)	0,1667 (1)	0,1700 (1)
	z	0,7926 (27)	0,7819 (5)	0,7817 (3)	0,781	0,7782 (3)	0,7780 (4)	0,7849 (2)
	B	1,71	0,76	0,43	1,52	0,43	0,49	0,35
M1	x	0	0	0	0	0	0	0
	y	0,0895 (1)	0,0874 (1)	0,0872 (1)	0,088	0,08786 (8)	0,08781 (8)	0,0871 (1)
	z	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	B	1,92	1,00	0,23	1,65	0,49	0,51	0,45
M2	x	0	0	0	0	0	0	0
	y	0,1777 (5)	0,1775 (2)	0,1773 (1)	0,179	0,1793 (8)	0,17933 (8)	0,1773 (1)
	z	0	0	0	0	0	0	0
	B	1,92	0,95	0,27	2,23	0,47	0,51	0,39
M3	x	0	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0	0
	z	0	0	0	0	0	0	0
	B	3,25	0,99	0,22	1,22	0,42	0,56	0,27
M4	x	0	0	0	0	0	0	0
	y	0,2911 (26)	0,2598 (1)	0,2597 (1)	0,259	0,25755 (7)	0,25741 (8)	0,2636 (1)
	z	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	B	14,75	0,84	1,88	1,80	0,84	0,92	0,81
A	x	0,4660 (95)	—	—	—	—	—	—
	y	0	—	—	—	—	—	—
	z	0,9370 (270)	—	—	—	—	—	—
	B	+0,65	+0,33	—	—	—	—	—

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) в тетраэдрах структур клинохолмквистита, куммингтонитов и грюнеритов

Атом	8	9		10	11		12
		а	б		а	б	
T1 — O1	1,60 <sub>0</sub>	1,631	1,619	1,642	1,626 (4)	1,637 (4)	1,610 (3)
T1 — O5	1,68 <sub>8</sub>	1,619	1,616	1,654	1,631 (4)	1,627 (5)	1,622 (4)
T1 — O6	1,55 <sub>1</sub>	1,642	1,635	1,597	1,622 (4)	1,630 (4)	1,633 (3)
T1 — O7	1,61 <sub>9</sub>	1,619	1,617	1,621	1,613 (2)	1,613 (2)	1,616 (2)
Среднее	1,61 <sub>5</sub>	1,623	1,622	1,629	1,623	1,627	1,620
T2 — O2	1,71 <sub>7</sub>	1,627	1,626	1,618	1,624 (4)	1,633 (4)	1,618 (3)
T2 — O4	1,60 <sub>6</sub>	1,617	1,626	1,624	1,600 (4)	1,604 (4)	1,594 (3)
T2 — O5	1,57 <sub>6</sub>	1,646	1,646	1,598	1,613 (4)	1,611 (5)	1,634 (3)
T2 — O6	1,64 <sub>6</sub>	1,632	1,646	1,700	1,650 (4)	1,638 (5)	1,655 (4)
Среднее	1,63 <sub>6</sub>	1,632	1,634	1,635	1,622	1,622	1,625
O1 — T1 — O5	107 <sub>6</sub>	109,8	110,0	103,5	109,1 (2)	108,9 (2)	110,8 (2)
O1 — T1 — O6	114 <sub>2</sub>	109,9	109,9	111,1	109,6 (2)	109,6 (2)	110,3 (2)
O1 — T1 — O7	109 <sub>2</sub>	110,5	110,4	112,0	110,5 (3)	110,1 (3)	110,6 (2)
O5 — T1 — O6	110 <sub>2</sub>	109,3	109,0	109,3	110,7 (2)	110,9 (2)	107,8 (2)
O5 — T1 — O7	103 <sub>0</sub>	108,6	109,0	108,0	108,5 (3)	108,5 (3)	108,5 (2)
O6 — T1 — O7	111 <sub>7</sub>	108,8	108,4	107,4	108,5 (3)	108,9 (3)	108,9 (2)
Среднее	109 <sub>3</sub>	109,5	109,5	109,5	109,5	109,5	109,5
O2 — T2 — O4	113 <sub>7</sub>	116,3	116,2	114,6	115,3 (2)	115,2 (2)	116,0 (2)
O2 — T2 — O5	110 <sub>6</sub>	109,0	108,3	109,6	108,2 (2)	108,5 (2)	108,4 (2)
O2 — T2 — O6	104 <sub>1</sub>	107,7	108,3	108,3	108,6 (2)	108,7 (2)	109,0 (2)
O4 — T2 — O5	112 <sub>7</sub>	109,0	109,5	110,9	110,8 (2)	110,9 (2)	110,4 (2)
O4 — T2 — O6	106 <sub>3</sub>	104,7	103,0	103,2	103,0 (2)	103,0 (2)	102,9 (2)
O5 — T2 — O6	108 <sub>8</sub>	110,3	110,3	110,1	110,2 (2)	110,4 (2)	110,0 (2)
Среднее	109 <sub>4</sub>	109,5	109,5	109,4	109,4	109,5	109,4
T1 — O5 — T2	135 <sub>1</sub>	139,4	139,8	141,4	141,9 (3)	142,4 (3)	140,0 (2)
T1 — O6 — T2	145 <sub>2</sub>	141,4	141,1	140,2	141,9 (2)	142,1 (3)	140,4 (2)
T1 — O7 — T1	146 <sub>1</sub>	141,9	142,5	141,7	144,6 (4)	144,8 (4)	141,0 (3)
O5 — O6 — O5	172 <sub>4</sub>	170,0	170,2	171,3	172,0 (3)	172,7 (3)	178,4 (4)
O5 — O7 — O6	171 <sub>0</sub>	168,7	169,4	172,6	171,1 (3)	171,3	177,5 (6)
T1 — T2 (через O6)	3,05 <sub>0</sub>	3,096	3,094	3,095	3,092 (3)	3,090 (3)	3,094 (3)
T1 — T2 (через O5)	3,01 <sub>6</sub>	3,062	3,064	3,062	3,066 (3)	3,066 (3)	3,060 (2)
T1 — T2 (через O7)	3,09 <sub>3</sub>	3,063	3,075	3,075	3,073 (3)	3,075 (4)	3,046 (2)

Таблица 24

Межатомное расстояние катион — кислород в октаэдрических позициях структуры клинохолмквистита, куммингтонитов и грюнеритов, Å

Атом	Кратность	8	9		10	11		12
			а	б		а	б	
M1 — O1	2	2,13 <sub>9</sub>	2,077	2,068	2,057	2,083 (5)	2,082 (3)	2,071 (3)
M1 — O2	2	2,04 <sub>8</sub>	2,116	2,134	2,159	2,164 (4)	2,160 (4)	2,124 (3)
M1 — O3	2	2,07 <sub>1</sub>	2,104	2,099	2,125	2,131 (4)	2,122 (4)	2,092 (3)
Среднее	—	2,08 <sub>6</sub>	2,099	2,100	2,110	2,126	2,121	2,096
M2 — O1	2	1,95 <sub>0</sub>	2,129	2,084	2,153	2,162 (4)	2,161 (5)	2,148 (3)
M2 — O2	2	1,99 <sub>0</sub>	2,094	2,039	2,129	2,130 (4)	2,128 (4)	2,092 (3)
M2 — O4	2	1,85 <sub>3</sub>	2,029	2,088	2,042	2,078 (4)	2,075 (4)	2,024 (3)
Среднее	—	1,93 <sub>1</sub>	2,084	2,070	2,108	2,123	2,121	2,088
M3 — O4	4	2,07 <sub>4</sub>	2,102	2,075	2,124	2,128 (4)	2,118 (5)	2,089 (3)
M3 — O3	2	1,97 <sub>3</sub>	2,072	2,096	2,085	2,110 (6)	2,103 (6)	2,063 (5)
Среднее	—	2,04 <sub>0</sub>	2,092	2,082	2,110	2,122	2,103	2,080
A — O5	4	2,65 <sub>8</sub>	2,828	2,829	2,812	2,802 (4)	2,801	2,828 (3)
A — O6	4	3,31 <sub>1</sub>	3,285	3,290	3,341	3,328 (4)	3,333	3,303 (3)
A — O7	2	2,33 <sub>3</sub>	2,280	2,295	2,314	2,327 (6)	2,325	2,340 (6)
A — O7	2	3,50 <sub>8</sub>	3,872	3,862	3,862	3,885 (6)	3,886	3,791 (6)
Среднее из 10	—	2,85 <sub>4</sub>	2,900	2,906	2,924	2,917	2,919	2,920
Среднее из 12	—	2,88 <sub>4</sub>	3,063	3,066	3,080	3,079	3,080	3,066
M4 — O2	2	2,49 <sub>0</sub>	2,176	2,171	2,149	2,144 (4)	2,135 (5)	2,204 (3)
M4 — O4	2	2,25 <sub>2</sub>	2,041	2,024	2,015	1,988 (4)	1,988 (4)	2,109 (4)
M4 — O6	2	2,12 <sub>9</sub>	2,699	2,695	2,708	2,764 (5)	2,757 (5)	2,592 (4)
M4 — O5	2	2,79 <sub>9</sub>	3,147	3,155	3,248	3,290 (4)	3,298 (5)	3,101 (3)
Среднее из 6	—	2,29 <sub>9</sub>	2,305	2,298	2,291	2,299	2,293	2,302
Среднее из 8	—	2,41 <sub>8</sub>	2,516	2,512	2,530	2,546	2,545	2,502

чению, что алюминий следует относить к позиции М2, литий — к позиции М4, а магний, железо и остаток алюминия распределить по позициям М1 и М3 так, чтобы это соответствовало среднему межатомному расстоянию в данных положениях.

Просчитав ряд вариантов структур, мы пришли к выводу, что наиболее вероятным будет следующее распределение катионов:

$$M1 = 0,25Fe^{2+} + 0,75Mg^{2+};$$

$$M2 = 1,00Al^{3+};$$

$$M3 = 0,30Fe^{2+} + 0,20Al^{3+} + 0,50Mg^{2+};$$

$$M4 = 0,90Li^{+} + 0,10Ca^{2+};$$

$$A = 0,54Na^{+};$$

$$T1 = 1,00Si^{4+};$$

$$T2 = 1,00Si^{4+}.$$

Общее количество катионов согласовано с кристаллохимической формулой 1а, приведенной в статье И. В. Гинзбург (1965) в табл. 25.

Расчет координат атомов привел к фактору R, равному 0,18, довольно близким значениям изотропных температурных поправок при М1, М2 и М3; Т1 и Т2 и хорошей сходимости средних межатомных расстояний с катионным распределением в М1 и М3. В то же время при М4 температурная поправка оказалась непомерно высокой (—14, 75), а у позиции А приобрела положительное значение. Тем не менее данный вариант структуры клинохолмквистита был принят в качестве окончательного. При исключении из массива F<sub>3</sub> 58 отражений, не участвовавших в расчете, согласно условиям программы «Рентген», фактор R снизился до 0,134 (табл. 22—24, рис. 7).

Указанное значение все же довольно высокое, но, принимая во внимание недостаточную доброкачественность экспериментального материала, его можно считать приемлемым для фотографической схемы регистрации отражений. При этом учитывается тот факт, что межатомные расстояния, валентные углы и конфигурация полиэдров не отклонялись от закономерностей, установленных в структурах других амфиболов.

Рассмотрение этого материала дает все основания полагать, что принятое в окончательном варианте расчета структуры распределение близко в клинохолмквистите к истинному. Расстояния Т1 — О и Т2 — О, равные 1,62 и 1,63 Å, свидетельствуют о том, что алюминия в тетраэдрических позициях скорее всего нет и они заняты только атомами кремния.

В октаэдрических позициях межатомные расстояния показывают, что в М1 находятся только катионы Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, а в М2 — только Al<sup>3+</sup>. Среднее расстояние М1 — О = 2,09 Å хорошо согласуется с расчетным при Fe<sup>2+</sup> = 0,25 и Mg<sup>2+</sup> = 0,75 (2,09 Å). Для средне-

го расстояния Al—O в октаэдрическом окружении принималась величина 1,90 Å (Литвин и др., 1973 б). Однако две структуры литиевых амфиболов, у которых с большой долей вероятности можно предполагать наличие в M2 только Al<sup>3+</sup> дают среднюю длину свя-

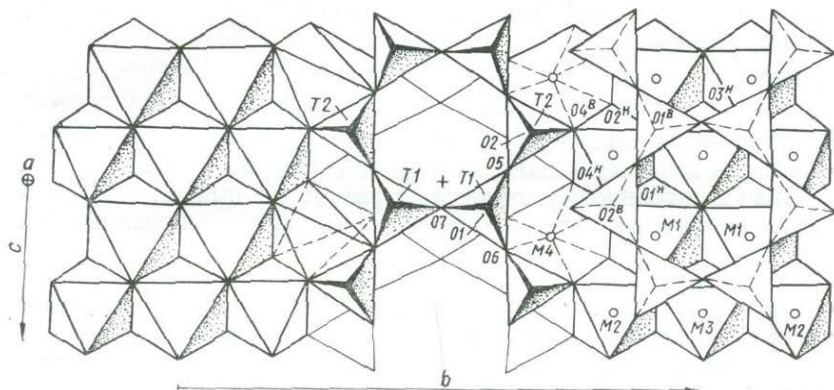


Рис. 7. Структура клинохольмквистита-8. Пресечения на плоскость (100).

O1<sup>B</sup> — O7<sup>B</sup> — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,35 - 0,39$ ; O1<sup>H</sup> — O7<sup>H</sup> — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,61 - 0,65$ ; T1, T2 — позиции Si; M1, M2, M3, M4 — позиции Mg, Fe, Al, Si.

зи M2—O = 1,93 Å. Вполне возможно, что именно это расстояние более правильно отображает действительную длину связи Al—O в октаэдрах силикатных структур.

В октаэдрической позиции M3 среднее расстояние M3—O = 2,04 Å, что немного меньше, чем величина расчетного M3—O = 2,06 Å. Возможно, в данном случае на длины связей M3—O оказывает влияние неучтенное в формуле трехвалентное железо, уменьшающее их до наблюдаемой величины.

Позиция M4 структуры клинохольмквистита содержит главным образом одновалентный катион лития. Координация позиции октаэдрическая, а если учесть две более длинные связи M4—O5, то ее можно описать как восьмерную. Этим данная позиция клинохольмквистита существенно отличается от таковой в структуре хольмквистита и приближается к аналогичной позиции в структурах магнезиально-железистых и щелочных амфиболов. У хольмквистита координационное число при M4 равно 5 или 7, а у Mg<sup>2+</sup>—Fe<sup>2+</sup> и у Na-амфиболов — 6 или 8. В связи с изложенным есть все основания предполагать,

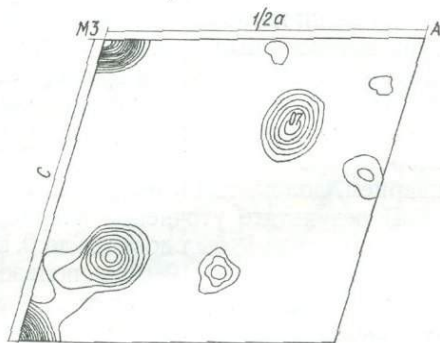


Рис. 8. Сечение электронной плотности через А в структуре клинохольмквистита-8.

что М4 клинохолмквистита содержит не только литий, но (в каком-то количестве) кальций и натрий, стабилизирующие моноклинную структуру. Вероятно, приведенная выше кристаллохимическая формула недостаточно верно отображает действительное соотношение катионов в структуре. Такое предположение подтверждается тем, что при расчете структуры с расщепленным атомом в позиции А, содержащей согласно формуле  $0,5 (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ , температурная поправка положительна. Это в свою очередь заставило предположить, что позиция А в структуре клинохолмквистита содержит небольшое количество  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  или вообще является вакантной. Просчет сечения электронной плотности через А не выявил максимума в этом положении, что подтвердило высказанное предположение (рис. 8).

Итак, структура клинохолмквистита в основных чертах повторяет структуру других моноклинных амфиболов пространственной группы  $C2/m$ , более всего приближаясь к структуре глаукофана. Это и понятно, поскольку химический состав того и другого отличается главным образом характером заполнения позиции М4. Если у глаукофана она содержит  $\text{Na}^+$ , то у клинохолмквистита в основном  $\text{Li}^+$ . Близки они по величине дитригонального разворота в лентах кремнекислородных тетраэдров и по характеру искажения октаэдрической ленты, связанным с небольшими размерами октаэдра М2 по сравнению с октаэдрами М1 и М3.

#### КУММИНГТОНИТ-9

Куммингтонит относится к одному из первых амфиболов, структура которого была уточнена в трехмерном варианте (Ghose, 1961). До этого лишь структура грюнерита (Ghose, Hellner, 1959) расшифровывалась по трехмерному набору отражений.

Образец куммингтонита-9 выделен из метаморфических пород железисто-кремнистой формации Лабрадора, где он ассоциирует с кварцем, доломитом и небольшим количеством актинолита.

В результате уточнения координат атомов и температурных поправок фактор R был доведен до 0,121 по 1161 отражению. В 1966 г. К. Фишер (Fischer, 1966), используя экспериментальный материал С. Гоуза, повторил расчет структуры куммингтонита-9 и дал несколько отличные от первого расчета координаты атомов и межатомные расстояния и новое распределение катионов (см. табл. 21—24, № 9, а, б). Различия одного и другого вариантов не очень велики и, очевидно, отражают только экспериментальную ошибку, связанную с точностью оценки интенсивностей отражений.

В целом структура куммингтонита характеризуется несколько меньшей величиной тетраэдра Т1 по сравнению с тетраэдром Т2, небольшим разворотом тетраэдров в кремнекислородных лентах (угол  $\text{O5} - \text{O6} - \text{O5} = 170^\circ$ ) и приуроченностью  $\text{Fe}^{2+}$  в основном к М4.

Распределение катионов  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  по четырем октаэдрическим позициям, согласно материалам С. Гоуза и К. Фишера, приведено в табл. 2. По К. Фишеру, позиция М4 в большей степени заселена  $Fe^{2+}$ , чем по С. Гоузу. Трудно сказать, какое распределение ближе всего к истинному, однако можно отметить, что расстояние 2,099 Å для М1—О больше отвечает соотношению  $Mg^{2+} : Fe^{2+} = 0,67 : 0,33$ , чем  $Mg^{2+} : Fe^{2+} = 0,84 : 0,16$ , т. е. модель С. Гоуза представляется более достоверной.

Позиция М4 структуры куммингтонита описывается как октаэдрическая. Расстояния М4—О2, О4, О6 колеблются между 2,041 и 2,669 Å, в то время как длина связи М4—О5 достигает 3,147 Å.

#### ГРЮНЕРИТЫ-10, 11

Структуру двух грюнеритов уточнили С. Гоуз и Е. Хеллнер (Ghose, Hellner, 1959) и Л. Фингер (Finger, 1969). Применение различной аппаратуры и разных методов математической обработки экспериментального материала существенно сказались на окончательных результатах. Естественно, что более поздняя работа Фингера, выполненная на автоматическом дифрактометре со сцинтиляционной схемой регистрации интенсивности отражений, является более точной по полученным результатам и служит в какой-то мере эталоном структуры грюнерита, характеризующегося высокой степенью заполнения октаэдрических позиций атомами двухвалентного железа. Тем не менее два варианта структуры грюнерита - 11 по некоторым параметрам заметно различаются между собой. Первый вариант (11, а в табл. 22—24) дан Т. Золтан и Л. Фингером (цитируется по Parke, Ross, Clark, 1969), а второй — Л. Фингером (Finger, 1969).

Сравнивая табличные данные по грюнериту-10 и куммингтониту-9, отмечаем, что в изменении средних межатомных расстояний

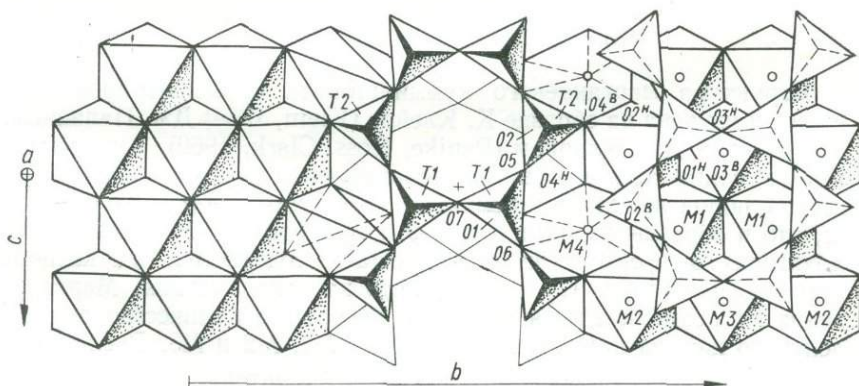


Рис. 9. Структура грюнерита-11. Проекция на плоскость (100).  
О1...О7, Т1 и Т2 — то же, что на рис. 7; М1, М2, М3, М4 — позиции Mg и Fe.

кремний — кислород в целом отмечается определенная закономерность. Тетраэдр T1 немного больше, чем тетраэдр T2. В структуре грюнерита, по Т. Золтан и Л. Фингеру,  $T1-O = 1,623$ , а  $T2-O = 1,622$  Å. В варианте структуры этого грюнерита, по Фингеру, наблюдается более существенное перераспределение длин связей в пользу T1:  $T1-O = 1,627$  Å, а  $T2-O = 1,622$  Å. Эти результаты противоречат всему, что мы знаем о структурах амфиболов с кремниевым заполнением позиций T1 и T2. Грюнерит (по Л. Фингеру) — единственная структура, где  $T1-O > T2-O$ . Во всех остальных случаях наблюдаются обратные соотношения.

В лентах кремнекислородных тетраэдров структуры грюнерита угол дитригонального разворота тетраэдров невелик и составляет  $171-172^\circ$ , что заметно меньше, чем у куммингтонита (рис. 9).

Октаэдрические позиции в структуре грюнерита-11 заполнены двухвалентным железом в следующих соотношениях (первая цифра относится к грюнериту-11а, по Т. Золтан и Л. Фингеру, вторая — к грюнериту-11б, по Л. Фингеру):

M1 — 0,854; 0,848;

M2 — 0,775; 0,773;

M3 — 0,865; 0,888;

M4 — 0,988; 0,985.

Межатомные расстояния в двух вариантах структуры заметно различаются лишь для октаэдра M3 (на 0,019 Å). В целом же отмечается, что средние расстояния катион — кислород хорошо подчиняются требованиям катионного заполнения.

Позиция M4 в структуре грюнерита, как и в куммингтоните, описывается как октаэдрическая. Обращает внимание значительное уменьшение длины связи  $M4-O4$  по сравнению с этим же расстоянием в структурах клинохолмквистита и С-центрированного Мп-куммингтонита.

#### МАРГАНЦЕВЫЙ КУММИНГТОНИТ-12

Структура марганцевого куммингтонита с С-центрированной ячейкой изучена на образце К. Клейна (Klein, 1964) Дж. Папайком, М. Россом и Дж. Кларком (Parike, Ross, Clark, 1969). Куммингтонит с высоким содержанием марганца выделен из тех же метаморфических пород железисто-кремнистой формации Лабрадора в Канаде, что и образцы куммингтонита-9 и грюнеритов-10, 11. В кристаллохимической формуле куммингтонита-12 содержатся два катиона марганца (см. табл. 17) и почти пять катионов магния. Марганец занимает позицию M4, а магний и небольшое количество двухвалентного железа находятся в позициях M1, M2 и M3. Распределение  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  по позициям увязывалось авторами уточнения со средними межатомными расстояниями, причем за исходные здесь принимались  $Mn^{2+}-O = 2,173$  Å,  $Fe^{2+}-O = 2,137$  Å и  $Mg^{2+}-O =$

= 2,077 Å в M1 и M2 и  $Mg^{2+}-O = 2,070$  Å в M3. Получено следующее распределение катионов:

$$M1 = 0,79Mg^{2+} + 0,03Fe^{2+} + 0,18Mn^{2+};$$

$$M2 = 0,84Mg^{2+} + 0,12Fe^{2+} + 0,04Mn^{2+};$$

$$M3 = 0,88Mg^{2+} + 0,07Fe^{2+} + 0,05Mn^{2+};$$

$$M4 = 0,09Ca^{2+} + 0,01Na^{+} + 0,03Fe^{2+} + 0,78Mn^{2+}.$$

В структуре куммингтонита-12 позиции T1 и T2 заполнены только катионами кремния. Этому соответствуют межатомные расстояния T1—O и T2—O, равные 1,620 и 1,625 Å. Угол разворота тетраэдров в лентах O5—O6—O5 составляет 178,4°. Это наименьший из дитригональных разворотов, известных для структур амфиболов. Такой же угол установлен лишь в ленте А примитивного куммингтонита-7.

СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНЫХ  
И СУБЩЕЛОЧНЫХ АМФИБОЛОВ

Щелочные амфиболы характеризуются наличием натрия и калия, которые занимают в структуре позиции М4 и А. Позиции М1 и М3 заполнены у них  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , а М2 —  $Fe^{3+}$  и Al. В тетраэдрах резко преобладает кремний. К этой группе относятся глаукофан, рибекит, арфведсонит и экерманит. В отличие от них у субщелочных амфиболов рихтерита, катсфорита и тарамита только половина позиций М4 занята натрием. В их составе значительную роль играет кальций, и в этом отношении они являются промежуточным и между собственно щелочными и кальциевыми амфиболами.

## ГЛАУКОФАН-13

Структуру глаукофана расшифровали в 1968 г. Дж. Папайк и Дж. Кларк. Объектом исследования был образец глаукофана из включений глаукофановых сланцев в серпентинитах (Калифорния).

В отличие от описанных выше структур магнезиально-железистых амфиболов для структуры глаукофана характерно вхождение в октаэдрические позиции М1, М2 и М3 разноразмерных катионов  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  (табл. 25, 26). Это сближает его с клинохолмквиститом, от которого он отличается наличием в М4 натрия, а не лития.

Структура расшифрована с высокой точностью, что обусловлено получением экспериментальных данных на монокристалльном автоматическом дифрактометре со скантронным счетчиком. R-фактор по 963 отражениям составил 0,08 (табл. 27, 28).

Согласно химическому анализу заселенность тетраэдрических позиций почти полностью кремниевая, что определило размеры тетраэдров, составляющих по средним расстояниям Т1—О и Т2—О—1,616 и 1,626 Å (табл. 29). В октаэдрических позициях находятся: в М1 — 0,84  $Mg^{2+}$  и 0,16  $Fe^{2+}$ ; в М2 — 0,91  $Al^{3+}$  и 0,09  $Fe^{3+}$  и в М3 — 0,71  $Mg^{2+}$  и 0,29  $Fe^{2+}$ . Этому заполнению отвечают расстояния М1—О = 2,087, М2—О = 1,943 и М3—О = 2,094 Å (табл. 30). Следовательно, отмечается приуроченность алюминия

Таблица 25

## Химический состав щелочных и субщелочных амфиболов, вес. %

Минерал	Глаукофан	Рибекит	Арфведсонит		Рихтерит	Тарамит
			8a	13		
Номер образца	—	9a	8a	13	—	23/19
№ п/п	13	14	15	16	17	18
SiO <sub>2</sub>	58,04	47,86	46,45	53,00	52,67	37,55
TiO <sub>2</sub>	0,66	0,64	0,64	0,97	3,53	0,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,31	1,69	3,44	0,27	1,72	9,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89	17,95	16,70	19,71	0,58	11,89
FeO	6,12	19,91	19,59	4,24	2,41	21,40
MnO	0,07	0,71	0,63	4,27	0,06	1,25
MgO	11,71	0,13	сл.	2,13	21,32	1,31
CaO	1,37	1,64	1,63	0,52	6,95	7,28
Na <sub>2</sub> O	6,97	6,25	5,94	10,97	3,64	4,05
K <sub>2</sub> O	0,02	0,61	3,74	2,84	5,70	2,11
Li <sub>2</sub> O	—	0,40	0,04	0,01	—	—
CO <sub>2</sub>	0,00	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,98	1,67	0,95	0,58	0,46	1,80
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,00	—	—	—	—	—
F	0,02	1,16	1,24	1,39	1,29	—
Cl	0,01	—	—	—	—	—
Σ	100,17	100,62	100,96	101,14	100,48	99,82
Ссылка на публикацию анализа	Papike, Clark, 1968	Kovalenko, 1966	Данная работа	Данная работа	Pridier, 1939	Литвин и др., 1973
Ссылка на публикацию структуры	Papike, Clark, 1968	Данная работа	Данная работа	Данная работа	Papik'e, Ross, Glark, 1969	Литвин и др., 1973
Местонахождение	Калифорния, США	Забайкалье, СССР	Гренландия	Средняя Азия, СССР	Австралия	Приазовье, СССР

Таблица 26

## Кристаллохимические данные о щелочных и субщелочных амфиболов

Характеристика	13	14	15	16	17	18
a (Å)	9,541 (2)	9,774 (1)	9,935 (5)	9,788 (4)	10,019 (2)	9,960 (8)
b (Å)	17,740 (3)	18,032 (7)	18,102 (2)	17,863 (11)	18,036 (7)	18,177 (8)
c (Å)	5,295 (2)	5,333 (4)	5,339 (3)	5,285 (4)	5,286 (3)	5,352 (2)
β (°)	103°40' (1')	103°44' (4')	103°54' (9')	103°48' (3')	104°59' 2'	105°04'
V (Å <sup>3</sup> )	870,9 (3)	913,0 (1,0)	931,4 (1,2)	897,3 (1,2)	922,7 (3)	935,1 (1,1)
Федоровская группа	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m
Si	7,92	7,50	7,51	8,00	7,44	6,14

Характеристика	13	14	15	16	17	18
Al <sub>IV</sub>	0,08	0,32	0,49	—	0,56	1,86
Σ <sub>IV</sub>	8,00	7,82	8,00	8,00	8,00	8,00
Fe <sup>2+</sup>	0,70	2,62	2,65	0,53	0,28	2,92
Mn	0,01	0,09	0,09	0,55	0,01	0,18
Mg	2,38	0,04	—	0,48	4,49	0,30
Fe <sup>3+</sup>	0,30	2,11	2,02	2,40	—	1,45
Al	1,58	—	0,16	0,05	—	0,04
Ti	0,06	0,08	0,08	0,11	0,17	0,11
Li	—	0,24	—	—	—	—
Σ <sub>VI</sub>	5,03	5,18	5,00	4,12	4,95	5,00
Ca	0,20	0,27	0,28	0,09	1,05	1,27
Na	1,84	1,91	1,86	3,20	1,00	1,28
K	—	0,17	0,77	0,54	1,03	0,45
Σ <sub>VIII, X</sub>	2,04	2,35	2,91	3,83	3,08	3,00
d <sub>эксп</sub>	—	—	—	—	—	3,52
ρ <sub>рентг</sub>	3,127	3,42	3,44	3,40	—	3,45
Метод пересчета анализа	24 (0, OH)	13 катионов	13 катионов	8 катионов	23 (0)	13 катионов

Таблица 27

Данные о методе уточнения структур щелочных и субщелочных амфиболов

Характеристика	13	14	15	16	17	18
Размеры кристалла, см <sup>3</sup>	0,19× 10 <sup>-6</sup>	0,12× 10 <sup>-4</sup>	0,9× 10 <sup>-5</sup>	0,24× 10 <sup>-4</sup>	0,4× 10 <sup>-5</sup>	0,16× 10 <sup>-5</sup>
Фильтр	Nb	Нет	Нет	Нет	Nb	Нет
Метод	б	а	а	а	б	а
Поправка на поглощение	Да	Нет	Нет	Нет	Да	Нет
μ, см <sup>-1</sup>	14,4	—	—	—	18,3	—
[F <sub>2</sub> ] > 0	963	554	924	701	1511	450
R <sub>(W=1)</sub>	0,080	0,149	0,119	0,169	0,062	0,092
Ось вращения	c*	c	c	c	c*	c

Примечание: а, б — см. табл. 8.

и трехвалентного железа к позиции M2, магния — к M1, чем к M3, а двухвалентного железа — к M3, чем к M2.

Позиция M4 занята в глаукофане  $0,98 \text{ Na}^+$  и  $0,02 \text{ Ca}^{2+}$ . В отличие от клинохолмквистита, марганцевых и магнизиально-железистых амфиболов координация M4 в глаукофане не может быть принята как шестерная. Атомы O5 у нее заметно приближены к M4, и разница в расстояниях катион — кислород по восьми связям составляет всего лишь  $0,461 \text{ \AA}$ .

Таким образом, замена  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в M4 натрием приводит к смене координационного числа и переходу от шестерной к восьмерной координации.

#### РИБЕКИТ-14

О структуре рибекита в литературе есть лишь самые общие сведения (Colville, Gibbs, 1964). Данных о координатах атомов и межатомных расстояниях нет, поэтому мы уточнили структуру рибекита на образце из Забайкалья, предоставленном В. И. Коваленко.

К сожалению, по некоторым причинам уточнение нельзя считать удачным. Однако сведения о размерах и форме полиэдров, межатомных расстояниях и заселенности позиций катионами, подтвержденные мессбауэровскими исследованиями, свидетельствуют о том, что полученная модель близка к реальному прототипу.

Химический анализ указывает на почти полное отсутствие  $\text{Mg}^{2+}$  в составе исследованного рибекита (см. табл. 25, 26). Высокое содержание трехвалентного железа привело к резкому уменьшению величины параметра  $a$  элементарной ячейки и ее объема по сравнению с другими амфиболами, не содержащими  $\text{Fe}^{3+}$ . Крупные катионы представлены главным образом  $\text{Na}^+$  с небольшой примесью  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{K}^+$ . В кристаллохимической формуле отмечается недостаток  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в четверной координации, что скорее всего объясняется неточностью химического анализа или недостатками его пересчета на кристаллохимическую формулу (на 13 катионов).

Второй особенностью химического состава является некоторый избыток двух- и трехвалентных катионов, которым обычно приписывается октаэдрическая координация. Очевидно, более правильна формула, рассчитанная не на 13, а на восемь катионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  четвертой координации. В этом случае кристаллохимическая формула выглядит следующим образом:  $(\text{K}_{0,26}\text{Na}_{0,53})_{0,79} (\text{Na}_{1,41}\text{Ca}_{0,28} \times \text{Mn}_{0,10}\text{Li}_{0,21})_{2,00} (\text{Mg}_{0,03}\text{Li}_{0,05}\text{Fe}_{2,67}^{2+}\text{Fe}_{2,17}^{3+}\text{Ti}_{0,08})_{5,00} (\text{Si}_{7,68}\text{Al}_{0,32})_8 \text{O}_{23,08} \times (\text{F}_{0,59}\text{OH}_{0,33})_{0,92}$ .

В первом цикле уточнения структуры октаэдрические и тетраэдрические катионы равномерно распределялись по структурным позициям, а координаты задавались такими же, как у тарамита (Литвин и др., 1973а). Фактор R в этом уточнении был равным 0,20, а межатомные расстояния оказались такими, что это полностью

Координаты атомов в структуре щелочных и субщелочных амфиболов

Атом	Параметр	13	14	15	16	17	18
O1	x	0,1092 (6)	0,1002 (20)	0,1137 (13)	0,1093 (18)	0,1104 (3)	0,1069 (17)
	y	0,0927 (3)	0,0910 (15)	0,0926 (8)	0,0876 (11)	0,0854 (2)	0,0915 (9)
	z	0,2037 (11)	0,1830 (54)	0,1880 (36)	0,1670 (47)	0,2202 (6)	0,2039 (33)
	B	0,50	1,53	0,77	1,45	0,46	1,37
O2	x	0,1177 (6)	0,1230 (23)	0,1209 (10)	0,1176 (18)	0,1173 (3)	0,1236 (15)
	y	0,1714 (3)	0,1695 (12)	0,1707 (6)	0,1714 (10)	0,1694 (2)	0,1748 (7)
	z	0,7480 (11)	0,7319 (59)	0,7280 (29)	0,7391 (44)	0,7260 (6)	0,7380 (34)
	B	0,50	0,70	0,10	0,36	0,60	1,24
O3	x	0,1126 (9)	0,1236 (34)	0,1041 (19)	0,1213 (28)	0,1023 (4)	0,1082 (30)
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0,7088 (16)	0,7283 (84)	0,7041 (50)	0,7054 (70)	0,7152 (8)	0,7182 (64)
	B	0,65	0,85	0,54	0,34	0,34	1,98
O4	x	0,3679 (6)	0,3536 (23)	0,3600 (15)	0,3534 (20)	0,3613 (4)	0,3595 (15)
	y	0,2529 (3)	0,2553 (12)	0,2494 (8)	0,2543 (11)	0,2483 (2)	0,2500 (8)
	z	0,8058 (11)	0,8207 (59)	0,8095 (37)	0,8145 (55)	0,7994 (7)	0,7880 (31)
	B	0,61	1,10	0,87	0,92	0,94	1,06
O5	x	0,3548 (6)	0,3426 (23)	0,3468 (13)	0,3514 (20)	0,3442 (4)	0,3511 (16)
	y	0,1318 (3)	0,1303 (12)	0,1303 (7)	0,1301 (9)	0,1300 (2)	0,1366 (7)
	z	0,0893 (11)	0,0774 (59)	0,0749 (34)	0,0787 (48)	0,0986 (7)	0,1020 (36)
	B	0,64	0,78	0,69	0,37	0,82	1,11
O6	x	0,3407 (6)	0,3370 (22)	0,3364 (14)	0,3373 (16)	0,3410 (3)	0,3398 (16)
	y	0,1224 (3)	0,1196 (12)	0,1168 (7)	0,1182 (10)	0,1176 (2)	0,1170 (8)
	z	0,5418 (11)	0,5820 (58)	0,5764 (36)	0,5815 (45)	0,5947 (7)	0,6118 (36)
	B	0,68	0,65	1,17	1,11	0,76	0,52
O7	x	0,3317 (9)	0,3240 (32)	0,3273 (15)	0,3334 (28)	0,3334 (5)	0,3324 (23)
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0,3018 (16)	0,2966 (80)	0,2935 (41)	0,3007 (66)	0,3065 (10)	0,2820 (50)
	B	0,66	0,06	0,21	1,39	0,67	1,11
T1	x	0,2831 (2)	0,2753 (8)	0,2764 (5)	0,2765 (7)	0,2756 (1)	0,2760 (6)
	y	0,0871 (1)	0,0844 (4)	0,0853 (2)	0,0865 (4)	0,0849 (1)	0,0857 (3)
	z	0,2931 (4)	0,2893 (21)	0,2889 (12)	0,2875 (18)	0,3022 (2)	0,3022 (14)
	B	0,31	0,55	0,35	0,41	0,42	0,74
T2	x	0,2920 (2)	0,2964 (9)	0,2897 (4)	0,2893 (7)	0,2846 (1)	0,2936 (6)
	y	0,1730 (1)	0,1707 (5)	0,1704 (2)	0,1701 (4)	0,1718 (1)	0,1715 (3)
	z	0,8087 (4)	0,7996 (24)	0,8000 (12)	0,7970 (19)	0,8080 (2)	0,8105 (15)
	B	0,29	0,33	0,24	0,46	0,37	0,84
M1	x	0	0	0	0	0	0
	y	0,0908 (2)	0,0917 (5)	0,0919 (2)	0,0859 (4)	0,0886 (1)	0,0897 (3)
	z	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	B	0,38	+0,07	0,01	0,17	0,61	0,53
M2	x	0	0	0	0	0	0
	y	0,1807 (2)	0,1834 (5)	0,1837 (2)	0,1804 (3)	0,1793 (1)	0,1803 (2)
	z	0	0	0	0	0	0
	B	0,26	+0,07	0,36	0,09	0,38	0,52
M3	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0	0	0	0	0	0
	B	0,24	0,77	2,93	7,57	0,65	1,05
M4	x	0	0	0	0	0	0
	y	0,2772 (3)	0,2850 (9)	0,2802 (3)	0,2864 (8)	0,2779 (1)	0,2826 (4)
	z	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	B	0,80	4,05	1,54	3,12	0,80	1,16
A	x	—	0,50	0,4688 (45)	0,50	0,4801 (7)	0,4796 (40)
	y	—	0	0	0	0	0
	z	—	0	0,9249 (50)	0	0,9569 (11)	0,9585 (60)
	B	—	5,45	—	2,02	2,09	3,79

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) в тетраэдрах структуры щелочных и субщелочных амфиболов

Атом	13	14	15	16	17	18
T1—O1	1,618 (6)	1,67 <sub>4</sub>	1,57 <sub>9</sub>	1,60 <sub>8</sub>	1,599 (3)	1,63 <sub>1</sub>
T1—O5	1,616 (7)	1,65 <sub>3</sub>	1,68 <sub>3</sub>	1,65 <sub>8</sub>	1,635 (4)	1,72 <sub>5</sub>
T1—O6	1,621 (6)	1,66 <sub>8</sub>	1,60 <sub>9</sub>	1,62 <sub>7</sub>	1,625 (4)	1,71 <sub>0</sub>
T1—O7	1,611 (3)	1,59 <sub>2</sub>	1,62 <sub>4</sub>	1,63 <sub>5</sub>	1,633 (2)	1,66 <sub>8</sub>
Среднее	1,616	1,64 <sub>6</sub>	1,62 <sub>4</sub>	1,63 <sub>2</sub>	1,623	1,68 <sub>4</sub>
T2—O2	1,618 (6)	1,64 <sub>7</sub>	1,62 <sub>8</sub>	1,63 <sub>4</sub>	1,620 (3)	1,63 <sub>6</sub>
T2—O4	1,594 (6)	1,62 <sub>0</sub>	1,58 <sub>6</sub>	1,61 <sub>5</sub>	1,584 (4)	1,58 <sub>7</sub>
T2—O5	1,637 (7)	1,61 <sub>5</sub>	1,63 <sub>7</sub>	1,63 <sub>7</sub>	1,675 (4)	1,64 <sub>8</sub>
T2—O6	1,654 (7)	1,60 <sub>6</sub>	1,68 <sub>7</sub>	1,62 <sub>8</sub>	1,695 (4)	1,60 <sub>4</sub>
Среднее	1,626	1,62 <sub>2</sub>	1,62 <sub>7</sub>	1,62 <sub>8</sub>	1,644	1,61 <sub>8</sub>
O1—T1—O5	110,0 (3)	105 <sub>4</sub>	106 <sub>6</sub>	107 <sub>8</sub>	113,6 (2)	110 <sub>0</sub>
O1—T1—O6	110,4 (3)	114 <sub>0</sub>	114 <sub>0</sub>	118 <sub>6</sub>	112,9 (2)	112 <sub>6</sub>
O1—T1—O7	109,6 (4)	110 <sub>6</sub>	112 <sub>0</sub>	109 <sub>3</sub>	110,3 (2)	112 <sub>0</sub>
O5—T1—O6	109,7 (3)	109 <sub>5</sub>	110 <sub>8</sub>	110 <sub>7</sub>	108,1 (2)	108 <sub>1</sub>
O5—T1—O7	109,0 (4)	109 <sub>5</sub>	106 <sub>9</sub>	105 <sub>8</sub>	105,6 (2)	104 <sub>7</sub>
O6—T1—O7	108,2 (4)	107 <sub>3</sub>	106 <sub>3</sub>	104 <sub>2</sub>	105,8 (2)	109 <sub>0</sub>
Среднее	109,5	103 <sub>5</sub>	109 <sub>4</sub>	109 <sub>4</sub>	109,4	109 <sub>4</sub>
O2—T2—O4	117,5 (3)	110 <sub>3</sub>	115 <sub>2</sub>	111 <sub>8</sub>	119,4 (2)	111 <sub>8</sub>
O2—T2—O5	108,1 (3)	103 <sub>9</sub>	109 <sub>3</sub>	109 <sub>0</sub>	109,4 (2)	108 <sub>9</sub>
O2—T2—O6	107,4 (3)	105 <sub>0</sub>	106 <sub>2</sub>	108 <sub>4</sub>	107,8 (2)	108 <sub>8</sub>
O4—T2—O5	109,6 (3)	110 <sub>2</sub>	108 <sub>8</sub>	109 <sub>2</sub>	110,9 (2)	111 <sub>6</sub>
O4—T2—O6	105,6 (3)	116 <sub>6</sub>	110 <sub>2</sub>	110 <sub>5</sub>	103,6 (2)	108 <sub>0</sub>
O5—T2—O6	109,2 (3)	110 <sub>0</sub>	106 <sub>7</sub>	107 <sub>8</sub>	104,4 (2)	107 <sub>6</sub>
Среднее	109,4	109 <sub>3</sub>	109 <sub>4</sub>	109 <sub>4</sub>	109,3	109 <sub>4</sub>
T1—O5—T2	134,7 (4)	141 <sub>6</sub>	136 <sub>2</sub>	133 <sub>4</sub>	136,8 (2)	138 <sub>1</sub>
T1—O6—T2	143,5 (4)	142 <sub>9</sub>	140 <sub>9</sub>	140 <sub>2</sub>	136,1 (2)	138 <sub>4</sub>
T1—O7—T1	147,2 (6)	145 <sub>9</sub>	144 <sub>1</sub>	141 <sub>2</sub>	139,0 (4)	138 <sub>0</sub>
O5—O6—O5	170,8 (3)	171 <sub>6</sub>	168 <sub>7</sub>	169 <sub>1</sub>	170,2 (2)	164 <sub>1</sub>
O5—O7—O6	170,3 (3)	170 <sub>1</sub>	170 <sub>1</sub>	171 <sub>4</sub>	169,6 (2)	162 <sub>0</sub>
T1—T2 (через O6)	3,110 (3)	3,10 <sub>3</sub>	3,10 <sub>3</sub>	3,06 <sub>1</sub>	3,079 (2)	3,10 <sub>3</sub>
T1—T2 (через O5)	3,003 (3)	3,08 <sub>3</sub>	3,05 <sub>9</sub>	3,02 <sub>8</sub>	3,067 (2)	3,10 <sub>1</sub>
T1—T1 (через O7)	3,090 (3)	3,08 <sub>9</sub>	3,08 <sub>9</sub>	3,09 <sub>3</sub>	3,059 (2)	3,11 <sub>6</sub>

исключало возможность неупорядоченного распределения катионов. В последующих пяти циклах двухвалентное железо относилось преимущественно к позиции M1, трехвалентное — к позиции M2, а остаток трехвалентного и двухвалентного железа и прочие октаэдрические катионы — к позиции M3. Алюминий вместе с кремнием помещались в положение T1, а позиция T2 заполнялась только кремнием.

Уточнение структуры было завершено при  $R = 0,149$  для 554 отражений. Этой модели структуры соответствует следующее распре-

деление катионов:

$$M1 = 1,00\text{Fe}^{2+};$$

$$M2 = 1,00\text{Fe}^{3+};$$

$$M3 = 0,67\text{Fe}^{2+} + 0,17\text{Fe}^{3+} + 0,03\text{Mg}^{2+} + 0,05\text{Li}^{+} + 0,08\text{Ti}^{4+};$$

$$M4 = 0,71\text{Na}^{+} + 0,14\text{Ca}^{2+} + 0,05\text{Mn}^{2+} + 0,10\text{Li}^{+};$$

$$T1 = 0,92\text{Si}^{4+} + 0,08\text{Al}^{3+};$$

$$T2 = 1,00\text{Si}^{4+};$$

$$A = 0,53\text{Na}^{+} + 0,26\text{K}^{+}.$$

Межатомные расстояния, полученные при таком распределении катионов, достаточно близки к расчетным, хотя наблюдаются и отклонения от этой закономерности. Прежде всего это касается позиции M2. В расчетах принималось, что  $\text{Fe}^{3+} - \text{O} = 2,03 \text{ \AA}$ , т. е. такое же, как и в пироксенах с  $\text{Fe}^{3+}$  в M1 (Clark, Appleman, Parike, 1969). Экспериментально получено, что  $\text{Fe}^{3+} - \text{O} = 2,008 \text{ \AA}$ , или на  $0,022 \text{ \AA}$  меньше, чем в пироксенах. В структуре еще одного щелочного амфибола с высоким содержанием трехвалентного железа это расстояние в позиции M3 даже меньше  $2,00 \text{ \AA}$ . Можно предполагать, что для структур амфиболов более правильно расстояние  $\text{Fe}^{3+} - \text{O} = 2,00 \text{ \AA}$ , а не  $2,03 \text{ \AA}$ .

В тетраэдрических позициях тетраэдр T1 немного больше, чем тетраэдр T2, что вызвано вхождением в T1 не только  $\text{Si}^{4+}$ , но и небольшого количества  $\text{Al}^{3+}$ . Судя по межатомному расстоянию (T1—O =  $1,64 \text{ \AA}$ ), число атомов  $\text{Al}^{3+}$  в каждой T1 позиции должно быть равно  $0,22$ , т. е. в кристаллохимической формуле необходимо иметь  $0,88$  атома  $\text{Al}^{3+}$ . Химический анализ такой величины не дает, и это заставляет предполагать возможность вхождения в T1 титана и части трехвалентного железа.

Тетраэдрическое расстояние T2—O =  $1,62_2 \text{ \AA}$  достаточно близко к такому у глаукофана ( $1,626 \text{ \AA}$ ) и даже немного больше, чем у тарамита ( $1,61_8 \text{ \AA}$ ). Вероятно, что это расстояние ( $1,62_2 \text{ \AA}$ ) отвечает только кремниевому заполнению тетраэдра T2.

В октаэдрической позиции M1 M1—O равно  $2,14_5 \text{ \AA}$ , что в точности соответствует этому же расстоянию в высокожелезистой роговой обманке (Литвин и др., 19726) и близко к таковому в структуре железистого пироксена (Burnham, 1969) и грюнерита с  $0,85 \text{ Fe}^{2+}$  в позиции M1 (Finger, 1969), где оно равно  $2,137$  и  $2,121 \text{ \AA}$ . В позиции M3 рибекита M3—O =  $2,05_6 \text{ \AA}$ . Расчет среднего межатомного расстояния в качестве линейной функции от длин связей для чистых членов дает расстояние  $2,08 \text{ \AA}$ . Уменьшение экспериментальной величины возможно при более высоком содержании окисного железа, однако мессбауэровским спектром это предположение не подтверждается.

Позиция M4 рибекита, кроме  $\text{Na}^{+}$ , содержит  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и веро-

Межатомные расстояния катон—кислород в октаэдрических позициях и полиэдре А структуры щелочных и субщелочных амфиболов, Å

Атом	Кратность	13	14	15	16	17	18
M1—O1	2	2,078 (6)	2,14 <sub>5</sub>	2,22 <sub>6</sub>	2,26 <sub>7</sub>	2,064 (4)	2,12 <sub>1</sub>
M1—O2	2	2,082 (6)	2,05 <sub>9</sub>	2,06 <sub>1</sub>	2,13 <sub>6</sub>	2,051 (4)	2,17 <sub>1</sub>
M1—O3	2	2,100 (0)	2,23 <sub>1</sub>	2,11 <sub>6</sub>	2,08 <sub>1</sub>	2,071 (3)	2,12 <sub>7</sub>
Среднее	—	2,087	2,14 <sub>5</sub>	2,13 <sub>5</sub>	2,16 <sub>1</sub>	2,062	2,14 <sub>1</sub>
M2—O1	2	2,038 (6)	2,05 <sub>7</sub>	2,10 <sub>9</sub>	2,05 <sub>5</sub>	2,187 (4)	2,08 <sub>0</sub>
M2—O2	2	1,943 (6)	2,09 <sub>0</sub>	2,10 <sub>9</sub>	2,00 <sub>3</sub>	2,095 (4)	2,09 <sub>3</sub>
M2—O4	2	1,849 (6)	1,87 <sub>9</sub>	1,93 <sub>5</sub>	1,92 <sub>6</sub>	2,000 (4)	2,00 <sub>5</sub>
Среднее	2	1,943	2,00 <sub>8</sub>	2,00 <sub>1</sub>	1,99 <sub>5</sub>	2,094	2,06 <sub>0</sub>
M3—O1	4	2,103 (5)	2,03 <sub>7</sub>	2,13 <sub>2</sub>	1,98 <sub>1</sub>	2,070 (3)	2,11 <sub>7</sub>
M3—O3	2	2,077 (5)	2,09 <sub>5</sub>	2,08 <sub>5</sub>	2,17 <sub>2</sub>	2,028 (5)	2,06 <sub>4</sub>
Среднее	—	2,094	2,05 <sub>6</sub>	2,11 <sub>7</sub>	2,07 <sub>4</sub>	2,056	2,10 <sub>8</sub>
M4—O2	2	2,397	2,57 <sub>0</sub>	2,47 <sub>8</sub>	2,54 <sub>0</sub>	2,432	2,48 <sub>2</sub>
M4—O4	2	2,337	2,58 <sub>1</sub>	2,46 <sub>1</sub>	2,54 <sub>7</sub>	2,407	2,40 <sub>1</sub>
M4—O6	2	2,385	2,44 <sub>5</sub>	2,66 <sub>8</sub>	2,44 <sub>0</sub>	2,597	2,59 <sub>1</sub>
M4—O5	2	2,798	2,85 <sub>1</sub>	2,89 <sub>5</sub>	2,78 <sub>5</sub>	2,832	2,67 <sub>2</sub>
Среднее из 6	—	2,373	2,53 <sub>2</sub>	2,50 <sub>2</sub>	2,50 <sub>9</sub>	2,477	2,49 <sub>2</sub>
Среднее из 8	—	2,479	2,61 <sub>2</sub>	2,60 <sub>2</sub>	2,57 <sub>8</sub>	2,567	2,53 <sub>7</sub>
A—O5	4	2,814 (6)	2,89 <sub>1</sub>	2,88 <sub>7</sub>	2,82 <sub>5</sub>	2,922	3,01 <sub>3</sub>
A—O6	4	3,216 (5)	3,23 <sub>1</sub>	3,23 <sub>1</sub>	3,19 <sub>5</sub>	3,141	3,10 <sub>8</sub>
A—O7	2	2,519 (10)	2,59 <sub>9</sub>	2,58 <sub>7</sub>	2,53 <sub>4</sub>	2,609	2,52 <sub>5</sub>
A—O7	2	3,666 (8)	3,73 <sub>7</sub>	3,73 <sub>7</sub>	3,66 <sub>6</sub>	3,614	3,77 <sub>1</sub>
Среднее из 10	—	2,916	2,97 <sub>1</sub>	2,97 <sub>1</sub>	2,91 <sub>5</sub>	2,947	2,95 <sub>3</sub>
Среднее из 12	—	3,041	3,09 <sub>8</sub>	3,09 <sub>9</sub>	3,04 <sub>0</sub>	3,058	3,08 <sub>9</sub>

ятно,  $\text{Li}^+$ . По сравнению с глаукофаном (см. табл. 30) в ней заметно увеличены все индивидуальные и средние длины связей. Для рибекита, как и для щелочного амфибола-16, характерно несколько укороченное по сравнению с  $\text{M4} - \text{O2}$  и  $\text{M4} - \text{O4}$  расстояние  $\text{M4} - \text{O6}$ . У других щелочных и субщелочных амфиболов соотношение этих длин связей обратное.

В целом в структуре рибекита отмечается крупный октаэдр  $\text{M1}$  и сравнительно небольшой  $\text{M2}$ . Октаэдр  $\text{M3}$  занимает промежуточное положение. Величина дитригонального разворота тетраэдров в лентах очень невелика. Угол  $\text{O5} - \text{O6} - \text{O5}$  составляет  $171,6^\circ$ , т. е. всего лишь на  $8,4^\circ$  отклоняется от  $180^\circ$ . В этом отношении рибекит сходен с глаукофаном. Отличие двух структур заключается в несколько иных средних расстояниях  $\text{M} - \text{O}$  в октаэдрах.

#### АРФВЕДСОНИТ-15

Структура еще одного щелочного амфибола уточнена на образце, предоставленном в наше распоряжение А. Ф. Ефимовым. Химические анализы рибекита-14 и арфведсонита-15 формально очень мало отличаются друг от друга. Существенна лишь разница в содержании калия (см. табл. 25, 26). В то же время (см. табл. 26), у арфведсонита-15 параметр  $b$  и особенно параметр  $a$  элементарной ячейки намного больше, чем у рибекита-14. Именно эта особенность двух щелочных амфиболов побудила уточнить их структуры для выяснения причин, вызвавших столь резкое различие размеров элементарной ячейки. Объяснить этот факт только большим количеством калия в арфведсоните по сравнению с рибекитом невозможно.

Структура уточнена по 924 отражениям до фактора  $R = 0,119$ . На первом этапе атомы распределялись равномерно по структурным позициям. В этом уточнении фактор  $R$  был сразу же доведен до 0,16. В последующих пяти циклах двух- и трехвалентное железо располагалось в структуре таким образом, чтобы средние межатомные расстояния удовлетворяли катионному заполнению. Однако это оказалось невозможным, так как в любом случае расчетные межатомные расстояния были меньше экспериментальных. Поэтому напрашивался вывод о неправильном установлении химическим анализом соотношения окисного и закисного железа, что подтвердилось мессбауэровскими исследованиями. Если по химическим данным соотношение закисного и окисного железа составляет 1,32, то по мессбауэровскому спектру оно равно 2,44. После пересмотра содержания окисного и закисного железа в арфведсоните было получено  $3,31 \text{ Fe}^{2+}$  и  $1,35 \text{ Fe}^{3+}$ . Эти данные дали возможность более обоснованно подойти к решению вопроса о связи катионного состава и средних межатомных расстояний катион — кислород в октаэдрических позициях  $\text{M1}$ ,  $\text{M2}$  и  $\text{M3}$ .

Наиболее вероятным представляется такое распределение:



$$M2 = 0,34Fe^{2+} + 0,54Fe^{3+} + 0,04Ti^{4+} + 0,08Al^{3+};$$

$$M2 - O = 2,041 (2,05_1) \text{ \AA};$$

$$M3 = 0,88Fe^{2+} + 0,12Fe^{3+}; \quad M3 - O = 2,118 (2,11_7) \text{ \AA};$$

$$M4 = 0,14Ca^{2+} + 0,86Na^+;$$

$$A = 0,77K^+ + 0,14Na^+;$$

$$T1 = 1,00Si^{4+} (1,62_4) \text{ \AA};$$

$$T2 = 1,00Si^{4+} (1,62_7) \text{ \AA}.$$

В скобках дана экспериментальная величина среднего межатомного расстояния.

Исходя из межатомных расстояний тетраэдрические позиции в арфведсоните должны быть заполнены практически только крем-

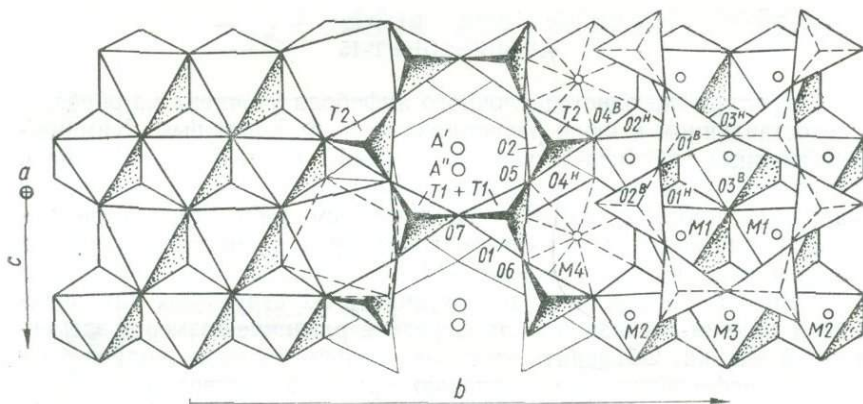


Рис. 10. Структура арфведсонита-15. Проекция на плоскость (100).

01...07, T1 и T2 — то же, что на рис. 7; M1, M2, M3, M4 — позиции Mg, Fe, Al и Na.

нием с возможной добавкой алюминия в T1. По кристаллохимической формуле в T1 находится  $0,12 Al^{3+}$ , но среднее межатомное расстояние в  $1,62_4 \text{ \AA}$  указывает на наличие всего лишь  $0,04-0,05 Al^{3+}$ . Расстояние T2—O =  $1,62_7 \text{ \AA}$  (см. табл. 29) при собственно кремниевом заполнении позиции хорошо согласуется с таковым во многих амфиболах различного химического состава.

Характерной особенностью данного амфибола является то, что октаэдры M1, M2 и M3 сравнительно мало дифференцированы по размерам (рис. 10), т. е. нет резко выраженной приуроченности одних катионов к одним позициям, а других — к другим. Структура относится к разупорядоченной, и в этом отношении она приближается к некоторым высокотемпературным роговым обманкам. В частности, она даже более разупорядоченна, чем структура роговой обманки из гранита рапакиви, где M1 заполнено только двухвалентным железом (Литвин и др., 19726).

Интересно отметить, что у арфведсонита средние расстояния катион — кислород в позиции A (см. табл. 30) меньше, чем у рибе-

кита, несмотря на заполненность позиции в значительной мере крупным катионом  $K^+$ . Уменьшены по сравнению с рибекитом и расстояния в восьмивершиннике M4, хотя катионный состав этой позиции в общем достаточно близок как у одного, так и другого амфибола.

#### ЩЕЛОЧНОЙ АМФИБОЛ-16

Необычным по химическому составу, а как оказалось после расщипровки, и по некоторым особенностям структуры, является щелочной амфибол -16 (табл. 25 и 26). В химическом составе амфибола-16 отмечаются повышенные содержания трехвалентного железа и натрия, что после пересчета анализа привело к кристаллохимической формуле, показавшей практически полное заполнение полиэдров M4 и A щелочами  $Na^+$  и  $K^+$  и вхождение одного атома натрия в октаэдрическую позицию. Вторым по значению катионом в составе амфибола-16 является трехвалентное железо. Примесь  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  очень невелика и в сумме составляет  $\sim 1,5$  атома на половину ячейки. Подобный химический состав щелочного амфибола не укладывается в известные представления о минералах этой подгруппы (Дир, Хауи, Зуссман, 1965; Whittaker, 1966). Исследованный амфибол еще более щелочной, чем экерманит. Его несколько упрощенная формула может быть записана в виде  $(K, Na)_{1,0} \times \times Na_{2,0}Na_{1,0}Fe_{2,5}^{3+} (Mn, Mg, Fe^{2+})_{1,5}Si_8O_{22,5} (OH)_{1,5}$ .

Все это заставило в какой-то мере усомниться в правильности микро-аналитических данных. Однако измерение параметров ячейки (см. табл. 26) показало, что главную роль в составе амфибола-16 играют небольшие октаэдрические катионы. При таком же, как у рибекита, параметре  $a$  значительно меньшими у него оказались параметры  $b$  и  $c$ , а следовательно, и объем ячейки.

Несмотря на то что структура уточнена по 701 рефлексу, хорошего фактора R (0,169) добиться не удалось.

Межатомные расстояния T1 — O и T2 — O равны соответственно 1,63<sub>2</sub> и 1,62<sub>8</sub> Å. Для T2 можно с полной уверенностью говорить о заполнении ее кремнием. В T1 возможно небольшое количество  $Al^{3+}$  (до 0,1 атома на позицию).

Длина связи M1 — O = 2,16<sub>1</sub> Å заметно увеличена по сравнению с октаэдром M1 других амфиболов (см. табл. 30), что обусловлено наличием в этой позиции 0,75  $Fe^{2+}$  и 0,25  $Mn^{2+}$ . Расстояние M2 — O = 1,99<sub>3</sub> Å однозначно указывает на то, что октаэдр M2 щелочного амфибола-16 заселен трехвалентным железом.

После заполнения  $K^+$  и  $Na^+$  позиции A и M4 остается такое количество  $Na^+$ , которого вполне достаточно для заполнения позиции M3 (см. табл. 25 и 26), т. е. приведенная ранее кристаллохимическая формула не противоречит структуре, хотя для полной уверенности необходимо получить более точные результаты по координатам и межатомным расстояниям.

Структура рихтерита с высоким содержанием калия или, как его назвали авторы уточнения, калиевого рихтерита (Parīke, Ross, Clark, 1969), расшифрована на образце, выделенном из вулканических пород (Западная Австралия, район Западного Кимберлея).

Рихтерит можно рассматривать как переходный от кальциевых к щелочным амфиболам и на его примере изучать влияние на

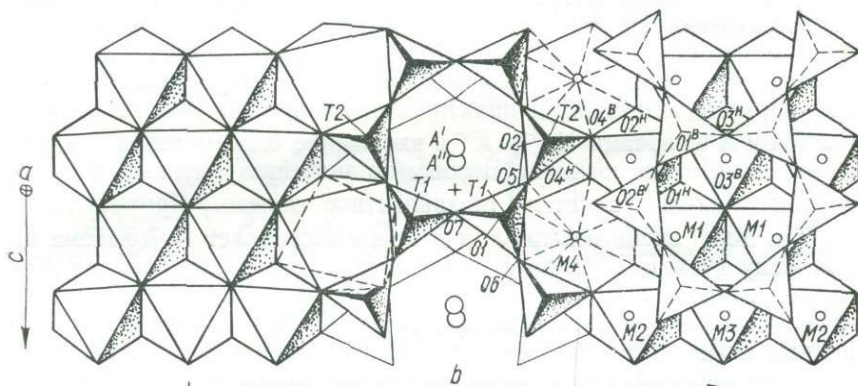


Рис. 11. Структура рихтерита-17. Проекция на плоскость (100).

Условные обозначения те же, что и на рис. 10

структуру замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{Ca}^{2+}$  в позиции M4 и заполнение позиции A калием. Минерал интересен тем, что в нем отношение  $\text{Ca}^{2+} : \text{Na}^+$  в M4 приблизительно равно 1 : 1, а позиция A полностью занята  $\text{K}^+$ . В то же время он содержит мало алюминия, что приводит к почти кремниевому составу тетраэдров с небольшой (0,54 в формуле) примесью катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

Проекция структуры на (100) приведена на рис. 11. Авторы уточнения (Parīke, Ross, Clark, 1969) не распределяли катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  между тетраэдрами T1 и T2. Судя по межатомным расстояниям, поведение этих катионов в рихтерите обратно тому, какое наблюдается у других щелочных амфиболов и у роговых обманок. Основанием для такого вывода служат межатомные расстояния T1—O = 1,623 и T2—O = 1,644 Å.

При уточнении структуры рихтерита Дж. Папайк, М. Росс и Дж. Кларк приняли в качестве исходного предположение о равномерном распределении  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в октаэдрических позициях. Данные о межатомных расстояниях (см. табл. 30) свидетельствуют о том, что крупный катион  $\text{Fe}^{2+}$  (и  $\text{Mn}^{2+}$ ) тяготеет к позиции M2, а небольшие —  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  — к позициям M1 и M3. Примерно одинаковые межатомные расстояния в

октаэдрах М1 и М3 (2,062 и 2,056 Å) говорят в пользу близкого их катионного заполнения.

В проекции на (010) структуры рихтерита наблюдается большая анизотропия пика электронной плотности, связанного с атомом калия. Этот факт объясняется позиционным или температурным беспорядком. Проверка структурной модели для рихтерита при отнесении калия к центральному положению А с координатами 0,5;

Таблица 31

Межатомные расстояния в тетраэдрах структуры синтетических Mg- и Fe<sup>2+</sup>-рихтеритов, Å

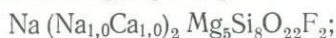
Атом	Mg-рихтерит	Fe-рихтерит
T1—O1	1,582 (6)	1,594 (6)
T1—O5	1,625 (6)	1,636 (7)
T1—O6	1,641 (7)	1,624 (7)
T1—O7	1,636 (3)	1,631 (4)
Среднее	1,621	1,621
T2—O2	1,625 (6)	1,626 (7)
T2—O4	1,578 (5)	1,572 (7)
T2—O5	1,658 (7)	1,660 (8)
T2—O6	1,681 (6)	1,674 (7)
Среднее	1,636	1,633

0; 0 показала, что она вряд ли является верной. Структурная модель, в которой для калия предложены два симметричных положения возле точки А, оказалась более приемлемой как в отношении величин межатомных расстояний K<sup>+</sup>—O, так и в отношении изотропной температурной поправки, снизившейся до —1,6Å<sup>2</sup> (в первом случае изотропный температурный фактор был равен 4,5 Å<sup>2</sup>).

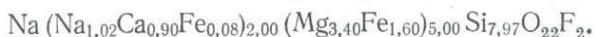
Эта же модель (с расщепленным атомом в позиции А) принята нами для арфведсонита-15 и тарамита.

Кроме калиевого рихтерита, в литературе есть неполные сведения о структуре двух синтетических Mg и Fe-фторрихтеритов. Кристаллохимические формулы их, по данным микроспектрального анализа, следующие:

Mg<sup>2+</sup>-рихтерит



Fe<sup>2+</sup>-рихтерит



Соответственно составу и структурным данным (табл. 31, 32) в тетраэдрах двух рихтеритов содержатся только атомы кремния. Этому соответствуют величины межатомных расстояний T1—O = 1,621 и 1,621 Å и T2—O = 1,636 и 1,633 Å. Немного увеличенное значение T2—O у Mg-рихтерита по сравнению со «стандартным»

1,630—1,632 Å, по-видимому, связано с экспериментальной ошибкой. Длины связей M1—O и M3—O представляются несколько заниженными, а M2—O — завышенными как в одном, так и в другом рихтеритах.

В целом же структура двух синтетических рихтеритов в основных чертах сходна со структурой калиевого рихтерита. Соотно-

Таблица 32

Межатомные расстояния в октаэдрах структуры Mg- и Fe<sup>2+</sup>-рихтеритов, Å

Атом	Кратность	Mg-рихтерит	Fe <sup>2+</sup> -рихтерит
M1—O1	2	2,060 (6)	2,078 (7)
M1—O2	2	2,031 (6)	2,036 (7)
M1—O3	2	2,069 (5)	2,077 (7)
Среднее	—	2,053	2,064
M2—O1	2	2,186 (6)	2,212 (6)
M2—O2	2	2,059 (6)	2,082 (7)
M2—O4	2	2,011 (6)	2,008 (7)
Среднее	—	2,085	2,101
M3—O1	4	2,028 (6)	2,017 (8)
M3—O3	2	2,071 (5)	2,068 (6)
Среднее	—	2,057	2,051
M4—O2	2	2,405 (6)	2,397 (7)
M4—O4	2	2,336 (6)	2,338 (6)
M4—O6	2	2,582 (5)	2,577 (6)
M4—O5	2	2,846 (6)	2,851 (7)
Среднее	—	2,542	2,541

шение размеров октаэдров M2 > M1 > M3 такое же, как у калиевого рихтерита, и отлично от соответствующих соотношений у других амфиболов — M1 > M3 > M2.

#### ТАРАМИТ-18

Структурное уточнение амфибола, по химическому составу отвечающего тарамиту, выполнено на образце, выделенном из щелочных пород Октябрьского массива в Приазовье. Для этого амфибола название тарамит было предложено впервые (Morozewicz, 1926, Айнберг, 1930) по месту находки в балке Вали-Тарама.

На первом этапе уточнения атомы принимались статистически разупорядоченными по позициям T1, T2, M1, M2 и M3, Ca<sup>2+</sup> и часть Na<sup>+</sup> помещались в M4, а избыток Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> — в позицию А. В этом уточнении фактор сходимости структуры (R) был равен 0,103, а средние межатомные расстояния M1—O = 2,14, M2—O = 2,06, M3—O = 2,10, T1—O = 1,68 и T2—O = 1,62 Å. Такие расстояния дали возможность для следующего цикла уточнения задать катион-

ное распределение в следующем виде:

$$M1 = 0,85 (Fe^{2+} + Fe^{3+}) + 0,15Mg^{2+};$$

$$M2 = 0,92 (Fe^{2+} + Fe^{3+}) + 0,08Al^{3+};$$

$$M3 = 1,00 (Fe^{2+} + Fe^{3+});$$

$$T1 = 0,54Si^{4+} + 0,46Al^{3+};$$

$$T2 = 1,00Si^{4+}.$$

Для позиции А приняты два варианта расчета с заполнением атомами  $K^+$  и  $Na^+$  центральной позиции с координатами 0,5; 0; 0 и с расщепленной позицией А так же, как для структуры арфведсо-

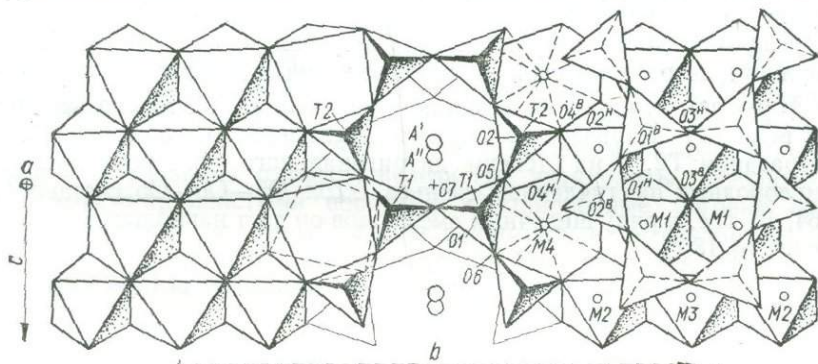


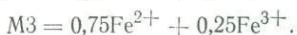
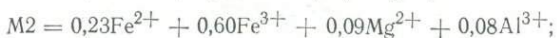
Рис. 12. Структура тарамита-18. Проекция на плоскость (100).

O1...O7 — то же, что на рис. 7; T1, T2 — позиции Si и Al; M1, M2, M3, M4 — то же, что на рис. 10.

нита и К-рихтерита. Координаты расщепленного атома задавались такими же, как у роговой обманки из района Какануи в Новой Зеландии (Parike, Ross, Clark, 1969), а остальных атомов — из первого уточнения. В результате фактор сходимости структуры снизился до 0,094 в первом варианте с нерасщепленным атомом А и до 0,092 с расщепленным атомом в этой позиции. Последний принят в качестве окончательного для структуры тарамита.

Из структурных данных вытекает, что в лентах алюмокремнекислородных тетраэдров межатомные расстояния T1—O и T2—O, равные 1,68<sub>4</sub> и 1,61<sub>8</sub> Å, позволяют весь тетраэдрический алюминий отнести к позиции T1, а в T2 поместить только кремний (см. табл. 29, 30 и рис. 12). В позициях M1, M2 и M3 тарамита средние расстояния катион—кислород равны 2,14<sub>1</sub>, 2,06<sub>0</sub> и 2,10<sub>8</sub> Å. Принимая во внимание химический состав этого амфибола и данные о распределении групп катионов, принятые при расчете структуры, можно подсчитать катионный состав в каждой позиции. В качестве исходных приняты средние расстояния для Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup>-октаэдров (Литвин, 1973).

Анализ этих материалов привел к заключению, что заполнение катионных позиций должно иметь вид



Позиция M4 в структуре тарамита заполнена на 0,63 Ca<sup>2+</sup> и 0,37 Na<sup>+</sup>. Межатомные расстояния по шести- и восьмикоординационному окружению равны 2,49<sub>2</sub> и 2,53<sub>7</sub> Å. Индивидуальные длины связей M4—O2, O4, O6, O5 очень мало отличаются друг от друга. Максимальное из них равно 2,67<sub>2</sub>, а минимальное — 2,40<sub>1</sub> Å. Таким образом, структура тарамита представляет один из наиболее ярких примеров восьмерной координации позиции M4.

Тарамит, являясь субщелочным амфиблом, в то же время содержит в тетраэдрической координации почти два атома алюминия (в формуле), что дает на позицию около 0,5 Al<sup>3+</sup>. Это сказывается на величине тетраэдра T1, резко увеличенного по сравнению с тетраэдром T2, и на степени дитригонального разворота кремнекислородных шестичленных звеньев. Угол O5—O6—O5 составляет 164, 1°, т. е. в ряду щелочных амфиболов он дает наибольшее отклонение от 180°.

## СТРУКТУРА БЕЗГЛИНОЗЕМИСТЫХ, МАЛО- И СРЕДНЕГЛИНОЗЕМИСТЫХ КАЛЬЦИЕВЫХ АМФИБОЛОВ

В природе наиболее распространены кальциевые разновидности амфиболов. Среди них выделяются безглиноземистые и малоглиноземистые (тремолит, актинолит и эденит), средне- (обыкновенная роговая обманка) и высокоглиноземистые (паргасит и чермакит). Тремолиты и актинолиты — обычные минералы кристаллических сланцев. Они относятся к магниезиальным амфиболам, но изредка встречаются и высокожелезистые актинолиты, связанные с железисто-кремнистыми породами. Обыкновенные роговые обманки содержат до 1—1,5 атома алюминия в тетраэдрической координации и до 0,5 — в октаэдрической. Они изменчивы по соотношению железа и магния, что отображает особенности химического состава исходных пород и в меньшей степени — условия температуры и давления.

### ТРЕМОЛИТ-19, АКТИНОЛИТ-20 И ЖЕЛЕЗИСТЫЙ АКТИНОЛИТ-21

Тремолит-19 по химическому составу очень близок к идеальному Ca—Mg-амфиболу, отвечающему формуле  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (табл. 33 и 34). Тетраэдрические позиции структуры заняты у него только кремнием, а октаэдрические — магнием. У актинолита-20 и железистого актинолита-21 небольшое количество кремния замещено алюминием. В октаэдрических позициях актинолитов отмечается последовательное увеличение роли  $\text{Fe}^{2+}$  и уменьшение —  $\text{Mg}^{2+}$ . Позиция M4 занята у них преимущественно  $\text{Ca}^{2+}$ . Наблюдается явная нехватка крупных катионов, что оставляет вакантной позицию А. Замещение  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических позициях безглиноземистых кальциевых амфиболов ведет к сравнительно резкому увеличению параметров  $a$ ,  $b$  и более умеренному возрастанию параметра  $c$  (см. табл. 34).

Структура тремолита-19 определена с очень высокой точностью (табл. 35) и является тем «репером», сравнением с которым выявляются особенности строения и структурные отклонения, наблюдаемые в кристаллах реальных кальциевых амфиболов, зависящие от изоморфизма катионов, их внутрикристаллического распределения

## Химический состав безглиноземистых, мало- и

Минерал	Тремолит	Актинолит	Fe-актинолит	Эденит	Каринтин
Номер образца	G-21	10/18	44973	10334/139,5	66/11
№ п/п	19	20	21	22	23
SiO <sub>2</sub>	58,90	55,45	51,0	50,29	48,40
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,04	0,04	0,08	0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	1,24	2,0	7,00	11,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1,04	2,8	1,61	1,44
FeO	0,22	7,04	19,9	4,35	3,59
MnO	0,42	0,59	2,4	0,22	0,07
MgO	24,74	21,22	8,6	20,55	18,03
CaO	13,00	10,54	10,7	12,12	10,70
Na <sub>2</sub> O	0,40	0,54	0,35	0,50	2,52
K <sub>2</sub> O	0,10	0,09	0,16	0,12	0,60
CO <sub>2</sub>	0,10	—	0,19	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,12	—	—	—
P	—	—	0,09	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,19	2,18	1,6	2,00	2,23
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	0,12	0,11	0,12	0,40
F	0,30	—	0,14	—	—
Σ	99,82	100,34	100,08	100,14	100,23
Ссылка на публикацию анализа	Ross et al., 1969	Литвин, 1967	Mitchell, Bloss, Gibbs, 1971	Фомин, Литвин, 1970	Удовкина, 1962, 1964
Ссылка на публикацию структуры	Rapike, Poss, Clark, 1969	Литвин и др., 1972	Mitchell, Bloss, Gibbs, 1971	Данная работа	Литвин и др., 1971
Местонахождение	Штат Нью-Йорк	Приазовье, УЩ	Кемберленд	Среднее Побужье, УЩ	Полярный Урал

\* Среднее из двух анализов.

## Кристаллохимические данные о безглиноземистых, ма

Характеристика	19	20	21	22	23
a (Å)	9,818 (5)	9,830 (2)	9,891 (1)	9,817 (3)	9,780 (6)
b (Å)	18,047 (3)	18,084 (3)	18,200 (1)	17,953 (17)	17,908 (4)
c (Å)	5,275 (3)	5,281 (3)	5,305 (1)	5,296 (9)	5,293 (2)
β	104° 39'	104° 42' (1')	104° 36' (1')	105° 03' (14')	104° 56' (4')
v (Å <sup>3</sup> )	904,2 (6)	907,9 (6)	924,2	901,3 (1,5)	895,8 (5)
Федоровская группа	C/2m	C/2m	C2/m	C2/m	C2/m

## среднеглиноземистых кальциевых амфиболов, вес. %

Смарагдит	Роговая обманка					Гастингсит
	221/89 p	156/54	25034	1072	119/39	
149	25 *	26 *	27	28	29	257/101 p
24	25 *	26 *	27	28	29	30 *
46,63	45,56	44,98	43,44	42,44	41,36	37,52
0,08	0,87	1,62	0,94	0,70	1,95	3,44
13,21	7,90	8,28	11,86	12,60	12,49	8,83
0,45	3,47	3,34	4,80	5,70	4,25	4,45
2,35	16,17	16,40	12,56	11,80	12,36	27,58
0,06	0,47	0,29	0,28	0,16	0,11	0,48
19,90	9,81	10,27	11,69	10,75	11,45	2,06
12,33	11,88	10,68	11,18	11,92	10,85	9,76
2,40	0,86	1,29	1,32	1,59	1,68	1,65
0,26	0,78	0,52	0,74	0,47	1,50	1,44
—	—	—	—	—	—	—
—	0,18	0,21	—	—	—	0,39
—	0,13	0,17	—	Сл.	—	0,32
—	—	—	—	—	—	—
2,43	2,01	1,97	1,67	2,22	1,85	2,28
нет	0,06	0,06	0,24	0,08	0,02	0,18
—	—	—	—	—	—	—
100,37	100,15	100,08	100,47	100,43	99,87	100,38
Удовкина, 1960	Литвин, 1964; Литвин, Орс, 1970	Литвин, Орс, 1970	Орс, 1973	Данная работа	Литвин и др., 1974	Литвин, 1964
Данная работа	Литвин и др., 1971	Литвин и др., 1972	Данная работа	Данная работа	Литвин и др., 1974	Литвин и др., 1972
Полярный Урал	р. Рось, УЩ	Среднее Побужье, УЩ	Приднепровье, УЩ	Базавлукский район, УЩ	Среднее Побужье, УЩ	р. Рось, УЩ

## ло- и среднеглиноземистых кальциевых амфиболов

24	25	26	27	28	29	30
9,863 (3)	9,883 (3)	8,842 (4)	9,889 (16)	9,849 (5)	9,838 (5)	9,945 (6)
18,016 (12)	18,126 (4)	18,114 (4)	18,114 (11)	18,078 (10)	18,063 (4)	19,239 (2)
5,291 (4)	5,319 (3)	5,318 (3)	5,325 (3)	5,314 (3)	5,313 (5)	5,340 (3)
105° 11' (7')	104° 56' (5')	104° 56' (5')	105° 12' (10')	105° 02' (4')	104° 49' (8')	104° 57' (1')
907,4 (1,2)	920,5 (5)	915,9 (6)	920,4 (1,5)	914,0 (3)	912,3 (3)	935,0 (2)
C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m

Характеристика	19	20	21	22	23
Si	7,95	7,80	7,72	6,98	6,73
Al <sub>IV</sub>	0,05	0,20	0,28	1,02	1,27
Σ <sub>IV</sub>	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Fe <sup>2+</sup>	0,02	0,82	2,53	0,54	0,42
Mn	0,05	0,06	0,31	0,02	0,01
Mg	4,97	4,44	1,94	4,15	3,73
Fe <sup>3+</sup>	—	0,10	0,31	0,16	0,15
Al	0,04	—	0,08	0,07	0,62 + + 0,04Cr
Ti	—	—	0,004	0,06	0,03
Σ <sub>VI</sub>	5,08	5,42	5,17	5,00	5,00
Ca	1,86	1,58	1,74	1,81	1,59
K	0,02	0,02	0,03	0,02	0,10
Na	0,10	0,15	0,10	0,14	0,68
Σ <sub>VIII, X</sub>	1,98	1,75	1,87	1,97	2,37
d <sub>эксп</sub>	—	3,10	3,27	—	3,13
ρ <sub>рент</sub>	—	3,07	3,26	3,06	3,08
Метод пересчета анализа	23 (O)	8 (Si, Al) <sub>IV</sub>	13 катионов	13 катионов	13 катионов

24	25	26	27	28	29	30
6,42	6,80	6,70	6,28	6,26	6,10	6,06
1,58	1,20	1,30	1,72	1,74	1,90	1,69
8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	7,75
0,27	2,02	2,01	1,53	1,46	1,52	3,72
0,01	0,06	0,04	0,03	0,02	0,01	0,06
4,06	2,22	2,27	2,52	2,36	2,51	0,50
0,05	0,40	0,38	0,52	0,63	0,47	0,55
0,57 + + 0,03 Cr	0,20	0,13	0,30	0,45	0,27	—
0,01	0,10	0,17	0,10	0,08	0,22	0,42
5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,25
1,82	1,90	1,69	1,73	1,88	1,71	1,70
0,01	0,10	0,10	0,14	0,09	0,28	0,30
0,64	0,18	0,34	0,36	0,45	0,48	0,51
2,47	2,18	2,13	2,23	2,42	2,47	2,51
3,05	3,25	3,26	—	3,11	—	3,52
3,03	3,22	3,22	3,17	3,22	3,23	3,43
13 катионов	13 катионов	13 катионов	13 катионов	13 катионов	13 катионов	13 катионов

Данные о методе уточнения структур безглиноземных,

Характеристика	19	20	21	22	23
Размеры кристалла, см <sup>3</sup>	0,1 · 10 <sup>-4</sup>	0,38 · 10 <sup>-5</sup>	—	0,9 · 10 <sup>-5</sup>	0,8 · 10 <sup>-5</sup>
Фильтр	—	Нет	Нет	Нет	Нет
Метод	б	а	в	а	а
Поправка на поглощение	Да	Нет	Да	Нет	Нет
μ, см <sup>-1</sup>	14,4	—	—	—	—
F <sub>э</sub>   > 0	1701	838	633	686	861
R <sub>(w=1)</sub>	0,035	0,111	—	0,139	0,121
R <sub>(w≠1)</sub>	—	—	0,04	—	—
Ось вращения	c*	c	—	c	c

Примечание: а, б, в — см. табл. 8.

Р. обн  
мало- и среднеглиноземистых кальциевых амфиболов

Таблица 35

24	25	26	27	28	29	30
0,62 · 10 <sup>-5</sup>	0,8 · 10 <sup>-5</sup>	0,43 · 10 <sup>-4</sup>	0,5 · 10 <sup>-5</sup>	0,26 · 10 <sup>-4</sup>	0,23 · 10 <sup>-5</sup>	0,3 · 10 <sup>-5</sup>
Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
а	а	а	а	а	а	а
Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
—	—	—	—	—	—	—
650	927	840	700	941	818	920
0,123	0,100	0,118	0,160	0,120	0,102	0,128
—	—	—	—	—	—	—
c	c	c	c	c	c	c

## Координаты атомов в структуре безглиноземистых, мало-

Атом	Параметр	19	20	21	22	23	24
O1	x	0,1117 (2)	0,1128 (9)	0,1118 (4)	0,1033 (12)	0,1069 (10)	0,1084 (13)
	y	0,860 (1)	0,0862 (5)	0,0874 (2)	0,0904 (7)	0,0892 (6)	0,0875 (7)
	z	0,2171 (3)	0,2161 (23)	0,2141 (8)	0,2093 (31)	0,2063 (24)	0,2184 (36)
	B	0,35	0,24	0,89	1,50	0,80	1,02
O2	x	0,1185 (2)	0,1197 (9)	0,1209 (3)	0,1199 (14)	0,1209 (10)	0,1183 (13)
	y	0,1712 (1)	0,1723 (5)	0,1730 (2)	0,1730 (7)	0,1731 (6)	0,1727 (7)
	z	0,7240 (3)	0,7249 (23)	0,7240 (7)	0,7377 (33)	0,7360 (25)	0,7236 (36)
	B	0,39	0,19	0,82	1,51	0,30	1,15
O3	x	0,1096 (2)	0,1103 (13)	0,1114 (5)	0,1073 (20)	0,1113 (15)	0,1107 (19)
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0,7152 (4)	0,7139 (32)	0,7129 (11)	0,7105 (47)	0,7148 (36)	0,7125 (50)
	B	0,46	0,31	1,10	1,21	0,33	1,09
O4	x	0,3654 (2)	0,3644 (9)	0,3675 (4)	0,3671 (14)	0,3661 (10)	0,3668 (12)
	y	0,2480 (1)	0,2473 (5)	0,2462 (2)	0,2508 (7)	0,2515 (6)	0,2489 (7)
	z	0,7933 (3)	0,7930 (22)	0,7906 (8)	0,7859 (34)	0,7972 (26)	0,7869 (36)
	B	0,51	0,43	1,03	1,35	0,32	1,37
O5	x	0,3465 (2)	0,3460 (9)	0,3457 (4)	0,3479 (14)	0,3499 (11)	0,3476 (13)
	y	0,1343 (1)	0,1344 (5)	0,1335 (2)	0,1389 (7)	0,1376 (6)	0,1393 (6)
	z	0,0992 (3)	0,0965 (24)	0,0939 (8)	0,1044 (36)	0,1045 (27)	0,1144 (35)
	B	0,46	0,21	0,88	1,35	0,41	1,28
O6	x	0,3436 (2)	0,3415 (9)	0,3432 (4)	0,3428 (14)	0,3425 (11)	0,3434 (13)
	y	0,1185 (1)	0,1177 (5)	0,1187 (2)	0,1176 (7)	0,1182 (6)	0,1154 (6)
	z	0,5884 (3)	0,5901 (24)	0,5841 (8)	0,6033 (35)	0,5975 (26)	0,6054 (34)
	B	0,45	0,66	0,89	1,28	0,44	1,23
O7	x	0,3370 (2)	0,3338 (13)	0,3349 (5)	0,3368 (19)	0,3330 (15)	0,3367 (18)
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0,2921 (5)	0,2885 (31)	0,2914 (12)	0,2775 (44)	0,2827 (36)	0,2773 (47)
	B	0,50	0,18	1,17	1,86	0,45	1,05
T1	x	0,2804 (1)	0,2797 (3)	0,2807 (1)	0,2805 (6)	0,2792 (4)	0,2818 (5)
	y	0,0840 (1)	0,0840 (1)	0,08399 (7)	0,0853 (3)	0,0855 (2)	0,0846 (3)
	z	0,2964 (1)	0,2961 (8)	0,2943 (3)	0,3022 (14)	0,2995 (9)	0,3024 (15)
	B	0,19	0,30	0,56	1,15	0,33	1,07
T2	x	0,2887 (1)	0,2894 (3)	0,2895 (1)	0,2912 (6)	0,2909 (4)	0,2909 (5)
	y	0,1711 (1)	0,1706 (2)	0,17054 (7)	0,1731 (3)	0,1723 (2)	0,1724 (2)
	z	0,8042 (1)	0,8031 (8)	0,7022 (3)	0,8146 (14)	0,8095 (10)	0,8130 (14)
	B	0,19	0,27	0,58	1,11	0,22	1,05
M1	x	0	0	0	0	0	0
	y	0,0878 (1)	0,0876 (3)	0,08874 (7)	0,0881 (6)	0,0891 (3)	0,0880 (5)
	z	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	B	0,33	0,66	0,59	1,35	0,61	0,87
M2	x	0	0	0	0	0	0
	y	0,1766 (1)	0,1765 (2)	0,17857 (7)	0,1787 (6)	0,1771 (3)	0,1764 (4)
	z	0	0	0	0	0	0
	B	0,31	0,52	0,55	1,00	0,59	1,09
M3	x	0	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0	0
	z	0	0	0	0	0	0
	B	0,33	0,38	0,68	1,16	0,38	0,88
M4	x	0	0	0	0	0	0
	y	0,2776 (1)	0,2780 (2)	0,27690 (8)	0,2794 (4)	0,2793 (2)	0,2782 (3)
	z	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	B	0,57	0,33	0,97	1,28	0,40	1,19
A	x	—	—	—	—	0,50	—
	y	—	—	—	—	0	—
	z	—	—	—	—	0	—
	B	—	—	—	—	—	—

## и среднеглиноземистых кальциевых амфиболов

	25	26	27	28	29	30
	0,1084 (6)	0,1070 (11)	0,1063 (14)	0,1032 (11)	0,1064 (10)	0,1043 (11)
	0,0887 (3)	0,0902 (6)	0,0909 (8)	0,0898 (6)	0,0908 (5)	0,0884 (6)
	0,2137 (17)	0,2040 (28)	0,2004 (35)	0,2058 (25)	0,2132 (23)	0,2020 (31)
	0,74	1,29	0,28	1,06	1,76	1,16
	0,1194 (6)	0,1200 (12)	0,1250 (13)	0,1190 (11)	0,1200 (9)	0,1252 (11)
	0,1734 (3)	0,1740 (6)	0,1743 (8)	0,1757 (5)	0,1730 (5)	0,1757 (6)
	0,7290 (16)	0,7350 (29)	0,7327 (36)	0,7308 (25)	0,7356 (22)	0,7294 (31)
	0,43	0,66	0,34	1,27	1,40	0,64
	0,1112 (8)	0,1080 (12)	0,2047 (22)	0,1063 (17)	0,1083 (14)	0,1139 (17)
	0	0	0	0	0	0
	0,7154 (24)	0,7210 (41)	0,7174 (53)	0,7078 (39)	0,7157 (33)	0,7267 (44)
	0,76	0,70	0,39	1,05	1,56	1,37
	0,3667 (6)	0,3660 (12)	0,3626 (13)	0,3659 (11)	0,3684 (9)	0,3640 (11)
	0,2487 (3)	0,2500 (6)	0,2523 (8)	0,2512 (6)	0,2523 (8)	0,2485 (6)
	0,7951 (17)	0,7970 (23)	0,7964 (33)	0,7999 (20)	0,8016 (21)	0,7968 (30)
	0,63	0,48	0,02	1,05	1,43	0,91
	0,3482 (7)	0,3500 (12)	0,3488 (14)	0,3479 (11)	0,3479 (10)	0,3465 (11)
	0,1363 (3)	0,1380 (6)	0,1371 (7)	0,1385 (5)	0,1370 (5)	0,1364 (6)
	0,1026 (18)	0,1040 (32)	0,0976 (40)	0,1021 (27)	0,1045 (23)	0,0992 (32)
	0,99	0,56	0,13	1,26	1,45	0,71
	0,3413 (6)	0,3420 (12)	0,3419 (13)	0,3423 (10)	0,3455 (9)	0,3425 (11)
	0,1179 (3)	0,1154 (6)	0,1179 (7)	0,1183 (5)	0,1199 (4)	0,1182 (6)
	0,5995 (17)	0,5970 (32)	0,6035 (39)	0,5968 (25)	0,6013 (21)	0,5946 (32)
	0,78	0,53	0,06	0,89	1,22	0,81
	0,3343 (9)	0,3330 (16)	0,3317 (20)	0,3311 (16)	0,3343 (15)	0,3342 (16)
	0	0	0	0	0	0
	0,2962 (24)	0,2910 (41)	0,2831 (51)	0,2823 (39)	0,2947 (33)	0,2935 (43)
	0,92	0,28	0,38	1,22	1,80	1,30
	0,2801 (2)	0,2800 (4)	0,2786 (6)	0,2793 (4)	0,2807 (4)	0,2795 (4)
	0,0849 (1)	0,0848 (2)	0,0844 (3)	0,0845 (2)	0,0851 (2)	0,0841 (1)
	0,2997 (7)	0,2980 (11)	0,2976 (15)	0,2981 (10)	0,3027 (8)	0,2995 (11)
	0,65	0,34	+0,06	0,81	0,91	0,82
	0,2904 (2)	0,2920 (4)	0,2921 (5)	0,2912 (4)	0,2906 (3)	0,2924 (4)
	0,1719 (1)	0,1720 (2)	0,1722 (3)	0,1724 (2)	0,1731 (3)	0,1714 (2)
	0,8075 (7)	0,8100 (12)	0,8097 (14)	0,8095 (10)	0,8102 (8)	0,8071 (11)
	0,70	0,33	+0,07	0,72	0,91	0,71
	0	0	0	0	0	0
	0,0887 (1)	0,0886 (2)	0,0897 (4)	0,0894 (2)	0,0885 (2)	0,0900 (2)
	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	0,72	0,63	0,03	0,95	1,26	0,92
	0	0	0	0	0	0
	0,1780 (1)	0,1773 (2)	0,1780 (4)	0,1770 (2)	0,1776 (2)	0,1787 (2)
	0	0	0	0	0	0
	0,71	0,66	0,04	0,66	1,12	0,79
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0,51	0,43	0,13	1,06	0,90	0,74
	0	0	0	0	0	0
	0,2794 (1)	0,2792 (2)	0,2794 (3)	0,2816 (2)	0,2805 (2)	0,2809 (7)
	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	0,90	0,37	0,04	0,81	1,09	0,74
	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	—	—	1,41	2,57	2,55	—

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) в тетраэдрах структуры

Атом	19	20	21	22	23
T1—O1	1,602 (2)	1,58 <sub>8</sub>	1,618 (4)	1,68 <sub>3</sub>	1,630
T1—O5	1,632 (2)	1,64 <sub>8</sub>	1,643 (4)	1,67 <sub>9</sub>	1,669
T1—O6	1,629 (2)	1,63 <sub>4</sub>	1,632 (4)	1,65 <sub>7</sub>	1,646
T1—O7	1,616 (1)	1,61 <sub>3</sub>	1,621 (2)	1,64 <sub>5</sub>	1,629
Среднее	1,620	1,62 <sub>1</sub>	1,628	1,66 <sub>8</sub>	1,644
T2—O2	1,616 (2)	1,61 <sub>4</sub>	1,614 (3)	1,62 <sub>2</sub>	1,608
T2—O4	1,586 (2)	1,57 <sub>7</sub>	1,587 (4)	1,60 <sub>7</sub>	1,606
T2—O5	1,653 (2)	1,64 <sub>4</sub>	1,651 (4)	1,61 <sub>2</sub>	1,641
T2—O6	1,672 (2)	1,65 <sub>4</sub>	1,679 (4)	1,67 <sub>2</sub>	1,657
Среднее	1,632	1,62 <sub>2</sub>	1,633	1,62 <sub>8</sub>	1,628
O1—T1—O5	111,9 (1)	111,5	110,8 (2)	109,3	110,6
O1—T1—O6	111,1 (1)	110,7	110,7 (2)	110,9	112,4
O1—T1—O7	110,7 (1)	110,8	110,8 (2)	111,8	110,1
O5—T1—O6	105,8 (1)	106,8	103,3 (2)	107,1	109,9
O5—T1—O7	108,5 (1)	108,6	109,0 (2)	106,8	106,3
O6—T1—O7	108,7 (1)	109,2	109,1 (2)	110,8	107,5
Среднее	109,4	109,5	109,5	103,4	109,5
O2—T2—O4	117,3 (1)	115,9	116,5 (2)	116,9	116,0
O2—T2—O5	103,4 (1)	109,2	109,5 (2)	108,5	108,8
O2—T2—O6	108,2 (1)	108,1	109,0 (2)	107,8	108,5
O4—T2—O5	109,4 (1)	109,4	103,8 (2)	111,5	109,2
O4—T2—O6	103,5 (1)	104,9	102,7 (2)	103,0	105,5
O5—T2—O6	108,6 (1)	108,8	109,0 (2)	108,8	108,7
Среднее	109,4	109,5	109,4	109,4	109,5
T1—O5—T2	136,5 (1)	136,8	137,4 (2)	135,9	137,8
T1—O6—T2	138,4 (1)	139,3	139,1 (2)	138,8	138,7
T1—O7—T1	139,3 (2)	140,7	141,1 (4)	137,2	140,1
O5—O6—O5	167,7	166,8	168,4	163,1	164,7
O5—O7—O6	166,9	166,1	167,8	161,4	163,1
T1—T2 (через O6)	3,086 (2)	3,08 <sub>3</sub>	3,103 (2)	3,11 <sub>6</sub>	3,091
T1—T1 (через O5)	3,051 (2)	3,06 <sub>1</sub>	3,069 (2)	3,05 <sub>0</sub>	3,052
T1—T1 (через O7)	3,030 (2)	3,03 <sub>8</sub>	3,057	3,06 <sub>3</sub>	3,062

и генетических условий, в которых формировались данные конкретные образцы.

Тетраэдрические позиции T1 и T2 в структурах трех названных амфиболов заполнены кремнием (у тремолита) или кремнием с небольшой примесью алюминия (у актинолита и железистого актинолита) (см. табл. 34), что сказалось на координатах атомов (табл. 36) и величине межатомных расстояний в тетраэдрах (табл. 37). У тремолита-19 T1—O = 1,620, T2—O = 1,632 Å, т. е. у этого амфибола при одинаковом заполнении позиций T1 и T2 разница в средних размерах достигает 0,012 Å, причем T1—O < T2—O.

Таблица 37

безглиноземистых, мало- и среднеглиноземистых кальциевых амфиболов

24	25	26	27	28	29	30
1,64 <sub>8</sub>	1,64 <sub>0</sub>	1,64 <sub>9</sub>	1,65 <sub>9</sub>	1,64 <sub>9</sub>	1,66 <sub>2</sub>	1,68 <sub>7</sub>
1,64 <sub>9</sub>	1,66 <sub>8</sub>	1,68 <sub>3</sub>	1,70 <sub>7</sub>	1,69 <sub>3</sub>	1,66 <sub>7</sub>	1,69 <sub>4</sub>
1,65 <sub>4</sub>	1,66 <sub>8</sub>	1,66 <sub>9</sub>	1,69 <sub>8</sub>	1,66 <sub>3</sub>	1,67 <sub>3</sub>	1,65 <sub>3</sub>
1,63 <sub>5</sub>	1,63 <sub>2</sub>	1,62 <sub>6</sub>	1,62 <sub>5</sub>	1,61 <sub>9</sub>	1,63 <sub>5</sub>	1,63 <sub>5</sub>
1,64 <sub>7</sub>	1,65 <sub>1</sub>	1,65 <sub>7</sub>	1,66 <sub>9</sub>	1,65 <sub>6</sub>	1,66 <sub>0</sub>	1,66 <sub>7</sub>
1,64 <sub>3</sub>	1,63 <sub>3</sub>	1,63 <sub>6</sub>	1,59 <sub>5</sub>	1,63 <sub>8</sub>	1,62 <sub>3</sub>	1,60 <sub>8</sub>
1,59 <sub>2</sub>	1,59 <sub>2</sub>	1,59 <sub>9</sub>	1,61 <sub>9</sub>	1,61 <sub>0</sub>	1,62 <sub>9</sub>	1,58 <sub>8</sub>
1,65 <sub>7</sub>	1,65 <sub>5</sub>	1,64 <sub>9</sub>	1,61 <sub>8</sub>	1,62 <sub>8</sub>	1,65 <sub>4</sub>	1,64 <sub>1</sub>
1,68 <sub>5</sub>	1,64 <sub>9</sub>	1,65 <sub>3</sub>	1,64 <sub>3</sub>	1,66 <sub>7</sub>	1,66 <sub>0</sub>	1,66 <sub>1</sub>
1,64 <sub>1</sub>	1,63 <sub>2</sub>	1,63 <sub>2</sub>	1,61 <sub>9</sub>	1,63 <sub>6</sub>	1,64 <sub>3</sub>	1,62 <sub>5</sub>
111,2	110,9	109,5	108,7	109,3	109,4	108,9
110,0	110,2	111,2	111,5	111,3	111,3	112,4
110,4	110,9	111,2	111,8	110,7	111,5	110,2
106,4	107,2	105,3	106,9	105,3	105,8	105,9
108,5	109,4	110,0	107,9	109,1	109,3	109,2
110,2	108,5	109,9	109,9	110,6	109,3	109,0
109,4	109,5	109,5	109,5	109,1	109,4	109,6
116,6	116,4	115,2	113,4	114,5	117,2	113,1
110,0	109,8	108,9	109,3	109,3	108,1	109,1
106,7	108,3	108,5	108,3	108,7	109,3	108,9
110,3	108,3	110,1	110,3	108,1	108,9	109,8
103,5	105,2	105,2	107,4	106,0	104,7	106,1
109,5	109,4	108,6	107,9	109,7	108,3	109,1
109,4	109,1	109,5	109,1	109,4	109,1	109,4
135,2	135,8	134,5	135,6	135,4	136,4	137,5
137,7	139,2	140,2	139,1	139,3	137,8	139,6
137,8	141,2	141,8	140,4	141,2	141,3	140,5
161,4	165,6	164,9	164,9	164,1	166,7	165,7
159,6	165,9	164,9	163,4	163,3	165,5	166,3
3,11 <sub>2</sub>	3,10 <sub>4</sub>	3,12 <sub>4</sub>	3,12 <sub>9</sub>	3,12 <sub>3</sub>	3,10 <sub>9</sub>	3,11 <sub>7</sub>
3,05 <sub>7</sub>	3,07 <sub>9</sub>	3,06 <sub>6</sub>	3,07 <sub>9</sub>	3,07 <sub>2</sub>	3,08 <sub>1</sub>	3,10 <sub>4</sub>
3,05 <sub>0</sub>	3,07 <sub>8</sub>	3,07 <sub>2</sub>	3,05 <sub>8</sub>	3,05 <sub>4</sub>	3,07 <sub>6</sub>	3,06 <sub>8</sub>

У актинолита-20 T1—O и T2—O почти равны (1,62<sub>1</sub> и 1,62<sub>2</sub> Å). У железистого актинолита-21 T1—O = 1,628, а T2—O = 1,633 Å. Эти цифры говорят о том, что в T1 тремолита-19 и актинолита-20 есть только кремний, а в этой же позиции железистого актинолита-21 небольшая часть кремния замещена алюминием. Средние расстояния T2—O у тремолита-19 и железистого актинолита-21 одинаковы, а у актинолита-20 на 0,011—0,012 Å меньше. Возможно, это различие связано с экспериментальной ошибкой определения межатомных расстояний. Хотя уменьшенное у клинохолмквистита-8, грюнерита-11, марганцевого куммингтонита-12 и глаукофана-13 (т. е.

Межатомные расстояния катион—кислород в структуре безглинозе

Атом	Кратность	19	20	21	22	23
M1—O1	2	2,064 (2)	2,07 <sub>0</sub>	2,090 (4)	2,05 <sub>2</sub>	2,08 <sub>5</sub>
M1—O2	2	2,078 (2)	2,10 <sub>6</sub>	2,115 (3)	2,12 <sub>7</sub>	2,11 <sub>1</sub>
M1—O3	2	2,083 (2)	2,08 <sub>3</sub>	2,114 (4)	2,06 <sub>0</sub>	2,09 <sub>5</sub>
Среднее	—	2,075	2,08 <sub>9</sub>	2,105	2,07 <sub>9</sub>	2,09 <sub>7</sub>
M2—O1	2	2,133 (2)	2,13 <sub>4</sub>	2,151 (3)	2,04 <sub>5</sub>	2,04 <sub>4</sub>
M2—O2	2	2,083 (2)	2,09 <sub>0</sub>	2,114 (4)	2,04 <sub>3</sub>	2,05 <sub>1</sub>
M2—O4	2	2,014 (2)	2,03 <sub>3</sub>	2,022 (4)	1,95 <sub>4</sub>	1,94 <sub>4</sub>
Среднее	—	2,077	2,08 <sub>8</sub>	2,098	2,01 <sub>4</sub>	2,01 <sub>3</sub>
M3—O1	4	2,070 (2)	2,07 <sub>8</sub>	2,100 (3)	2,07 <sub>6</sub>	2,06 <sub>1</sub>
M3—O3	2	2,057 (3)	2,07 <sub>1</sub>	2,093 (5)	2,09 <sub>8</sub>	2,07 <sub>6</sub>
Среднее	—	2,066	2,07 <sub>6</sub>	2,098	2,06 <sub>0</sub>	2,06 <sub>6</sub>
M4—O2	2	2,397 (2)	2,39 <sub>6</sub>	2,388 (3)	2,41 <sub>9</sub>	2,41 <sub>2</sub>
M4—O4	2	2,321 (2)	2,33 <sub>0</sub>	2,301 (4)	2,30 <sub>5</sub>	2,35 <sub>7</sub>
M4—O6	2	2,539 (2)	2,56 <sub>7</sub>	2,561 (4)	2,55 <sub>7</sub>	2,53 <sub>3</sub>
M4—O5	2	2,767 (2)	2,77 <sub>5</sub>	2,816 (5)	2,67 <sub>3</sub>	2,67 <sub>7</sub>
Среднее из 6	—	2,419	2,43 <sub>1</sub>	2,417	2,42 <sub>7</sub>	2,43 <sub>3</sub>
Среднее из 8	—	2,506	2,51 <sub>7</sub>	2,516	2,48 <sub>8</sub>	2,49 <sub>5</sub>
A—O5	4	2,970 (2)	2,97 <sub>4</sub>	2,977	3,03 <sub>0</sub>	2,99 <sub>2</sub>
A—O6	4	3,156 (2)	3,14 <sub>7</sub>	3,196	3,09 <sub>3</sub>	3,11 <sub>4</sub>
A—O7	2	2,486 (3)	2,50 <sub>3</sub>	2,515	2,43 <sub>9</sub>	2,48 <sub>3</sub>
A—O7	2	3,672 (3)	3,69 <sub>1</sub>	3,701	3,74 <sub>5</sub>	3,73 <sub>5</sub>
Среднее из 10	—	2,947	2,95 <sub>0</sub>	2,972	2,93 <sub>7</sub>	2,93 <sub>9</sub>
Среднее из 12	—	3,068	3,07 <sub>4</sub>	3,094	3,07 <sub>2</sub>	3,07 <sub>2</sub>

у амфиболов, где T1 и T2 заняты кремнием без примеси алюминия) среднее расстояние T2—O, по сравнению с таковым у тремолита, показывает, что на величину длин связей T2—O оказывают влияние и другие факторы, не связанные с катионным заполнением позиции T2. Возможно, что существенную роль в этом случае играет катион позиции M4. Актинолит-20, судя по химическому составу (см. табл. 34), содержит в M4 наряду с Ca<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup> Mg<sup>2+</sup> или Fe<sup>2+</sup>. Наличие этих катионов, по всей вероятности, повлияло на длину связей M4—O4, M4—O6 и M4—O5, которые у актинолита-20 на 0,009—0,024 Å больше, чем у тремолита-19 (табл. 38). В то же время примерно на такую же величину (0,009—0,018 Å) связи T2—O4, T2—O6 и T2—O5 у актинолита-20 короче, чем у тремолита-19 (см. табл. 37).

В структуре тремолита-19, где октаэдрические позиции M1, M2 и M3 заселены только катионами Mg<sup>2+</sup> без примеси других элементов, среднее расстояние M—O в октаэдрах равно соответственно 2,075, 2,077 и 2,066 Å. Октаэдры M1 и M2 у него практически одинаковы по среднему расстоянию катион—кислород, а октаэдр M3 меньше их на 0,01 Å.

В октаэдрических позициях структуры актинолита-20, кроме

мистых, мало- и среднеглиноземистых кальциевых амфиболов. Å

24	25	26	27	28	29	30
2,05 <sub>3</sub>	2,07 <sub>5</sub>	2,10 <sub>7</sub>	2,12 <sub>8</sub>	2,09 <sub>4</sub>	2,05 <sub>8</sub>	2,11 <sub>2</sub>
2,08 <sub>9</sub>	2,11 <sub>7</sub>	2,14 <sub>1</sub>	2,14 <sub>7</sub>	2,13 <sub>2</sub>	2,13 <sub>1</sub>	2,16 <sub>3</sub>
2,08 <sub>2</sub>	2,11 <sub>9</sub>	2,10 <sub>8</sub>	2,10 <sub>3</sub>	2,11 <sub>8</sub>	2,09 <sub>2</sub>	2,15 <sub>1</sub>
2,07 <sub>4</sub>	2,10 <sub>2</sub>	2,11 <sub>5</sub>	2,12 <sub>3</sub>	2,11 <sub>4</sub>	2,09 <sub>4</sub>	2,14 <sub>5</sub>
2,09 <sub>8</sub>	2,10 <sub>2</sub>	2,04 <sub>6</sub>	2,03 <sub>6</sub>	2,04 <sub>6</sub>	2,05 <sub>8</sub>	2,09 <sub>1</sub>
2,09 <sub>8</sub>	2,09 <sub>8</sub>	2,05 <sub>9</sub>	2,11 <sub>7</sub>	2,07 <sub>1</sub>	2,05 <sub>5</sub>	2,13 <sub>8</sub>
2,00 <sub>7</sub>	1,98 <sub>7</sub>	1,97 <sub>6</sub>	1,96 <sub>0</sub>	1,95 <sub>6</sub>	1,92 <sub>2</sub>	2,00 <sub>2</sub>
2,06 <sub>8</sub>	2,05 <sub>6</sub>	2,02 <sub>7</sub>	2,03 <sub>7</sub>	2,03 <sub>4</sub>	2,01 <sub>2</sub>	2,07 <sub>7</sub>
2,08 <sub>1</sub>	2,09 <sub>9</sub>	2,08 <sub>9</sub>	2,08 <sub>9</sub>	2,08 <sub>1</sub>	2,11 <sub>2</sub>	2,06 <sub>4</sub>
2,13 <sub>3</sub>	2,08 <sub>6</sub>	2,03 <sub>5</sub>	2,03 <sub>8</sub>	2,15 <sub>5</sub>	2,05 <sub>9</sub>	2,11 <sub>1</sub>
2,09 <sub>9</sub>	2,09 <sub>1</sub>	2,07 <sub>1</sub>	2,07 <sub>2</sub>	2,10 <sub>6</sub>	2,09 <sub>4</sub>	2,08 <sub>3</sub>
2,37 <sub>7</sub>	2,41 <sub>3</sub>	2,42 <sub>1</sub>	2,42 <sub>6</sub>	2,41 <sub>4</sub>	2,44 <sub>3</sub>	2,43 <sub>9</sub>
2,30 <sub>6</sub>	2,34 <sub>9</sub>	2,36 <sub>5</sub>	2,40 <sub>6</sub>	2,39 <sub>3</sub>	2,37 <sub>3</sub>	2,39 <sub>6</sub>
2,61 <sub>1</sub>	2,57 <sub>5</sub>	2,54 <sub>2</sub>	2,58 <sub>1</sub>	2,52 <sub>2</sub>	2,50 <sub>2</sub>	2,55 <sub>5</sub>
2,65 <sub>1</sub>	2,72 <sub>2</sub>	2,68 <sub>9</sub>	2,72 <sub>6</sub>	2,72 <sub>4</sub>	2,69 <sub>6</sub>	2,73 <sub>7</sub>
2,43 <sub>1</sub>	2,44 <sub>6</sub>	2,44 <sub>2</sub>	2,47 <sub>1</sub>	2,44 <sub>3</sub>	2,44 <sub>1</sub>	2,46 <sub>2</sub>
2,48 <sub>1</sub>	2,51 <sub>5</sub>	2,50 <sub>1</sub>	2,53 <sub>5</sub>	2,50 <sub>0</sub>	2,50 <sub>3</sub>	2,53 <sub>1</sub>
3,06 <sub>6</sub>	3,01 <sub>3</sub>	3,02 <sub>5</sub>	3,01 <sub>3</sub>	3,03 <sub>8</sub>	3,01 <sub>5</sub>	3,03 <sub>7</sub>
3,06 <sub>3</sub>	3,13 <sub>6</sub>	3,15 <sub>3</sub>	3,16 <sub>9</sub>	3,13 <sub>8</sub>	3,13 <sub>6</sub>	3,16 <sub>7</sub>
2,44 <sub>6</sub>	2,54 <sub>7</sub>	2,53 <sub>1</sub>	2,52 <sub>1</sub>	2,51 <sub>2</sub>	2,53 <sub>2</sub>	2,55 <sub>2</sub>
3,74 <sub>2</sub>	3,67 <sub>9</sub>	3,70 <sub>3</sub>	3,74 <sub>3</sub>	3,74 <sub>4</sub>	3,68 <sub>1</sub>	3,70 <sub>7</sub>
2,94 <sub>1</sub>	2,96 <sub>9</sub>	2,97 <sub>7</sub>	2,97 <sub>7</sub>	2,97 <sub>3</sub>	2,96 <sub>7</sub>	2,99 <sub>2</sub>
3,07 <sub>1</sub>	3,08 <sub>5</sub>	3,09 <sub>8</sub>	3,10 <sub>5</sub>	3,09 <sub>6</sub>	3,08 <sub>5</sub>	3,11 <sub>1</sub>

магния, содержится небольшое количество железа (0,09 Fe<sup>2+</sup> или 0,11 Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup> на позицию), что влечет за собой увеличение средней длины связей катион—кислород на 0,009—0,014 Å. Следует отметить, что у актинолита-20, как и у тремолита-19, октаэдр M3 на 0,01 Å меньше октаэдров M1 и M2. Следовательно, можно думать, что Fe<sup>2+</sup> более или менее равномерно распределено по октаэдрам структуры актинолита-20 и она в этом отношении практически неупорядочена.

В железистом актинолите-21 с 2,53 Fe<sup>2+</sup> в октаэдрической координации средние длины связей M—O значительно увеличены во всех октаэдрах, составляя 2,104, 2,095 и 2,097 Å в M1, M2 и M3. Октаэдрические позиции заполнены таким образом:

$$M1 = 0,61Fe^{2+} + 0,39Mg^{2+};$$

$$M2 = 0,46Fe^{2+} + 0,34Mg^{2+} + 0,16Fe^{3+};$$

$$M3 = 0,58Fe^{2+} + 0,42Mg^{2+}.$$

Это заполнение позиций не противоречит экспериментальным средним межатомным расстояниям и хорошо согласуется с мессбауэровскими исследованиями (Burns, Greaves, 1917).

Высокая точность оценки интенсивностей отражений у тремолита позволила авторам уточнения структуры (Parise, Ross, Clark, 1969) уловить на разностных картах электронной плотности дополнительный пик в  $1 \text{ эл}/\text{Å}^3$ , отвечающий атому водорода. Это дало возможность впервые для амфиболов определить координаты протона в структуре:  $x = 0,199$  (7);  $y = 0,0$ ;  $z = 0,770$  (13) (рис. 13). Межатомное расстояние O3—H равно  $0,85$  (7) Å, а эта связь, локализованная в плоскости симметрии, образует угол O3—O3—H =

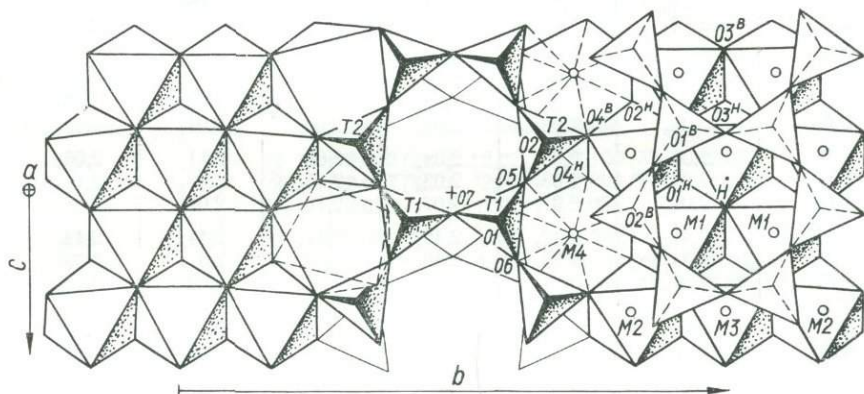


Рис. 13. Структура тремолита-19. Проекция на плоскость (100). O1...O7, T1 и T2 — то же, что на рис. 7; M1, M2, M3, M4 — позиции Mg и Ca.

=  $94$  ( $4^\circ$ ) с октаэдрической лентой. Этот результат, как считают Дж. Папайк, М. Росс и Дж. Кларк, не противоречит представлениям о структуре и согласуется с данными, полученными методами инфракрасной спектроскопии (Burns, Strens, 1966).

#### ЭДЕНИТ-22

Необычным по структуре, выходящим за рамки привычных представлений о факторах, оказывающих на нее первостепенное влияние (Литвин, 1973), оказался эденит из ультрабазитов Среднего Побужья. Необычность выражается прежде всего в резком уменьшении параметра  $b$  ячейки по сравнению с другими подобными по составу эденитами из метаморфизованных ультрабазитов Роси и Среднего Побужья на Украинском щите. Как правило, уменьшение параметра  $b$  при одновременном уменьшении параметра  $a$  наблюдается у роговых обманок с высоким содержанием  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической позиции M2. В составе исследуемого образца эденита находится всего лишь  $7\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что после пересчета на кристаллохимическую формулу дало  $1,02 \text{ Al}^{3+}$  в тетраэдрах и  $0,07 \text{ Al}^{3+}$  в октаэдрах (см. табл. 33 и 34). Минерал богат  $\text{Mg}^{2+}$  (4,15 атома) и беден  $\text{Fe}^{2+}$  (0,54 атома). Примесь  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  очень невелика. По химическому составу амфибол отвечает почти чистому эдениту.

Уточнение структуры выполнено по 689 рефлексам и закончено при факторе  $R = 0,139$  и равномерном распределении октаэдрических катионов. Тетраэдрический алюминий отнесен к T1.

Хорошая сходимость изотропных температурных поправок у тетраэдрических (T1 и T2) и октаэдрических (M1, M2 и M3) позиций без резких расхождений в величинах температурного фактора у кислородных анионов указывает на то, что структура решена удовлетворительно. Однако несоответствие катионного состава и размеров координационных полиэдров заставляет высказать два предположения.

Если допустить, что не верен химический анализ, то в тетраэдрической позиции T1 при среднем межатомном расстоянии  $T1-O = 1,66 \text{ \AA}$  должно быть  $0,4 Al^{+3}$  и  $0,6 Si^{4+}$ , т. е. в кристаллохимической формуле нужно иметь не  $1,02 Al^{3+}$  в тетраэдрической координации, а  $1,60$ .

Октаэдрические расстояния  $M-O$  показывают, что в M1 ( $M1-O = 2,07_9 \text{ \AA}$ ) находится  $0,92 Mg^{2+}$  и  $0,08 Fe^{2+}$  и в M3 ( $M3-O = 2,06_0 \text{ \AA}$ ) —  $0,92 Mg^{2+}$  и  $0,08 Al^{3+}$  и наконец в M2 ( $M2-O = 2,01_4 \text{ \AA}$ ) —  $0,65 Mg^{2+}$  и  $0,35 Al^{3+}$ . Согласно этому формула описываемого амфибола должна принять вид:  $NaCa_2 (Mg_{4,06} Fe_{0,16} \times Al_{0,78})_{5,00} (Si_{6,40} Al_{1,60})_8 (O_{21,58} OH_{0,42})_{22,00} (OH)_{2,00}$ . Это значит, что в химическом анализе эденита-22 должно быть не 7%  $Al_2O_3$ , а по крайней мере 14%. Последнее вряд ли возможно в роговых обманках, образовавшихся при метаморфизме ультрабазитов — пород, бедных глиноземом. Поэтому мы склонны считать верным второе предположение, а именно: эденит-22 образовался под влиянием на структуру особых генетических условий, связанных с относительно высоким давлением.

Структура эденита-22 очень похожа по главным параметрам на структуру каринтина-23. Как известно, каринтин, являясь первичным амфиболом эклогитов, относится к минералу очень высокого давления и умеренной температуры. Сходство структур двух кальциевых амфиболов свидетельствует о том, что эденит-22 также образовался в условиях высокого давления. Другие эденитовые роговые обманки из ультрабазитов Побужья и бассейна р. Роси (Фомин, Литвин, 1970; Фомин, Слинко, Никулина, 1973) имеют параметры ячейки, хорошо согласующиеся с химическим составом. Находка эденита-22 указывает на локальность проявления метаморфизма высокого давления на Побужье.

#### КАРИНТИН-23 И СМАРАГДИТ-24

Каринтин и смарагдит — кальциевые амфиболы, приближающиеся по химическому составу к роговым обманкам паргаситового типа, хотя в сравнении с настоящими паргаситами они содержат заметно меньше алюминия как в тетраэдрической, так и октаэдрической координации.

В собственных названиях минералов зафиксированы их генетические различия. Если каринтин относится к первичным минералам эклогитов, то смарагдит является вторичным по отношению к нему. Подчас он образуется по каринтину (Удовкина, 1971), возникая в условиях ретроградного метаморфизма, по всей вероятности, при понижении давления.

При близком химическом составе (см. табл. 33 и 34) каринтин и смарагдит довольно сильно отличаются по параметрам элементар-

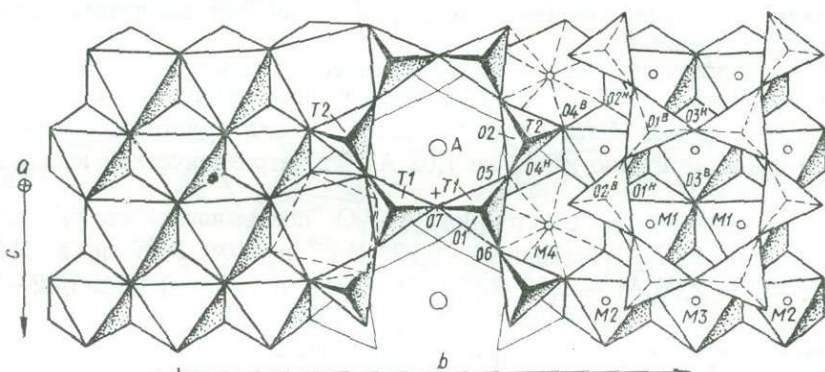


Рис. 14. Структура каринтина-23. Проекция на плоскость (100).

O1...O7 — то же, что на рис. 7; T1, T2 — позиции Si и Al; M1, M2, M3, M4 — позиции Mg, Fe, Al, Ti, Ca, Na.

ной ячейки  $a$ ,  $b$  и ее объема. Причем разница в объемах достигает  $11,6 \text{ \AA}^3$ , что нельзя объяснить различиями в химическом составе, тем более, что они очень невелики (см. табл. 34).

Оба образца получены нами от Н. Г. Удовкиной и подробно ею описаны (Удовкина, 1960, 1962, 1964, 1971). Местонахождение образцов — хребет Марун-Кей (Полярный Урал).

Каринтин входит в состав эклогитов, где ассоциирует с омфацитом, гранатом, кианитом, цонзитом и кварцем, а смарагдит совместно с гранатом образует своеобразные вторичные по отношению к эклогитам гранат-смарагдитовые породы без омфацита и кианита.

Сравнение химического состава двух амфиболов показывает, что смарагдит богаче, чем каринтин,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  и беднее его  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

Средние межзатомные расстояния в тетраэдрических и октаэдрических позициях двух амфиболов различны (см. табл. 37, 38). Если для структуры каринтина характерна резкая дифференциация размеров тетраэдров ( $\text{T1}-\text{O} = 1,64_4$ ,  $\text{T2}-\text{O} = 1,62_8 \text{ \AA}$ ) и октаэдров ( $\text{M1}-\text{O} = 2,09_7$ ,  $\text{M2}-\text{O} = 2,01_3$  и  $\text{M3}-\text{O} = 2,06_8 \text{ \AA}$ ), что видно также на рис. 14, то для структуры смарагдита такие различия менее существенны ( $\text{T1}-\text{O} = 1,64_7$ ,  $\text{T2}-\text{O} = 1,64_4$ ,  $\text{M1}-\text{O} = 2,07_4$ ,  $\text{M2}-\text{O} = 2,06_8$  и  $\text{M3}-\text{O} = 2,09_9 \text{ \AA}$ ). Все изложенное указывает на неодинаковое внутрикристаллическое распределе-

ние как тетраэдрических, так и октаэдрических катионов в структурах этих амфиболов.

В каринтине тетраэдрический алюминий приурочен только к позиции Т1 при заселенности позиции Т2 кремнием без примеси алюминия. Структура является упорядоченной в отношении тетраэдрического алюминия. У смарагдита тетраэдрические межатомные расстояния таковы, что это заставляет поместить  $0,25 \text{ Al}^{3+}$  в тетраэдр Т1 и  $0,15 \text{ Al}^{3+}$  — в Т2, т. е. его структура по тетраэдрическому алюминию существенно разупорядочена.

Значительны отличия каринтина и смарагдита по величине средних межатомных расстояний катион — кислород в октаэдрических положениях. Использование ранее установленных зависимостей о взаимосвязи состава и размеров полиэдров в структурах кальциевых амфиболов (Литвин, 1973) приводит к заключению, что двухвалентное железо тяготеет к М1 в каринтине и к М3 в смарагдите. В каринтине позиция М3, по-видимому, занята только  $\text{Mg}^{2+}$ . В смарагдите  $\text{Mg}^{2+}$  входит преимущественно в М1. Величина связи М2—О у каринтина и смарагдита различна. Если для каринтина можно показать, что расстояние в  $2,01_3 \text{ \AA}$  согласовано с катионным заполнением, а именно с содержанием  $0,31 \text{ Al}^{3+}$  и  $0,69 \text{ Mg}^{2+}$ , то для смарагдита расстояние  $2,06_6 \text{ \AA}$  представляется очень завышенным для  $0,30 \text{ Al}^{3+}$  и  $0,70 \text{ Mg}^{2+}$ .

Изложенное наводит на мысль, что структура смарагдита является неупорядоченной не только по тетраэдрическим, но и по октаэдрическим катионам, более или менее равномерно распределяющимся по структурным положениям с некоторым преимущественным вхождением  $\text{Fe}^{2+}$  в позицию М3 и  $\text{Al}^{3+}$  в —М2. В структуре каринтина октаэдрические катионы резко дифференцированы по позициям: М1 занята  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , М2 —  $\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$  и М3 —  $\text{Mg}^{2+}$ . С этими особенностями структур связано различие параметров и объема ячейки, что, вероятно, обусловлено режимом температуры и давления, при которых формировались обе структуры. Если каринтин относится к амфиболу высокого давления и умеренной температуры, то смарагдит является амфиболом высокой и умеренной температуры и низкого или умеренного давления.

#### РОГОВЫЕ ОБМАНКИ-25, 26

Роговые обманки-25 и 26 имеют сходный химический состав. Они различаются по параметрам и объему элементарной ячейки (см. табл. 34), что может быть связано лишь с особенностями условий образования двух амфиболов. Для выяснения кристаллоструктурных изменений, причиной которых являются генетические условия, были уточнены их структуры (Литвин, Егорова, Тепикин, 1971; Литвин и др., 1972).

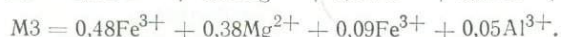
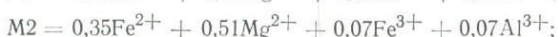
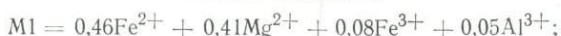
Роговая обманка-25 — типичный минерал амфиболитовой фа-

ции метаморфизма, а роговая обманка-26 образовалась скорее всего в условиях гранулитовой фации, во всяком случае в ее нижних границах.

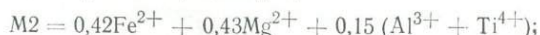
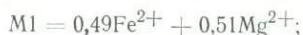
Исследованные роговые обманки содержат в тетраэдрической координации 1,20 и 1,30 атомов  $Al^{3+}$ , приходящиеся на восемь тетраэдрических позиций T1 и T2. В обеих роговых обманках расстояние T2—O равно 1,63 Å, т. е. оно такое же, как в структуре тремолита и железистого актинолита. Отсюда следует, что в роговых обманках-25 и 26 тетраэдрическая позиция T2 занята только кремнием и не содержит примеси алюминия. Межатомное расстояние T1—O в структурах этих роговых обманок достигает 1,65<sub>1</sub> и 1,65<sub>7</sub> Å, что указывает на необходимость отнесения всего тетраэдрического алюминия к позиции T1 как в одной, так и в другой роговой обманке в количестве 0,30 и 0,32 катиона на позицию.

Несмотря на практически одинаковое соотношение октаэдрических катионов в роговых обманках-25 и 26, межатомные расстояния в октаэдрах из структур M1, M2 и M3 заметно различаются (см. табл. 38). Исследование распределения катионов по позициям M1, M2 и M3 (Литвин и др., 1972а) привело к выводу, что оно должно быть следующим:

Роговая обманка-25



Роговая обманка-26



Таким образом, обе указанные роговые обманки характеризуются различным внутрикристаллическим распределением катионов октаэдрической координации. У роговой обманки-25 из амфиболитовой фации метаморфизма, т. е. из условий средних температур и умеренных или низких давлений, катионы более или менее равномерно распределяются по позициям M1, M2 и M3. В этом отношении данная роговая обманка приближается к смарагдиту, отличаясь от него упорядоченным распределением тетраэдрических катионов. Роговая обманка-26 из гранулитовой фации метаморфизма Среднего Побужья характеризуется упорядоченным распределением октаэдрических катионов и приуроченностью крупного катиона  $Fe^{2+}$  к позиции M1, небольшого —  $Al^{3+}$  к позиции M2. Вероятно, в этой позиции находится и некоторое количество  $Fe^{3+}$ . Но в большей своей части оно тяготеет к позиции M3. Между прочим вхождение трехвалентного железа не только в M2, но и в M3 — характерный признак роговых обманок из гранулитовой фации

метаморфизма. Это отмечено нами также в роговой обманке из двупироксенового гранатового амфиболита, выделенной из пород хощевато-завальевского комплекса (Ткачук, 1940) на Среднем Побужье.

По характеру взаимоотношения средних длин связей в октаэдрах M1, M2 и M3 роговая обманка-26 сопоставляется с каринтином, что свидетельствует об образовании ее в условиях высокого давления и относительно высокой температуры, характерной для гранулитовой фации метаморфизма.

#### РОГОВЫЕ ОБМАНКИ-27—29

Три структуры характеризуют роговые обманки очень близкие по химическому составу (см. табл. 33), но отличающиеся по параметрам элементарной ячейки (см. табл. 34) и условиям образования. Роговая обманка-27, выделенная из нормального амфиболита Среднего Приднепровья, принадлежит к амфиболитовой фации (Орса, 1973). В генетическом отношении это такой же амфибол, как и роговая обманка-25 из гнейсов р. Роси (Литвин, Орса, 1970). Роговая обманка-28 выделена из базавлукинов (Семененко, 1963), своеобразных метасоматических пород, сформировавшихся в условиях относительно высокой температуры. Они развиты к востоку от Криворожского синклиория. Роговая обманка-29 относится к высокотемпературным образованиям гранулитовой фации Среднего Побужья — гранатовым габбро-амфиболитам. В их составе констатирован не только гранат и амфибол, но также моноклинный и ромбический пироксены. Условия формирования этих пород соответствуют режиму P—T, отвечающему на диаграмме А. Э. Рингвуда и Д. Х. Грина (1968) гранатовому гранулиту, т. е. 700—750° С и 7—7,7 кбар.

При содержании  $Al_{IV}^{3+}$  в тетраэдрах структуры, равном 1,72; 1,74 и 1,90 ат. ед., на кристаллохимическую формулу каждой из роговых обманок-27—29 (см. табл. 34) средняя длина связи в тетраэдрах T1 равна 1,66<sub>9</sub>, 1,65<sub>6</sub> и 1,66<sub>0</sub> Å, а в тетраэдрах T2 — 1,61<sub>9</sub>, 1,63<sub>6</sub> и 1,64<sub>3</sub> Å (см. табл. 37). Следовательно, алюминий в тетраэдрических позициях структуры трех роговых обманок распределен по-разному. У роговой обманки-27 алюминий сосредоточен в позиции T1, в то время как позиция T2 заполнена только кремнием.

В структуре роговой обманки-28 из базавлукинов по средним размерам тетраэдров можно предположить некоторое разупорядочивание  $Al_{IV}^{3+}$  по двум неэквивалентным позициям. Средняя длина связи T1—O = 1,65<sub>6</sub> Å указывает на содержание в этой позиции 0,32—0,35  $Al^{3+}$  и 0,68—0,65  $Si^{4+}$ . Это значит, что в T2 присутствует 0,08  $Al^{3+}$ .

В структуре роговой обманки-29 из гранатового амфиболита при T1—O = 1,66<sub>0</sub> Å в T1 находится 0,36  $Al^{3+}$  и 0,64  $Si^{4+}$ , т. е. к T2 должно быть отнесено 0,12  $Al_{IV}^{3+}$ . Такому содержанию  $Al^{3+}$

в тетраэдре T2 соответствует среднее расчетное расстояние T2—O = 1,64<sub>4</sub> Å, что идеально совпадает со средним расстоянием, полученным экспериментально.

Таким образом, в трех сравниваемых роговых обманках распределение тетраэдрического алюминия по структурным неэквивалентным позициям неодинаково, и между ним и температурными условиями минералообразования существует прямая зависимость. Повышение температуры ведет к увеличению разупорядочивания Al<sup>3+</sup><sub>IV</sub>.

Распределение катионов в октаэдрических позициях является более сложным, чем в тетраэдрических. Такое усложнение обуславливается тем, что в октаэдрах находится до шести катионов. Кроме того, при одном и том же заполнении среднее расстояние катион — кислород в октаэдре не постоянно, а может в зависимости от генетических условий несколько изменяться в ту или другую сторону.

У роговой обманки-27 из амфиболита Среднего Приднепровья размеры октаэдров M1, M2 и M3 равны 2,12<sub>3</sub>, 2,03<sub>7</sub> и 2,07<sub>2</sub> Å. Уточнение структуры завершено при следующем распределении катионов:

$$M1 = 0,50Fe^{2+} + 0,50Mg^{2+};$$

$$M2 = 0,15Fe^{2+} + 0,15Fe^{3+} + 0,20Al^{3+} + 0,50Mg^{2+};$$

$$M3 = 0,28Fe^{2+} + 0,22Fe^{3+} + 0,50Mg^{2+}.$$

Средние межкатионные расстояния в октаэдрах структуры роговой обманки-28 равны M1—O = 2,11<sub>4</sub>, M2—O = 2,03<sub>4</sub> и M3—O = 2,10<sub>6</sub> Å. Эти расстояния удовлетворительно отвечают распределению, принятому в окончательном варианте структуры при R = 0,120.

Изотропные температурные поправки при M1, M2 и M3 сравнительно мало различаются между собой, что свидетельствует о близости принятого катионного распределения к истинному. Выглядит оно следующим образом:

$$M1 = 0,45Fe^{2+} + 0,55Mg^{2+};$$

$$M2 = 0,31Fe^{3+} + 0,27Al^{3+} + 0,42Mg^{2+};$$

$$M3 = 0,58Fe^{2+} + 0,42Mg^{2+}.$$

Для роговой обманки-29 из двупироксенового гранатового амфиболита, при R-факторе, равном 0,102, в окончательном цикле уточнения было принято следующее распределение катионов:

$$M1 = 0,36Fe^{2+} + 0,64Mg^{2+};$$

$$M2 = 0,18Fe^{2+} + 0,16Fe^{3+} + 0,25Al^{3+} + 0,41Mg^{2+};$$

$$M3 = 0,45Fe^{2+} + 0,15Fe^{3+} + 0,40Mg^{2+}.$$

Средние расстояния в октаэдрах и изотропные поправки при M1, M2 и M3 хорошо согласуются с приведенным распределением.

Структура гастингсита-30, характеризующегося наиболее высокой железистостью во всем изученном ряду кальциевых амфиболов, уточнена для выяснения влияния замещения катионов магния двухвалентным железом. Поскольку данный амфибол в своей груп-

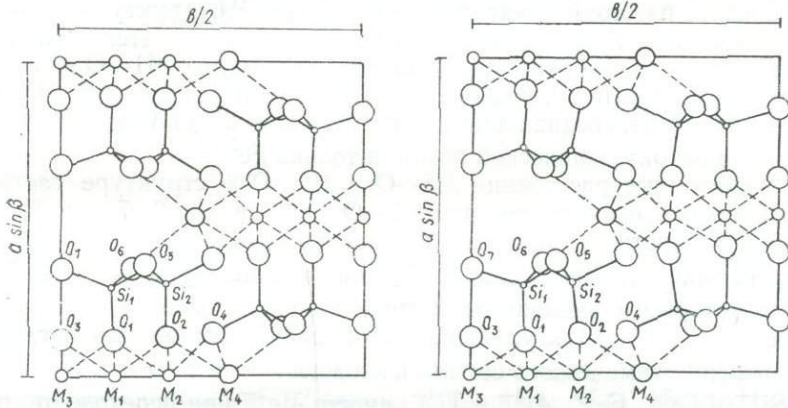


Рис. 15. Структура тремолита-19 (слева) и гастингсита-30 (справа) в проекции на плоскость  $\perp [001]$ .

пе характеризуется наиболее высокими значениями параметров элементарной ячейки (см. табл. 34), то это дало повод предположить, что его структура должна иметь в октаэдрах увеличенные значения длин катион — кислород.

Сравнение проекций структур тремолита и гастингсита (рис. 13, 15 и 16) показывает, что между ними существуют различия, обусловленные увеличением размеров октаэдра M1 в структуре гастингсита-30 (см. табл. 38). Кислород O2 общий тетраэдру T2 и октаэдрам

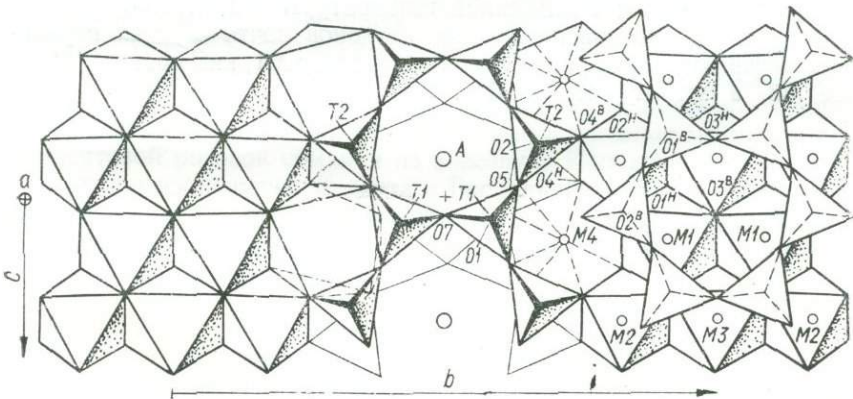


Рис. 16. Структура гастингсита-30. Проекция на плоскость (100).  
Условные обозначения те же, что и на рис. 14.

M1 и M2, смещается в гастингсита по оси  $b$  в направлении от координатной плоскости  $xz$ .

Тетраэдрические длины связей в гастингсита T1—O и T2—O равны 1,66<sub>7</sub> и 1,62<sub>5</sub> Å (см. табл. 37) и указывают на приуроченность Al<sup>3+</sup><sub>IV</sub> к позиции T1 и заполнение T2 только Si<sup>4+</sup>.

Среднее расстояние катион — кислород в M1 структуры гастингсита достигает 2,14<sub>5</sub> Å (см. табл. 38). Оно сопоставляется с таковыми в структуре рибекита-14 и близко к расстоянию M1—O в структуре арфведсонита-16, а также железистого пироксена (Burnham, 1966). Вероятно, средняя длина связи M1—O = 2,145 Å соответствует заполнению октаэдрической позиции только Fe<sup>2+</sup>.

Межатомные расстояния M2—O и M3—O в структуре гастингсита значительно меньше, чем M1—O, и составляют 2,07<sub>7</sub> и 2,08<sub>0</sub> Å. При интерпретации этого можно предположить, что в данных позициях находится не только Fe<sup>2+</sup>, но и катионы Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Ti<sup>4+</sup>, которые и уменьшают средние длины связей.

В целом 12 структур кальциевых амфиболов показывают, что усложнение химического состава и вхождение в тетраэдры Al<sup>3+</sup><sub>IV</sub> вместо Si<sup>4+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Ti<sup>4+</sup> вместо Mg<sup>2+</sup> при переходе от тремолита к роговым обманкам сопровождается некоторой перестройкой структуры, которая, однако, не ведет к симметрическим преобразованиям. Вхождение Al<sup>3+</sup> в тетраэдры увеличивает линейно среднюю длину связи T1—O и T2—O и изменяет угол O5—O6—O5 со 168° у тремолита до 161, 4° у смарагдита (см. табл. 37).

В октаэдрических положениях наблюдается преимущественное вхождение небольших катионов Fe<sup>3+</sup> и Al<sup>3+</sup><sub>VI</sub> в позицию M2, более крупных катионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в позиции M1 и M3. При этом распределение Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> между M1 и M3, по-видимому, в значительной степени подчинено влиянию внешних факторов, будучи непосредственно связанным с величиной температуры и давления.

Неравномерное распределение катионов почти во всех изученных амфиболах приводит к тому, что октаэдр M1, как правило, больше M3, а октаэдр M3 больше M2.

## СТРУКТУРА ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ КАЛЬЦИЕВЫХ АМФИБОЛОВ, КЕРСУТИТОВ И ДЖОСМИТИТА

Паргаситы и чермакиты — кальциевые амфиболы с высоким содержанием тетраэдрического и октаэдрического алюминия. В паргасите теоретического состава в тетраэдрах два атома кремния замещены алюминием, а в октаэдрах находится не менее одного атома  $Al_{VI}^{3+}$ . У чермакита количество  $Al_{VI}^{3+}$  повышается до двух, т. е. все октаэдрические позиции M2 заняты алюминием (табл. 39, 40). Описываемые амфиболы образуются в особых генетических условиях и, как показывают характерные парагенетические ассоциации с дистеном, при высоком общем давлении формируются настоящие глиноземистые паргаситы и чермакиты.

Высокоглиноземистыми, но несколько обедненными кремнеземом (по сравнению с метаморфическими паргаситами) являются их аналоги, ассоциирующие с вулканическими породами —  $Fe^{3+}$ - и  $Ti^{4+}$ -содержащие паргаситы, а также керсутиты и оксикерсутиты. Разнообразие генетических условий, в которых формируются высокоглиноземистые роговые обманки, позволило предположить, что структура их по некоторым параметрам должна быть различной. Для выяснения справедливости высказанного выше предположения были уточнены структуры роговых обманок паргаситового типа из амфиболитов Конкско-Белозерского района (Украинский щит), трех паргаситов из метаморфических пород высокого давления Северной Карелии (Балтийский щит), высокотемпературной паргаситовой роговой обманки из андезитов Камчатки и керсутита из вулканических пород Керсута в Гренландии (табл. 41, 42). Используются также литературные данные о структуре феррочермакита,  $Fe^{3+}$  —  $Ti^{4+}$ -паргасита из вулканических пород Новой Зеландии и двух оксикерсутитов.

### ПАРГАСИТЫ-31—34

Паргасит-31 — высокоглиноземистый кальциевый амфибол, связанный с амфиболитами Конкско-Белозерского района. По химическому составу он очень близок к паргаситу-32 из пород с дистеном, развитых на Балтийском щите. Отличается от него увеличенными

Химический состав высокоглинистых кальциевых

Минерал	Паргаситы			
	272	119/64	99	130Г/6
	№ п/п	31	32	33
SiO <sub>2</sub>	41,93	44,03	43,33	42,62
TiO <sub>2</sub>	0,45	0,67	0,78	0,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,59	13,99	15,98	17,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,82	1,40	1,84	1,00
FeO	16,67	16,20	13,15	12,96
MnO	0,30	0,18	0,17	0,04
MgO	6,99	8,44	9,54	9,90
CaO	11,27	10,88	10,65	11,84
Na <sub>2</sub> O	1,63	1,35	1,21	0,54
K <sub>2</sub> O	0,27	0,15	0,28	0,40
SO <sub>3</sub>	0,14	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,19	2,70	2,80	2,45
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,02	—	—	—
F	—	—	—	—
Σ	100,38	100,04	99,73	99,93
Ссылка на публикацию анализа	Данная работа	Литвин и др., 1973 в	Литвин и др., 1973 в	Литвин, 1973
Ссылка на публикацию структуры	Данная работа	Литвин и др., 1973 в	Литвин и др., 1973 в	Литвин, 1973
Местонахождение	Белозерский район, УЩ, СССР	Северная Карелия, БЩ, СССР	Северная Карелия, БЩ, СССР	Северная Карелия, БЩ, СССР

Кристаллохимические данные о высокоглиноземистых

Параметр, катион	31	32	33	34
a (Å)	9,819 (3)	9,792 (3)	9,761 (8)	9,762 (6)
b (Å)	18,071 (9)	18,050 (5)	18,003 (14)	17,994 (12)
c (Å)	5,328 (3)	5,322 (3)	5,316 (5)	5,325 (6)
β	105° 00' (6')	104° 47' (5')	104° 50' (7')	105° 06' (5')
V (Å <sup>3</sup> )	313,1 (8)	909,2 (4)	902,9 (4)	902,2 (5)
Федоровская группа	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m
Si	6,27	6,48	6,3	6,14
Al <sub>IV</sub>	1,73	1,52	1,70	1,86
Σ <sub>IV</sub>	8,00	8,00	8,00	8,00
Fe <sup>2+</sup>	2,08	1,99	1,59	1,56
Mn	0,04	0,02	0,02	0,01

амфиболов, керсутита и оксикерсутитов, вес. %

Чермакит	Fe <sup>3+</sup> -Ti-паргаситы		Керсутит	Оксикерсутиты			
	б/№	ЗК		б/№	З	б/№	б/№
	35	36		37	38	39	40
40,12	39,49	40,42	39,50	38,24	39,90		
0,87	2,02	2,55	10,33	5,89	4,65		
18,67	16,56	16,01	11,12	15,48	14,35		
2,64	3,07	4,84	0,06	9,27	9,60		
16,75	8,04	6,85	9,44	4,89	0,04		
0,27	0,12	0,10	0,10	0,16	0,08		
5,48	15,16	12,95	12,90	10,73	14,52		
11,65	12,04	10,28	10,91	10,69	12,14		
0,80	2,68	3,04	3,82	2,50	1,90		
0,75	0,32	2,05	1,43	1,33	2,31		
—	—	—	—	—	—		
—	—	—	—	—	—		
1,61	1,44	0,96	0,59	0,53	0,48		
0,01	0,22	0,00	—	—	0,02		
0,07	—	0,06	—	—	0,12		
99,69	100,16	100,14	100,20	99,71	—		
Hawthorne, Grundy, 1973	Литвин, Егорова, Петрунина, 1974	Mason, 1966	Gossner, Spielberg, 1929	Kitamura, Tokonami, 1971	Hawthorne, Grundy, 1973		
Hawthorne, Grundy, 1973	Литвин, Егорова, Петрунина, 1974	Papike, Ross, Clark, 1969	Данная работа	Kitamura, Tokonami, 1974	Hawthorne, Grundy, 1973		
Канада	Камчатка, Пенжинский район	Каканун, Новая Зеландия	Керсут, Гренландия	Япония, Префектура Нагасакки	—		

Таблица 40

кальциевых амфиболов, керсутите и оксикерсутитах

35	36	37	38	39	40
9,8179 (7)	9,869 (3)	9,870 (1)	9,985 (1)	9,807 (3)	9,892 (1)
18,106 (2)	18,040 (4)	18,058 (4)	18,119 (4)	18,017 (6)	18,064 (2)
5,3314 (5)	5,304 (3)	5,307 (2)	5,319 (1)	5,307 (2)	5,3116 (7)
105° 00' (1')	105° 10' (2')	105° 12' (1)	105° 09' (6')	105° 26' (1')	105° 388' (5')
915,4 (3)	912,0 (4)	912,7 (3)	919,5 (3)	903,9	—
C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m
6,00	5,78	5,97	5,93	5,75	5,88
2,00	2,22	2,03	1,97	2,25	2,12
8,00	8,00	8,00	7,90	8,00	8,00
2,10	0,98	0,84	1,19	0,61	—
0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Параметр, катион	31	32	33	34
Mg	1,56	1,85	2,06	2,13
Fe <sup>3+</sup>	0,43	0,16	0,20	0,11
Al	0,84	0,91	1,04	1,15
Ti	0,05	0,07	0,09	0,05
Σ <sub>IV</sub>	5,00	5,00	5,00	5,00
Ca	1,81	1,71	1,70	1,83
Na	0,47	0,32	0,34	0,15
K	0,05	0,09	0,05	0,07
Σ <sub>VIII, X</sub>	2,33	2,12	2,09	2,15
d <sub>экср</sub>	—	—	—	—
ρ <sub>рент</sub>	3,26	3,22	3,19	3,18
Метод пересчета анализа	13 катионов	13 катионов	13 катионов	13 катионов

	35	36	37	38	39	40
	1,22	3,30	2,85	2,89	2,42	3,19
	0,30	0,33	0,54	0,01	0,04	1,06
	1,30	0,46	0,39	—	0,48	0,37
	0,10	0,22	0,49	1,17	0,67	0,52
	5,04	5,30	5,12	5,27	5,24	5,15
	1,86	1,88	1,63	1,76	1,72	1,92
	0,23	0,76	0,87	1,11	0,73	0,54
	0,14	0,06	0,39	0,28	0,25	0,43
	2,23	2,70	2,89	3,22	2,70	2,89
	—	3,18	3,32	3,20—3,21	—	—
	3,25	3,20	3,23	3,27	3,30	3,21
	23 (O)	16 катионов	16 катионов	24 (O, OH, F)	24 (O, OH, F)	24 (O, O, FH)

Данные о методе уточнения структур высокоглиноземистых

Характеристика	31	32	33	34
Размеры кристалла, см <sup>3</sup>	0,38 · 10 <sup>-5</sup>	0,3 · 10 <sup>-5</sup>	0,24 · 10 <sup>-5</sup>	0,8 · 10 <sup>-5</sup>
Фильтр	Нет	Нет	Нет	Нет
Метод	а	а	а	а
Поправка на поглощение	Нет	Нет	Нет	Нет
μ, см <sup>-1</sup>	—	—	—	—
F <sub>э</sub>   > 0	649	480	510	1021
R <sub>(ω=1)</sub>	0,103	0,104	0,097	0,115
R <sub>(ω≠1)</sub>	—	—	—	—
Ось вращения	c	c	c	c

Примечание: а, б — см. табл. 8.

Координаты атомов в структуре высокоглиноземистых

Атом	Параметр	31	32	33	34
O1	x	0,1045 (11)	0,1034 (13)	0,1031 (16)	0,1042 (12)
	y	0,0931 (6)	0,0932 (7)	0,0921 (8)	0,0939 (6)
	z	0,2073 (29)	0,2021 (36)	0,2041 (35)	0,2099 (28)
	B	1,04	0,95	1,62	1,14

кальциевых амфиболов, керсутита и оксикерсутитов

	35	36	37	38	39	40
	0,11 · 10 <sup>-5</sup>	0,18 · 10 <sup>-4</sup>	0,1 · 10 <sup>-5</sup>	0,5 · 10 <sup>-5</sup>	0,3 · 10 <sup>-6</sup>	0,9 · 10 <sup>-6</sup>
	Zr	Нет	Nb	Нет	Nb	Zr
	б	а	б	а	б	б
	Да	Нет	Да	Нет	—	Да
	32,5	—	25,8	—	—	24,5
	1217	734	1052	879	971	1041
	0,045	0,102	0,047	0,130	—	0,04
	—	—	—	—	0,072	—
	[10 $\bar{1}$ ]*	c	[10 $\bar{1}$ ]*	c	—	[10 $\bar{1}$ ]*

Таблица 41

кальциевых амфиболов, керсутита и оксикерсутитов

	35	36	37	38	39	40
	0,1046 (4)	0,1080 (12)	0,1063 (4)	0,1052 (11)	0,1073 (8)	0,1058 (4)
	0,0936 (2)	0,0894 (6)	0,0882 (2)	0,0865 (5)	0,0872 (4)	0,0870 (2)
	0,2099 (7)	0,2071 (27)	0,2179 (8)	0,2161 (26)	0,2261 (16)	0,2196 (7)
	1,01	1,12	0,77	0,36	0,68	0,76

Атом	Пара-метр	31	32	33	34
O2	x	0,1206 (11)	0,1204 (14)	0,1187 (15)	0,1201 (11)
	y	0,1767 (6)	0,1761 (7)	0,1761 (8)	0,1761 (6)
	z	0,7453 (32)	0,7373 (39)	0,7517 (36)	0,7497 (21)
	B	1,20	0,97	1,37	0,82
O3	x	0,1170 (17)	0,1124 (21)	0,1087 (26)	0,1122 (17)
	y	0	0	0	0
	z	0,7158 (46)	0,7149 (59)	0,7078 (57)	0,7113 (40)
	B	0,83	1,17	2,06	1,23
O4	x	0,3664 (11)	0,3676 (13)	0,3700 (14)	0,3713 (11)
	y	0,2510 (6)	0,2523 (7)	0,2505 (7)	0,2519 (6)
	z	0,7931 (31)	0,7981 (36)	0,8097 (33)	0,7956 (27)
	B	1,05	0,83	0,85	0,99
O5	x	0,3527 (11)	0,3494 (14)	0,3517 (16)	0,3530 (12)
	y	0,1396 (5)	0,1385 (6)	0,1387 (7)	0,1409 (6)
	z	0,1033 (32)	0,1046 (42)	0,1119 (38)	0,1104 (29)
	B	0,85	0,76	1,39	0,99
O6	x	0,3418 (11)	0,3400 (13)	0,3412 (14)	0,3404 (11)
	y	0,1194 (6)	0,1193 (6)	0,1179 (7)	0,1208 (6)
	z	0,6088 (32)	0,6031 (39)	0,6035 (35)	0,6059 (27)
	B	1,32	0,89	0,88	0,88
O7	x	0,3280 (16)	0,3339 (16)	0,3327 (20)	0,3285 (18)
	y	0	0	0	0
	z	0,2761 (46)	0,2943 (45)	0,2856 (47)	0,2865 (43)
	B	1,25	0,15	0,72	1,36
T1	x	0,2816 (5)	0,2812 (5)	0,2774 (6)	0,2808 (4)
	y	0,0864 (3)	0,0864 (2)	0,0867 (3)	0,0866 (2)
	z	0,3008 (13)	0,2982 (15)	0,2998 (14)	0,3022 (10)
	B	0,55	0,30	0,94	0,87
T2	x	0,2915 (5)	0,2934 (5)	0,2942 (5)	0,2927 (4)
	y	0,1733 (2)	0,1733 (2)	0,1731 (3)	0,1734 (2)
	z	0,8118 (13)	0,8127 (14)	0,8140 (13)	0,8171 (10)
	B	0,68	0,13	0,30	0,77
M1	x	0	0	0	0
	y	0,0898 (8)	0,0895 (8)	0,0904 (4)	0,0900 (2)
	z	0,50	0,50	0,50	0,50
	B	0,67	0,53	0,29	0,98
M2	x	0	0	0	0
	y	0,1790 (7)	0,1780 (7)	0,1777 (4)	0,1776 (3)
	z	0	0	0	0
	B	0,77	1,26	1,60	1,47
M3	x	0	0	0	0
	y	0	0	0	0
	z	0	0	0	0
	B	0,51	+0,17	0,99	0,26
M4	x	0	0	0	0
	y	0,2809 (3)	0,2801 (7)	0,2802 (3)	0,2802 (2)
	z	0,50	0,50	0,50	0,50
	B	0,91	0,06	0,96	0,96

35	36	37	38	39	40
0,1198 (4)	0,1193 (10)	0,1186 (4)	0,1228 (10)	0,1170 (8)	0,1184 (4)
0,1766 (2)	0,1745 (5)	0,1729 (2)	0,1719 (5)	0,1706 (4)	0,1713 (2)
0,7419 (7)	0,7300 (24)	0,7310 (8)	0,7263 (26)	0,7326 (16)	0,7291 (7)
0,80	0,56	0,79	0,46	0,68	0,75
0,1136 (6)	0,1111 (15)	0,1076 (6)	0,1096 (16)	0,1015 (12)	0,1065 (5)
0	0	0	0	0	0
0,7126 (10)	0,7165 (34)	0,7122 (12)	0,7119 (37)	0,7177 (26)	0,7160 (10)
0,99	0,61	1,03	0,68	1,10	0,94
0,3713 (4)	0,3665 (11)	0,3666 (5)	0,3635 (10)	0,3654 (9)	0,3651 (4)
0,2511 (2)	0,2509 (6)	0,2505 (2)	0,2504 (5)	0,2514 (4)	0,2514 (2)
0,7951 (7)	0,7907 (25)	0,7893 (8)	0,7933 (62)	0,7858 (19)	0,7891 (8)
0,89	0,69	1,07	0,62	0,79	0,86
0,3516 (4)	0,3504 (11)	0,3501 (4)	0,3484 (11)	0,3493 (8)	0,3504 (4)
0,1401 (2)	0,1404 (5)	0,1392 (2)	0,1402 (4)	0,1396 (4)	0,1402 (2)
0,1093 (7)	0,1097 (25)	0,1094 (8)	0,1114 (28)	0,1029 (16)	0,1107 (7)
0,99	0,62	1,02	1,0	0,50	1,01
0,3418 (4)	0,3422 (12)	0,3451 (4)	0,3453 (11)	0,3472 (8)	0,3469 (4)
0,1206 (2)	0,1156 (6)	0,1175 (2)	0,1162 (4)	0,1196 (4)	0,1181 (2)
0,6021 (7)	0,6030 (28)	0,6069 (9)	0,6155 (28)	0,6056 (16)	0,6094 (8)
1,01	1,15	1,09	0,46	0,50	1,02
0,3323 (6)	0,3333 (15)	0,3392 (6)	0,3464 (14)	0,3435 (13)	0,3414 (6)
0	0	0	0	0	0
0,2861 (12)	0,2650 (35)	0,2840 (13)	0,2760 (28)	0,2835 (28)	0,2959 (12)
1,39	0,70	1,27	0,76	1,28	1,27
0,2799 (1)	0,2807 (4)	0,2813 (2)	0,2826 (4)	0,2842 (4)	0,2823 (1)
0,0864 (1)	0,0847 (2)	0,0857 (1)	0,0954 (2)	0,0855 (2)	0,08560 (7)
0,3012 (3)	0,3011 (9)	0,3032 (3)	0,3038 (2)	0,3027 (8)	0,3045 (3)
0,59	0,08	0,49	0,24	0,49	0,47
0,2926 (1)	0,2924 (4)	0,2909 (2)	0,2902 (4)	0,2921 (4)	0,2908 (1)
0,1736 (1)	0,1723 (2)	0,1728 (1)	0,1723 (2)	0,1722 (2)	0,17304 (7)
0,8161 (2)	0,8120 (9)	0,8112 (3)	0,8109 (11)	0,8107 (7)	0,8118 (3)
0,59	0,12	0,47	0,27	0,31	0,48
0	0	0	0	0	0
0,0902 (1)	0,0887 (2)	0,0859 (1)	0,0847 (2)	0,0798 (3)	0,0817 (1)
0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
0,65	0,47	0,87	0,45	0,35	0,66
0	0	0	0	0	0
0,1782 (1)	0,1789 (2)	0,1778 (1)	0,1772 (2)	0,1774 (2)	0,1767 (1)
0	0	0	0	0	0
0,55	0,22	0,77	0,59	0,22	0,63
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0,60	0,45	0,48	0,44	0,38	0,64
0	0	0	0	0	0
0,2806 (1)	0,2797 (2)	0,2781 (1)	0,2788 (2)	0,2779 (2)	0,27890 (8)
0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
0,85	0,39	0,85	0,38	0,60	0,84

Атом	Параметр	31	32	33	34
А	<i>x</i>	—	—	—	—
	<i>y</i>	—	—	—	—
	<i>z</i>	—	—	—	—
	В	—	—	—	—

линейными параметрами ячейки. Объем ячейки у паргасита-31 больше, чем у паргасита-32, на 3,9 Å<sup>3</sup>.

Среднее расстояние катион — кислород в тетраэдре Т1 паргасита-31 равно 1,68<sub>2</sub> Å, а в тетраэдре Т2 — 1,62<sub>0</sub> Å (табл. 43), что позволяет отнести тетраэдрический алюминий к позиции Т1. В то же время слегка завышенное расстояние Т1—О и заниженное Т2—О указывает на то, что точность определения координат атомов, а соответственно и межатомных расстояний в данном случае не очень высока. Однако отклонения от закономерностей, установленных в структурах других амфиболов, в целом невелики ( $\pm 0,01$  Å), и это дает право предполагать, что вывод о приуроченности Al<sub>IV</sub><sup>3+</sup> только к позиции Т1 правильный.

Октаэдрические расстояния М1—О = 2,13<sub>5</sub>, М2—О = 1,99<sub>5</sub> и М3—О = 2,12<sub>5</sub> Å (табл. 44) получены при заданном распределении

$$M1 = 0,55Fe^{2+} + 0,45Mg^{2+};$$

$$M2 = 0,22Fe^{2+} + 0,12Mg^{2+} + 0,21Fe^{3+} + 0,45Al^{3+};$$

$$M3 = 0,57Fe^{2+} + 0,43Mg^{2+}.$$

В целом отмечается близкое к равномерному распределение Mg<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> по позициям М1 и М3. Al<sub>IV</sub><sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> приурочены к позиции М2, что обычно для глиноземистых кальциевых амфиболов. Заслуживает внимание тот факт, что средние расстояния во всех октаэдрах структуры паргасита-31 на 0,021—0,007 Å больше, чем в структуре паргасита-32. По катионному же составу они должны быть одинаковыми. Этим, очевидно, и обусловлено некоторое увеличение ячейки паргасита-31 по сравнению с паргаситом-32.

Паргаситы-32—34 характеризуются общими особенностями химического состава и внутреннего строения, что обусловлено общностью условий их образования. Все они выделены из метаморфических пород свиты Хирви-Наволоч в Северной Карелии, сформировавшихся в условиях фации дистеновых гнейсов и амфиболитов. Первой была уточнена структура роговой обманки-34, которая выявила типичные особенности строения глиноземистых кальциевых амфиболов, а именно: приуроченность октаэдрического алюминия к позиции М2 и сравнительно равномерное распределение Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> по позициям М1 и М3. Для этой же роговой обманки отмече-

35	36	37	38	39	40
—	0,4838 (57)	0,4710 (17)	0,4609 (64)	0,4723 (18)	—
—	0	0	0	0	—
—	0,9288 (93)	0,9388 (24)	0,9248 (64)	0,9310 (34)	—
—	5,79	5,47	0,91	3,61	—

но наиболее высокое значение дитригонального разворота тетраэдров в шестичленных звеньях тетраэдрических алюмокремнекислородных лент. Структура паргасита-34 была уточнена в 1970 г. (Литвин, 1972, 1973).

В 1971 г. были уточнены структуры еще двух паргаситов из этих же пород Балтийского щита, подтвердившие сделанные ранее выводы об особенностях структуры и внутрикристаллического распределения катионов в амфиболах данного типа (Литвин и др., 1973б).

Из сравнения катионного состава тетраэдрических позиций и средних расстояний катион — кислород видно, что у паргаситов-32 и 34 тетраэдрический алюминий сосредоточен в положении T1, а T2 занято кремнием (расстояния T2—O = 1,62<sub>0</sub> и 1,62<sub>8</sub> Å). У паргасита-33 расстояния T2—O = 1,63<sub>8</sub> Å и T1—O = 1,66<sub>0</sub> Å заставляют относить к T1 0,38 Al<sup>3+</sup> и 0,62Si<sup>4+</sup>, а к T2—0,04 Al<sup>3+</sup> и 0,96 Si<sup>4+</sup>. Это свидетельствует о некоторой разупорядоченности его структуры по тетраэдрическому алюминию. Последнее, вероятно, объясняется тем, что он образовался в более высокотемпературных условиях, чем паргаситы-32 и 34.

Октаэдрические позиции трех паргаситов заняты двухвалентным железом, магнием и алюминием. Титан, трехвалентное железо и марганец содержатся в них в крайне незначительном количестве. В связи с этим изученные амфиболы представляют хороший материал для выявления особенностей распределения трех катионов по трем позициям и связи катионного состава с межатомными расстояниями в этих позициях.

Средние межатомные расстояния свидетельствуют о том, что в октаэдрических положениях M1 и M3 должны находиться только Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, а в M2—Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и небольшая примесь Fe<sup>2+</sup>. Сравнивая средние длины связей с химическим составом трех амфиболов, мы пришли к выводу, что октаэдрические катионы распределены в них следующим образом:

## Паргасит-32

$$M1 = 0,70Fe^{2+} + 0,30Mg^{2+};$$

$$M2 = 0,10Fe^{3+} + 0,47Al^{3+} + 0,43Mg^{2+};$$

$$M3 = 0,57Fe^{2+} + 0,43Mg^{2+}.$$

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (°) в тетраэдрах структуры

Атом	31	32	33	34
T1—O1	1,68 <sub>4</sub>	1,68 <sub>9</sub>	1,64 <sub>7</sub>	1,67 <sub>0</sub>
T1—O5	1,70 <sub>2</sub>	1,65 <sub>7</sub>	1,66 <sub>5</sub>	1,69 <sub>3</sub>
T1—O6	1,70 <sub>1</sub>	1,68 <sub>8</sub>	1,67 <sub>2</sub>	1,68 <sub>6</sub>
T1—O7	1,64 <sub>1</sub>	1,64 <sub>4</sub>	1,65 <sub>7</sub>	1,63 <sub>5</sub>
Среднее	1,68 <sub>2</sub>	1,66 <sub>9</sub>	1,66 <sub>0</sub>	1,67 <sub>2</sub>
T2—O2	1,62 <sub>4</sub>	1,63 <sub>9</sub>	1,65 <sub>8</sub>	1,62 <sub>9</sub>
T2—O4	1,60 <sub>0</sub>	1,61 <sub>1</sub>	1,58 <sub>0</sub>	1,62 <sub>6</sub>
T2—O5	1,63 <sub>2</sub>	1,63 <sub>4</sub>	1,65 <sub>9</sub>	1,62 <sub>7</sub>
T2—O6	1,62 <sub>5</sub>	1,63 <sub>2</sub>	1,65 <sub>0</sub>	1,62 <sub>8</sub>
Среднее	1,62 <sub>0</sub>	1,62 <sub>9</sub>	1,63 <sub>6</sub>	1,62 <sub>8</sub>
O1—T1—O5	109,5	108,6	110,7	109,7
O1—T1—O6	109,5	109,7	112,2	103,9
O1—T1—O7	109,3	111,6	111,3	110,2
O5—T1—O6	107,6	107,9	106,2	105,9
O5—T1—O7	108,8	110,7	107,7	110,5
O6—T1—O7	112,0	108,3	108,4	111,4
Среднее	109,5	109,5	109,4	109,4
O2—T2—O4	114,7	114,3	115,5	116,0
O2—T2—O5	109,0	108,6	106,4	103,5
O2—T2—O6	110,7	107,6	109,6	109,3
O4—T2—O5	109,0	109,8	107,3	103,7
O4—T2—O6	105,1	106,7	108,0	103,5
O5—T2—O6	109,4	109,6	109,9	110,9
Среднее	109,4	109,4	109,5	109,5
T1—O5—T2	133,7	138,1	136,6	133,1
T1—O6—T2	139,7	141,5	139,5	141,7
T1—O7—T1	144,2	143,0	140,3	144,6
O5—O6—O5	163,8	164,7	163,8	163,7
O5—O7—O6	161,0	165,9	162,1	162,5
T1—T2 (через O6)	3,12 <sub>2</sub>	3,13 <sub>2</sub>	3,11 <sub>4</sub>	3,13 <sub>1</sub>
T1—T2 (через O5)	3,06 <sub>5</sub>	3,05 <sub>1</sub>	3,05 <sub>6</sub>	3,04 <sub>6</sub>
T1—T1 (через O7)	3,12 <sub>4</sub>	3,11 <sub>7</sub>	3,11 <sub>7</sub>	3,11 <sub>6</sub>

высокоглиноземистых кальциевых амфиболов, керсутита и оксикерсутитов

	35	36	37	38	39	40
	1,668 (4)	1,64 <sub>8</sub>	1,667 (4)	1,64 <sub>5</sub>	1,677 (9)	1,684 (4)
	1,692 (4)	1,69 <sub>7</sub>	1,678 (5)	1,67 <sub>8</sub>	1,683 (9)	1,689 (4)
	1,679 (4)	1,65 <sub>4</sub>	1,670 (5)	1,67 <sub>6</sub>	1,684 (9)	1,682 (5)
	1,656 (2)	1,64 <sub>2</sub>	1,660 (3)	1,68 <sub>2</sub>	1,659 (6)	1,665 (2)
	1,674	1,66 <sub>0</sub>	1,669	1,67 <sub>0</sub>	1,676	1,680
	1,640 (4)	1,65 <sub>0</sub>	1,641 (4)	1,62 <sub>8</sub>	1,661 (9)	1,644 (4)
	1,620 (4)	1,61 <sub>3</sub>	1,606 (5)	1,60 <sub>8</sub>	1,618 (9)	1,615 (4)
	1,636 (4)	1,63 <sub>7</sub>	1,650 (5)	1,64 <sub>5</sub>	1,618 (9)	1,651 (5)
	1,656 (4)	1,67 <sub>4</sub>	1,661 (5)	1,67 <sub>4</sub>	1,636 (9)	1,663 (4)
	1,638	1,64 <sub>8</sub>	1,640	1,63 <sub>9</sub>	1,633	1,643
	109,8 (2)	109,8	112,0 (2)	111,8	111,9 (4)	112,4 (2)
	109,9 (3)	111,4	110,7 (2)	111,5	109,2 (5)	110,8 (3)
	111,2 (3)	110,2	110,9 (3)	111,3	111,1 (5)	110,7 (2)
	105,2 (2)	106,1	106,4 (3)	107,4	106,5 (4)	105,8 (2)
	109,6 (3)	105,9	107,4 (3)	106,6	107,6 (6)	107,6 (3)
	111,0 (3)	112,3	109,3 (3)	109,1	110,4 (6)	109,4 (3)
	109,4	109,3	109,4	109,4	109,5	109,5
	115,9 (2)	114,6	116,8 (2)	116,7	116,6 (4)	117,2 (2)
	109,6 (2)	109,8	109,3 (2)	107,7	108,4 (5)	109,3 (3)
	108,6 (2)	107,7	108,6 (2)	110,0	108,7 (4)	108,5 (2)
	109,1 (2)	109,0	109,6 (2)	105,5	110,3 (5)	109,5 (2)
	103,5 (2)	105,9	104,0 (3)	105,0	103,1 (5)	103,8 (2)
	110,5 (2)	109,6	108,1 (2)	107,5	109,5 (4)	108,2 (2)
	109,5	109,4	109,4	109,4	109,4	109,4
	133,7 (2)	133,7	134,4 (3)	135,4	136,0 (5)	134,3 (3)
	141,7 (2)	138,6	137,0 (3)	136,1	138,0 (5)	136,4 (2)
	141,9 (4)	137,2	137,3 (4)	133,2	136,4 (9)	136,4 (3)
	164,4 (2)	160,5	163,1 (2)	162,5	164,5 (4)	162,9 (2)
	163,1 (3)	158,0	161,8 (3)	160,9	162,3 (5)	161,8 (2)
	3,140 (2)	3,11 <sub>3</sub>	3,099 (2)	3,10 <sub>8</sub>	3,099 (6)	3,106 (2)
	3,060 (2)	3,06 <sub>5</sub>	3,068 (2)	3,07 <sub>6</sub>	3,061 (6)	3,077 (2)
	3,130 (3)	3,05 <sub>8</sub>	3,092 (2)	3,08 <sub>8</sub>	3,080 (5)	3,091 (3)

Межатомные расстояния катион — кислород в структуре высоко

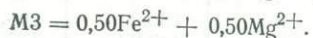
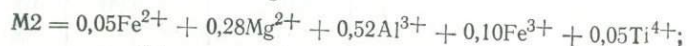
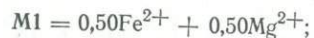
Атом	Кратность	31	32	33	34
M1—O1	2	2,07 <sub>8</sub>	2,08 <sub>8</sub>	2,07 <sub>4</sub>	2,06 <sub>0</sub>
M1—O2	2	2,18 <sub>8</sub>	2,16 <sub>0</sub>	2,17 <sub>2</sub>	2,17 <sub>6</sub>
M1—O3	2	2,14 <sub>2</sub>	2,11 <sub>8</sub>	2,09 <sub>5</sub>	2,11 <sub>2</sub>
Среднее		2,13 <sub>5</sub>	2,12 <sub>3</sub>	2,11 <sub>0</sub>	2,11 <sub>6</sub>

глиноземистых кальциевых амфиболов, керсутита и оксикерсутитов, Å

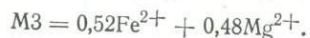
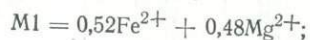
	35	36	37	38	39	40
	2,067 (5)	2,10 <sub>2</sub>	2,042 (5)	2,12 <sub>2</sub>	2,005 (9)	2,037 (5)
	2,170 (5)	2,12 <sub>7</sub>	2,141 (4)	2,12 <sub>6</sub>	2,188 (8)	2,173 (5)
	2,131 (4)	2,10 <sub>8</sub>	2,043 (4)	2,04 <sub>5</sub>	1,950 (8)	1,988 (5)
	2,123	2,11 <sub>2</sub>	2,075	2,09 <sub>3</sub>	2,048	2,066

Атом	Кратность	31	32	33	34
M2—O1	2	2,02 <sub>4</sub>	1,99 <sub>3</sub>	1,99 <sub>9</sub>	1,99 <sub>0</sub>
M2—O2	2	2,01 <sub>5</sub>	2,04 <sub>6</sub>	1,96 <sub>7</sub>	1,99 <sub>1</sub>
M2—O4	2	1,94 <sub>5</sub>	1,92 <sub>4</sub>	1,90 <sub>9</sub>	1,91 <sub>2</sub>
Среднее		1,99 <sub>5</sub>	1,98 <sub>8</sub>	1,95 <sub>8</sub>	1,96 <sub>8</sub>
M3—O1	4	2,12 <sub>5</sub>	2,11 <sub>0</sub>	2,09 <sub>3</sub>	2,13 <sub>2</sub>
M3—O3	2	2,12 <sub>4</sub>	2,08 <sub>9</sub>	2,09 <sub>4</sub>	2,09 <sub>0</sub>
Среднее		2,12 <sub>5</sub>	2,10 <sub>3</sub>	2,09 <sub>3</sub>	2,11 <sub>6</sub>
M4—O2	2	2,42 <sub>0</sub>	2,39 <sub>8</sub>	2,41 <sub>9</sub>	2,41 <sub>9</sub>
M4—O4	2	2,35 <sub>6</sub>	2,36 <sub>4</sub>	2,38 <sub>7</sub>	2,32 <sub>9</sub>
M4—O6	2	2,54 <sub>1</sub>	2,54 <sub>8</sub>	2,55 <sub>0</sub>	2,52 <sub>2</sub>
M4—O5	2	2,65 <sub>8</sub>	2,67 <sub>9</sub>	2,63 <sub>7</sub>	2,61 <sub>1</sub>
Среднее из 6		2,43 <sub>9</sub>	2,40 <sub>0</sub>	2,45 <sub>2</sub>	2,42 <sub>3</sub>
Среднее из 8		2,49 <sub>4</sub>	2,46 <sub>5</sub>	2,49 <sub>8</sub>	2,47 <sub>0</sub>
A—O5	4	3,02 <sub>8</sub>	3,02 <sub>6</sub>	3,02 <sub>1</sub>	3,04 <sub>5</sub>
A—O6	4	3,12 <sub>0</sub>	3,14 <sub>2</sub>	3,31 <sub>1</sub>	3,13 <sub>8</sub>
A—O7	2	2,51 <sub>2</sub>	2,53 <sub>1</sub>	2,49 <sub>8</sub>	2,54 <sub>2</sub>
A—O7	2	3,78 <sub>9</sub>	3,69 <sub>3</sub>	3,73 <sub>3</sub>	3,73 <sub>3</sub>
Среднее из 10		2,96 <sub>2</sub>	2,97 <sub>3</sub>	3,03 <sub>2</sub>	2,98 <sub>2</sub>
Среднее из 12		3,09 <sub>9</sub>	3,09 <sub>3</sub>	3,14 <sub>9</sub>	3,10 <sub>7</sub>

## Паргасит-33



## Паргасит-34



Во всех случаях отмечается приуроченность  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  к M1 и M3, где они находятся примерно в одинаковых количествах. Исключением является паргасит-32, у которого  $Fe^{2+}$  в большей степени приурочен к M1, чем к M3. Вхождение всего  $Al^{3+}$  в октаэдр M2 (0,45—0,60  $Al^{3+}$ ) резко уменьшает длины связей катион—кислород и в целом делает октаэдр M2 значительно меньше, чем октаэдры M1 и M3, что влечет за собой определенные искажения октаэдрической ленты.

Позиция M4 у всех четырех паргаситов имеет восьмерную координацию. Индивидуальные длины связей катион—кислород в полиэдре, отвечающем по своей форме искаженному томсоновскому кубу, различаются не более чем на 0,315 Å (паргасит-32).

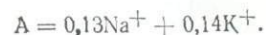
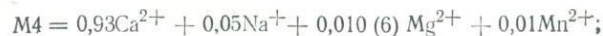
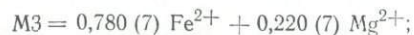
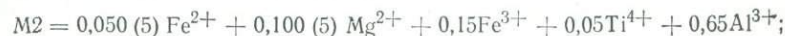
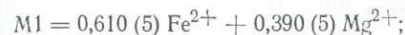
35	36	37	38	39	40
2,014 (4)	2,05 <sub>6</sub>	2,101 (4)	2,11 <sub>9</sub>	2,131 (8)	2,106 (5)
2,029 (5)	2,07 <sub>9</sub>	2,072 (5)	2,10 <sub>1</sub>	2,045 (9)	2,085 (5)
1,928 (5)	1,97 <sub>5</sub>	1,973 (4)	1,95 <sub>9</sub>	1,977 (8)	1,981 (5)
1,990	2,03 <sub>7</sub>	2,049	2,05 <sub>9</sub>	2,051	2,057
2,141 (4)	2,08 <sub>1</sub>	2,083 (4)	2,03 <sub>2</sub>	2,089 (7)	2,071 (4)
2,115 (6)	2,08 <sub>1</sub>	2,076 (7)	2,10 <sub>7</sub>	2,001 (15)	2,060 (6)
2,132	2,08 <sub>1</sub>	2,081	2,05 <sub>7</sub>	2,060	2,067
2,410 (4)	2,38 <sub>6</sub>	2,394 (4)	2,41 <sub>5</sub>	2,420 (8)	2,424 (5)
2,330 (5)	2,34 <sub>0</sub>	2,328 (5)	2,37 <sub>9</sub>	2,313 (10)	2,351 (5)
2,519 (4)	2,60 <sub>2</sub>	2,582 (5)	2,59 <sub>7</sub>	2,529 (9)	2,560 (4)
2,636 (4)	2,64 <sub>0</sub>	2,665 (4)	2,62 <sub>7</sub>	2,689 (8)	2,642 (6)
2,420	2,44 <sub>3</sub>	2,435	2,46 <sub>3</sub>	2,421	2,445
2,474	2,49 <sub>2</sub>	2,492	2,50 <sub>4</sub>	2,488	2,494
3,056 (4)	3,06 <sub>3</sub>	3,049 (5)	3,08 <sub>4</sub>	3,037 (8)	3,068 (4)
3,159 (3)	3,08 <sub>1</sub>	3,086 (4)	3,05 <sub>3</sub>	3,108 (7)	3,079 (3)
2,518 (4)	2,42 <sub>7</sub>	2,459 (8)	2,37 <sub>2</sub>	2,409 (15)	2,456 (4)
3,735 (4)	3,81 <sub>4</sub>	3,714 (7)	3,75 <sub>2</sub>	3,724 (11)	3,700 (4)
2,990	2,94 <sub>3</sub>	2,945	2,92 <sub>9</sub>	2,940	2,950
3,114	3,08 <sub>8</sub>	3,074	3,06 <sub>6</sub>	3,071	3,075

## ФЕРРОЧЕРМАКИТ-35

Структура феррочермакита-35 уточнена по экспериментальным данным, полученным на автоматическом дифрактометре. Рассчитана она с учетом анизотропных температурных колебаний атомов, что позволило довести фактор R до 0,045 по 1217 отражениям и определить со сравнительно высокой точностью координаты атомов и межатомные расстояния (Hawthorne, Grundy, 1973).

Среди амфиболов с уточненной структурой, да, пожалуй, и вообще среди химически анализированных паргаситов и чермакитов, это один из наиболее богатых алюминием образцов. Несколько анализов чермакитов и паргаситов с более высоким содержанием  $Al_2O_3$  (до 20%) приведено у Е. А. Костюк (1970), У. А. Дири, Р. А. Хаун и Дж. Зусмана (1965), Т. Банх и М. Окрусх (Bunch, Okrusch, 1973).

Согласно уточнению структуры феррочермакита (рис. 17) катионное распределение в октаэдрах выглядит следующим образом:



Ф. Хоуторн и Х. Гранди приводят четыре варианта распределения кремния и алюминия в тетраэдрических позициях структуры феррочермакита:

T1	T2
$0,38\text{Al}^{3+} + 0,62\text{Si}^{4+};$	$0,12\text{Al}^{3+} + 0,88\text{Si}^{4+};$
$0,45\text{Al}^{3+} + 0,55\text{Si}^{4+};$	$0,05\text{Al}^{3+} + 0,95\text{Si}^{4+};$
$0,31\text{Al}^{3+} + 0,69\text{Si}^{4+};$	$0,19\text{Al}^{3+} + 0,81\text{Si}^{4+};$
$0,46(3)\text{Al}^{3+} + 0,54(3)\text{Si}^{4+};$	$0,04(3)\text{Al}^{3+} + 0,96(3)\text{Si}^{4+}.$

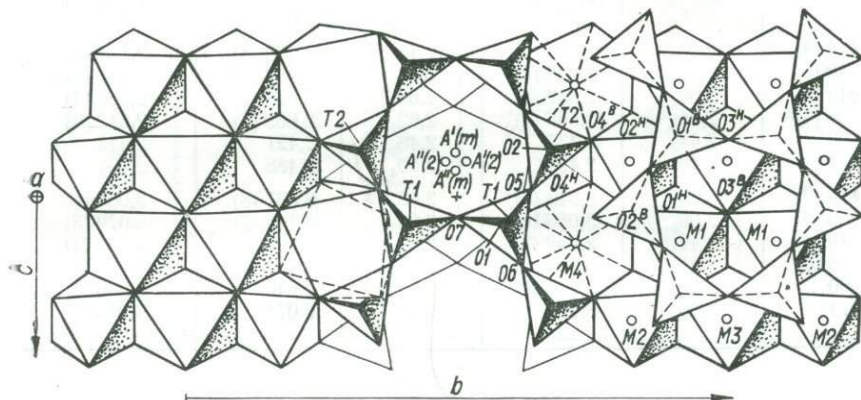


Рис. 17. Структура феррочермакита-35. Проекция на плоскость (100)  
Условные обозначения те же, что и на рис. 14.

Для первого распределения использовалась средняя длина связи Si—O и Al—O в силикатных структурах, по Дж. Смиуту и С. Бейли (Smith, Bailly, 1963). Второе распределение основано на данных о средних длинах связей T1—O и T2—O в структуре тремолита, по Дж. Папайку, М. Россу и Дж. Кларку. В третьем распределении учитывались только немостииковые длины связей в тетраэдрах тремолита и феррочермакита. Четвертое распределение получено уточнением позиционного заполнения по методу Л. Фингера (Finger, 1969a). Второй и четвертый варианты дали практически один и тот же результат. Последнее свидетельствует о том, что метод средних длин связей, используемый как критерий правильности катионного распределения в тетраэдрах T1 и T2 амфиболовых структур, дает верное представление о заселенности позиций.

Распределение октаэдрических катионов также неплохо согласуется со средними межзатомными расстояниями в октаэдрах M1, M2 и M3, хотя, по нашим представлениям (Литвин, 1973), позиция M3 должна была бы содержать немного больше  $\text{Fe}^{2+}$ , поскольку среднее расстояние, равное 2,132 А, отвечает 0,9  $\text{Fe}^{2+}$  и 0,1  $\text{Mg}^{2+}$ .

Рассматривая позиционный беспорядок в полиэдре А феррочермакита, Хоуторн и Гранди пришли к выводу, что катионы  $\text{K}^+$  и

$\text{Na}^+$  занимают в этой структуре четыре позиции с координатами  $A(2) - x = 0, y = 0,4788(17)$  и  $z = 0$ ,  $A(m) - x = 0,0272(34)$ ,  $y = 0,5$  и  $z = 0,0621(63)$

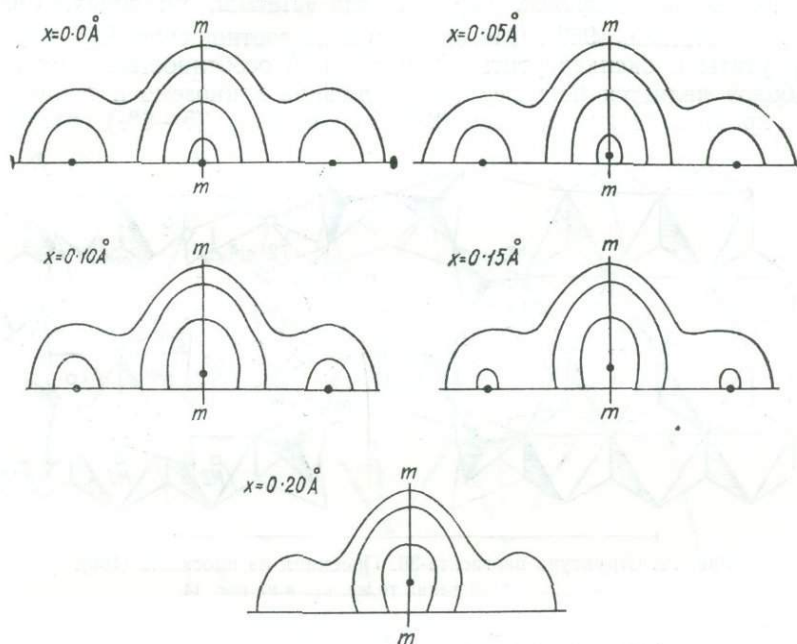


Рис. 18. Сечение электронной плотности через А в феррочермаките (Hawthorne, Grundy, 1972).

( $A(2)$  — две позиции на двойной поворотной оси, а  $A(m)$  — две позиции на зеркальной плоскости симметрии). Такое расположение щелочных металлов вытекает из карт электронной плотности (рис. 18).

### $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ -ПАРГАСИТЫ-36 и 37

Структуры двух паргаситов интересны тем, что они получены на образцах высокоглиноземистых кальциевых амфиболов из вулканических пород. Оба амфибола очень сходны между собой по химическому составу и почти неразличимы по параметрам элементарной ячейки. В то же время условия их образования как будто различны. Паргасит-36 выделен из андезитов (порфиритов), залегающих среди верхнемеловых (?) конгломератов правобережья среднего течения р. Пенжины на Камчатке (образец Н. Я. Онищенко). Паргасит-37 входит в состав эклогитовых ксенолитов, заключенных в вулканическую брекцию (Какануи, Новая Зеландия) (Mason, 1966; 1968). Амфибол ассоциирует в эклогитах с пиропом и авгитом и, по мнению Б. Масона, сформировался в нижней части зем-

ной коры или в верхней мантии. Камчатский амфибол образует крупные вкрапленники в андезите и, вероятно, является интрателлурическим. К этому же типу паргаситов можно отнести кальциевые амфиболы из габбровых пород Урала (Латыш, Фоминых, 1960; Литвин, Латыш, 1969). С ними сходны по соотношению  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  керсутиты и оксикерсутиты. Характерной особенностью этих амфиболов является повышенное содержание глинозема и пониженное кремнезема при среднем (2%) или высоком (5–6%) содержа-

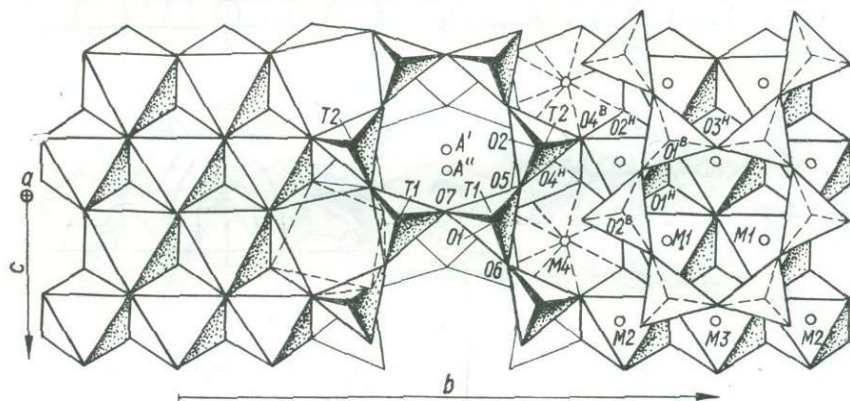


Рис. 19. Структура паргасита-36. Проекция на плоскость (100).  
Условные обозначения те же, что и на рис. 14.

нии  $\text{TiO}_2$ . В результате пересчета химических анализов, как правило, отмечается недостача катиона  $\text{Si}^{4+}$  для заполнения шести тетраэдрических позиций. Соответственно число катионов  $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$  превышает два (в формульной единице).

Паргаситы-36 и 37 при сходном химическом составе имеют практически одинаковые параметры элементарной ячейки (см. табл. 40), а как показало сравнение структур, они близки по главным структурным параметрам (рис. 19).

Уточнение структуры паргасита-36 позволяет распределить атомы по структурным октаэдрическим и тетраэдрическим позициям следующим образом:

$$\text{T1} = 0,36\text{Al}^{3+} + 0,64\text{Si}^{4+};$$

$$\text{T2} = 0,19\text{Al}^{3+} + 0,81\text{Si}^{4+};$$

$$\text{M1} = 0,30\text{Fe}^{2+} + 0,70\text{Mg}^{+2};$$

$$\text{M2} = 0,07\text{Fe}^{2+} + 0,08\text{Fe}^{3+} + 0,11\text{Ti}^{4+} + 0,23\text{Al}^{3+} + 0,51\text{Mg}^{2+};$$

$$\text{M3} = 0,24\text{Fe}^{2+} + 0,18\text{Fe}^{3+} + 0,58\text{Mg}^{2+}.$$

Авторы уточнения структуры паргасита-37 (Parike, Ross, Clark, 1969) не анализировали распределение октаэдрических катионов. Однако по межатомным расстояниям можно предпола-

гать некоторое обогащение позиции М3 двухвалентным железом (по сравнению с позициями М1 и М2).

В структуре паргасита-37, по Дж. Папайку, М. Россу и Дж. Кларку, для кремния и алюминия возможны три варианта распределения по позициям Т1 и Т2.

1. Если принять, что среднее расстояние кремний — кислород равно 1,623 Å, а при заполнении позиции на 0,75 Si и 0,25 Al —

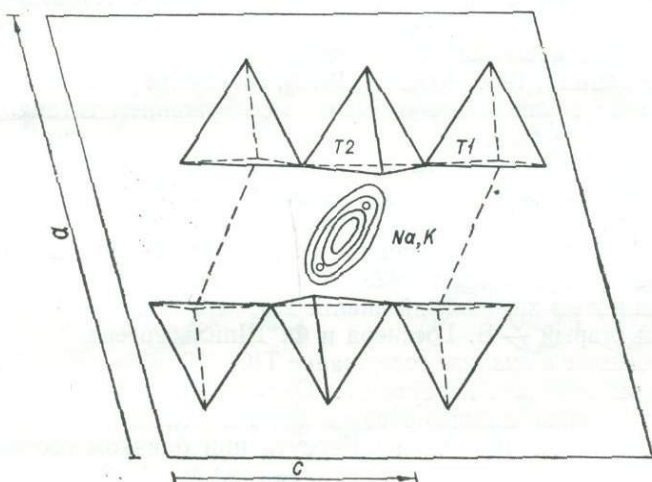


Рис. 20. Положение  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в А структуры паргасита-37. Проекция на плоскость (010) (Papike, Ross, Clark, 1969).

1,654 Å (Smith, Bailey, 1963), то это приведет к 0,37  $\text{Al}^{3+}$  и 0,63  $\text{Si}^{4+}$  в Т1 и 0,13  $\text{Al}^{3+}$  и 0,87  $\text{Si}^{4+}$  в Т2.

2. Если считать исходными данные о размерах тетраэдров Т1 и Т2 в тремолите-13, то это приведет к 0,43  $\text{Al}^{3+}$  и 0,57  $\text{Si}^{4+}$  в Т1 и 0,07  $\text{Al}^{3+}$  и 0,93  $\text{Si}^{4+}$  в Т2.

3. Если использовать не все индивидуальные длины связей, а только немостиковые, то в Т1 нужно будет поместить 0,34  $\text{Al}^{3+}$  и 0,00  $\text{Si}^{4+}$ , а в Т2—0,16  $\text{Al}^{3+}$  и 0,84  $\text{Si}^{4+}$ .

Наиболее приемлемым считается второй вариант. Такой же тип расчетов для феррочермакита-35 дал результат, аналогичный полученному при позиционном уточнении распределения, по методу Л. Фингера (Finger, 1969a).

Паргасит-37 — один из первых амфиболов, для которого был установлен позиционный беспорядок щелочных металлов с распределением их по двум близко отстоящим позициям (рис. 20).

Положение титана в структуре силикатов относится к одной из сложных и запутанных проблем. Исторически сложилось так, что титан вначале причислялся во многих силикатах, в том числе и амфиболах, к четверной координации в качестве заместителя кремния. Такой точки зрения придерживался В. С. Соболев (1949).

Первоначально титан относился нами также к тетраэдрической координации (Литвин, 1973). Однако сомнения в правильности такой позиции, основывавшейся на не очень уверенных статистических данных (Калинин, 1968; Костюк, 1970), заставили уточнить структуру керсутита с максимально высоким содержанием титана. К этому времени уже была уточнена структура оксикерсутита, давшая основания для отнесения титана к октаэдрическому, а не тетраэдрическому положению (Kitamura, Tokopami, 1971).

В качестве объекта исследования взят образец керсутита из Керсута (Гренландия), описанный Б. Госснером и Ф. Шпильбергером (Gossner, Spielberger, 1929). Из-за ограниченного количества материала новый химический анализ для него не делался, а был использован старый — Б. Госснера и Ф. Шпильбергера.

Приведенное в анализе содержание  $TiO$  (10, 33%, см. табл. 39) — наиболее высокое для керсутитов. Однако изучение керсутитов из Чешского массива, анализировавшихся в последнее время, показали, что у них и керсутита из Керсута при близком соотношении  $Si^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  содержание  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  различно. В то же время практически одинаковы у них параметры элементарной ячейки (первые числа относятся к гренландскому, а вторые — к чешскому образцу):

$$a = 9,885 (2) \text{ и } 9,885 (1) \text{ \AA}; \quad b = 18,119 (4) \text{ и } 18,102 (2) \text{ \AA};$$

$$c = 5,319 (1) \text{ и } 5,321 (2) \text{ \AA}; \quad \beta = 105^\circ 09' \text{ и } 105^\circ 12';$$

$$V = 919,5 (9) \text{ и } 919,0 (4) \text{ \AA}^3.$$

Полный химический анализ чешского керсутита, по данным Я. Ульриха (устное сообщение), выглядит следующим образом:  $SiO_2 = 40,61$ ;  $TiO_2 = 5,17$ ;  $Al_2O_3 = 14,09$ ;  $Fe_2O_3 = 3,22$ ;  $FeO = 7,82$ ;  $MnO = 0,14$ ;  $MgO = 13,07$ ;  $CaO = 11,56$ ;  $Na_2O = 2,44$ ;  $K_2O = 0,95$ ;  $P_2O_5 = 0,05$ ;  $H_2O^- = 0,05$ ;  $H_2O^+ = 0,64$ ;  $F = 0,14$ ;  $c \text{ у м м а} = 100,07\%$ .

В связи с наметившимися в керсутите из Гренландии расхождениями между параметрами элементарной ячейки и химическим составом было предпринято рентгеноспектральное определение содержания в нем  $TiO_2$  и  $SiO_2$  (методом микрозонда). Согласно данным Л. Г. Самойловича, в этом образце содержится 39,8%  $SiO_2$  и 5,79%  $TiO_2$ . Количество кремнезема, определенное химическим и рентгеноспектральными анализами, практически одинаково, что касается титана, то здесь расхождение оказалось очень большим. Разница одного и другого определений дала  $10,33 - 5,79 = 4,54\%$ . Мы не исключаем того, что наш образец из Керсута может быть не

идентичным анализировавшемуся Б. Госснером и Ф. Шпильбергером, однако существенное различие по содержанию  $TiO_2$  и  $SiO_2$  керсутита из Керсута и большинства других керсутитов (Дир, Хаун, Зусман, 1965) дает повод для предположения об ошибочности определения этих компонентов Б. Госснером и Ф. Шпильбергером.

Не имея возможности определить в нашем образце керсутита Mg, Fe, Al и щелочи, мы оставили их содержание, как и в перовна-

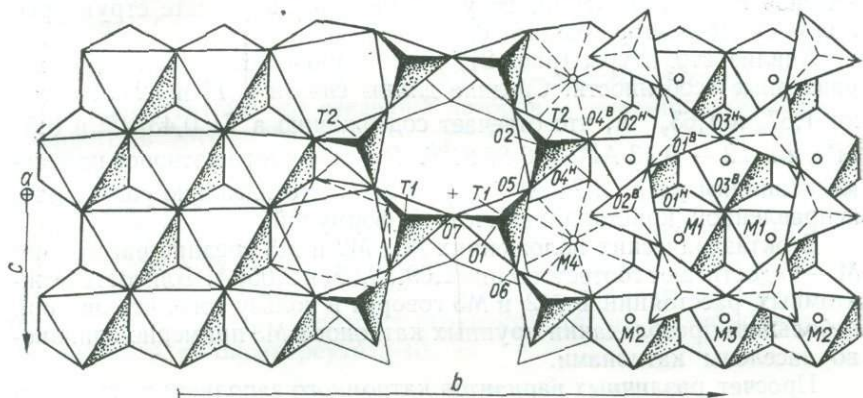
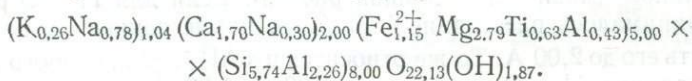


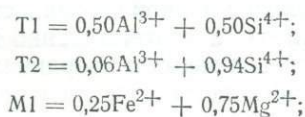
Рис. 21. Структура керсутита-38. Проекция на плоскость (100).  
Условные обозначения те же, что и на рис. 14.

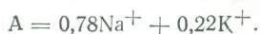
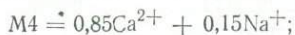
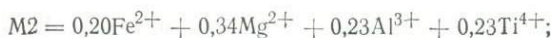
чальном анализе. Было изменено лишь соотношение  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  ( $TiO_2 = 5,79\%$ , а  $Al_2O_3 = 11, 12 + 4,54 = 15,66\%$ ). После пересчета исправленного анализа (по катионному методу) получена следующая кристаллохимическая формула:



Все указанные операции осуществлялись после того, как на основе кристаллохимической формулы (см. табл. 40) были произведены три цикла уточнения, не приведшие к более или менее приемлемой модели структуры, согласованной по катионному составу, изотропным температурным факторам и межкатионным расстояниям в полиэдрах. При этом титан относился как к тетраэдрической, так и к октаэдрической координации.

В дальнейших трех циклах уточнения использовалась исправленная кристаллохимическая формула, и это позволило прийти к однозначному решению структуры. В последнем, шестом, цикле уточнения принималось следующее распределение катионов по всем структурным позициям:



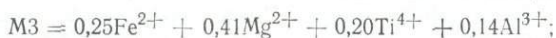
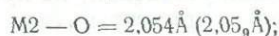
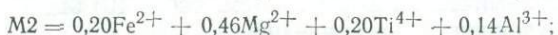
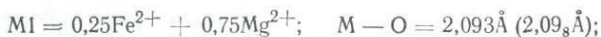


Этот вариант структуры достигнут при  $R = 0,16$ . Исключив из массива  $F_3$  66 отражений, не участвовавших в расчете структуры, получили  $R$ -фактор, равный 0,13.

Анализ структуры (рис. 21) дает возможность выявить ее характерные особенности. Средние длины связей в T1 и T2 составляют 1,67, и 1,63, Å, что отвечает содержанию в T1  $0,43Al^{3+}$  и  $0,57Si^{4+}$  и в T2 —  $0,13Al^{3+}$  и  $0,87Si^{4+}$ . В сумме число катионов по восьми позициям равно  $2,24Al^{3+}$  и  $5,76Si^{4+}$ . Это идеально совпадает с исправленной кристаллохимической формулой.

В октаэдрических положениях M1, M2 и M3 средние расстояния M—O достигают соответственно 2,09, 2,05, и 2,05, Å. Близость межатомных расстояний в M2 и M3 говорит в пользу того, что они при небольшом преобладании крупных катионов в M3 примерно одинаково заселены катионами.

Просчет различных вариантов катионного заполнения структурных позиций привел к варианту, довольно близкому по расчетным средним межатомным расстояниям к экспериментальным и не очень сильно отличающемуся от заданного в окончательном цикле уточнения. При этом учитывались последние данные по уточнению силикатных структур с собственно  $Ti^{4+}$  и  $Al^{3+}$  в октаэдрах (тинаксит — Петрунина и др., 1972, 1973; холмквистит — Литвин и др., 1973; клинохолмквистит — данная работа). Если для Ti—O ранее нами принималось расстояние 1,94 Å, то новые данные позволяют увеличить его до 2,00 Å. То же относится и к  $Al^{3+}$ , для которого среднее расстояние Al—O увеличено с 1,90 до 1,93 Å.



В скобках приведены экспериментальные величины средних межатомных расстояний. Разница экспериментальных и расчетных величин составляет во всех случаях 0,005 Å, что вполне допустимо при подобного рода построениях.

Следовательно, можно с полной уверенностью говорить о том, что в структурах керсутитов, а соответственно и вообще в амфиболах титан входит не в тетраэдрическую координацию, а концентрируется в позициях M2 и M3 в шестерном кислородном окружении.

Оксикерсутиты представляют собой титансодержащие кальциевые амфиболы вулканических пород, железо у которых почти полностью находится в окисной форме. Экспериментальные исследования показали, что при нагревании керсутиты переходят в окисную форму при температуре 600° и сохраняются до температуры 1100° С, после чего разлагаются с образованием смеси пироксена, гематита и плагиоклаза (Kitamura, Tokonami, 1971).

Уточнение структур двух оксикерсутитов осуществлено в 1971 и 1973 годах (Kitamura, Tokonami, 1971; Hawthorne, Grundy, 1973).

Оксикерсутит-39, по сведению авторов уточнения структуры, содержит в M1 — 0,40 MG + 0,60 FE; в M2 — 0,75 MG + 0,25 FE; M3 — 0,50 MG + 0,50 FE и в M4 — 0,86 Ca + 0,12 MC (MG = 0,83 Mg<sup>2+</sup> + 0,17 Al<sup>3+</sup>; FE = 0,45 Fe<sup>3+</sup> + 0,27 Fe<sup>2+</sup> + 0,28 Ti<sup>4+</sup>; MC = 0,20 Fe<sup>3+</sup> + 0,12 Fe<sup>2+</sup> + 0,13 Ti<sup>4+</sup> + 0,46 Mg<sup>2+</sup> + 0,09 Al<sup>3+</sup>). Соответствующие пересчеты на катионы показывают, что заполнение структурных позиций в оксикерсутите резко отлично от такового в структурах других амфиболов, в том числе и в оксикерсутите-40.

$$M1 = 0,33Mg^{2+} + 0,07Al^{3+} + 0,27Fe^{3+} + 0,16Fe^{2+} + 0,17Ti^{4+};$$

$$M2 = 0,62Mg^{2+} + 0,13Al^{3+} + 0,11Fe^{3+} + 0,07Fe^{2+} + 0,07Ti^{4+};$$

$$M3 = 0,42Mg^{2+} + 0,08Al^{3+} + 0,23Fe^{3+} + 0,13Fe^{2+} + 0,14Ti^{4+};$$

$$M4 = 0,86Ca^{2+} + 0,02Fe^{3+} + 0,02Fe^{2+} + 0,02Ti^{4+} + 0,06Mg^{2+} + 0,02Al^{3+}.$$

Таким образом, использованный авторами уточнения метод определения катионного распределения по октаэдрическим позициям себя не оправдал. Это вытекает из сравнения с результатами уточненной структуры оксикерсутита-40, по Ф. Хоуторну и Х. Гранди:

$$M1 = 0,343 (9) Fe^{3+} + 0,657 (9) Mg^{2+};$$

$$M2 = 0,056 (9) Fe^{3+} + 0,502 (9) Mg^{2+} + 0,185Al^{3+} + 0,257Ti^{4+};$$

$$M3 = 0,235 (14) Fe^{3+} + 0,765 (14) Mg^{2+};$$

$$M4 = 0,009Mn^{2+} + 0,958Ca^{2+} + 0,010 (15) Fe^{3+} + 0,025 (15) Mg^{2+};$$

$$T1 = 0,47 (4) Al^{3+} + 0,53Si^{4+};$$

$$T2 = 0,06 (4) Al^{3+} + 0,94 (4) Si^{4+};$$

$$A (2) = (Na_x^+ + K_y^+);$$

$$A (m) = (Na_{0,543-x}^+ + K_{0,434-y}^+); \quad x + 1,800y = 0,802 (10).$$

Средние межкатионные расстояния в октаэдрах и тетраэдрах структуры оксикерсутита-40 хорошо согласуются между собой по экспериментальным и расчетным данным, и это свидетельствует о близости полученного результата к истинному распределению катионов. Вызывает возражение только то, что Ф. Хоуторн и Х. Гранди отнес-

Координаты атомов в структуре джосмитита

Атом	x	y	z	B	Катион
M1	0,75	0,3416 (4)	0,50	0,72 (6)	0,32 Mg + + 0,68 Fe <sup>3+</sup>
M1'	0,75	0,1624 (5)	0,50	0,19 (9)	0,85 Mg + 0,15 Al
M2	0,75	0,4275 (3)	0	0,53 (5)	1,0 Fe <sup>3+</sup>
M2'	0,75	0,0751 (5)	0	0,69 (9)	0,74 Mg + + 0,26 Fe <sup>2+</sup>
M3	0,75	0,2559 (4)	0	0,65 (7)	0,55 Mg + + 0,45 Fe <sup>2+</sup>
M4	0,25	0,4589 (4)	0,50	1,02 (7)	1,0 Ca
M4'	0,25	0,0300 (4)	0,50	1,06 (7)	1,0 Ca
A'	0,25	0,2836 (1)	0	1,17 (3)	0,60 Ca + 0,40 Pb
Si1	0,4620 (5)	0,0807 (4)	0,1896 (9)	0,68 (7)	1,0 Si
Si2	0,4714 (5)	0,1691 (4)	0,6951 (10)	0,82 (7)	1,0 Si
Si3	0,4594 (5)	0,4228 (4)	0,1799 (9)	0,72 (7)	1,0 Si
Be	0,4731 (18)	0,3315 (13)	0,6894 (35)	0,11 (23)	1,0 Be
O1	0,6315 (12)	0,4253 (9)	0,2643 (23)	0,71 (17)	
O2	0,6434 (14)	0,3430 (10)	0,2231 (26)	1,07 (19)	
O3 = OH	0,6423 (13)	0,2517 (10)	0,2872 (24)	0,99 (17)	
O4	0,6375 (12)	0,1635 (9)	-0,2236 (23)	0,66 (16)	
O5	0,6318 (11)	0,0807 (9)	0,1896 (22)	0,55 (15)	
O6	0,3810 (13)	0,4977 (10)	0,2105 (25)	1,03 (19)	
O7	0,4030 (13)	0,3858 (10)	-0,1198 (25)	0,92 (18)	
O8	0,4115 (14)	0,3630 (10)	0,3779 (27)	1,14 (21)	
O9	0,4151 (15)	0,2513 (10)	0,7121 (28)	1,47 (21)	
O10	0,4054 (13)	0,1158 (10)	-0,1156 (24)	0,89 (18)	
O11	0,4084 (15)	0,1363 (10)	0,3954 (28)	1,32 (22)	
O12	0,3839 (14)	0,0037 (10)	0,2093 (27)	1,26 (20)	

Таблица 46

Межатомные расстояния в тетраэдрах структуры джосмитита, Å

Атом	Рас- стоя- ние	Атом	Рас- стоя- ние	Атом	Рас- стоя- ние	Атом	Рас- стоя- ние
Si1 — O12	1,582	Si2 — O4	1,580	Si3 — O6	1,575	Be — O2	1,632
Si1 — O5	1,615	Si2 — O9	1,593	Si3 — O8	1,634	Be — O9	1,663
Si1 — O11	1,647	Si2 — O10	1,638	Si3 — O1	1,638	Be — O7	1,677
Si1 — O10	1,671	Si2 — O11	1,639	Si3 — O7	1,647	Be — O8	1,688
Среднее	1,629	Среднее	1,613	Среднее	1,623	Среднее	1,665

ли весь титан исключительно к позиции M2. По-видимому, позиция M3 не является запрещенной для титана, и он в некотором количестве все же может входить в нее, что и сделано в нашем уточнении структуры керсутита-38.

### ДЖОСМИТИТ-41

Джосмитит в качестве амфиболоподобного минерала описал и структурно охарактеризовал П. Мур (Moore, 1968; 1969). Химический состав этого минерала (в вес. %) следующий (Moore, 1968):  $\text{SiO}_2$  — 40,29;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,77;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 13,04;  $\text{FeO}$  — 2,70;  $\text{Mn}$  — 2,89;  $\text{MgO}$  — 12,40;  $\text{PbO}$  — 6,71;  $\text{CaO}$  — 12,40;  $\text{BaO}$  — 2,89;  $\text{H}_2\text{O}$  — 6,53; с у м м а — 98,76. Параметры ячейки джосмитита:  $a = 9,885(15)$ ;

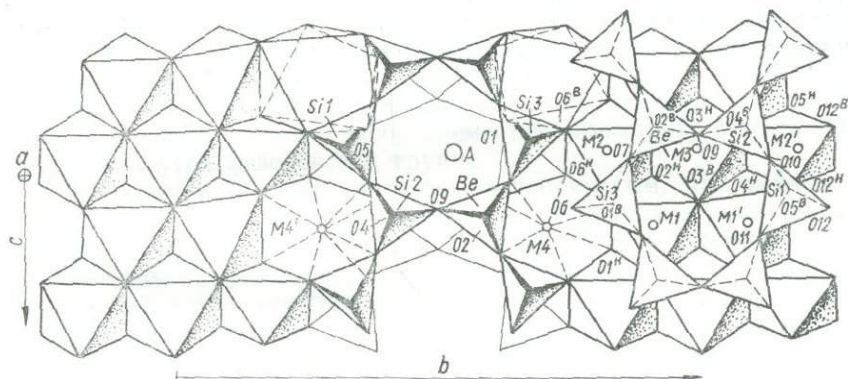


Рис. 22. Структура джосмитита-41. Проекция на плоскость (100).

$\text{O1}^B \dots \text{O12}^B$  — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,36$ ;  $\text{O1}^H \dots \text{O12}^H$  — позиции кислорода на уровне  $a \approx 0,64$ ;  $\text{Si1} - \text{Si3}$  — позиции Si;  $\text{Be}$  — позиция Be;  $\text{M1}, \text{M2}, \text{M3}, \text{M4}, \text{M1}', \text{M2}', \text{M3}', \text{M4}'$  — позиции Mg, Fe, Al, Ca;  $\text{A}$  — позиция Ca и Pb.

$b = 17,875(18)$ ;  $c = 5,227(5)$  Å;  $\beta = 105, 67^\circ$ ;  $V = 889,3 \text{ \AA}^3$ .  
Кристаллохимическая формула:  $\text{Pb}_{0,8}\text{Ca}_{5,2}\text{Fe}_{4,8}^{3+}\text{Mg}_{4,9}\text{Al}_{0,3}\text{Si}_{12,00}\text{Be}_{4,00}\text{O}_{44}(\text{OH})_4$ , федоровская группа  $P2/a$  и  $z = 1$ .

Таблица 47

Межатомные расстояния в октаэдрах структуры джосмитита, Å

Атом	Расстояние	Атом	Расстояние	Атом	Расстояние	Атом	Расстояние
M1 — O2	2,009	M1' — O4	2,050	M3 — O3	2,066	M4 — O7	2,509
M1 — O3	2,055	M1' — O5	2,052	M3 — O4	2,152	M4 — O1	2,532
M1 — O1	2,080	M1' — O3	2,070	Среднее	2,091	M4 — O8	2,553
Среднее	2,048	Среднее	2,075	A' — O9	2,559	Среднее	2,483
M2 — O6	1,975	M2' — O12	2,034	A' — O7	2,500	M4' — O12	2,313
M2 — O2	2,025	M2' — O5	2,075	A' — O8	2,594	M4' — O5	2,423
M2 — O1	2,090	M2' — O4	2,095	A' — O11	3,453	M4' — O11	2,604
Среднее	2,013	Среднее	2,068	A' — O10	3,493	M4' — O10	2,653
M3 — O2	2,055	M4 — O6	2,340	Среднее из 6	2,571	Среднее	2,498

Структура расшифрована на материале, полученном от кристалла размером  $0,09 \times 0,17 \times 0,15$  мм, на монокристалльном автоматическом дифрактометре с использованием монохроматического  $Mo K\alpha$  излучения. Осью вращения было ребро [010]. Окончательный фактор сходимости структуры по 1604 отражениям составил 0,128.

Особенностью структуры джосмитита является отсутствие обычной для амфиболов зеркальной плоскости, перпендикулярной  $b$ . Вместо нее есть плоскость скользящего отражения с трансляцией вдоль оси  $a$ , что определяется значительным искажением всех полиэдров, заполненных различными катионами (табл. 45—47, рис. 22).

Несмотря на отличия структуры джосмитита от структур других амфиболов средние межкатионные расстояния в тетраэдрах и октаэдрах остаются такими же или во всяком случае близкими для полиэдров, заполненных однотипными катионами.

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ АМФИБОЛОВ

В настоящее время среди амфиболов известны пять структурных типов, относящихся к ромбической (2 типа) и моноклинной (3 типа) сингониям. Причем в природных условиях встречены амфиболы лишь 4 структурных типов. Ромбический амфибол — протоамфибол получен искусственно. Особенностью каждого структурного типа является специфическое расположение катионов, а следовательно, и определенный набор элементов симметрии, отвечающий той или другой федоровской группе.

Еще совсем недавно считалось общепринятым, что амфиболы могут существовать только в форме двух структурных типов: моноклинного, имеющего федоровскую группу  $C2/m$ , и ромбического с федоровской группой  $Pnma$ . Предполагалось также, что ромбическая модификация образуется в результате двойникования моноклинной ячейки. Плоскостью двойникового срастания в этом случае является (100). Это кажущаяся простота перехода моноклинного амфибола в ромбический, обоснованная в какой-то мере часто приводимым в учебниках рисунком Б. Уоррена и Ф. Моделя (Warren, Model, 1930) о взаимоотношении двух ячеек, способствовала тому, что в литературе появились материалы, указывающие на находку в природных условиях не только ромбического магнезиально-железистого, но и ромбического кальциевого амфибола (Гинзбург, Белова, 1960; Гинзбург, 1965). В связи с этим возникает необходимость рассмотреть вопрос о взаимоотношении ромбических и моноклинных амфиболов более подробно. Эта необходимость усугубляется тем, что в литературе появились сообщения о невозможности перехода моноклинного амфибола в ромбический в связи с тем, что при двойниковании с ромбической ячейкой  $Pnma$  может совместиться только моноклинная ячейка  $P2_1/m$ , но не ячейка  $C2/m$ . Амфиболы же с ячейкой  $P2_1/m$  пока неизвестны и вряд ли будут обнаружены (Дир, Хауи, Зуссман, 1965). Из описания структур, приведенных в предыдущих главах, следует, что получить ромбическую структуру  $Pnma$  нельзя не только двойникованием структуры  $C2/m$ , но и структуры  $P2_1/m$ . Структурная перестройка должна иметь глубокий сдвиговый характер типа полиморфных превращений с существенным перемещением внутри ячейки катионов и анионов.

## ПРИНЦИП ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ И СТРУКТУРА АМФИБОЛОВ

Основу структуры амфиболов создают кислородные анионы. Анализ 41 структуры со всей очевидностью подтверждает достаточно прочно укоренившееся среди кристаллохимиков (Белов, 1947), но подвергающееся в последнее время сомнению (Лебедев, 1969) мнение о том, что кислородные атомы образуют в них плотнейшую

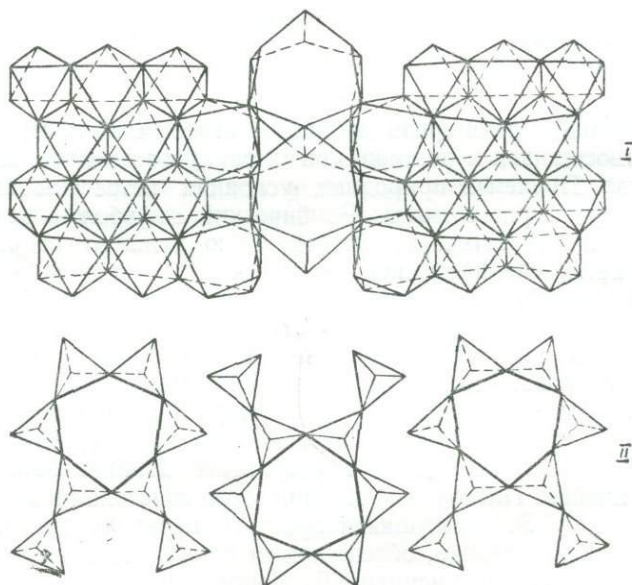


Рис. 23. Октаэдрический (I) и тетраэдрический (II) слои в структуре паргасита-33.

упаковку, в октаэдрических и тетраэдрических пустотах которой располагаются катионы. Недавно Н. В. Белов высказал мысль о том, что плотнейшая упаковка — это частный случай «...более общего принципа, по которому в кристаллических структурах «ведущие» атомы располагаются таким образом, чтобы вокруг каждого из них было максимальное количество одинаково длинных векторов до ближайших соседей» (1972, с. 12). По нашему мнению, структура амфиболов относится именно к «частному случаю», для которого принцип плотнейшей упаковки кислородных анионов должен использоваться в полной мере, и только с позиций плотнейшей упаковки раскрываются закономерности строения амфиболов.

В простейшем случае пространство может быть заполнено шарами одинакового размера двумя способами: в двухслойном варианте (AB) — гексагональная упаковка и в трехслойном (ABC) — кубическая. Те или другие сочетания этих двух вариантов дают бесконечное множество плотнейших упаковок (Белов, 1947). Амфибо-

ловые структуры представляют пример трехслойной (ABC...) и более сложных — шестислойной (ABCACB...) и двенадцатислойной (ABCACBACBACBACB...) — упаковок.

Структура амфиболов относится к ленточному (или цепочечному) типу с характерным линейным распределением тетраэдрических и октаэдрических катионов. Это утверждение безусловно правильно, и данный тип строения особенно наглядно проявляется при изобра-

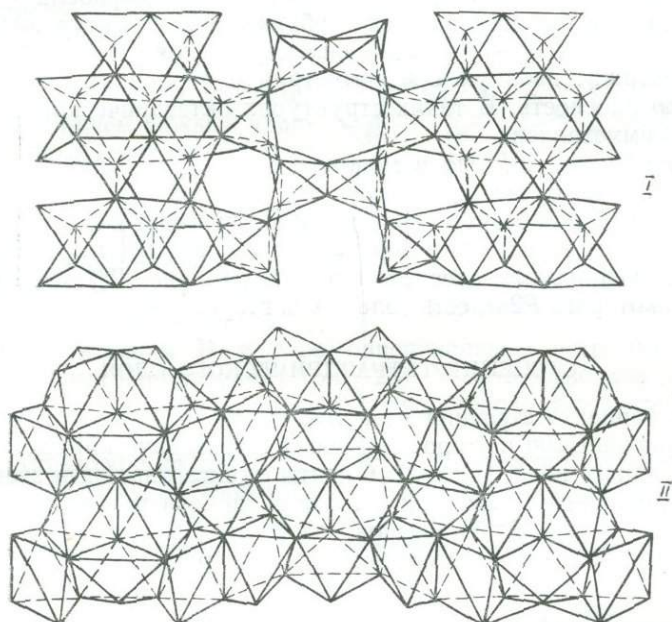


Рис. 24. Незаполненные тетраэдры октаэдрического (I) и незаполненные октаэдры тетраэдрического (II) слоя в структуре паргасита-33.

жении структуры в виде октаэдрических и тетраэдрических полиэдров, объединенных через общие кислородные атомы в единый комплекс октаэдрических лент и тетраэдрических пакетов.

Следует, однако, рассмотреть структуру и с иных позиций. В амфиболох все октаэдрические катионы располагаются в пустотах одного слоя плотнейшей упаковки кислородных атомов, а тетраэдрические катионы — в пустотах другого слоя, параллельного первому. Последовательность слоев: один октаэдрический, один тетраэдрический, т. е. структура явно слоистая, что можно видеть на рис. 23, где изображены отдельно октаэдрический (I) слой, в той или иной мере искаженный в области крупных катионов M4 и A, и тетраэдрический (II), в котором в шестичленных звеньях тетраэдры повернуты вершинами либо в одну, либо в другую сторону. Незаполненные тетраэдрические и октаэдрические положения, соответствующие слоям I и II, изображены на рис. 24.

## СТРОЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Если отвлечься от некоторых деталей строения, связанных с координацией позиции М4 и заполненностью или вакантностью позиции А, то октаэдрические слои амфиболовых структур можно свести к трем типам.

Наиболее просто построен октаэдрический слой у моноклинных амфиболов федоровской группы  $C2/m$  и у протоамфибола —  $Pnmm$ . Как видно на рис. 5 и на всех изображениях структур амфиболов  $C2/m$  (см. рис. 7, 9—12 и т. д.), симметрия слоя у них —  $2/m$ , т. е. слой содержит двойную ось симметрии и перпендикулярную зеркальную плоскость. В таких структурах октаэдрический слой наиболее симметричен.

У ромбических  $Pnma$  и моноклинных  $P2_1/m$ -амфиболов кислородные атомы октаэдрического слоя, расположенные на разных уровнях, двойной осью не связаны, и это приведет к симметрии слоя  $m$ , т. е. в нем есть только зеркальная плоскость (см. рис. 2, 4, 6).

В октаэдрическом слое джосмитита (см. рис. 22), федоровская группа которого  $P2/a$ , есть только ось второго порядка.

## СТРОЕНИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Три варианта строения известны и для тетраэдрического слоя. У амфиболов  $C2/m$  и у протоамфибола тетраэдрический слой состоит из лент одного вида. Поскольку ленты с гексагональным звеном пока не обнаружены и все они в той или иной мере содержат дитригональный разворот тетраэдров, одной из характеристик тетраэдрического слоя является ориентировка дитригонов.

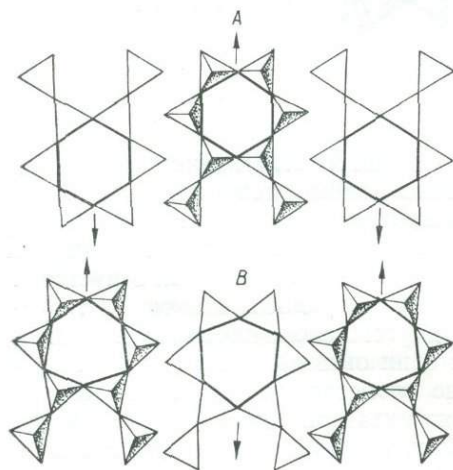


Рис. 25. Ориентировка шестичленных лент А и В в тетраэдрических слоях примитивного куммингтонита-7.

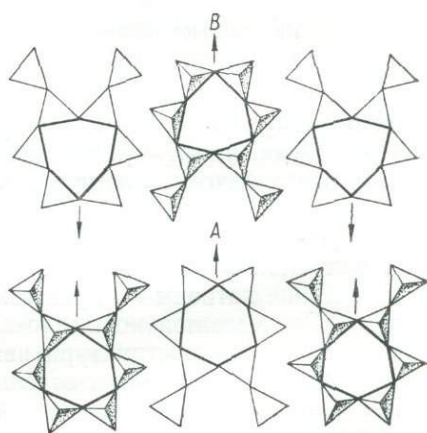


Рис. 26. Ориентировка шестичленных лент А и В в тетраэдрических слоях жедрита-5.

В структурах амфиболов  $C2/m$  и  $Pnmm$  ленты в пределах слоя ориентированы острями дитригонов по отношению к оси  $c$  ячейки попеременно то в одну, то в другую сторону (см. рис. 23). У примитивного куммингтонита  $P2_1/m$  и у ортоамфиболов  $Pnma$  тетраэдрические ленты представлены не одним, а двумя видами, причем каждый индивидуальный тетраэдрический слой содержит ленты только одного вида: либо ленты А, либо ленты В. Ориентированы же они по-разному в структурах  $P2_1/m$  и  $Pnma$ . У примитивного куммингтонита и ленты А, и ленты В в слое ориентированы острями дитригонов в разных направлениях (рис. 25). У ортоамфиболов дитригоны направлены в ленте А острями в одну сторону, а в ленте В — в разные стороны (рис. 26).

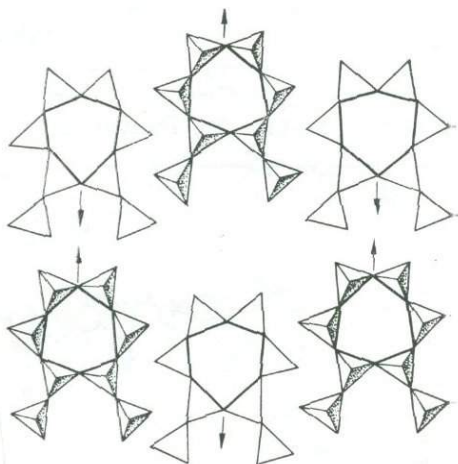


Рис. 27. Ориентировка шестичленных лент в тетраэдрическом слое джосмитита-41.

В структуре джосмитита зеркальной плоскости симметрии нет, поэтому тетраэдры левой и правой стороны ленты неравнозначны и в целом лента асимметрична. Строение же слоя в отношении ориентировки дитригонов аналогично таковому у амфиболов  $C2/m$  и  $Pnmm$  (рис. 27).

#### ФРАГМЕНТЫ, СТРУКТУРЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ ЛЕНТАМИ

Октаэдрические и тетраэдрические слои объединяются в единую структуру через общие для них кислороды. Таковыми являются кислороды  $O_1$  и  $O_2$ , общие для вершин октаэдров и тетраэдров в плоскости  $(100)$ , и кислороды  $O_4$ ,  $O_5$  и (или) кислороды  $O_6$ , через которые сочленяются тетраэдрические и октаэдрические ленты в плоскости  $(010)$ , т. е. в боковом направлении (вдоль оси  $b$  ячейки). Сочетание двух тетраэдрических лент, объединенных в двухслойный тетраэдрический пакет, и октаэдрических лент дает рифленый слой, различным способом последовательного наложения которого в направлении  $a$  ( $a \sin \beta$ ) можно получить все известные структуры амфиболов. Симметрия элементарных фрагментов, слагающих рифленый слой, такая же, как и октаэдрического слоя:  $2/m$ ,  $m$  и  $2$ .

Три типа рифленых слоев дают пять типов структур: слой  $2/m$  — две структуры  $C2/m$  и  $Pnmm$ , слой  $m$  — две структуры  $P2_1/m$ ,  $Pnma$  и слой  $2$  — одну структуру  $P2/a$ .

## СПОСОБЫ НАЛОЖЕНИЯ РИФЛЕННЫХ СЛОЕВ И ТИПЫ АМФИБОЛОВЫХ СТРУКТУР

Наиболее просто построены амфиболы, относящиеся к структурному типу  $C2/m$ . Структура паргасита-36 в шариковом изображении показана на рис. 28. Римскими цифрами I и II обозначены первый

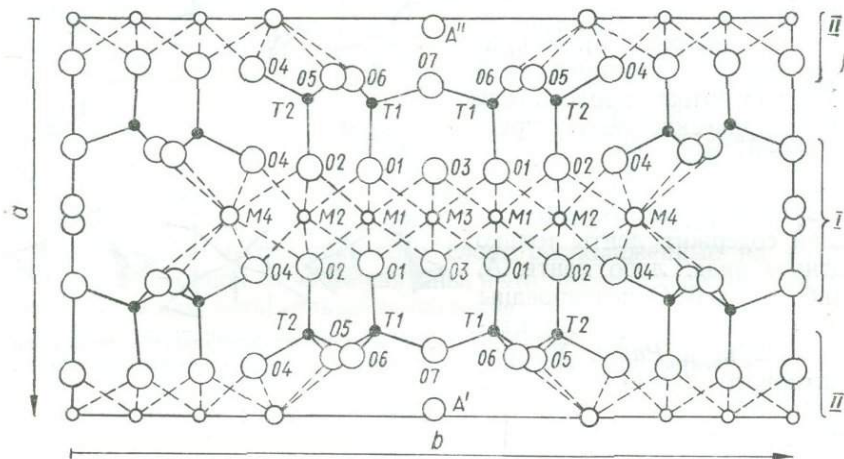
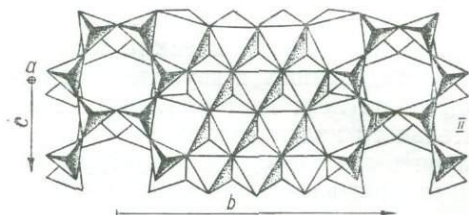
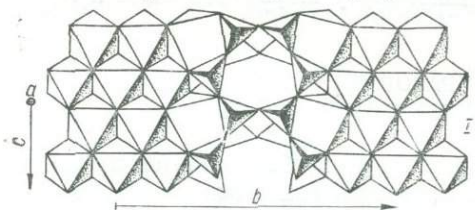


Рис. 28. Структура паргасита-36. Проекция на плоскость (001).

Условные обозначения те же, что и на рис. 14.

и второй октаэдрические слои, лежащие в основе рифленых слоев (рис. 29) и наложением которых получена вся структура.

Если принять первый рифленый



слою в структуре амфиболов  $C2/m$  за исходный, то второй слой будет по отношению к нему ориентирован таким же образом, но сдвинут на  $1/2b$  и  $\sim + 1/4c$ . Трансляция третьего слоя по отношению к первому —  $1/2b$  и  $\sim + 1/4c$ . Смещением по оси  $c$  объясняется величина угла моноклинности, который приблизительно равен  $\arccos \frac{0,5c}{a}$ .

Аналогичная последовательность наложения рифле-

Рис. 29. Два параллельных (100) фрагмента структуры паргасита-36.

ных слоев отмечается и для джосмитита. От структуры моноклинных амфиболов  $C2/m$  структура джосмитита отличается строением октаэдрических и тетраэдрических слоев и разворотом структурных фрагментов на  $180^\circ$  вокруг осей  $b$  и  $c$  ячейки (рис. 30 и 31).

У примитивного куммингтонита последовательность наложения рифленых слоев внешне такая же, как и у амфиболов  $C2/m$ , однако второй слой по отношению к первому не только сдвинут на  $+1/2b$  и  $\sim +1/4c$ , но и повернут на  $180^\circ$  вокруг горизонтальной оси, сов-

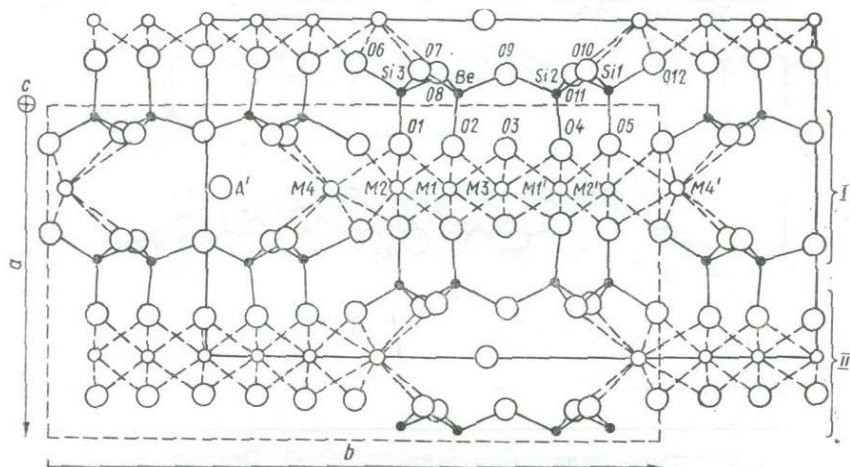


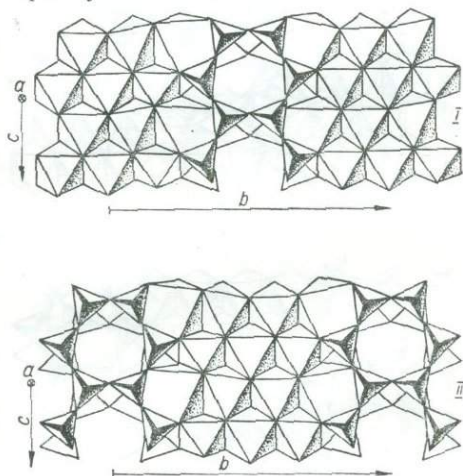
Рис. 30. Структура джосмитита-41. Проекция на плоскость (001).

Условные обозначения те же, что и на рис. 22.

падающей с осью  $b$  ячейки (рис. 32 и 33). Кислородные атомы В, являющиеся нижними в верхнем слое, становятся верхними в нижнем слое, что сохраняет ориентировку нижнего слоя в целом такой же, как и верхнего по отношению к осям  $c$  и  $b$ , и делает ее обратной по отношению к оси  $a$ . Указанные сдвиги и поворот на  $180^\circ$  вокруг оси  $b$  приводят к тому, что треугольные грани октаэдров и острия дитригонов в лентах тетраэдров как в одном, так и в другом слое ориентированы одинаково (рис. 33).

Ориентировка и сдвиг рифленых слоев в структуре протоамфибола выглядят иначе,

Рис. 31. Два параллельных (100) фрагмента структуры джосмитита-41.



чем в моноклинных  $C2/m$ ,  $P2/a$  и  $P2_1/m$ -амфиболах (рис. 34 и 35). Протоамфибол сложен двумя слоями, но второй из них сдвинут по отношению к первому на  $+1/2b$  и  $+1/2c$  и повернут на  $180^\circ$  вокруг оси, лежащей в плоскости симметрии и

параллельной оси  $c$  ячейки, что приводит к различной ориентировке треугольных граней октаэдров, лежащих в плоскости  $cb$ . Третий слой сдвинут по отношению к первому на  $-1/2b$  и  $-1/2c$  и опять

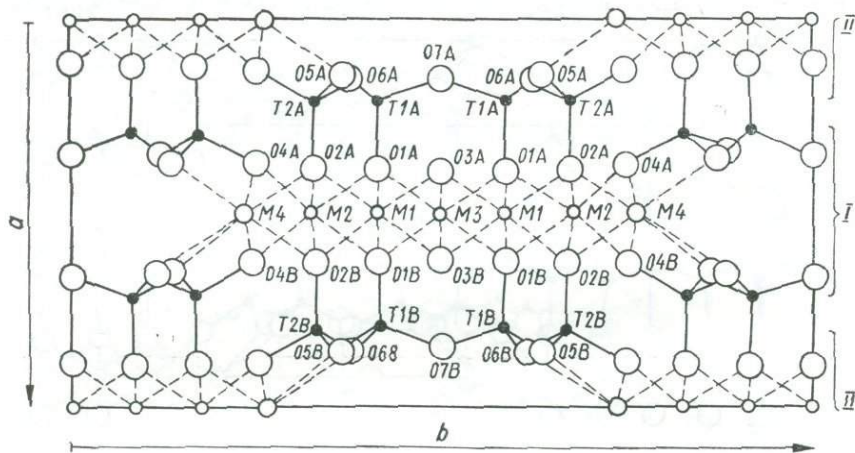


Рис. 32. Структура примитивного куммингтонита-7. Проекция на плоскость (001).

Условные обозначения те же, что и на рис. 6.

повернут на  $180^\circ$  вокруг оси, параллельной  $c$ . Он полностью повторяет первый слой, и ячейка является ромбической, а не моноклинной.

Наиболее сложно построены ортоамфиболы *Pnma*. У них наблюдается следующая последовательность рифленых слоев (рис. 36 и 37): второй слой сдвинут на  $+1/2b$  и  $+1/2c$  и повернут на  $180^\circ$  вокруг оси  $c$ ; третий слой смещен по отношению ко второму на  $-1/2b$  и  $+1/4c$  и повернут на  $180^\circ$  вокруг оси, параллельной  $b$ ; трансляция четвертого слоя относительно третьего  $+1/2b$  и  $-1/2c$ , четвертый слой развернут на  $180^\circ$  вокруг оси  $c$ ; пятый слой (он же первый

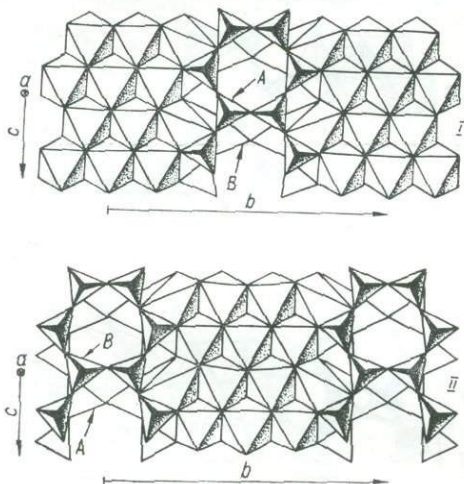


Рис. 33. Два параллельных (100) фрагмента структуры примитивного куммингтонита-7.

следующей ячейки) сдвинут относительно четвертого на  $-1/2b$  и  $-1/2c$  и повернут вокруг оси  $b$  на  $180^\circ$ . Таким образом, у ортоамфиболов наложение рифленых слоев повторяется только в пятом, а не в третьем слое, и это приводит к удвоению параметра  $a$ .

Все изложенное выше позволяет сделать вывод, что структурные типы амфиболов различаются между собой величиной и направлением трансляции рифленых слоев вдоль оси  $c$  и их ориентировкой

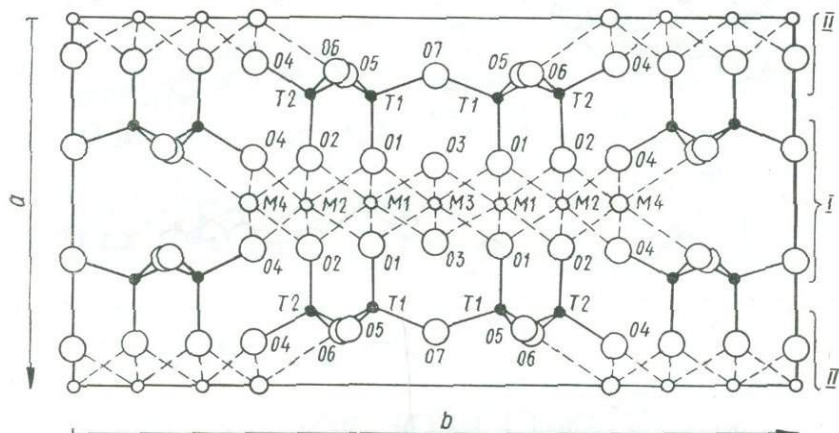


Рис. 34. Структура протоамфиболо-6. Проекция на плоскость (001).

Условные обозначения те же, что на рис. 5.

по отношению к осям  $a$  и  $c$ . Для амфиболов  $Pn\bar{m}n$  и  $C2/m$ , симметрия рифленого слоя у которых  $2/m$ , ориентировка октаэдров по отношению к  $a$  значения не имеет. Для них важны ориентировка слоя по отношению к оси  $c$  и его трансляции.

В принятой нами установке ось  $a$  направлена положительным (+) концом от наблюдателя или вниз в плоскости чертежа, ось  $b$  — вправо в плоскости чертежа и ось  $c$  — вниз в плоскости чертежа или от наблюдателя. В этой установке положительной (+) считается такая ориентировка октаэдров, при которой верхние треугольные их грани, лежащие в плоскости чертежа,

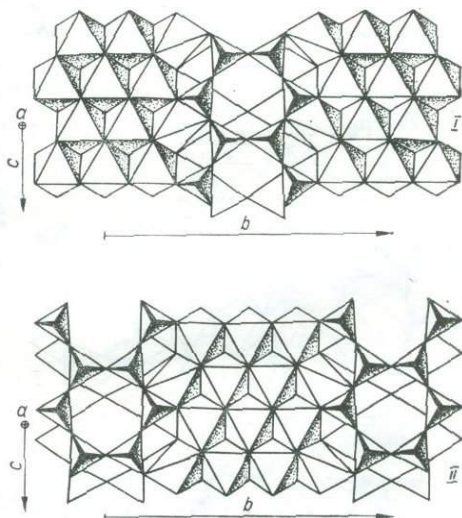


Рис. 35. Два параллельных (100) фрагмента структуры протоамфиболо-6.

повернуты вершинами по направлению (+)  $c$ , и отрицательной, при которой треугольные грани октаэдров повернуты вершинами по направлению (-)  $c$ .

Второй характеристикой ориентировки рифленого слоя у амфиболов  $P2_1/m$  и  $Pn\bar{m}a$  является положение кислородных атомов А и В

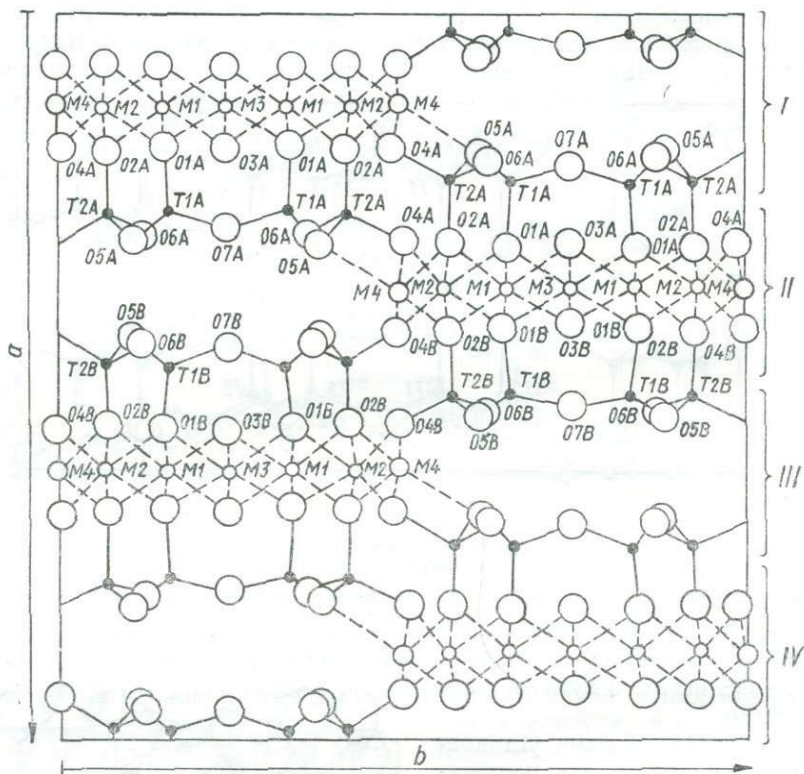


Рис. 36. Структура холмквистита-1. Проекция на плоскость (001).  
Условные обозначения те же, что и на рис. 2.

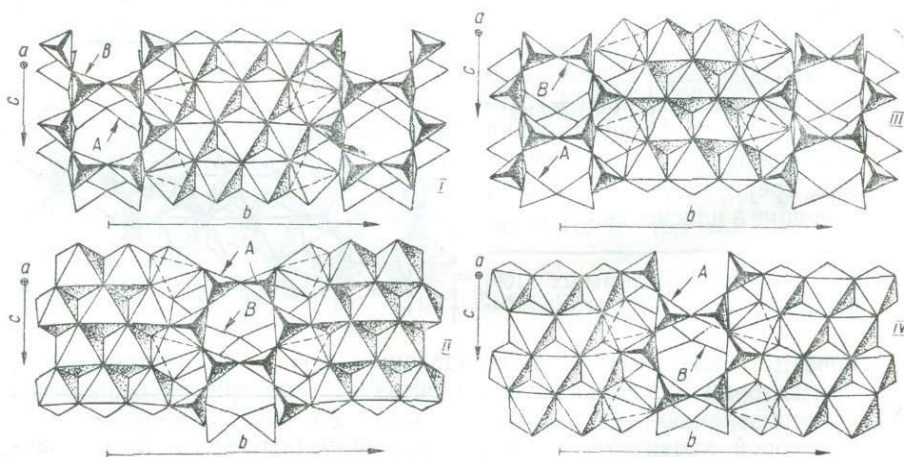


Рис. 37. Четыре параллельных (100) фрагмента структуры холмквистита-1.

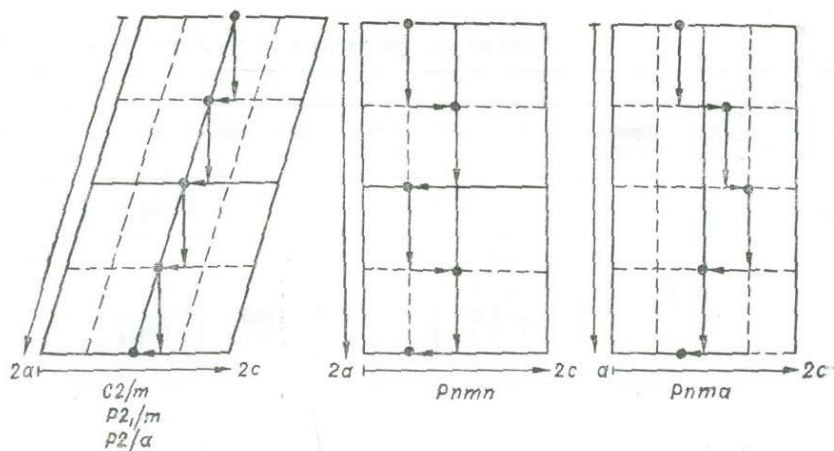


Рис. 38. Трансляция рифленого слоя в структурах пяти типов амфиболов.

относительно оси  $a$ . В табл. 48 сведены данные о трансляции и ориентировке рифленых слоев в пяти типах амфиболовых структур. Буквы А и В обозначают, какой из групп кислородных атомов они повернуты к наблюдателю (см. рис. 33 и 37), т. е. в направлении ( $-$ )  $a$ . На рис. 38 в проекции на плоскость (010) показаны направление и величина трансляции рифленых слоев в структурах трех моноклинных и двух ромбических амфиболов. Из этих построений видно, что амфиболы  $Pnma$  образуются в результате двух групп трансля-

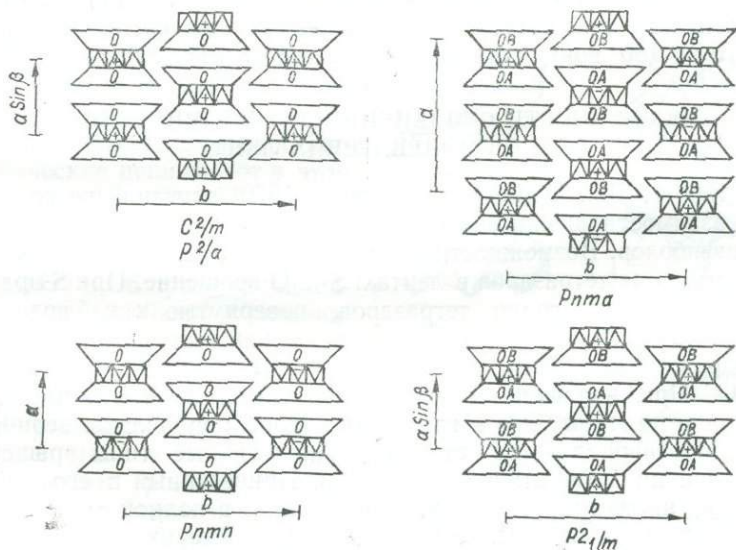


Рис. 39. «I-блок»-диаграмма структурных типов амфиболов. O, OA и OB — различные типы кремнекислородных лент (Papike, Ross, 1970).

Трансляция, ориентировка и вращение последовательно

Федоровская группа, параметр		I	II			III	
		Ориентировка	Трансляция	Ориентировка	Вращение (°)	Трансляция	Ориентировка
C2/m	a		+1/2			+1/2	
	b		+1/2			-1/2	
	c	+ *	~1/4	+		~1/4	+
P2/a	a		+1/2			+1/2	
	b		+1/2		180	-1/2	
	c	+	~1/4	+	180	~1/4	+
P2 <sub>1</sub> /m	a	A **	+1/2	B		+1/2	A
	b		+1/2		180	-1/2	
	c	+	~1/4	+		~1/4	+
Pnm	a		+1/2			+1/2	
	b		+1/2			-1/2	
	c	+	+1/2	-	180	-1/2	+
Pnm	a	B	+1/2	A		+1/2	B
	b		+1/2			-1/2	
	c	+	+1/2	-	180	+1/4	-

\* острая верхних треугольных октаэдров, лежащих в плоскости (100), ориентированы по направ  
 \*\* А или В — верхняя тетраэдрическая лента в проекции на плоскость (100).

ций рифленых слоев: по типу протоамфибола (со смещением на 1/2 с ячейки и поворотом на 180° вокруг оси, параллельной с) и по типу примитивного куммингтонита (со смещением слоя на 1/2 с и поворотом его на 180° вокруг оси, параллельной b) (рис. 39).

ОСОБЕННОСТИ СОЧЛЕНЕНИЯ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ЛЕНТ

В 1968 г. Дж. Томпсон (Thompson, 1970) отметил две возможности взаимоотношений между тетраэдрами и октаэдрами в структурах амфиболов. Возможности эти (рис. 40, а, б) характеризуют два типа вращения тетраэдров в лентах: S- и O-вращение. При S-вращении треугольные грани тетраэдров, повернутые к наблюдателю ( $\perp a$  или  $a \sin \beta$ ), ориентированы так же, как и треугольные грани октаэдров, с которыми тетраэдры связаны общими кислородами O1 и O2. При O-вращении тетраэдры повернуты так, что их треугольные грани по отношению к граням октаэдров направлены вершинами в противоположные стороны. Аналогичные типы вращений Б. Б. Звягин (1964) отмечал для слюд. Приведенный в его работе рисунок, иллюстрирующий эти положения, в полной мере применим не только к слюдам, но и к амфиболам. Рисунки 40, а и 41, д показывают гексагональный тип упаковки (АВАВ...), как результат полного S — вращения, а рис. 40, б и рис. 41, а — кубический

## налагающихся рифленых слоев в структуре амфиболов

Вращение (о)	IV			V		
	Трансляция	Ориентировка	Вращение (о)	Трансляция	Ориентировка	Вращение (о)
	+1/2			+1/2		
	+1/2			-1/2		
	~1/4	+		~1/4	+	
180	+1/2		180	+1/2		180
180	+1/2		180	-1/2		180
	~1/4	+		~1/4	+	
180	+1/2	B	180	+1/2	A	180
	+1/2			-1/2		
	~1/4	+		~1/4	+	
180	+1/2		180	+1/2		180
	+1/2			-1/2		
	+1/2	-	180	-1/2	+	180
	+1/2	A		+1/2	B	
180	+1/2		180	-1/2		180
	-1/2	+		-1/4	+	

лению +с.

тип (ABCABC...), как результат полного O-вращения. На рис. 41, в, г, д изображены промежуточные типы упаковок: 41, в — искаженная кубическая, 41, г — нейтральная и 41, д — искаженная гексагональная. Из этого следует, что наибольшее отклонение от плотнейшей упаковки наблюдается в нейтральном положении. Тетраэдрические цепи имеют в этом случае угол O5—O6—O5, равный 180°, а шестичленные кольца — гексагональную симметрию. Кислороды O5 и O6 при этом одинаково смещены по оси b и, следовательно, находятся на одной плоскости, параллельной (010).

В тетраэдрических лентах с полным O- или S-вращением угол O5—O6—O5 равен 120° и шестичленные кольца имеют тройную симметрию. При неполном вращении угол O5—O6—O5 занимает промежуточное значение между 120 и 180°.

В идеальных томпсоновских структурах (рис. 42, б, в) различная ориентировка октаэдрических лент (+—+—...) в Rnm и

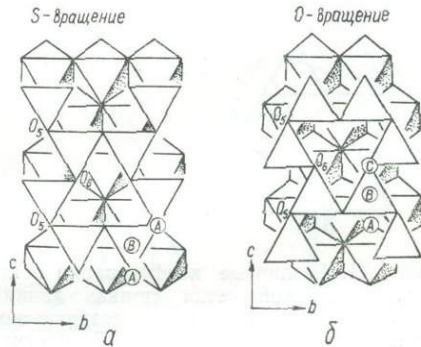


Рис. 40. Типы вращения тетраэдров в идеальных структурах амфиболов, по Дж. Томпсону (ABA и ABC — гексагональная (а) и кубическая (б) упаковки кислорода) (Parike, Ross, 1970).

(++--...) в  $Pnma$  приводит к необходимости сочетания O- и S-вращения тетраэдров (рис. 42, б). Подобное положение, по Дж. Томпсону, определяется следующим: для правильных полиэдров, если две тетраэдрические ленты имеют одинаковый разворот тетраэдров (S или O), то обе октаэдрические ленты, лежащие под и над тетраэдрической лентой, должны иметь один и тот же знак ориентировки: либо (+), либо (-) (рис. 42, а). Если вращения противополо-

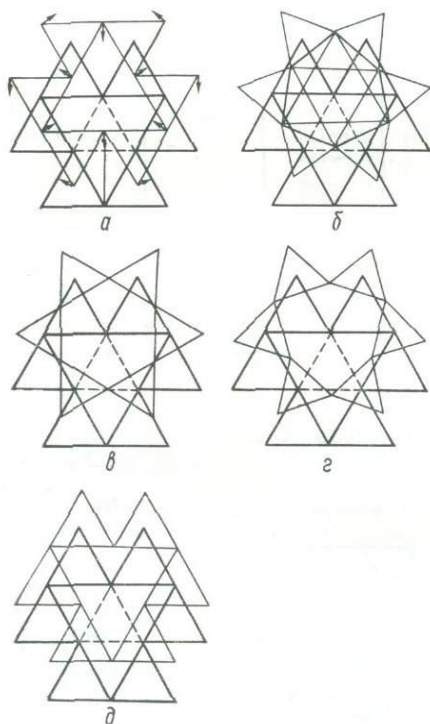


Рис. 41. Различные конфигурации петли тетраэдрической сетки (тонкая линия), примыкающей к петле октаэдрической сетки (жирная линия), по Б. Б. Звягину (1964) (пояснения в тексте).

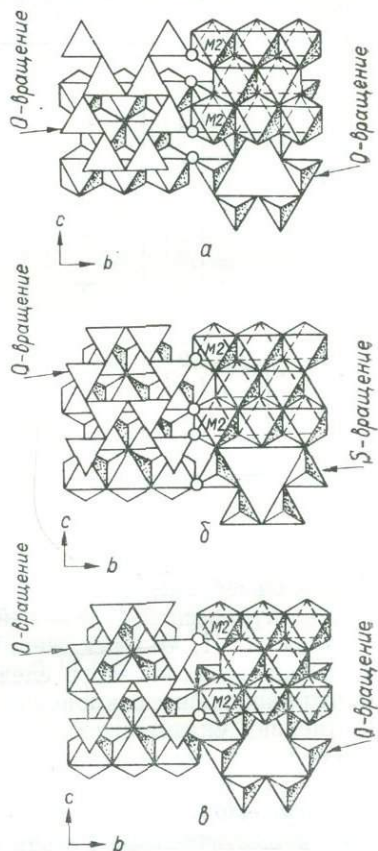


Рис. 42. Идеальные томпсоновские структуры амфиболов (Parīke, Ross, 1970) (пояснения в тексте).

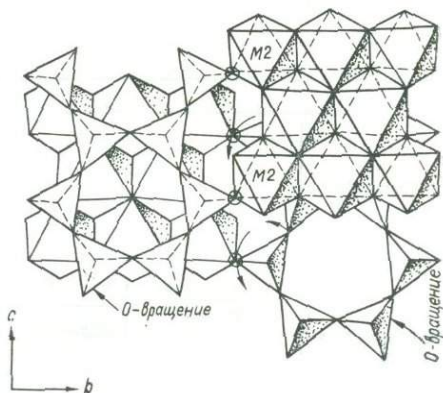
ложны (O и S), то и октаэдры в соседних слоях должны быть ориентированы в разные стороны (рис. 42, б). Разная ориентировка октаэдрических лент при одинаковом развороте тетраэдров (только O-вращение) ведет к несовместимости структуры (рис. 42, в).

Теоретическому типу «а» (см. рис. 42) соответствуют структуры  $C2/m$ ,  $P2_1/m$  и  $P2/a$ . Что касается орто- и протоамфиболов, то они в нарушение томпсоновского правила соответствия построены по

Рис. 43. Реальная структура жедрита (Papike, Ross, 1970).

типу «в», а не «б» (рис. 42), что объясняется осуществлением в реальных структурах связи между лентами через кислороды O4 и O5 растягиванием тетраэдрических цепей и искажением полиэдров M2, M4 и A. Растягивание цепей тетраэдров и отклонение от плотнейшей упаковки в свою очередь обусловлено несоразмерностью длин ребер октаэдров и тетраэдров.

В целом же в реальных амфиболовых структурах наблюдается O-вращение (рис. 43).



#### КАТИОН M4 И ЕГО РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ ТИПОВ СТРУКТУР АМФИБОЛОВ

В ромбических амфиболах — холмквистите (см. рис. 2) и антофиллите (см. рис. 3) — полиэдр M4 описывается как тригональная дипирамида с ближайшими к катиону кислородами O2A, O2B, O4A, O4B

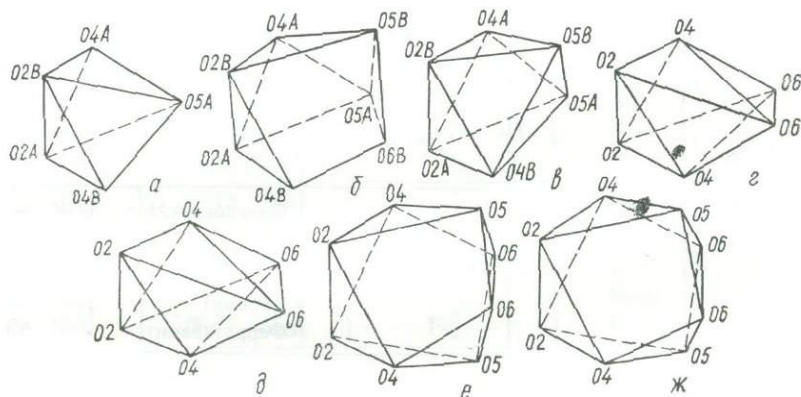


Рис. 44. Форма координационного полиэдра M4 в реальных структурах амфиболов (пояснения в тексте).

и O5A. Если к ним прибавить еще кислороды O5B и O6B, то координация M4 станет семерной, и конфигурационный полиэдр примет вид семивершинника, приближающегося по форме к комбинации полукристалла с трехгранной призмой (рис. 44, а, б). Семивершинник менее предпочтителен, чем тригональная дипирамида, так как кисло-

## Схема структурной клас

Классификационные				
Подгруппа	Тип	Подтип	Изоморфный	
			Минеральный вид	Состав кати
				A
Ромбические амфиболы	<i>Pnma</i>	Li-амфибол	Холмквистит	—
		Mg — Fe-амфибол	Антофиллит Жедрит	— —
	<i>Pnmp</i>	Mg — Li-амфибол	Протоамфибол	—
Моноклинные амфиболы	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	Mg — Fe-амфибол	Примитивный Mg-куммингтонит	—
		Mn — Mg-амфибол	Примитивный Mn-куммингтонит	—
	<i>C2/m</i>	Li-амфибол	Клинохолмквистит	—
		Mg — Fe-амфибол	Куммингтонит	—
		Mn — Fe-амфибол	Даннеморит	—
		Na-амфибол	Глаукофан	—
			Рибекит	—
			Эккерманит	Na
			Арфведсонит	Na
			Винчит	—
			Барруазит	—
		Na — Ca-амфибол	Феррибарруазит	—
			Рихтерит	Na
			Катофорит	Na
			Тарамит	Na
Ферритарамит	Na			
Ca-амфибол	Тремолит — актинолит		—	
	Эденит	Na		
	Паргасит	Na		
	Феррипаргасит	Na		
	Керсутит	Na		
	Чермакит	—		
	Ферричермакит	—		

## сификации амфиболов

подразделения				
ряд (минеральный вид)				
онных позиций (на $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{4}$ элементарной ячейки)				
2M4	2M1 + M3	2M2	4T1 + 4T2	O, OH
Li <sub>2</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub>	Si <sub>8</sub>	
(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> (Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>2</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	Si <sub>8</sub> Si <sub>8</sub>	
(Mg, Li) <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub>	Si <sub>8</sub>	
(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> (Mn, Mg) <sub>2</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub>	Si <sub>8</sub> Si <sub>8</sub>	
Li <sub>2</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub>	Si <sub>8</sub>	
(Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>2</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	Si <sub>8</sub>	
(Mn, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	(Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>3</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	Si <sub>8</sub>	
Na <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> (Ca, Na) <sub>2</sub> (Ca, Na) <sub>2</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> Fe <sup>3+</sup> (Mg, Fe <sup>2+</sup> )Al (Fe <sup>2+</sup> , Mg) Fe <sup>3+</sup> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) Al Al <sub>2</sub>	Si <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> Si <sub>8</sub>	O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>
(Ca, Na) <sub>2</sub> (Ca, Na) <sub>2</sub> (Ca, Na) <sub>2</sub> (Ca, Na) <sub>2</sub> (Ca, Na) <sub>2</sub> (Ca, Na) <sub>2</sub>	(Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>3</sub> (Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) Al Al <sub>2</sub> Fe <sup>3+</sup>	Si <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> AlSi <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>	
Ca <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Fe <sup>2+</sup> , Mg) <sub>3</sub>	(Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) Al (Fe <sup>2+</sup> , Mg) Fe <sup>3+</sup> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) (Ti, Al) Al <sub>2</sub> Fe <sup>3+</sup>	Si <sub>8</sub> AlSi <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>	

Классификационные				
Подгруппа	Тип	Подтип	Изоморфный	
			Минеральный вид	Состав кати
				А
	$P2/a$	Pb — Са-амфибол	Джосмитит	Pb, Са
Геометрия ячейки	Симметрия пространственного расположения атомов	Ведущий катлон в позиции М4		Ведущие
Классификацион				

роды О5В и О6В отстоят от позиции М4 почти на  $1\text{ \AA}$  дальше, чем ближайший к ней кислород О2В в холмквистите или О4В в антофиллите. Расстояния М4—О5В и М4—О6В превышают диаметр кислородного аниона ( $2,64\text{ \AA}$ ), и это дает право не включать названные кислороды в координационную сферу М4.

У жедритов-4 и 5 позиция М4 окружена шестью кислородными анионами О2А, О2В, О4А, О4В, О5А и О5В, разница между наименьшим и наибольшим расстоянием М4—О у которых не превышает  $0,272\text{ \AA}$ . Кислороды О6А и О6В находятся на значительно большем расстоянии от М4 и не могут быть включены в его координационную сферу. Координация М4 у жедритов шестерная, и полиэдр имеет форму сравнительно слабо искаженного октаэдра (рис. 44, в).

У протоамфибола, как и жедрита, координация позиции М4 шестерная, но строение полиэдра иное. Ближайшими к М4 кислородами являются не О5А и О5В, а кислород О6. Подобное соотношение характерно также для моноклинных амфиболов — куммингтонитов и грюнеритов. Отличие, правда, заключается в том, что у протоамфибола и амфиболов  $C2/m$  кислороды О5 и О6 как бы поменялись местами. У моноклинных амфиболов ближе к зеркальной плоскости находится атом О6, а у протоамфибола — О5.

Полиэдр М4 протоамфибола имеет вид очень искаженного шестивершинника, весьма приближенно напоминающего по форме октаэдр (см. рис. 44, з). Таким образом, магниевый с небольшой примесью лития ( $0,75\text{ Mg}^{2+}$  и  $0,25\text{ Li}^+$ ) состав позиции М4 при магниевом же составе позиций М1, М2 и М3 привел к новому типу структуры — протоамфиболу, переходному от ортоамфиболов к клиноамфиболам.

Следующая группа амфиболов — примитивный куммингтонит, клинохолмквистит, куммингтонит и грюнерит — содержат в М4 катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Для всех их характерна шестер-

подразделения					
ряд (минеральный вид)					
онных позиций (на $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{4}$ элементарной ячейки)					
	2М4	2М1 + М3	2М2	4Т1 + 4Т2	0,ОН
	$\text{Ca}_2$	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3$	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2$	$\text{Be}_2\text{Si}_8$	
катионы в позициях М2, Т1, Т2					
ные признаки					

ная координация полиэдра М4, имеющего такую же искаженную конфигурацию, как и аналогичный полиэдр у протоамфибола (см. рис. 44, д).

Вхождение в позицию М4 катиона  $\text{Na}^+$  и в особенности  $\text{Ca}^{2+}$  влечет за собой заметную перестройку структуры. Соседние тетраэдрические ленты в пакетах имеют меньший сдвиг относительно друг друга, чем у магнезиально-железистых амфиболов, и это ведет к тому, что кислороды О5 одной и второй лент пакета взаимно сближаются и в связи с этим включаются наряду с обоими кислородами О6 в координационную сферу катиона М4. Конфигурационный полиэдр в этом случае — искаженный восьмивершинник, близкий по форме к томсоновскому кубу. У амфиболов, не содержащих алюминий в тетраэдрах, имеющих тетраэдрическую ленту с небольшим дитригональным разворотом, этот полиэдр искажен больше (см. рис. 44, е), чем у амфиболов с алюминием в тетраэдрах и значительным отклонением шестичленных колец от гексагональной симметрии (см. рис. 44, ж). Степень искажения полиэдра М4 при этом уменьшается в связи с О-вращением тетраэдров и приближением кислорода О5 к катиону М4.

Таким образом, у амфиболов прослеживается четкая связь катионного заполнения позиции М4 с координацией и формой этого полиэдра. Чем больше катион, входящий в эту позицию, тем сильнее он расталкивает окружающие кислороды и тем больше включает их в сферу своего влияния. Смена координации М4:  $5 \rightarrow 6 \rightarrow 8$ .

#### О СТРУКТУРНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ АМФИБОЛОВ

Задача дать всеобъемлющую классификацию и номенклатуру амфиболов в настоящей работе не ставилась. Рассмотрим только некоторые принципы структурной классификации амфиболов, которые, как нам кажется, могут быть положены в основу ми-

нералого-кристаллохимической классификации этой группы минералов.

Классификацией амфиболов занимались многие видные минералоги, и существующие представления являются естественным синтезом идей и представлений, выдвинутых в работах Б. Госснера и Ф. Шпильбергера (Gossner, Spielberger, 1929), В. Кунитца (Kunitz, 1930), А. Н. Винчелла (Winchell, 1938; 1945), Х. Бермана (Bergman, 1937), Дж. Раббита (Rabbitt, 1948), Дж. Смита (Smith, 1959), Е. Уиттакера (Whittaker, 1960, 1966), Р. Филлипса (Phillips, 1960), В. Лейтона и Р. Филлипса (Layton, Phillips, 1960), В. Лейтона (Layton, 1964), У. А. Дири, Р. А. Хауи и Дж. Зуссмана (1965), Е. Лика (Leake, 1968, 1971) и многих других.

Одной из наиболее распространенных является систематика У. А. Дири, Р. А. Хауи и Дж. Зуссмана (1965), основывающаяся на особенностях заполнения катионами позиций группы X (позиции А и М4 в структуре): X заняты Mg и  $Fe^{2+}$  (магнезиально-железистые амфиболы, или подгруппа антофиллит — куммингтонита); X заняты Ca (кальциевые амфиболы, или подгруппа роговых обманок); X заняты Na (подгруппа щелочных амфиболов).

В последнее время появилось мнение (Leake, 1971), что в качестве самостоятельной среди амфиболов должна быть выделена подгруппа Na — Ca-амфиболов.

Новые структурные исследования дают возможность уточнить представления о классификации этой группы минералов, положив в основу их систематики структурные принципы. Как показали работы последних лет, все амфиболы образуют в составе подкласса силикатов структурную группу с общим принципом строения, т. е. наличием в структуре слоисто-ленточных октаэдрических и тетраэдрических элементов. Следующим подразделением классификации является структурная подгруппа, объединяющая амфиболы, кристаллизующиеся в одной сингонии, — ромбической или моноклинной. Внешнее различие их, таким образом, заключается в геометрии элементарной ячейки. Структурные подгруппы включают структурные типы, характеризующиеся особенностями распределения атомов в кристаллах, специфическим набором элементов симметрии и принадлежностью к разным федоровским группам. Различие структурных типов заключается в особенностях наложения рифленых слоев. Далее выделяются структурные подтипы, различающиеся заполнением структурной позиции М4. Именно эта причина одновременно является главной и для возникновения структурных подгрупп и типов.

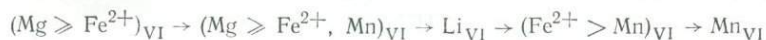
Смена одних катионов другими в позиции М4 ведет к изменению сингонии, пространственной группы симметрии, координации позиции М4 и угла моноклинности. Другие типы катионных замещений в позициях М1, М2, М3, А, Т1, Т2 не сопровождаются столь серьезными преобразованиями структуры, а ведут (и то не всегда) лишь к изменению линейных параметров ячейки.

Структурные переходы в связи с катионным заполнением позиции М4 следующие:

от ромбической ячейки  $Pnma$  к моноклинной ячейке  $P2_1/m$ ,



от моноклинной ячейки  $P2_1/m$  к моноклинной ячейке  $C2/m$ ,



от ячейки с малым углом моноклинности ( $\approx 102^\circ$ ) и координации М4, равной 6, к ячейке с большим углом моноклинности ( $\approx 105^\circ$ ) и координацией М4, равной 8,



Исходя из этих представлений можно выделить 11 подтипов, включающих литиевые, магниально-железистые, марганцевые, натриевые, натриево-кальциевые и кальциевые амфиболы. Каждый из структурных подтипов содержит от одного до семи минеральных видов или изоморфных рядов, отличающихся по заполнению катионами позиций М2, Т1(Т2) и А. В изоморфных рядах (минеральных видах) можно выделить минеральные подвиды по степени заполнения позиции М1 и М3 магниальным и железистым компонентами (табл. 49).

ИЗОМОРФИЗМ И ПРИСПОСОБЛИВАЕМОСТЬ  
КАРКАСА СТРУКТУРЫ АМФИБОЛОВ  
К ИЗМЕНЕНИЯМ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА  
И ОСОБЕННОСТЯМ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ

В основе поведения амфиболовых структур в связи с конкретной реализацией той физико-химической обстановки, в которой зарождаются, растут и существуют амфиболовые кристаллы, лежат три принципа, названные нами принципами приспособляемости.

1. Принцип соответствия, требующий, чтобы межатомные расстояния в полиэдрах в первом приближении выявляли прямолинейную зависимость от катионного заполнения центральной позиции. Ряды катионов от меньших к большим межатомным расстояниям в тетраэдрах и октаэдрах выглядят следующим образом:  $(\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+})_{\text{IV}}$  и  $(\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+})_{\text{VI}}$ . Принцип нарушается при смене координационного числа катиона, что отмечено для полиэдра M4, изменяющегося при переходе от  $\text{Li}^{+}$  к  $\text{Ca}^{2+}$  в ряду катионов  $\text{Li}^{+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^{+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  от тригональной дипирамиды до томсоновского куба (см. рис. 44).

2. Принцип сохранения, требующий, чтобы при любом искажении полиэдра, до тех пор пока координация катиона не изменяется, средние межатомные расстояния катион — кислород, кислород — кислород и средний межатомный угол кислород — катион — кислород оставались такими же, как у неискаженного полиэдра соответствующего объема, т. е. имеют место следующие зависимости (Дриц,

$$1970): l_{\text{ср}}^{\text{тетр}} = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} d_{\text{ср}}^{\text{тетр}} \text{ и } l_{\text{ср}}^{\text{окт}} = \sqrt{2} r_{\text{ср}}^{\text{окт}}, \text{ а также } 109,47^{\circ} = \sum_{i=1}^6 \Theta_i^{\text{тетр}}/6 \text{ и } 90^{\circ} = \sum_{i=1}^{12} \Theta_i^{\text{окт}}/12.$$

3. Принцип согласования, требующий, чтобы размеры и строение октаэдрических и тетраэдрических полиэдров сопоставлялись между собой таким образом, чтобы тетраэдрические и октаэдрические слои могли совмещаться в единую постройку, т. е.

$$l_{\text{окт}} \geq l_{\text{тетр}} \geq l_{\text{окт}} \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

## СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И КООРДИНАЦИЯ КАТИОНОВ

В элементарной ячейке моноклинных амфиболов насчитывается 16, а у ортоамфиболов — 32 катионные позиции. Из них неэквивалентными являются: у джосмитита 14 положений, у ортоамфиболов и примитивного куммингтонита — 9, у моноклинных  $C2/m$  амфиболов и протоамфибола — 7. В различных структурных типах катионы распределяются по структурным позициям по-разному. Однако уже первые структурные работы установили определенные закономерности поведения катионов, впоследствии значительно дополненные и уточненные. В общем виде правила катионного заполнения требуют, чтобы тетраэдрические позиции заполнялись небольшими катионами  $Si^{4+}$  и  $Al^{3+}$ . В случае дефицита к ним могут присоединяться  $Ti^{4+}$  или  $Fe^{3+}$ . Средние по размерам катионы занимают октаэдрические позиции M1, M2 и M3, а более крупные — позицию M4. Большие катионы  $K^+$  и  $Na^+$ , находящиеся в некоторых амфиболах в избыточном количестве, располагаются в позиции A, которая, впрочем, может быть и вакантной.

В порядке увеличения ионного радиуса катионы располагаются так:  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $K^+$ . В отдельных случаях к этим катионам присоединяются и другие ( $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Be^{2+}$  и др.), но в главной массе вариации химического состава амфиболов обусловлены именно одиннадцатью названными выше элементами, из которых десять являются обычными петрогенными составляющими магматических, метаморфических и метасоматических пород.

Поведение этих элементов в структуре амфиболов следующее:  $Si^{4+}$  занимает только тетраэдрические позиции T1 и T2, причем более прочным его положение является в T2. При замещении  $Al^{3+}$  он вытесняется из T1 в первую очередь.

$Al^{3+}$  может находиться как в тетраэдрических, так и в октаэдрических положениях. При вхождении в тетраэдры он тяготеет к позиции T1, хотя и другие положения для него не запретны. В октаэдрической координации  $Al^{3+}$  входит в M2. Вопрос о возможности заполнения им некоторой части позиций M1 и M3 остается открытым, хотя некоторые структуры кальциевых амфиболов нельзя охарактеризовать удовлетворительно без представления о частичной разупорядоченности  $Al^{3+}$  и приуроченности его не только к M2, но и к M1 и M3.

Длительное время считалось, что  $Ti^{4+}$  в амфиболах связан с тетраэдрическими позициями. Автор настоящей работы также допускал подобную возможность и в своих статьях, хотя с оговоркой, относил титан к тетраэдрической, а не к октаэдрической координации. Новые работы по расшифровке структур титаносиликатов и уточнению структур оксикерсутитов и главным образом собственные исследования автора по уточнению структуры керсутита

заставили это предположение пересмотреть. Структурные данные окончательно убедили нас в том, что титан не входит в тетраэдры, даже если содержание  $TiO_2$  в анализе достигает 5—6%, или  $0,5—0,6 Ti^{4+}$  в кристаллохимической формуле. Концентрируется он в октаэдрических позициях и преимущественно в положении М2.  $Fe^{3+}$  содержится в качестве главного (щелочные амфиболы) или второстепенного (кальциевые, магнезиально-железистые амфиболы) катиона почти во всех амфиболах. В щелочных амфиболах его количество может достигать 2 ат. ед. на кристаллохимическую формулу, и он занимает тогда полностью позицию М2. В некоторых роговых обманках, оксикерсутите и арфведсоните часть  $Fe^{3+}$ , очевидно, находится в М3, а может быть, и в М1. Такое распределение  $Fe^{3+}$  характерно для окисленных амфиболов, претерпевших прогресс либо испытавших воздействие другого процесса, ведущего к окислению железа после образования кристаллов.

$Li^+$  входит в состав холмквистита или клинохолмквистита, иногда в небольшом количестве содержится в некоторых других амфиболах. В холмквистите и клинохолмквистите он занимает позицию М4.  $Mg^{2+}$  может самостоятельно занимать любую из четырех структурных позиций или же находится в них в любом соотношении с другими катионами. При изоморфизме  $Mg^{2+}$  в первую очередь уходит из М4, где замещается  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$ , и из М2, где на его место становится  $Al^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ . Собственно магнезиальным амфиболом является только антофиллит, хотя чистый Mg-антофиллит сравнительно редок. Обычно в антофиллите есть небольшая примесь катиона  $Fe^{2+}$ , который замещает  $Mg^{2+}$  главным образом в М4. Тремолит относится к частично магнезиальному амфиболу. Позиция М4 у него занята  $Ca^{2+}$ , магний же приурочен к М1, М2 и М3.

$Fe^{2+}$ , как и магний, наиболее частый октаэдрический катион амфиболов. Собственно железистый амфибол — только грюнерит. Что касается кальциевых и щелочных амфиболов, то увеличение в их составе железистого компонента влечет за собой параллельное вхождение в структуру  $Al^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ . Конечные члены содержат в таких случаях либо  $Fe^{2+}$  в сочетании с  $Al^{3+}$  (феррочермакит), либо  $Fe^{2+}$  в сочетании с  $Fe^{3+}$  (рибекит, арфведсонит). Железистые актинолиты получены искусственно. В природных условиях железистые актинолиты — явление сравнительно редкое. У. А. Дир, Р. А. Хауи и Дж. Зусман (1965) приводят два анализа (по Н. Сандиусу и В. Кунитцу) с содержанием железистого компонента 97 и 73%.

$Mn^{2+}$  считался типичным катионом октаэдрической координации, входящим в позиции М1, М2 и М3. Уточнение структур Mn-куммингтонита с С-центрированной и примитивной ячейкой (Parīke,

Ross, Clark, 1965) показало, что  $Mn^{2+}$  входит в позицию М4, где замещает  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Это, однако, не исключает того, что  $Mn^{2+}$  в тех случаях, когда М4 занята  $Ca^{2+}$  или  $Na^+$ , может подобно железу и магнию находиться в позициях М1, М2 и М3.

$Na^+$  — крупный катион, входящий преимущественно в позицию М4 щелочных амфиболов. Если он по отношению к двум позициям М4 (в кристаллохимической формуле) содержится в избыточном количестве, то входит в полиэдр А совместно с  $K^+$ . До последнего времени считалось, что возможности  $Na^+$  в структурах амфиболов ограничены этими двумя позициями. Наши исследования по уточнению структуры амфибола-16 с высоким содержанием  $Na_2O$  позволили сделать вывод о возможности вхождения  $Na^+$  в позицию М3.

$Ca^{2+}$  — катион еще более крупный, чем  $Na^+$ . Он занимает преимущественно положение М4, но в отдельных случаях, очевидно, может входить в позицию А, хотя структурного подтверждения этому у нас пока нет.

$K^+$  — щелочной катион, находящийся в амфиболах в сравнительно небольшом количестве и всегда относящийся к позиции А. Содержание его в амфиболах не превышает одного атома в кристаллохимической формуле.

#### ИЗОМОРФИЗМ, КАТИОННЫЙ СОСТАВ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЙ И РАЗМЕР ТЕТРАЭДРОВ

Вопрос о распределении тетраэдрических катионов между двумя и большим числом структурных позиций возник первоначально в связи с изучением структур полевых шпатов. В дальнейшем большинство структур минералов этой группы уточнялось с целью выявления характера распределения в них  $Si^{4+}$  и  $Al^{3+}$ . Поскольку различие в рассеивающей способности этих двух атомов очень невелико, прямой метод определения заселенности структурных позиций результатов не давал, и единственным критерием различия был размер полиэдров. Рассмотрению данного вопроса посвящено значительное количество работ, а обобщение их дано в статье Дж. Смита (Smith, 1954), Дж. Смита и С. Бэйли (Smith, Bailey, 1963), У. Тейлора (Брэгг, Кларингбулл, 1967), Г. Брауна, Г. Гиббса и П. Риббе (Brown, Gibbs, Ribbe, 1969), П. Риббе и Г. Гиббса (Ribbe, Gibbs, 1969), Г. Брауна и Г. Гиббса (Brown, Gibbs, 1969). По мере накопления экспериментального материала и получения более высокоточных результатов прямая, объединяющая средние длины связей  $Si - O$  и  $Al - O$ , слегка меняла свое положение на графиках ( $T - O$ ) —  $Al^{3+}$ . Дж. Смит дал для  $Si - O$  и  $Al - O$  расстояния  $1,60 \pm 0,01$  и  $1,78 \pm 0,02$  Å. Позже он в соавторстве с С. Бэйли уточнил эти данные и привел для  $Si - O$  значение 1,62 и для

Al — O — 1,77 Å. По мнению Тейлора, более правильными являются расстояния 1,61 (Si — O) и 1,75 Å (Al — O).

При изучении структур амфиболов накоплен большой фактический материал о средних длинах связей в тетраэдрах этой группы минералов, который дал возможность сделать вполне определенные выводы о распределении тетраэдрических катионов. Согласно высказанному ранее положению (принцип соответствия), мы считаем, что средние расстояния катион — кислород в тетраэдрах структуры отвечают характеру катионного заполнения. Это значит, что полученные в уточнении межатомные расстояния представляют собой

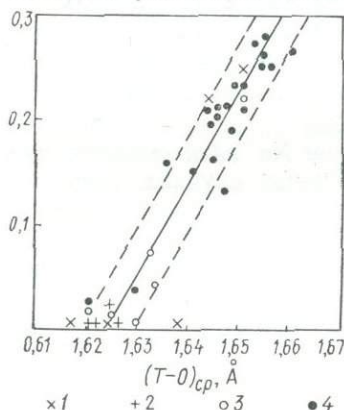


Рис. 45. Среднее содержание  $Al_{IV}^{3+}$  и средняя длина связи T — O в 39 структурах амфиболов:

1 — ромбические амфиболы, 2 — Mn — Mg — Fe-амфиболы  $C2/m$  и  $P2_1/m$ , 3 — щелочные и субщелочные амфиболы, 4 — кальциевые амфиболы.

среднее из размеров тетраэдров, заполненных одним, либо другим катионом в достаточно протяженной области структуры.

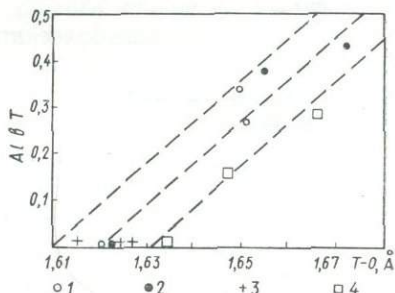


Рис. 46. Зависимость средних межатомных расстояний в тетраэдрах структуры антофиллита и жедритов от содержания  $Al_{IV}^{3+}$ :

1 — T1A, 2 — T1B, 3 — T2A, 4 — T2B.

Приведенный график (рис. 45, табл. 50—52) свидетельствует о том, что между средним расстоянием и средним содержанием  $Al^{3+}$  в тетраэдрах существует прямая зависимость. Разброс точек в большинстве случаев не превышает  $\pm 0,005$  Å по межатомному расстоянию и  $\pm 0,05$  по содержанию  $Al^{3+}$ . Более значительные отклонения у некоторых образцов объясняются недостатками пересчета и неточностью химического анализа или ошибками определения межатомных расстояний.

Рис. 45 не дает представления о том, как распределяются катионы по структурным неэквивалентным позициям, которых у ромбических амфиболов  $Pnma$  и примитивного куммингтонита четыре, а у моноклинных амфиболов  $C2/m$  и протоамфибола — две. Для решения этого вопроса использовались средние длины связей в каждом из тетраэдров.

Для ромбических амфиболов есть данные по холмквиститу-2, антофиллиту и двум жедритам (рис. 46). Структура холмквистита-1

во внимание не принималась, так как среднее межатомное расстояние Т — О в ней равно 1,638 Å, что требует вхождения в тетраэдрическую позицию 0,1 Al<sup>3+</sup> или в целом на кристаллохимическую формулу 0,8 Al<sup>3+</sup>. Химический анализ холмквистита-1 (Гинзбург, 1965), выполненный из небольшой навески, может быть пересчитан

Таблица 50

Средние межатомные расстояния и содержания Al<sup>3+</sup> в тетраэдрах ромбических амфиболов и примитивного куммингтонита

№ п/п	Содержание Al <sup>3+</sup>				(Т — О) <sub>ср.</sub> Å
	T1A	T2A	T1B	T2B	
1	—	—	—	—	1,638
2	—	—	—	—	1,624
3	—	—	—	—	1,625
4	0,34	0,38	0,00	0,16	1,642
5	0,27	0,44	0,02	0,29	1,654
6	—	—	—	—	1,617
7	—	—	—	—	1,621

по-разному, в том числе и тогда, когда часть Al<sup>3+</sup> относится в тетраэдрическую координацию. Однако заниженное даже для Si — О расстояние в тетраэдре T2B и сильно завышенное в тетраэдре T2A заставляют предполагать, что точность определения межатомных расстояний в структуре холмквистита-1 для суждений о распределении Si<sup>4+</sup> и Al<sup>3+</sup> по тетраэдрическим позициям недостаточна.

Для структур холмквистита-2, антофиллита-3 и жедритов-4 и 5 зависимость размера тетраэдров и содержание Al<sup>3+</sup><sub>IV</sub> в целом прямолинейна. Можно, однако, предположить, что каждый из тетраэдров при одинаковом катионном заполнении имеет свою среднюю длину связи. Последнее очень хорошо прослеживается у моноклинных амфиболов, особенно в их кальциевой группе.

В структуре моноклинных C2/m амфиболов есть две неэквивалентные позиции T1 и T2. Практически во всех случаях средняя длина связи T1—О больше, чем T2—О. Исключением является структура грюнерита (Finger, 1969b), где T1—О = 1,627, а T2—О = 1,622 Å. В структуре тремолита и других кальциевых амфиболов, у которых тетраэдры заселены только Si<sup>4+</sup>, средние расстояния T1—О и T2—О равны 1,620—1,622 и 1,630—1,633 Å.

Увеличение в составе амфиболов содержания тетраэдрического алюминия ведет к заметному удлинению расстояний Т—О в тетраэдре T1. В нашей работе (Литвин, 1973) на примере 11 структур (включая калиевый рихтерит) было показано, что изменение длины связи катион — кислород в T1 находится в прямо пропорциональной зависимости от содержания (рис. 47) Al<sup>3+</sup>. Среди изученных к началу 1972 г. структур только в роговой обманке из Новой Зеландии (обр. 37 в данной работе) в тетраэдре T2 находилось неболь-

Таблица 51

Средние межатомные расстояния в тетраэдрах и октаэдрах и содержание  $Al_{IV}^{3+}$  в тетраэдрах магнезиально-железистых, щелочных и субщелочных амфиболов

№ п/п	Содержание $Al^{3+}$		К <sub>Д</sub>	$\langle O_5-O_6 \rangle$ $\langle O_5 \rangle$ (°)	$(T-O)_{cp}$ , Å	$T(O-O)_{cp}$ , Å	$M(O-O)_{cp}$ , Å	$M(O-O)_{cp}$ $T(O-O)_{cp}$ , Å
	T1	T2						
8	—	—	—	172,4	1,625	2,651	2,848	0,197
9	0,02	0	0	170,0	1,625	2,661	2,964	0,303
10	—	—	—	171,3	1,632	2,658	2,979	0,321
11	—	—	—	172,7	1,625	2,651	2,993	0,342
12	—	—	—	178,4	1,623	2,649	2,950	0,301
13	0,02	0	0	170,8	1,621	2,645	2,966	0,321
14	0,08	0	0	171,6	1,634	2,666	2,914	0,248
15	—	—	—	168,7	1,625	2,654	2,961	0,307
16	—	—	—	169,1	1,630	2,660	2,915	0,255
17	0	0,14	—	170,2	1,633	2,663	2,920	0,257
18	0,47	0	0	164,1	1,651	2,681	2,932	0,251

Таблица 52

Средние межатомные расстояния в тетраэдрах и октаэдрах и содержание  $Al_{IV}^{3+}$  в тетраэдрах кальциевых амфиболов

№ п/п	Содержание $Al^{3+}$		К <sub>Д</sub>	$\Delta y(O_5-O_6)$ , Å	$\langle O_5-O_6 \rangle$ $\langle O_5-O_6 \rangle$ (°)	$(T-O)_{cp}$ , Å	$T(O-O)_{cp}$ , Å	$M(O-O)_{cp}$ , Å	$M(O-O)_{cp}$ $T(O-O)_{cp}$ , Å
	T1	T2							
19	0,01	—	0	0,0285	167,7	1,626	2,654	2,928	0,274
20	0,05	—	0	0,0302	166,8	1,621	2,647	2,943	0,297
21	0,07	—	0	0,0270	168,4	1,630	2,662	2,963	0,301
22	0,26	—	0	0,0383	163,4	1,647	2,688	2,900	0,212
23	0,32	—	0	0,0347	164,7	1,636	2,670	2,905	0,235
24	0,25	0,14	0,49	0,0431	161,4	1,645	2,685	2,933	0,248
25	0,30	—	0	0,0333	165,6	1,641	2,680	2,943	0,263
26	0,32	—	0	0,0344	164,9	1,645	2,684	2,926	0,242
27	0,43	—	0	0,0347	164,9	1,644	2,684	2,933	0,249
28	0,33	0,08	0,20	0,0367	164,1	1,646	2,685	2,937	0,252
29	0,37	0,10	0,19	0,0309	166,7	1,651	2,692	2,917	0,225
30	0,42	—	0	0,0322	165,7	1,646	2,688	2,965	0,277
31	0,43	—	0	0,0365	164,2	1,651	2,695	2,957	0,262
32	0,38	—	0	0,0347	164,7	1,649	2,691	2,944	0,253
33	0,37	0,06	0,11	0,0368	163,8	1,648	2,684	2,914	0,230
34	0,47	—	0	0,0361	163,7	1,650	2,689	2,918	0,229
35	0,46	0,04	0,05	0,0353	164,4	1,656	2,703	2,937	0,234
36	0,37	0,18	0,37	0,0448	160,5	1,654	2,696	2,930	0,234
37	0,43	0,07	0,10	0,0392	163,1	1,655	2,701	2,919	0,218
38	0,46	0,05	0,06	0,0435	162,5	1,655	2,700	2,896	0,196
39	0,50	0,06	0,06	0,0359	164,5	1,655	2,700	2,894	0,194
40	0,47	0,06	0,07	0,0400	162,9	1,660	2,711	2,912	0,201

шое количество  $Al^{3+}$ , что фиксировалось по увеличению средней длины связи T2—O. Как следует из графика, зависимость T1—O от содержания  $Al^{3+}$  носит прямолинейный характер. Отмечается также закономерное изменение индивидуальных длин связей.

Наибольшим в тетраэдре T1 является расстояние T1—O5 (рис. 48), причем соотношение выдерживается на всем интервале

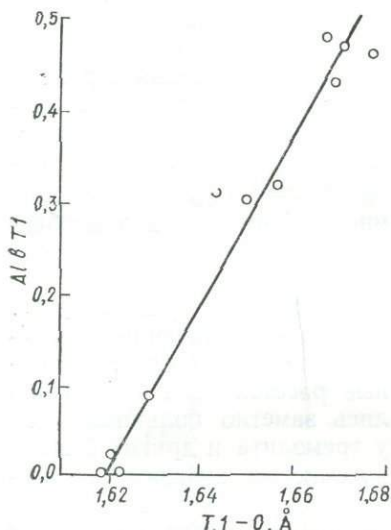


Рис. 47. Зависимость среднего межатомного расстояния T1—O от содержания  $Al^{3+}$  (Литвин, 1973).

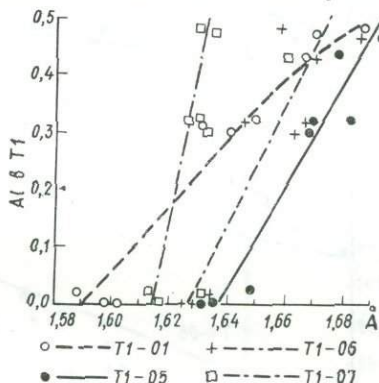


Рис. 48. Зависимость индивидуальных длин связей T1—O от содержания  $Al^{3+}$  (Литвин, 1973).

изменения состава тетраэдрической позиции. Следующая по величине связь T1—O6, но в области 0,40—0,50 Al она становится меньше межатомного расстояния T1—O1. Менее других подвержена

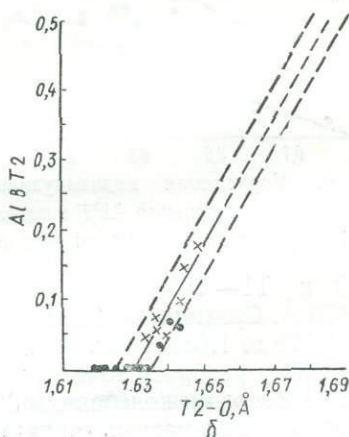
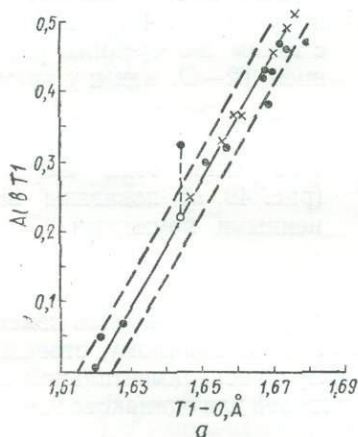


Рис. 49. Зависимость среднего межатомного расстояния катион — кислород в тетраэдрах T1 (а) и T2 (б) структур кальциевых амфиболов от содержания  $Al^{3+}$ .

изменениям связь T1—O7. Межатомное расстояние T1—O1 наиболее сильно зависит от содержания  $Al^{3+}$ . Будучи самым коротким в безглиноземистом тетраэдре, оно постепенно увеличивается и становится больше связи T1—O7 и T1—O6. Лишь T1—O5 осталось длиннее T1—O1 на всем интервале.

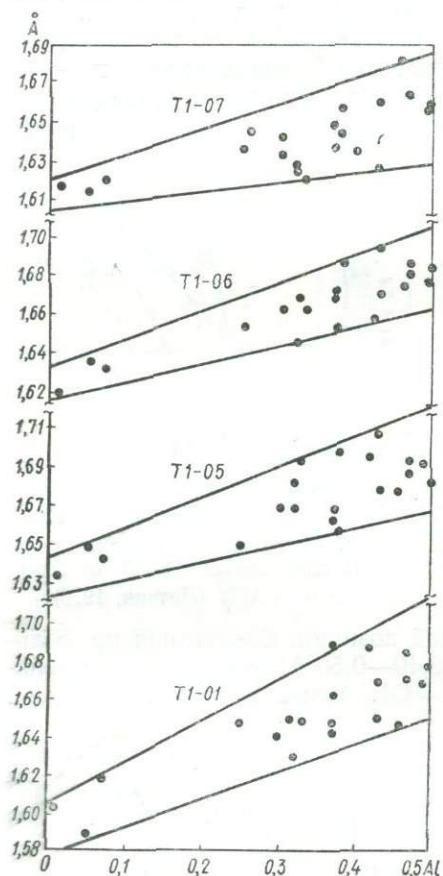


Рис. 50. Корреляция индивидуальных длин связей и содержания  $Al^{3+}$  в тетраэдре T1 структур кальциевых амфиболов.

$= 0,0$  и  $T1-O = 1,620 \text{ \AA}$  и  $Al^{3+} = 0,5$  и  $T1-O = 1,675 \text{ \AA}$ . Средняя длина связи T2—O у этих амфиболов изменяется от  $1,620$  до  $1,633 \text{ \AA}$  (см. рис. 49, б). Это, по-видимому, отвечает естественному разбросу точек, связанному с экспериментальной ошибкой и некоторыми колебаниями длин связей для одинаково заполненных полиэдров в разных структурах.

У карантина-23, эденита-22 и роговой обманки-31 заметно не согласуются размеры полиэдра T1 и содержание в нем  $Al^{3+}$ . При-

Новые уточнения структур роговых обманок, в том числе и сравнительно малоглиноземистых, показали, что распределение  $Al^{3+}_{IV}$  зависит от многих причин и в особенности от физико-химических условий.

Из 20 структур кальциевых амфиболов, описанных в главах V и VI, у десяти межатомные расстояния в T2 оказались заметно большими, чем у тремолита и других безглиноземистых амфиболов. Последнее заставило часть тетраэдрического  $Al^{3+}$  отнести к позиции T2.

Для установления закономерности в поведении  $Al^{3+}$  в тетраэдрах в группе кальциевых амфиболов был построен график, аналогичный показанному на рис. 47. У амфиболов с таким же средним расстоянием T2—O, как и у тремолита, весь тетраэдрический  $Al^{3+}$  относился к T1. Фигуративные точки этих амфиболов (рис. 49, а) показаны зачерненными кружками. Средняя линия соединяет точки с  $Al^{3+} =$

чиной, вызвавшей эти отклонения в каринтине-23, является неправильный пересчет химического анализа и завышение тетраэдрического  $Al^{3+}$  за счет октаэдрического. В эдените-22 наиболее вероятно

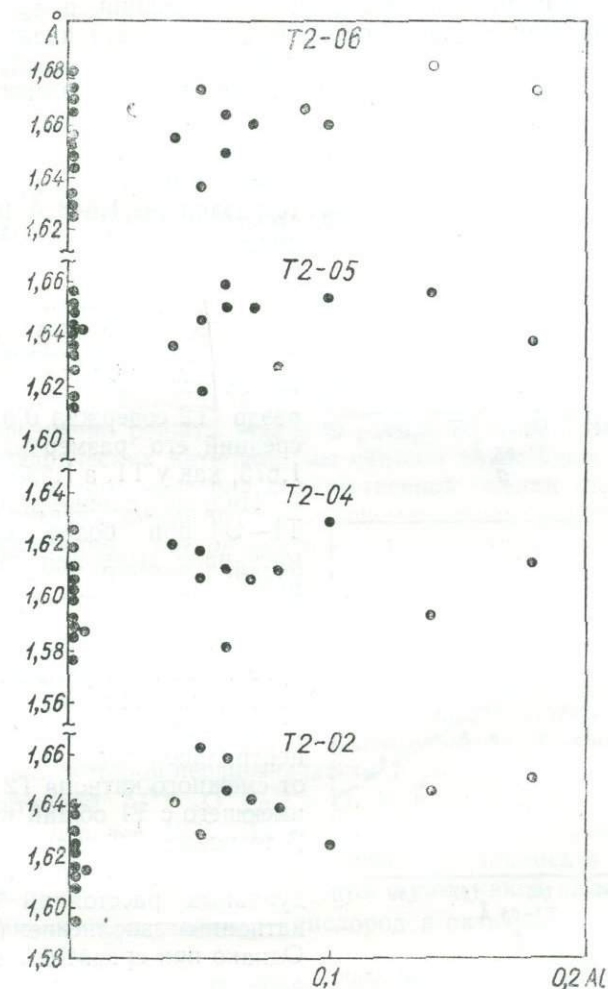


Рис. 51. Корреляция индивидуальных длин связей и содержания  $Al^{3+}$  в тетраэдре T2 структур кальциевых амфиболов.

несоответствие химического анализа структурно изученному образцу. В роговой обманке-31 отклонение связано с невысокой точностью определения межатомных расстояний.

Содержание  $Al^{3+}$  в тетраэдре T1 роговых обманок с предполагаемым частичным разупорядочиванием  $Al^{3+}$  снято по рис. 49, а

(косые крестики). Лишь для феррочермакита-35, роговой обманки-37 и оксикерсутита-40 использовались литературные данные (Hawthorne, Grundy, 1973 a, b; Papike, Ross, Clark, 1969). Остаток  $Al^{3+}$ , полученный как разница его общего содержания в тетраэдрической координации, согласно результатам пересчета анализов и содержания его в T1, относится к T2. Межатомное расстояние T2—O прямолинейно зависит от количества  $Al^{3+}$ . Его величина изменяется от 1,630 у кремниевое тетраэдра до 1,648 Å при замещении 0,195  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ . Роговые обманки с более высокой степенью разупорядочивания пока не наблюдались, хотя нахождение их среди природных объектов не исключено. Если бы тетраэдр T2 содержал 0,5  $Al^{3+}$ , то средний его размер был бы не 1,675, как у T1, а 1,685 Å.

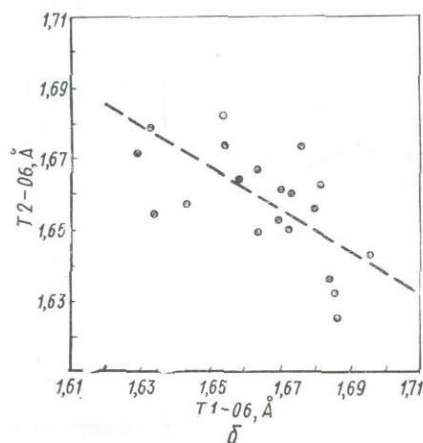
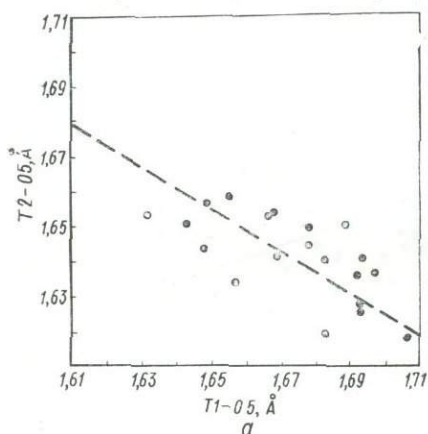


Рис. 52. Соотношение мостиковых длин связей T1—O5—T2 (a) и T1—O6—T2 (б) в структурах кальциевых амфиболов.

Индивидуальные длины связи T1—O при более обширном материале выявляют значительный разброс (рис. 50), хотя в целом отмеченная выше (см. рис. 48) тенденция сохраняется. Разброс точек подчеркивает зависимость каждой из связей T1—O не только от катионного состава центральной позиции T1, но и от смежного катиона T2 или M2, имеющего с T1 общий кислород. В тетраэдре T2 практически нет связи между величиной индивидуальных расстояний T2—O и катионным заполнением (рис. 51). Однако при сравнении смежных длин связей катион — кислород в полиэдрах T1 и T2 видно, что каждая из индивидуальных мостиковых связей является функцией катионного состава двух катионных позиций (рис. 52).  
Общий вывод, вытекающий из рассмотрения размеров тетраэдрических конфигураций в амфиболах, заключается в следующем: 1) величина средней длины связи катион — кислород находится в прямой зависимости от катионного состава позиции, а наблюдаемые отклонения вызваны несоответствием химического состава пробы

составу исследованного на структуру монокристалла, неправильным пересчетом химического анализа и связанным с этим неверным распределением  $Al^{3+}$  между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями и ошибками определения среднего межатомного расстояния; 2) индивидуальные длины связей  $T-O$  зависят от катионного заполнения центральной позиции, от катионного состава смежных позиций и от общего перераспределения индивидуальных длин связей для сохранения среднего  $T-O$  на уровне, отвечающем катионному заполнению.

### ИЗОМОРФИЗМ, КАТИОННЫЙ СОСТАВ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЙ И РАЗМЕР ОКТАЭДРОВ

Октаэдрические положения заселяются в структурах амфиболов катионами от одного до шести на позицию. Это создает определенные трудности при исследовании характера их внутрикристаллического распределения, а в некоторых случаях не дает возможности однозначно решить задачу о распределении. Так же как и для тетраэдрических катионов, мы считаем возможным принять в качестве главного критерия количественной оценки степени заселенности позиции тем или другим катионом величину среднего межатомного расстояния катион — кислород в октаэдре. Этот критерий обоснован многими уточнениями силикатных и других кислородных структур, а также всем фактическим материалом о структуре амфиболов, который есть в литературе и получен нами в процессе уточнения.

Первоначальные поиски структурно охарактеризованных амфиболов с октаэдрическими позициями, заполненными катионами одного типа, были сопряжены со значительными трудностями. Это привело к некоторой неоднозначности в оценке средних межатомных расстояний  $Al^{3+}-O$ ,  $Fe^{3+}-O$ ,  $Ti^{4+}-O$  (Papike, Ross, Clark, 1969; Литвин и др., 1971; Литвин, 1973). По мере накопления новых данных эти представления постепенно уточнялись и сейчас уже можно достаточно определенно судить о том, какой является средняя величина связи катион — кислород в октаэдрах состава  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Mg^{2+}$ .

Уточнение структур феррогастингсита-30 и рибекита-14 показало, что в  $M1$  среднее расстояние, отвечающее катиону  $Fe^{2+}$ , равно 2,145 Å. Катион  $Mg^{2+}$  в тремолите-19 дает средние расстояния  $M1-O$ ,  $M2-O$  и  $M3-O$ , изменяющиеся от 2,075—2,077 в  $M1$  и  $M2$  до 2,066 Å в  $M3$ . Из этого следует, что октаэдры  $M1$  и  $M2$  при одинаковом заполнении катионами должны быть практически равными по среднему расстоянию  $M-O$ . Октаэдр  $M3$  при прочих равных условиях должен быть меньше по величине  $M3-O$  на 0,01 Å, чем октаэдры  $M1$  и  $M2$ .

Для  $Fe^{3+}$  ранее нами (Литвин, 1973) принималось среднее расстояние  $Fe^{3+}-O$ , равное 2,03 в M1 и M2 и 2,02 Å в M3. Основанием для таких выводов служили результаты уточнения структур пи-

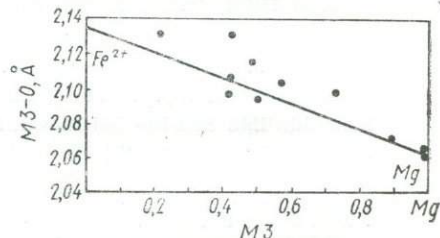
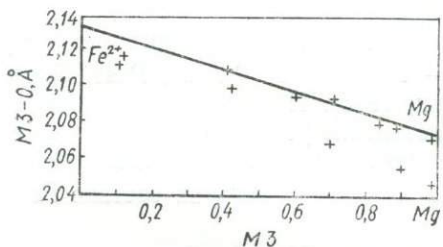
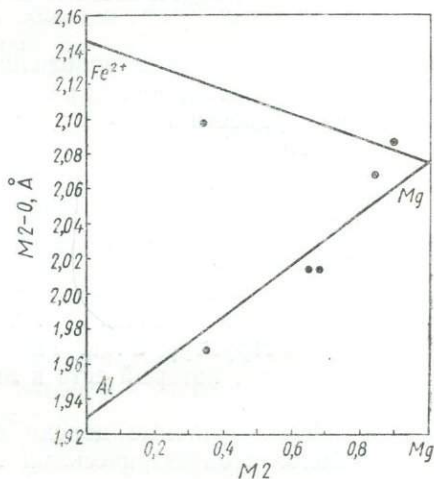
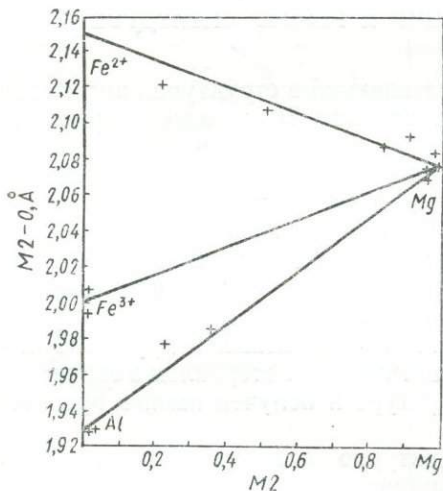
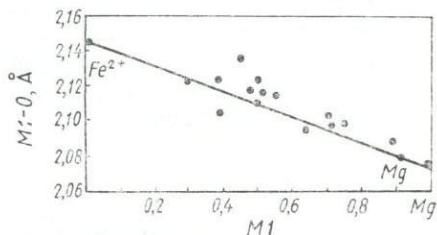
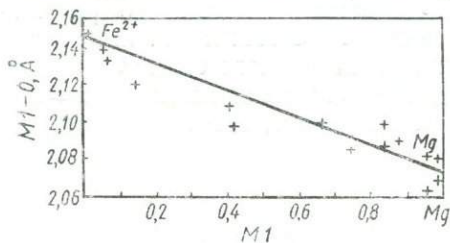


Рис. 53. Зависимость средней длины связи в ромбических и моноклинных Mg—Fe—Na-амфиболах от содержания  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  в M1, M2 и M3.

Рис. 54. Зависимость средней длины связи в моноклинных кальциевых амфиболах от содержания  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  в M1, M2 и M3.

роксенов (Clark, Appleman, Parike, 1969), давшие 2,031 и 2,025 Å для  $Fe^{3+}$  в октаэдре M1. В структуре рибекита-14 и щелочного амфибола-16, где в M2 предполагается наличие только катиона  $Fe^{3+}$ ,

$M2-O = 2,008$  и  $1,995 \text{ \AA}$ . Среднее этих двух величин равно  $2,001 \text{ \AA}$ , или приблизительно  $2,00 \text{ \AA}$ .

Довольно трудно было найти расстояния  $Al-O$  в октаэдрах амфиболовых структур. Ранее оно принималось равным

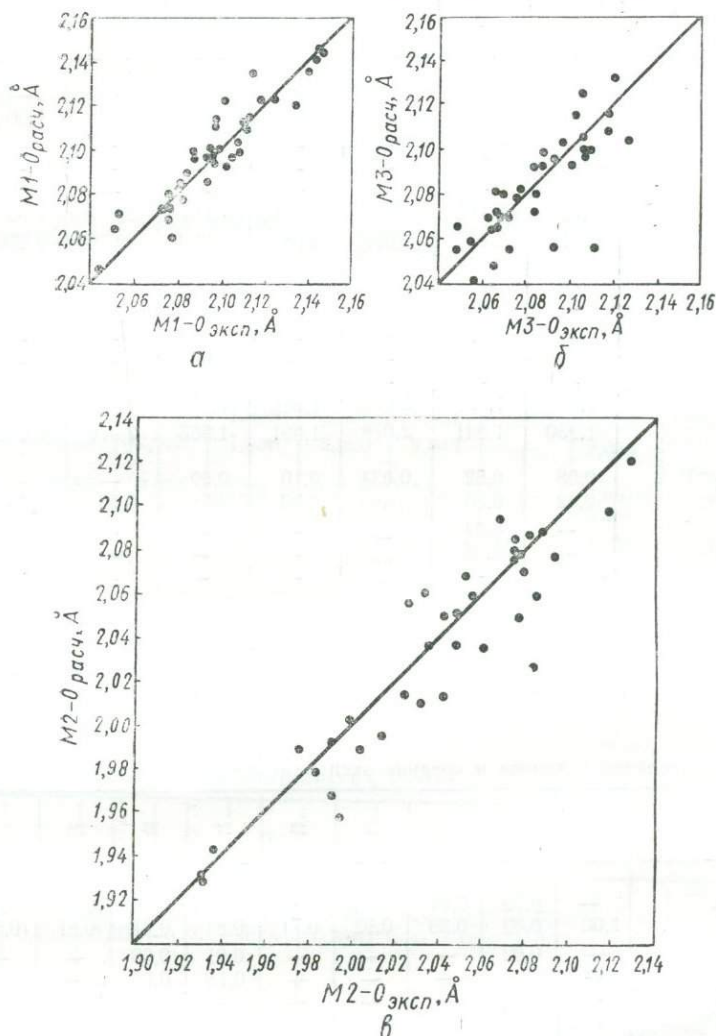


Рис. 55. Корреляция расчетных и экспериментальных длин связей в октаэдрах M1(а), M3(б) и M2(в) структуры амфиболов.

$1,90$  в M1 и M2 и  $1,89 \text{ \AA}$  в M3 (Литвин, 1973). Последние уточнения структур холмквистита-1 и клинохолмквистита-8, для которых нами предполагается заселенность M2 только катионами  $Al^{3+}$ , показали, что  $Al^{3+} - O = 1,93$ , а не  $1,90 \text{ \AA}$ .



Октаэдр, катион, М—О	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
M2—O <sub>эксп</sub>	2,077	2,086	2,095	2,014	2,013	2,068	2,059	2,027	2,037	2,034
M2—O <sub>расч</sub>	2,076	2,081	2,090	2,025	2,032	2,053	2,085	2,085	2,048	2,061
Fe <sup>2+</sup>	—	0,09	0,58	—	—	0,27	0,48	0,27	0,28	0,58
Mg	1,00	0,89	0,42	0,92	1,00	0,73	0,38	0,35	0,50	0,42
Fe <sup>3+</sup>	—	0,02	—	—	—	—	0,09	0,38	0,22	—
M3 Al	—	—	—	0,08	—	—	0,05	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M3—O <sub>эксп</sub>	2,066	2,071	2,097	2,060	2,066	2,099	2,094	2,071	2,072	2,106
M3—O <sub>расч</sub>	2,066	2,071	2,106	2,055	2,066	2,085	2,086	2,062	2,069	2,106

Определенные затруднения вызвало также нахождение среднего Ti<sup>4+</sup>—O. Принятое ранее расстояние Ti<sup>4+</sup>—O, равное 1,96 Å (Поваренных, 1966), не выдержало проверки на керсутите-38, и мы были вынуждены в соответствии с результатами, полученными при расшифровке структуры тинаксита (Петрунина и др., 1972, 1973), увеличить его в M1 и M2 до 2,00 Å.

Для Mn<sup>2+</sup>—O принято расстояние 2,173 Å (Papike, Ross, Clark, 1969).

Проверка выведенных зависимостей выполнена по данным, полученным в результате уточнения 40 амфиболовых структур (в расчет не принята структура джосмитита). Осуществлена она графическим и аналитическим способами. Графики построены отдельно для кальциевых и для всех остальных амфиболов. Причем в последнюю группу включены и ромбические, и моноклинные амфиболы (рис. 53, 54).

Расчет средних длин связей выполнен по формулам

$$\begin{aligned}
 M1,2-O &= 2,145x_1Fe^{2+} + 2,076x_2Mg^{2+} + 2,00x_3Fe^{3+} + 2,00x_4Ti^{4+} + \\
 &+ 1,93x_5Al^{3+} + 2,173x_6Mn^{2+} \text{ и } M3-O = 2,135x_1Fe^{2+} + 2,066x_2Mg^{2+} + \\
 &+ 1,99x_3Fe^{3+} + 1,99x_4Ti^{4+} + 1,93x_5Al^{3+} + 2,163x_6Mn^{2+} \\
 (x_1, x_2, \dots &\text{— число соответствующих катионов в позиции).}
 \end{aligned}$$

Графические построения (рис. 55), отвечающие табличным данным (табл. 53, 54), свидетельствуют об удовлетворительном совпадении средних расчетных и экспериментальных длин связей.

В результате выполненных построений наглядно показан также диапазон изменения средних длин связей, который в октаэдрах M1 и M3 меньше, чем в октаэдре M2, примерно в два раза. Это подтверждает ранее отмечавшийся факт, что октаэдр M2 более подвижен, чем октаэдр M1 и M3, и по величине изменения своей средней длины связи катион — кислород и по степени искажения. Послед-

	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
	2,012	2,077	1,995	1,988	1,958	1,968	1,990	2,037	2,049	2,059	2,051	2,057
	2,042	2,095	2,014	2,004	1,997	1,991	1,976	2,035	2,077	2,056	2,049	2,027
	0,45	0,59	0,57	0,43	0,50	0,52	0,780	0,24	0,271	0,25	0,13	—
	0,40	0,17	0,43	0,57	0,50	0,48	0,220	0,58	0,557	0,41	0,42	0,765
	0,15	0,18	—	—	—	—	—	0,18	—	—	0,23	0,235
	—	0,06	—	—	—	—	—	—	0,076	0,14	0,08	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	0,096	0,20	0,14	—
	2,094	2,080	2,125	2,103	2,093	2,116	2,132	2,081	2,081	2,057	2,060	2,067
	2,086	2,084	2,105	2,096	2,101	2,102	2,120	2,069	2,066	2,048	2,035	2,048

нее, очевидно, обусловлено его краевым положением в ленте. В то же время он наиболее восприимчив к изменению катионного состава и легко принимает как небольшие (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), так средние и крупные (Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) катионы. В этом отношении октаэдры M1 и M3 более инертны.

#### ИСКАЖЕНИЯ ПОЛИЭДРОВ

Согласно принципу сохранения искажения полиэдра в структуре происходят таким образом, что средние длины связи катион — кислород и кислород — кислород и средний угол между связями остаются такими же, как и у неискаженного полиэдра, равного ему по объему.

Средние углы в тетраэдрах T1 и T2 и октаэдрах M1, M2 и M3 во всех изученных структурах близки или точно равны тетраэдрическому (109,47°) или октаэдрическому (90°) углу. В полиэдре M4 эти зависимости заметно нарушаются. Если в ромбических амфиболах с координацией M4-5 или 6, средний угол 90° или немного меньше (на 0,1°), то в клинохолмквистите, примитивном и С-центрированном куммингтоните и грюнгерите он достигает 92,8°. В структуре щелочных амфиболов средний октаэдрический угол полиэдра M4 составляет 92,7—93,7°, а в структуре кальциевых амфиболов — 93—93,9°.

Сохранение среднего угла кислород — катион — кислород в октаэдрах и тетраэдрах таким же, как у неискаженных полиэдров, возможно в том случае, если искажение плотнейшей упаковки не достигает некоторого предела, выше которого координация катиона может считаться неоктаэдрической (или нететраэдрической). При этом расстояние кислород — кислород вдоль ребра настолько увеличивается, что между двумя соседними кислородами может быть вдвинут еще один кислород. В щелочных и кальциевых

амфиболах это приводит к тому, что полиэдр М4 принимает форму томсоновского куба, а координация катиона становится восьмерной. У магнезиально-железистых и марганцевых амфиболов, хотя некоторые расстояния кислород — кислород достаточно велики для того, чтобы между соседними кислородами вдвинулся еще один кислород, этого не происходит, так как позиция М4 этих амфиболов заполнена катионом таким же по величине, как в М1 и М2, что не

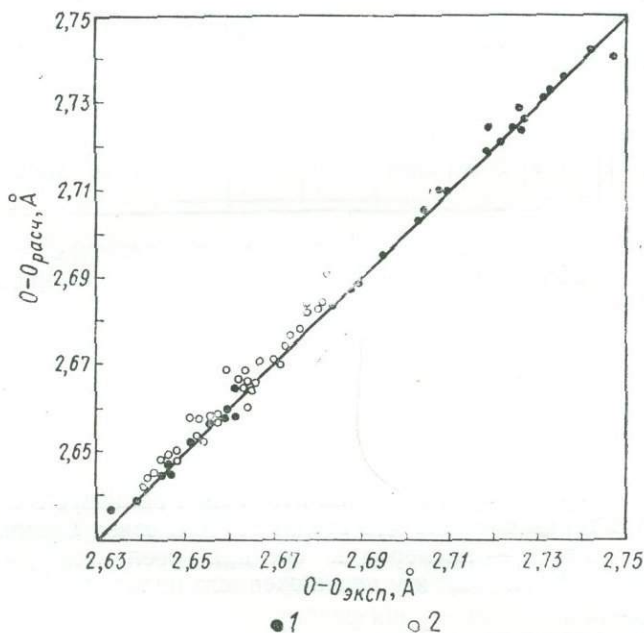


Рис. 56. Корреляция экспериментального и расчетного расстояния О—О в тетраэдрах структур амфиболов:  
1 — Т1, 2 — Т2.

дает возможности кислородам О5 соседних лент приблизиться к катиону М4 и быть включенным в его координационную сферу.

Из графиков (рис. 56—58) следует, что в Т1, Т2, М1, М2 и М3 средняя расчетная величина расстояния кислород — кислород обычно немного больше экспериментальной. Поскольку в искаженном тетраэдре и октаэдре средний тетраэдрический и октаэдрический угол такой же, как и в соответствующем неискаженном полиэдре, наблюдаемые соотношения могут возникнуть только в том случае, если катион находится не в центре тяжести полиэдра, а несколько сдвинут от него. В полиэдре М4, описываемом в качестве октаэдра, экспериментальные расстояния немного меньше расчетных, что согласуется с представлениями о неоктаэдрической координации М4 у щелочных и кальциевых амфиболов.

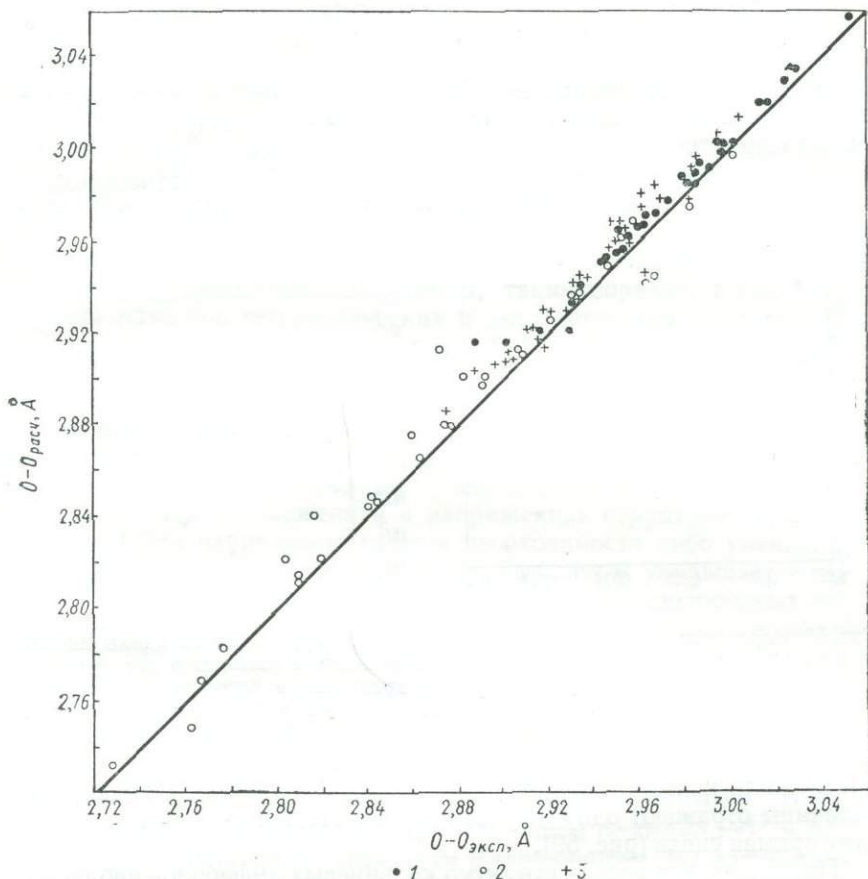


Рис. 57. Корреляция экспериментального и расчетного расстояния O—O в октаэдрах M1 (1), M2 (2) и M3 (3) структур амфиболов.

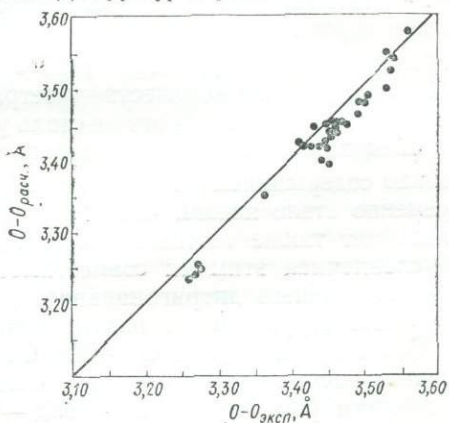


Рис. 58. Корреляция экспериментального и расчетного расстояния O—O в полиэдре M4 структур амфиболов.

## СТРОЕНИЕ И СОВМЕСТИМОСТЬ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ЛЕНТ

У кальциевых амфиболов (Литвин, 1973) наблюдается прямая зависимость между содержанием алюминия в тетраэдре T1 и разворотом тетраэдров. В качестве меры дитригонального разворота нами принималась величина смещения анионов O5 и O6 относительно друг друга вдоль оси  $y$ . Дж. Папайк и М. Росс (Papike, Ross, 1970)

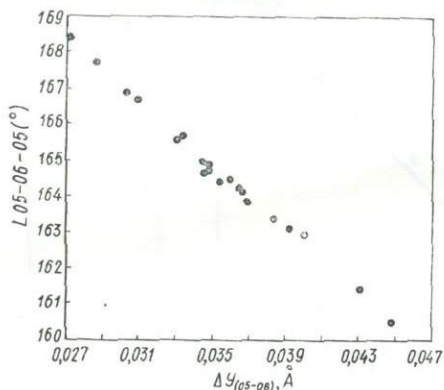


Рис. 59. Корреляция угла O5—O6—O5 (°) и  $\Delta y$  (O5—O6) (Å) в структурах кальциевых амфиболов.

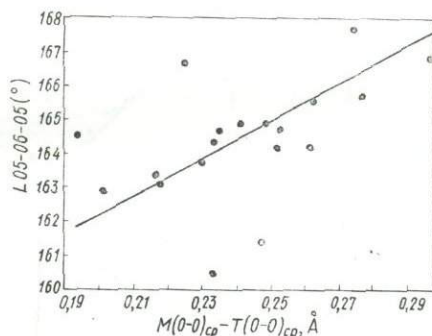


Рис. 60. Корреляция величины дитригональности и разницы в размерах октаэдрических и тетраэдрических длин связей O—O в структуре кальциевых амфиболов.

предложили использовать для этого угол O5—O6—O5. По сути, обе величины отражают одну и ту же зависимость, и между ними существует прямая связь (рис. 59).

Поскольку для восьми структур кальциевых амфиболов наблюдалась линейная зависимость между  $\Delta y$  (O5—O6) и содержанием  $Al^{3+}$  в T1 (Литвин, 1973), мы предположили, что у других уточненных позже структур амфиболов будет та же зависимость. Однако, построив графики корреляции угла O5—O6—O5 от содержания  $Al^{3+}$  в T1 и общего его количества в тетраэдрической координации, убедились в том, что связи эти не столь уж значимы.

Следовательно, степень разворота тетраэдров определяется не только содержанием  $Al^{3+}$  в T1 и T2, но и иными факторами. Одновременно стало ясным, что большое влияние на угол O5—O6—O5 оказывает также соотношение размеров октаэдров и тетраэдров и обусловленная этим их совместимость по величине ребер. Таким образом, степень дитригонального разворота и является мерой отклонения структуры от плотнейшей упаковки.

Сопоставление угла O5—O6—O5 с величиной разницы между средним расстоянием кислород—кислород в октаэдрах M1, M2 и M3 и средним расстоянием кислород—кислород в тетраэдрах T1 и

T2, произведенное для кальциевых амфиболов (рис. 60), в полной мере подтверждает сделанное заключение, хотя четыре структуры и дали заметное отклонение от прямолинейной зависимости. Причина этого, по всей вероятности, заключается в том, что в структурах этих амфиболов тетраэдры или октаэдры сжаты или растянуты вдоль оси  $a$  ( $a \sin \beta$ ) и среднее расстояние O—O заметно отклоняется в одной из групп полиэдров от среднего расстояния кислород — кислород в плоскости, образованной треугольными гранями октаэдров или тетраэдров, параллельными  $bc$ .

Причина дитригонального разворота тетраэдров вплоть до образования гексагонов заключается, таким образом, в несовместимости размеров тетраэдрических и октаэдрических лент. Увеличение размеров октаэдров влечет за собой растягивание шестичленных тетраэдрических звеньев и увеличение дитригонального разворота. Пределом в этом случае будет гексагон. Близкие к гексагону формы наблюдаются в грюнерите, рибеките, арфведсоните, холмквистите и клинохолмквистите, примитивном куммингтоните и других амфиболах, не содержащих в тетраэдрах алюминий. При этом возникает сильно искаженная и напряженная структура. Требование снять эти напряжения ведет к необходимости либо уменьшить октаэдры, либо увеличить тетраэдры. Тем самым уменьшается степень разворота тетраэдров, и плотность упаковки кислородных атомов возрастает. Именно по этой причине глиноземистые амфиболы более устойчивы, чем безглиноземистые.

Различные размеры октаэдров, обусловленные характером заполнения катионных позиций, определяют и степень искажения октаэдрической ленты. У амфиболов, где все октаэдры примерно одинаковы, лента имеет правильную конфигурацию. Сюда относятся антофиллит, грюнерит, куммингтонит, рихтерит и тремолит. Вхождение в октаэдры разноразмерных катионов и особенно  $Fe^{2+}$  и  $Al^{3+}$  и их дифференциация по октаэдрам с заполнением M2 алюминием, а M1 и M3 железом сопровождается сильным искажением ленты, обусловленным неравномерностью размеров октаэдров и приспособлением крупных M1 и M3 к небольшому M2 (Литвин, 1973).

#### МЕССБАУЭРОВСКИЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КАТИОНА $Fe^{2+}$

Благодаря развитию методов гамма- и инфракрасной спектроскопии появилась возможность проверить некоторые результаты рентгеноструктурного анализа. С этой целью было проведено мессбауэровское и инфракрасное исследование отдельных структурно охарактеризованных образцов.

Выполнить подобные исследования для всех амфиболов с расшифрованной структурой не удалось, так как, во-первых, не все образцы были в количествах, достаточных для получения мессба-

А-ом	Номер								
	Б-23	Б-20	Б-19	5-в	5-а	36/6	655/3607	16/206	398/2751
Si	7,81	7,78	7,80	7,81	8,00	8,00	6,90	7,70	7,72
Al	0,19	0,22	0,20	0,19	—	—	1,10	0,30	0,23
Fe <sup>3+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03
Σ <sub>IV</sub>	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Fe <sup>2+</sup>	1,03	1,24	1,21	1,37	—	—	1,35	0,20	3,02
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	2,02	1,88	1,85	1,64	4,89	4,72	3,18	4,34	1,64
Fe <sup>3+</sup>	0,04	0,09	0,03	0,11	0,01	0,12	0,20	0,43	0,34
Al	1,96	1,84	1,93	1,84	0,10	0,16	0,61	—	—
Ti	0,01	0,01	0,01	0,04	—	—	0,14	0,03	—
Σ <sub>VI</sub>	5,06	5,06	5,03	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Ca	0,02	0,10	0,03	0,13	0,07	0,06	0,08	0,04	0,07
Na	0,12	0,10	0,13	0,13	0,03	0,04	0,38	—	0,08
Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	—	0,10	0,88	1,25	1,93	1,72
Mn	0,02	0,01	0,02	0,02	—	0,03	0,08	0,03	0,09
Li	1,88	1,90	1,85	1,72	—	—	—	—	—
Mg	—	—	—	0,21	1,35	0,97	—	—	—
Σ <sub>VIII</sub>	2,04	2,11	2,03	1,95	1,55	1,98	1,89	2,00	1,96
K	—	—	—	0,06	—	0,02	—	—	0,04
Na	—	—	—	—	—	—	—	0,07	—
Ca	—	—	—	—	—	—	—	0,14	—
Σ <sub>X</sub>	—	—	—	0,06	—	0,02	—	0,21	0,04
Способ пересчета	23 (O)	23 (O)	23 (O)	13 катионов	8 (Si)	15 катионов	23 (O)	23 (O)	15 катионов

уэровских спектров (холмквистит-1, клинохолмквистит-8, керсутит-38 и др.), и, во-вторых, не все амфиболы давали четко выраженные пики поглощения на ИК-спектрах в области валентных колебаний ОН-группы. Мессбауэровскими спектрами охарактеризованы 16 амфиболов, из которых двенадцать имеют параллельные структурные определения. Другие амфиболы, такие как холмквиститы, феррочермакит, керсутит и оксикерсутит, подбирались для мессбауэровских исследований с таким расчетом, чтобы быть близкими по химическому составу к амфиболам с уточненной структурой.

Инфракрасная спектроскопия произведена на большом количестве образцов (около 50), но не все они дали спектры, пригодные для дальнейшей обработки. На многих спектрах в области 3600—3700 см<sup>-1</sup> есть лишь широкая полоса поглощения без разрешения на отдельные пики, отвечающие валентным колебаниям ОН в окружении той или другой группы катионов.

куммингтонитов, щелочных и кальциевых амфиболов

образца	образца										
	Б-46	1-М	1151	66265	С-12059	10	1030	185/2892	244/115	Р-6	«Луков»
	7,86	7,78	7,58	7,75	7,71	7,58	7,82	5,94	5,76	5,91	5,84
	0,03	0,22	0,42	0,08	0,03	—	0,18	2,06	2,21	2,09	2,16
	0,08	—	—	0,08	0,04	0,38	—	—	0,03	—	—
	0,03	—	—	—	0,01	0,04	—	—	—	—	—
	8,00	8,00	8,00	7,91	7,79	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
	3,63	2,86	0,15	0,31	2,88	1,52	2,19	2,39	1,79	0,88	1,10
	—	—	—	0,04	—	—	—	0,02	0,04	0,02	—
	0,65	2,11	4,74	4,74	2,12	2,73	0,78	0,76	2,16	2,92	3,09
	0,72	0,02	0,06	—	—	0,75	1,96	0,40	0,36	0,40	0,96
	—	—	0,05	—	—	—	0,02	1,38	—	0,21	0,34
	—	0,01	—	—	—	—	0,05	0,05	0,65	0,52	0,51
	5,00	5,00	5,00	5,09	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	0,20	—	2,00	1,91	1,79	0,39	0,02	1,79	1,98	1,84	1,84
	0,26	—	—	0,09	—	1,34	1,77	0,21	0,02	0,16	0,16
	1,15	0,10	—	—	0,20	0,15	0,12	—	—	—	—
	0,06	1,90	—	—	0,01	0,12	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,67	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,91	2,00	2,00	2,00	2,00
	0,03	—	0,06	0,02	0,02	0,23	0,10	0,13	0,15	0,08	0,39
	—	—	0,17	—	0,03	—	—	0,24	0,33	0,15	0,44
	—	—	0,44	—	0,12	—	—	—	—	—	—
	0,03	—	0,67	0,02	0,17	0,23	0,10	0,37	0,48	0,23	0,83
	23 (O)	15 катионов	13 катионов	15 катионов	13 катионов	23 (O)	23 (O)	13 катионов	13 катионов	13 катионов	13 катионов

Природа формирования подобного рода спектров недостаточно ясна. Они отмечаются чаще всего в амфиболах средней глиноземистости с 1—1,5 ат. ед. Al<sup>3+</sup> в тетраэдрической и 0,5—0,8 ат. ед. Al<sup>3+</sup> в октаэдрической координации (на формулу).

С увеличением количества тетраэдрического Al<sup>3+</sup> до 2 ат. ед. и октаэдрического Al<sup>3+</sup> до 1 ат. ед. полосы поглощения появляются при меньших частотах. Хорошее разрешение спектров наблюдается у кальциевых амфиболов с содержанием (Al<sup>3+</sup> + Fe<sup>3+</sup>)<sub>VI</sub> меньше 0,76 ат. ед. (Никитина и др., 1973) и в целом подтверждается нашими исследованиями.

Здесь рассмотрены 28 спектров холмквиститов, антофиллитов и жедритов, куммингтонитов, щелочных и кальциевых амфиболов. 20 амфиболов, охарактеризованных инфракрасными и мессбауэровскими спектрами, рентгеноструктурно не изучались (табл. 55).

Мессбауэровские параметры и распределение железа в амфиболах по  
( $\delta$  — изомерный сдвиг,  $\Delta$  — квадрупольное расщеп

Катион. пози- ция	Номер образ- ца	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$\Lambda$	$B$	Номер образ- ца	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$\Lambda$
$Fe^{2+}$ (M1)	Б— 23	1,31	2,81	0,37	0,30	—	$\frac{23}{19}$ (17)	1,24	2,78	0,33	0,85
$Fe^{2+}$ (M2)		—	—	—	—	—		1,10	2,06	0,33	0,18
$Fe^{2+}$ (M3)		1,30	2,05	0,37	0,43	—		1,22	2,40	0,33	0,85
$Fe^{3+}$ общ.кол		0,57	0,35	0,28	0,04	—		0,52	0,60	0,40	1,45
$Fe^{2+}$ (M1)	Б— 19	1,35	2,82	0,36	0,35	—	M1 + + M3 $\frac{149}{23}$ (23)	1,30	2,74	0,47	0,06
$Fe^{2+}$ (M2)		—	—	—	—	—		1,31	1,89	0,42	0,05
$Fe^{2+}$ (M3)		1,34	2,04	0,36	0,45	—		0,58	0,68	0,47	0,04
$Fe^{3+}$ общ.кол		0,54	0,30	0,43	0,09	—		1,34	2,83	0,37	0,39
$Fe^{2+}$ (M1)	9а (13)	1,31	2,95	0,35	0,92	1,00	25034 (26)	1,37	1,75	0,37	0,12
$Fe^{2+}$ (M2)		—	—	—	—	—		1,33	2,46	0,37	0,52
$Fe^{2+}$ (M3)		1,32	2,46	0,35	0,97	0,67		0,60	0,73	0,41	0,54
$Fe^{3+}$ общ.кол		0,57	0,50	0,36	2,04	2,17		1,34	2,71	0,37	0,39
$Fe^{2+}$ (M1)	8а (14)	1,35	2,90	0,36	0,97	0,93	$\frac{119}{39}$ (28)	1,36	1,78	0,37	0,13
$Fe^{2+}$ (M2)		1,39	1,88	0,36	0,19	0,34		1,34	2,32	0,37	0,55
$Fe^{2+}$ (M3)		1,37	2,56	0,36	1,00	0,88		0,61	0,70	0,43	0,47
$Fe^{3+}$ общ.кол		0,60	0,57	0,41	1,35	1,34					

Холмквиститы дают на спектрах ЯГР хорошо выраженные два дублета  $Fe^{2+}$  и слабо проявленный дублет  $Fe^{3+}$  (см. табл. 56; рис. 61).

Результаты этих исследований дают возможность говорить о некоторой упорядоченности  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  по позициям M1 и M3, что соответствует рентгеноструктурным данным о распределении  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  (Whittaker, 1969; Литвин и др., 1973б; Irusteta, Whittaker, 1975).

На инфракрасных спектрах четырех образцов холмквиститов пики поглощения отвечают конфигурациям  $Mg^{2+}Mg^{2+}Mg^{2+}$ ,  $Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$  и  $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$  (табл. 57, рис. 62). При сравнительно небольшом уменьшении содержания  $Fe^{2+}$  (0,2 ат. ед.) исчезает пик  $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$ . Соотношение же интенсивностей других пиков при этом практически не изменяется.

Полученные результаты дают возможность утверждать, что в холмквиститах  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  приурочены к M1 и M3. Алюминий в этих структурах находится в позиции M2, а литий — в M4. Спектро-

мессбауэровским (А) и рентгеноструктурным (Б) данным  
ление, Г — ширина пика на половине высоты)

Б	Номер образ-ца	δ	Δ	Г	А	Б	Номер образ-ца	δ	Δ	Г		Б
0,85		1,34	2,80	0,38	0,54	0,55		1,37	2,68	0,47	0,87	—
0,23	272	1,34	1,65	0,38	0,10	0,22	185	—	—	—	—	—
0,75	(30)	1,33	2,45	0,38	0,54	0,57	2894	1,37	1,75	0,47	0,55	—
1,45		0,60	0,65	0,38	0,45	0,42		0,61	0,66	0,44	0,51	—
0,06		1,30	2,77	0,40	0,57	0,07		1,31	2,77	0,38	0,50	0,58
0,06	119	1,30	1,62	0,40	0,19	—	224	1,31	1,72	0,38	0,10	0,08
	64	1,35	2,20	0,40	0,41	0,6	115	1,30	2,44	0,38	0,53	0,48
0,02	(31)	0,49	0,84	0,35	0,24	0,1		0,57	0,65	0,50	0,45	0,39
0,50		1,32	2,74	0,41	0,46	0,6		1,31	2,72	0,37	0,20	—
0,15	96	1,32	1,58	0,41	0,20	—	P-6	1,35	1,85	0,48	0,14	—
0,28	(32)	1,34	2,13	0,41	0,30	0,4		1,35	2,28	0,37	0,29	—
0,52		0,52	0,76	0,42	0,18	0,1		0,53	0,86	0,42	0,31	—
0,36	3к	1,30	2,71	0,37	0,23	0,30		1,39	2,44	0,39	0,05	—
0,18		1,31	1,78	0,37	0,09	0,07	«Лу- КОВ»	—	—	—	—	—
0,45	(35)	1,30	2,29	0,37	0,31	0,24		1,20	2,14	0,39	0,05	—
0,47		0,59	0,72	0,52	0,43	0,34		—	—	—	0,91	0,96

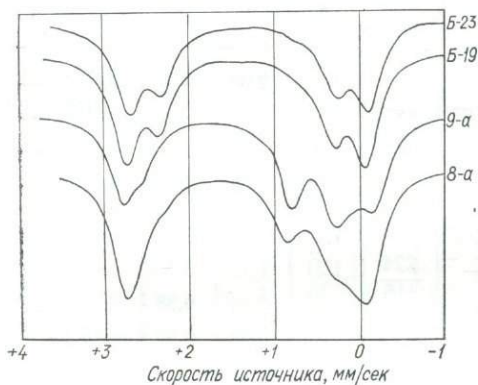
скопические методы, таким образом, подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа о внутрикристаллическом распределении катионов в холмквиститах.

Антофиллиты и жедриты — второй подтип ромбических амфиболов. К сожалению, изучить мессбауэровским методом распределения  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  по структурным позициям этих амфиболов не удалось, и поэтому пришлось воспользоваться литературным материалом (Бенкрофт, Меддок, Барнс, 1971; Барабанов, Томилов, 1973).

Мессбауэровские спектры антофиллитов очень сходны с такими куммингтонитов. Оба минерала дают расщепление только двух дублетов, которые отвечают  $Fe^{2+}$  в позициях M1, M2 и M3 — с одной стороны, и M4 — с другой. В литературе накоплен сравнительно обширный материал по спектроскопии этих минералов. Поэтому мы воспользовались опубликованными данными и главным образом результатами мессбауэровского изучения куммингтонитов и грюнеритов С. Хафнером и С. Гоузом (Hafner, Ghose, 1971). Для примера на рис. 63 приведены спектры моноклиновых и ромбических магнетитно-железистых амфиболов, заимствованные

из литературных источников (Hafner, Ghose, 1971; Барабанов, Томилов, 1973).

Ввиду того, что в Fe-Mg-амфиболах мессбауэровский спектр дает всего лишь два дублета, речь может идти только о распреде-



лении  $Fe^{2+}$  между позициями M4 и  $M1 + M2 + M3$  (рис. 64). Изоморфное замещение магния двухвалентным железом осуществляется в первую очередь в M4 и лишь при 0,7—0,8 ат. ед.  $Fe^{2+}$  в этом положении начинается интенсивное заполнение позиций M1, M2 и

Рис. 61. Мессбауэровские спектры холмквиститов (обр. Б-23 и Б-24), рибекита-14 (обр. 9-а) и арфведсонита-15 (обр. 8-а).

M3. Результаты мессбауэровских исследований не дают полного представления о распределении компонентов в структуре куммингтонитов. По ним нельзя получить сведения о заселенности каждой из позиций M1, M2 и M3. Дополнительные данные представляют ИК-спектры. Антофиллиты дают сильный пик, отвечающий конфигурации  $Mg^{2+}Mg^{2+}Mg^{2+}$ , и слабый пик —  $Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$ , указывающий на вхождение небольшого количества железа в одну из позиций M1 или M3. Жедрит в отличие от антофиллитов содержит конфигурации  $Mg^{2+}Mg^{2+}Mg^{2+}$ ,  $Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$ , проя-

Таблица 57

Частота пиков поглощения валентных колебаний ОН-группы в амфиболах по данным ИКС

Номер образца	А				Номер образца	А			
	А	В	С	Д		А	В	С	Д
Б-23	3653	3639	3623		9-а (14)	—	—	—	3614
Б-20	3651	3638	3623	3606	23/19 (18)	3669	3653	3634	—
Б-19	3653	3638	3623	3607	1151	3666	3651	—	—
5-в	3653	3638	3623	3607	66265	3667	3653	—	—
5-а	3660	—	—	—	10/78	3667	3652	—	—
36/6	3654	3649	—	—	С-12509	—	3655	3640	3621
655/3604	3663	3651	3633	—	221/89р (25)	3667	3653	3640	—
10/78	3662	3650	—	—	156/54 (26)	3664	3648	3631	—
16/26	3661	3647	3630	—	66/11 (23)	3667	3650	—	—
388/275	—	3547	3629	3612	149 (24)	3667	3652	—	—
Б-46	—	3649	3632	3613	272 (31)	—	3626	3613	3596
1—М	—	3649	3634	3616	1302/64 (34)	—	3626	3613	3596
10	—	3649	3633	3618	119/64 (32)	—	3623	3613	3596
1080	—	—	3630	3615	185/2894	—	—	3613	3596

вившиеся на спектре в виде слабых полос поглощения соответствующей частоты. Уменьшение интенсивности пиков поглощения следует, очевидно, объяснять влиянием тетраэдрического алюминия.

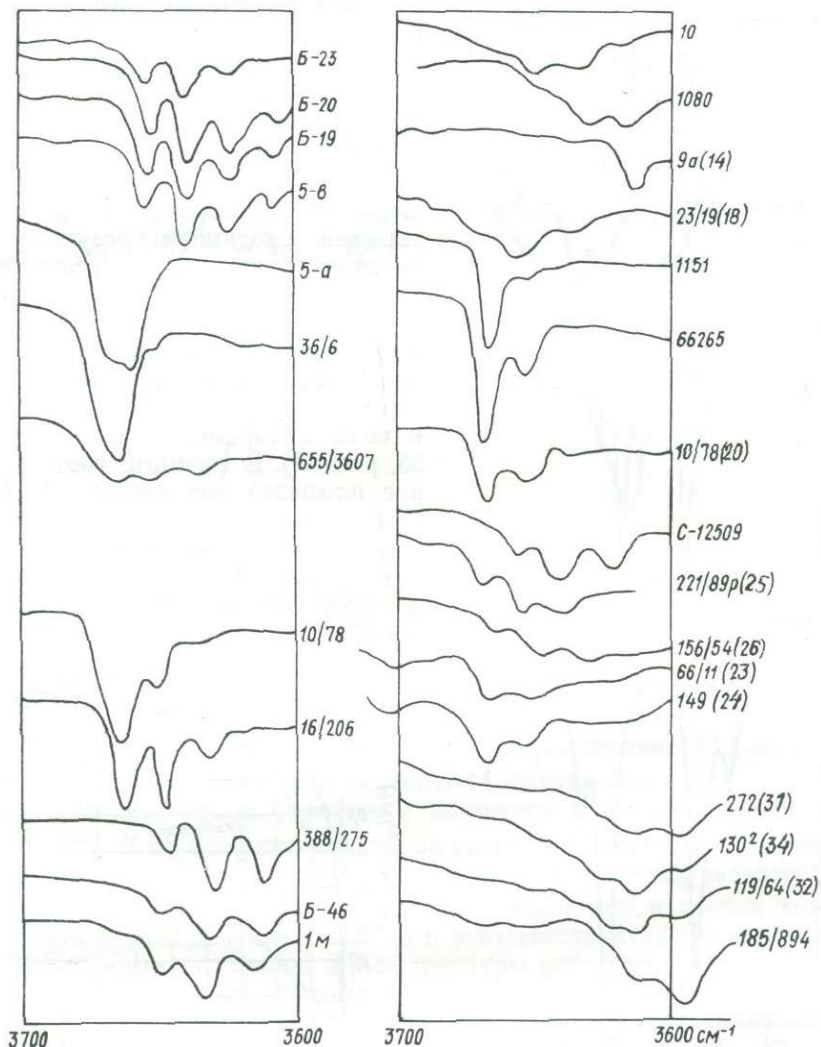


Рис. 62. Инфракрасные спектры амфиболов.

Куммингтонит низкой железистости (обр. 10/78) относится к примитивной разновидности. Образец не анализировался, по данным о параметрах элементарной ячейки его можно считать мало-железистым с магниальностью около 80%. В целом этот куммингтонит, вероятно, немного более железистый, чем антофиллит

(обр. 36/6), и поэтому пик поглощения, отвечающий конфигурации  $Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$ , у него более глубок, чем у антофиллита. Куммингтонит (обр. 16/206) с  $X_{Mg} = 70\%$  на ИК-спектре уже имеет три пика поглощения, отвечающие конфигурациям  $Mg^{2+}Mg^{2+}Mg^{2+}$ ,  $Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$ . Аналогичный спектр получен и от образца данморита (обр. 1М).

Серия амфиболов куммингтонит-грюнеритового и антофиллит-ждритового рядов дает пример хорошей сходимости результатов рентгеноструктурных, мессбауэровских и инфракрасных исследований.

Для щелочных и субщелочных амфиболов мессбауэровские исследования были выполнены на образцах рибекита-14, арфведсонита-15 и тарамита-18 (см. табл. 55, рис. 61). В тарамите соотношение площадей под пиками *A*, *B*, *C*, *D*, отвечает резонансному поглощению двухвалентным  $Fe^{57}$  в позициях *M2* (*A*), *M2* (*C*), *M3* (*B*) и трехвалентным  $Fe^{57}$  в *M1*, *M2* и *M3* (*D*) (рис. 65).

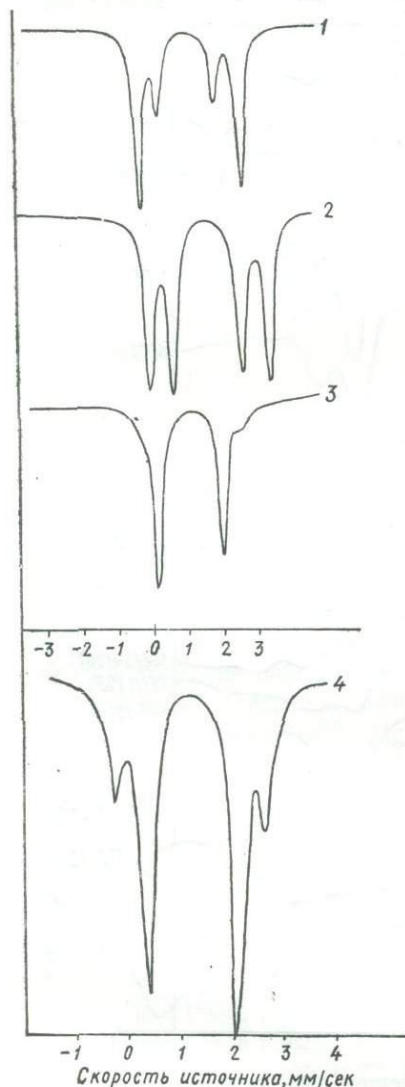


Рис. 63. Мессбауэровские спектры грюнеритов и антофиллита: 1 — куммингтонит,  $X_{Fe} = 0,89$ ; 2 — куммингтонит,  $X_{Fe} = 0,49$ ; 3 — грюнерит,  $X_{Fe} = 0,18$  (Hafner, Ghose, 1971; 4 — антофиллит,  $X_{Mg} = 0,29$  (Барабанов, Томилов, 1973).

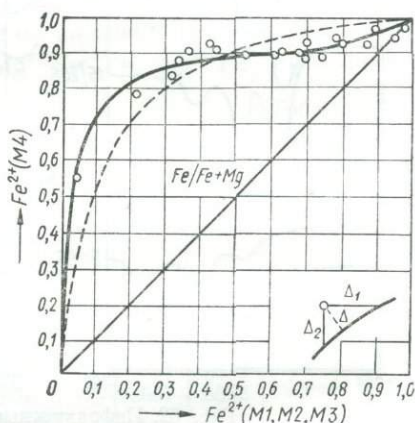


Рис. 64. Распределение  $Fe^{2+}$  между позициями *M4* и *M1 + M2 + M3* в структуре грюнеритов (Hafner, Ghose, 1971).

Три спектра щелочных амфиболов согласуются с рентгеноструктурными определениями распределения  $Fe^{2+}$  по позициям M1, M2 и M3. Существенным можно считать лишь различие рентгеноструктурных и мессбауэровских данных о содержании  $Fe^{2+}$  в позиции M3 рибекита-14. Возможно, это расхождение связано с ошибкой в определении двух- и трехвалентного железа в данном образце

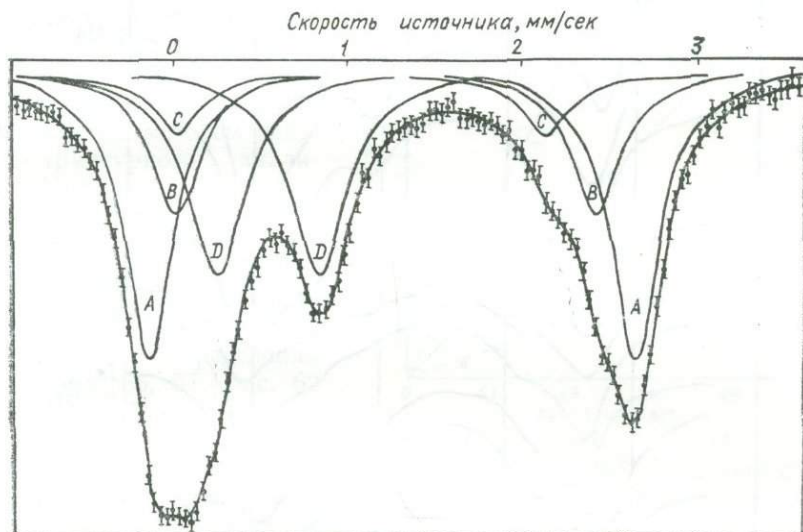


Рис. 65. Мессбауэровский спектр тарамита (пояснения в тексте).

рибекита по химико-аналитическим данным, поскольку разница в содержании  $Fe^{3+}$  согласно двум методам составляет 0,13 ат. ед. По химическому анализу в рибеките-14 должно быть 2,17  $Fe^{3+}$  в кристаллохимической формуле, а по мессбауэровским данным — 2,04  $Fe^{3+}$ . В то же время небольшой размер октаэдра M3 у рибекита-14 заставляет предполагать вхождение в эту позицию значительного количества небольшого катиона  $Fe^{3+}$ . Возможно, в данном конкретном случае допущена ошибка в рентгеноструктурном анализе, и межатомные расстояния в M3 структуры рибекита оказались заниженными, что подтверждается и тем, что в ИК-спектре этого же образца есть лишь пик поглощения, отвечающий колебаниям ОН в конфигурации  $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$  (см. рис. 62).

Мессбауэровский спектр арфведсонита-15 заметно отличается от спектра рибекита-14 глубиной пика поглощения для  $Fe^{3+}$ , хотя по химическому анализу и в одном и в другом минерале содержание трехвалентного железа должно быть одинаковым. У арфведсонита-15 количество  $Fe^{3+}$ , по мессбауэровским данным, оказалось всего лишь 1,47 ат. ед., а не 2,02 ат. ед., как это вытекало из

химического анализа. Результаты мессбауэровского определения соотношения  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в арфведсоните-15 больше соответствуют структурным данным, чем химико-аналитические, и поэтому имен-

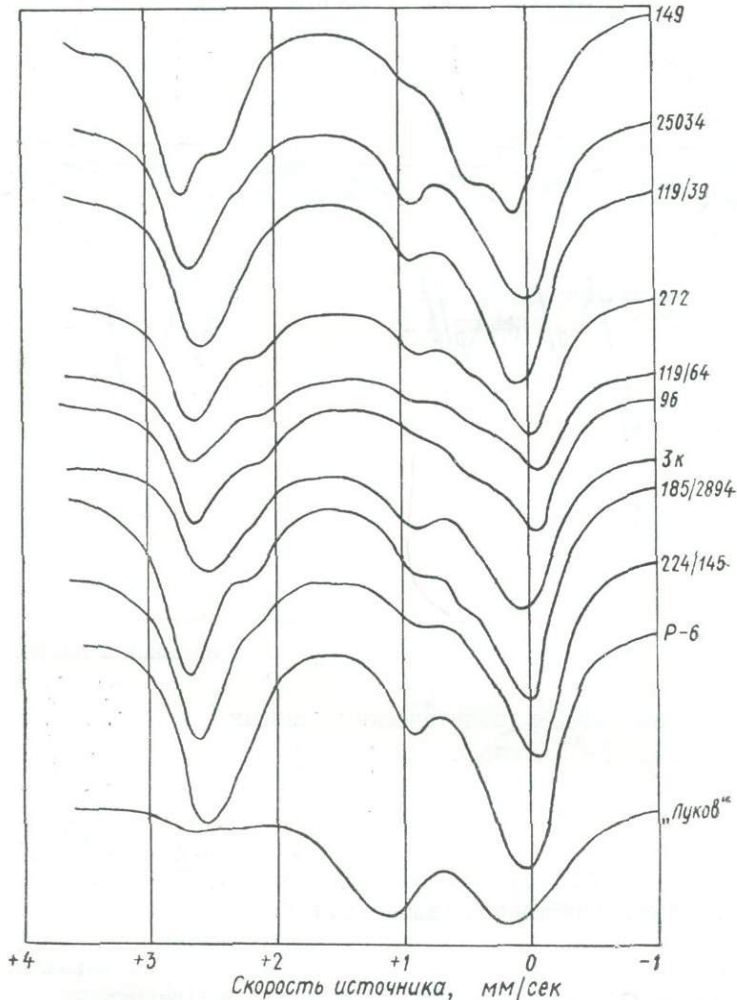


Рис. 66. Мессбауэровские спектры кальциевых амфиболов.

но они были учтены при расчете окончательного варианта модели структуры.

Спектр тарамита (Литвин и др., 1973а) по характеру распределения железа хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Небольшое отклонение наблюдается лишь в определении заселенности позиции МЗ. По данным ЯГР, в МЗ должно быть на 0,1 ат. ед. больше  $Fe^{2+}$ , чем по рентгеноструктурным.

Инфракрасный спектр рибекита-14 дал единичный пик поглощения с частотой  $3614 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 57), что отвечает конфигурации  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ , а магнезиорибекит (обр. 1080) — двух пиков поглощения с частотами 3615 и  $3630 \text{ см}^{-1}$ . Последний пик отвечает валентным колебаниям  $\text{OH}$  в окружении  $\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ .

Для кальциевых амфиболов получено 11 мессбауэровских спектров. Восемь образцов параллельно исследовались методом рентгеноструктурного анализа. Инфракрасные спектры приведены для 12 образцов. Из них восемь охарактеризованы рентгеноструктурно, а для трех есть также параллельные мессбауэровские определения (см. табл. 56, 57; рис. 62 и 66).

Мессбауэровские и инфракрасные спектры шести актинолитов и одной роговой обманки изучали Р. Барнс и К. Гривас (Burns, Greaves, 1971). Распределение  $\text{Fe}^{2+}$  между тремя октаэдрическими позициями, согласно этим авторам, показывает, что в актинолитах концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  обычно в  $\text{M1}$  больше, чем в  $\text{M3}$ , или равна ему; в  $\text{M1}$  больше, чем в  $\text{M2}$ , и в  $\text{M3}$  больше, чем в  $\text{M2}$  (рис. 67).

Наши мессбауэровские данные получены для большего количества и более разнообразных по химическому составу образцов (маложелезистый смарагдит, обыкновенные и высокоглиноземистые роговые обманки, паргаситы, феррочермакит, керсутиты и др.).

Инфракрасные спектры с хорошо выраженными пиками поглощения получены только для тремолитов и актинолитов. В этом изоморфном ряду с возрастанием железистости увеличивается число пиков и появляется полоса поглощения, отвечающая не только конфигурации  $\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}$ , но и  $\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ . У актинолита с железистостью 58% полосы поглощения, отвечающей колебаниям  $\text{OH}$  в окружении только магниевых катионов, нет.

Роговые обманки сравнительно невысокой глиноземистости и средней железистости (роговые обманки-25 и 26) выявили на спектрах три типа поглощения —  $\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{2+}$  и

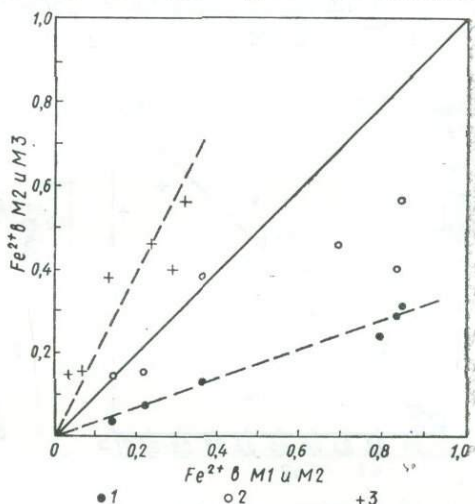


Рис. 67. Распределение  $\text{Fe}^{2+}$  между октаэдрическими позициями в структурах актинолитов. Построено по материалам Р. Барнса и К. Гриваса (Burns, Greaves, 1971): 1 —  $\text{M1}-\text{M2}$ , 2 —  $\text{M1}-\text{M3}$ , 3 —  $\text{M2}-\text{M3}$ .

$Mg^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$ , но их частота несколько различна. У роговой обманки-26 из пород гранулитовой фации все пики немного сдвинуты в область низких частот (см. табл. 57; рис. 62).

Каринтин-23 и смарагдит-24 дали очень похожие ИК-спектры. На том и на другом есть пики поглощения  $Mg^{2+}Mg^{2+}Mg^{2+}$  и  $Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$ , что согласуется с химическим составом этих амфи-

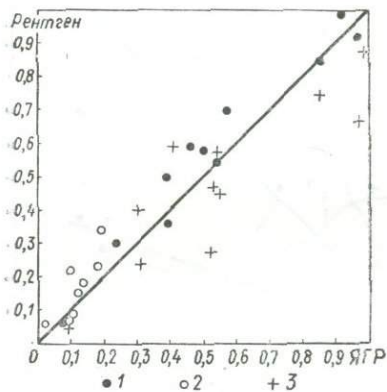


Рис. 68. Сопоставление рентгеноструктурных и мессбауэровских данных о распределении  $Fe^{2+}$  в структурах амфиболов:

1 — М1, 2 — М2, 3 — М3.

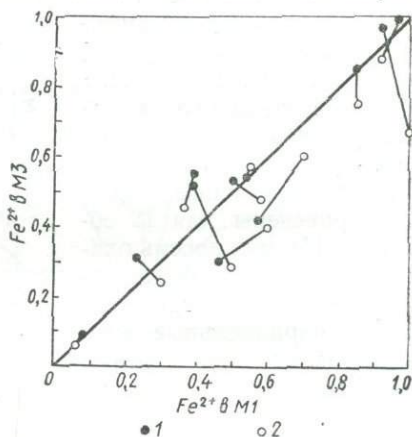


Рис. 69. Распределение  $Fe^{2+}$  между позициями М1 и М3 в структурах амфиболов по рентгеноструктурным и мессбауэровским данным:

1 — ЯГР, 2 — рентген.

болов. Однако и на одном и на другом спектрах есть еще один пик при  $3700-3710\text{ см}^{-1}$ , который не отвечает по положению ни одной из возможных конфигураций катионов (Burns, Prentice, 1968; Burns, Greaves, 1971).

Высокоглиноземистые роговые обманки содержат в тетраэдрах около 2, а в октаэдрах — 0,7—1,4 ат. ед. алюминия. Позиция М2 у этих амфиболов занята  $Al^{3+}$  и  $Mg^{2+}$ , а М1 и М3 —  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Пики поглощения, отвечающие конфигурациям  $Mg^{2+}Mg^{2+}Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$  и  $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$ , у них проявляются достаточно четко, но все они сдвинуты в область более низких частот, что приводит к формированию у данных амфиболов особого типа спектров (см. табл. 57, рис. 62).

Рассмотрим мессбауэровские спектры в сопоставлении их с данными о распределении  $Fe^{2+}$  по рентгеноструктурным исследованиям.

Первое, что бросается в глаза при анализе графиков (рис. 68—70), это систематическое завышение содержания  $Fe^{2+}$  по рентгеноструктурным данным в М1 и М2, а по мессбауэровским — в М3. В целом же можно говорить об удовлетворительной сходимости ре-

зультатов определения заселенности структурных позиций двухвалентным железом рентгеноструктурным и мессбауэровским методами. Исключение составляют рибекит-14 и роговые обманки-27, 32 и 33. Причина несходности результатов для роговой обманки-27 заключается, по-видимому, в невысокой точности рентгеноструктурных данных. В этом случае мессбауэровский метод дает, очевидно, более достоверный результат.

У образцов 32 и 33 расхождение можно объяснить неправильной интерпретацией мессбауэровских спектров. Как в феррочермаките (обр. 185/2894, см. табл. 56 и рис. 66), в спектрах этих образцов следует выделить не три, а два дублета, отвечающие  $Fe^{2+}$  в M1 и M3. Если это так, то в M1 будет: у обр. 32—0,78  $Fe^{2+}$ , а у обр. 33—0,66, что уже достаточно близко к рентгеноструктурным данным (соответственно — 0,7 и 0,6  $Fe^{2+}$ ). Образцы роговых обманок-24, 29, 31 и 36 показали хорошее совпадение результатов рентгеноструктурного и мессбауэровского определения заселенности структурных позиций  $Fe^{2+}$ . Удовлетворительно решена эта задача и для керсутита (обр. 224/115). К сожалению, структура этого керсутита не была решена в окончательном варианте, и результаты определения распределения железа предварительны. Аналогично тому, как у керсутита (обр. 224/115),  $Fe^{2+}$  распределено по структурным позициям и в керсутите (обр. P-6) (образец Я. Ульриха, Чехословакия).

Спектр оксикерсутита «Луков» (образец Я. Ульриха, Чехословакия) резко отличается от всех других спектров почти полным отсутствием дублетов, отвечающих двухвалентному железу, и ярко выраженным дублетом трехвалентного железа. Уширение пика поглощения  $Fe^{3+}$  указывает на то, что он представляет собой наложение по крайней мере двух пиков. Одному из них отвечает 0,54  $Fe^{3+}$ , а другому — 0,37. Скорее всего, первая цифра относится к M3, а вторая — к M2, т. е. трехвалентное железо в оксикерсутите

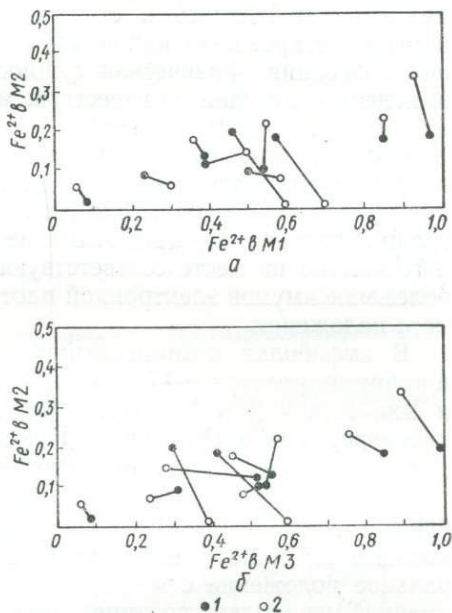


Рис. 70. Распределение  $Fe^{2+}$  между позициями M1—M2 (а) и M2—M3 (б) в спектрах амфиболов по рентгеноструктурным и мессбауэровским данным:  
1 — ЯГР, 2 — рентген.

находится преимущественно в МЗ, а не в М2. Это согласуется с результатами уточнения структуры оксикерсутита-40, по Ф. Хоуторну и Х. Гранди, которые отнесли значительную часть трехвалентного железа к позиции МЗ.

### ПОЗИЦИОННЫЙ БЕСПОРЯДОК ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Важным открытием последних лет было обнаружение в амфиболах позиционного беспорядка щелочных металлов. Впервые это явление наблюдалось в структурах натриевых полевых шпатов и интерпретировалось как позиционный беспорядок или температурные колебания. Физическая сущность данного типа беспорядка не выяснена и ни одна из известных моделей полного объяснения наблюдаемым фактам не дает.

Позиционный (или температурный) беспорядок щелочных металлов проявляется при анализе структур в форме высокого значения температурной поправки для данного атома, а на картах электронной плотности — в виде отклонения от шаровой формы электронного облака на месте соответствующего атома и появления двух и более максимумов электронной плотности вблизи данного структурного положения.

В амфиболох позиционный беспорядок в роговой обманке-37 и калевом рихтерите-17 впервые обнаружили Дж. Папайк, М. Росс и Дж. Кларк (Papike, Ross, Clark, 1969). Затем он был описан в оксикерсутите-39 (Kitamura, Tokonami, 1971), феррочермаките-35 (Hawthorne, Grundy, 1973) и тарамите-18 (Литвин и др., 1973а).

Эти уточнения структур, а также приведенные здесь данные по паргаситу-36, керсутиту-38 и арфведсониту-15 показывают, что катионы  $K^+$  и  $Na^+$ , находящиеся в позиции А, занимают не центральное положение с координатами 0,5; 0; 0, а располагаются по крайней мере в двух позициях, отстоящих друг от друга на расстоянии около 0,6 Å и лежащих в плоскости симметрии. Ф. Хоуторн и Х. Гранди (Hawthorne, Grundy, 1973) при уточнении структуры феррочермакита обнаружили расщепление не на две, а на четыре позиции, две из которых лежат в плоскости симметрии, а две — на двойной поворотной оси.

Интересно, что позиционный беспорядок, по-видимому, удалось наблюдать не только в позиции А, куда входят  $K^+$  и  $Na^+$ , но и в других структурных позициях. В холмквистите и клинохолмквистите — это позиция М4, где находится катион  $Li^+$ , а в щелочном амфиболе-16 — позиция МЗ, где располагается катион  $Na^+$ .

Таким образом, необходимые условия проявления позиционного беспорядка заключаются в наличии одновалентного катиона и достаточно свободного катионного места с увеличенными расстояниями между кислородными анионами. Для выяснения относится ли это явление к разряду позиционного беспорядка или температурных колебаний, необходимы низкотемпературные структурные исследования.

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АМФИБОЛОВ  
И ИХ СВЯЗЬ С УСЛОВИЯМИ ОБРАЗОВАНИЯ

Экспериментальные данные по синтезу амфиболов в пирогенных (с фтором) или гидротермальных условиях достаточно многочисленны. Сводку их по литературным источникам и собственным экспериментальным исследованиям сделал В. Эрнст (Ernst, 1968) (табл. 58).

Таблица 58

Пределы температурной устойчивости синтетических гидроксиламфиболов  
(Ernst, 1968)

Минерал	Структурная позиция				Высокотемпературный предел устойчивости, °С		
	A	M4	M2	M1 + M3	500 бар	1000 бар	2000 бар
Антофиллит	0	Mg	Mg	Mg	—	745	765
Паргасит	Na	Ca	Al + Mg	Mg (+Al)	955	1045	—
Ферропаргасит	Na	Ca	Al + Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> (+Al)	682	800	850
Тремолит	0	Ca	Mg	Mg	800	830	870
Ферротремолит	0	Ca	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	437	465	506
Магнезиорибекит	0	Na	Fe <sup>3+</sup> (+Mg)	Mg (+Fe <sup>3+</sup> )	921	928	935
Рибекит	0	Na	Fe <sup>3+</sup> (+Fe <sup>2+</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (+Fe <sup>3+</sup> )	481	496	515
Глаукофан-I	0	Na	Al (+Mg)	Mg (+Al)	859	864	868

Экспериментальные работы обычно велись в условиях низких давлений. Для наших же исследований, связанных с изучением структурных изменений амфиболов, особый интерес представляют исследования по выявлению верхних пределов устойчивости минеральных ассоциаций с амфиболами для химических составов, отвечающих естественным породам. В последнее десятилетие подобные работы стали все чаще появляться в печати.

В 1962 г. Х. Йодер и К. Тилли (Joder, Tilley, 1965) показали, что роговая обманка устойчива до максимальных температур 1050° С и давления до 10 кбар.

В опытах Д. Х. Грина и А. Э. Рингвуда (Грин, Рингвуд, 1968; Рингвуд, Грин, 1968) данные Х. Йодера и К. Тилли были уточнены. При изучении перехода габбро в эклогит было установлено, что минеральные ассоциации, относящиеся к габбро, сохраняются при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  и 7 кбарах. Повышение давления до 21 кбара привело к образованию эклогита. Внутри интервала 7—21 кбар

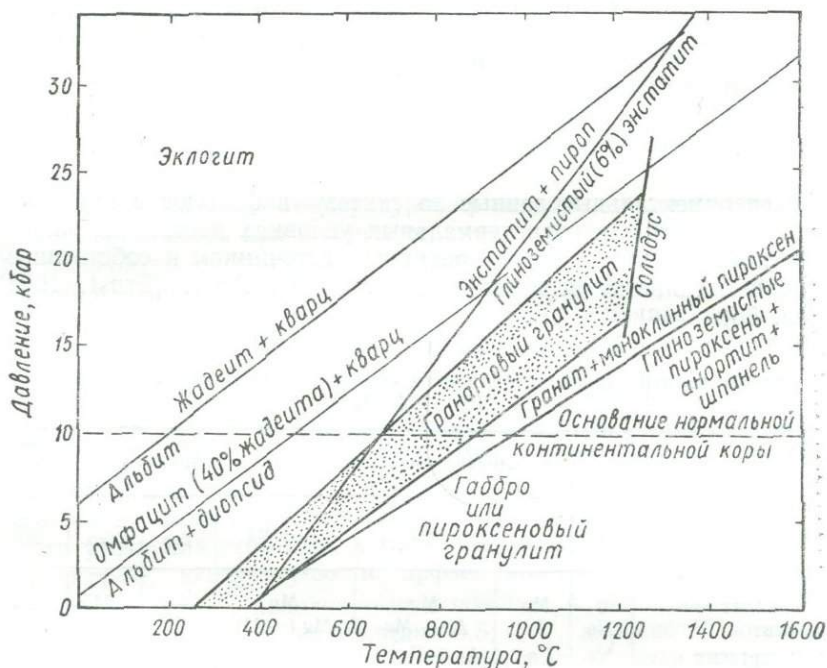


Рис. 71. Зона перехода габбро в эклогит (Рингвуд, Грин, 1968) (пояснения в тексте).

отмечается определенная последовательность в смене минеральных ассоциаций с постепенным переходом от габбро к эклогиту (рис. 71) (Рингвуд, Грин, 1968).

А. Э. Рингвуд и Д. Х. Грин специально не изучали влияния  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  на характер минеральных ассоциаций. Однако в том случае, когда по тем или другим причинам в капсулу с пробой попадала вода, возникал амфибол, иногда в качестве главной фазы. Он образовывался по оливину, плагиоклазу или гранату в зависимости от  $P$ — $T$ . Отметим, что при давлении 10 кбар и менее и температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  амфибол разрушался при условии  $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{нагр}}$ . Если же давление составляло 10—20 кбар ( $t = 1100^{\circ}\text{C}$ ), то в пробах, недосыщенных  $\text{SiO}_2$ , амфибол образовывался в качестве главной или второстепенной фазы. По мнению Д. Х. Грина и А. Э. Рингвуда, амфибол, вероятно, устойчив при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  и давлении 10—20 кбар в условиях очень низкого  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Устойчивость амфиболов в условиях высоких давлений специально изучали Дж. Ламберт и Р. Вилли (Lambert, Willey, 1968). Они показали, что роговая обманка находится в системе тоналит + вода при давлении 15 кбар и температуре 800° С. При давлении 25 кбар роговая обманка становится неустойчивой. Аналогично ведет себя система габбро — вода. Полученный результат свидетельствует

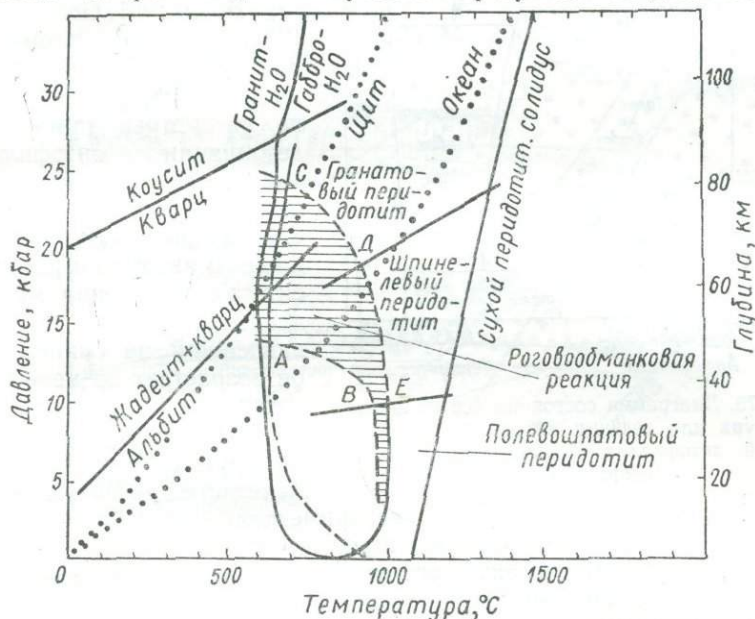


Рис. 72. Поле устойчивой роговой обманки при высоком давлении и температуре (Lambert, Willey, 1968) (пояснения в тексте).

о том, что при температуре 800° С и давлении 15—20 кбар роговая обманка разрушается. По их мнению, распад амфибола происходит через дивариантный или мультивариантный интервал (рис. 72, заштрихованная зона). Реакция должна полностью завершиться на линии С — D — E. Из рис. 72 вытекает, что роговообманковый перидотит может существовать под щитом до глубины 80 км, а роговообманково-шпинелевый перидотит — до глубины 60 км под океаном.

Из экспериментов следует, что кальциевые амфиболы могут образовываться и существовать при температурах 900—1000—1100° С и давлениях до 25 кбар. Однако непременным условием для их возникновения является вода. Давление  $H_2O$  должно быть равным или меньшим общей нагрузки. Значительное уменьшение давления  $H_2O$  по сравнению с давлением нагрузки разрушает амфиболы.

К одной из дискуссионных проблем петрологии относится генезис антофиллита. Неудачи с синтезированием его в условиях избытка воды способствовали представлению о неустойчивости антофил-

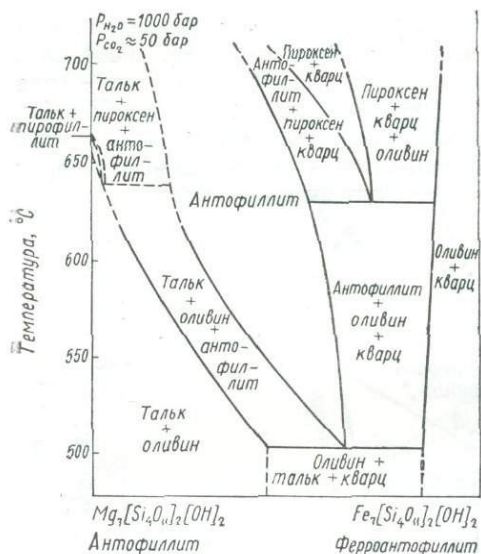


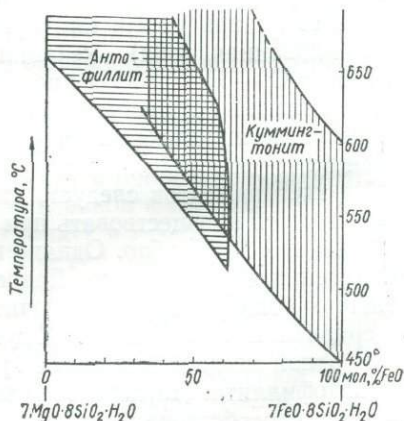
Рис. 73. Диаграмма состояния состав — температура для сечения антофиллит — железистый антофиллит (Хеллнер, Хинриксен, Зейферт, 1967).

ловиях высоких давлений по экспериментальным данным менее определены. Увеличение железистости в составе антофиллита уменьшает температуру поля его устойчивости (рис. 73). Поскольку увеличение железистости у магнезиально железистых амфиболов сопровождается переходом к моноклинной модификации, последние устойчивы при более низких, чем антофиллиты, температурах (рис. 74).

Определенные сведения об устойчивости при высоких давлениях есть для щелочных амфиболов ряда глауксфан—кроссит—рибекит (Ernst, 1963, 1968). Они стабильны в широком диапазоне давления (до 35 кбар), причем для глаукофана и кроссита, т. е. амфиболов, содержащих глинозем в октаэдрических позициях, отмечен структурный переход, связанный с изменением объема.

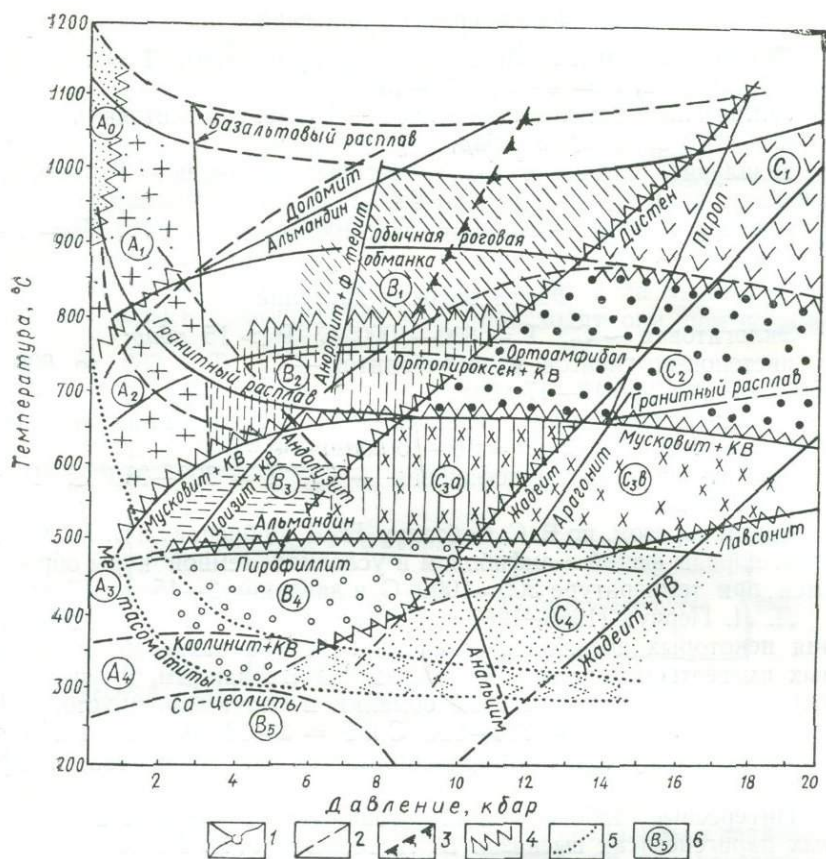
Многочисленные экспериментальные, петрологические и теоре-

Рис. 74. Диаграмма состояния состав — температура для сечения антофиллит — куммингтонит (Schürmann, 1967).



лита при высоком давлении  $H_2O$ . Однако в последующих работах и магнезиальный, и железистый (вплоть до 60% железистого) антофиллит были синтезированы (Бойд, 1961; Greenwood, 1963; Хеллнер, Хинриксен, Зейферт, 1967). А. А. Маракушев (1968), всесторонне рассмотрев природные ассоциации с антофиллитом, пришел к выводу, что верхний предел устойчивости по давлению магнезиального антофиллита зависит от соотношения между давлением водной фазы и давлением на минералы, он возрастает по мере увеличения давления воды.

Сведения об устойчивости других магнезиально-железистых амфиболов в ус-



Фиг. 75. Схема фаций контактового и регионального метаморфизма, по В. С. Соболеву и др. (1970):

1 — линии минеральных равновесий, ограничивающие поля устойчивости важнейших минералов и ассоциаций; 2 — то же без достаточных экспериментальных данных; 3 — начало эклогитизации большинства базальтоидных пород; 4 — границы фаций; 5 — вероятные границы поля метаморфизма; 6 — поля отдельных фаций (пояснения в тексте).

тические работы по определению устойчивости породообразующих минералов, в том числе и амфиболов, в различных условиях химизма и P—T-среды позволили уточнить границы фаций и наметить пределы устойчивости амфиболов в природных парагенезисах.

Сюда относятся работы В. С. Соболева и других ученых (Соболев и др., 1966; Добрецов и др., 1970), в которых на основе новых экспериментальных данных, в особенности для твердофазных реакций, выделены три группы фаций: низкого (А), среднего (В) и высокого (С) давления. Фации регионального метаморфизма отнесены к условиям средних и высоких давлений (рис. 75).

### Фашии средних давлений

Двупироксеновых гнейсов —  $V_1$  (гранулитовая),  $T = 750-800$  до  $900-1000^\circ C$ ;  $P = 4-5$  до  $12-13$  кбар;  
силлиманит-биотитовых гнейсов —  $V_2$  (амфиболитовая),  $T = 650-800^\circ C$ ;  $P < 13$  кбар;  
андалузит (силлиманит)-мусковитовых сланцев —  $V_3$  (эпидот-амиболитовая),  $T = 500$  до  $600-650^\circ C$ ;  $P = 7,5-10$  кбар;  
зеленых сланцев —  $V_4$ ;  $T = 350-400$  до  $500-550^\circ C$ ;  $P = 7-10$  кбар.

### Фашии высоких давлений

Эклогитовая —  $C_1$ ,  $T = 800-1000^\circ C$ ;  $P > 15$  кбар;  
дистеновых гнейсов и амфиболитов —  $C_2$ ,  $T = 650$  до  $800-850^\circ C$ ;  $P = 10$  до  $15-17$  кбар;  
дистен-мусковитовых сланцев —  $C_3$  (глаукован-альмандин-овая),  $T = 500-650^\circ C$ ;  $P = 10-15$  кбар;  
жадеит-лавсонит-глаукофановая —  $C_4$ ,  $T = 300-350^\circ C$ ;  $P = 8-10$  кбар.

Таким образом, по В. С. Соболеву, П. Л. Добрецову и В. В. Хлестову, породы фашии с амфиболом в условиях земной коры образуются при температуре  $300-1000^\circ C$  и давлении  $3-15$  до  $17$  кбар.

Л. Л. Перчук (1966, 1967 а, б) изучил  $P-T$ -условия образования некоторых амфиболсодержащих пород на основе разработанных им геотермометров и барометра. По его данным, амфиболы с кальцием и натрием (роговые обманки и глаукофаны) устойчивы в земной коре при  $T = 390-900^\circ C$  и  $P = 3-14$  кбар, что в общем неплохо согласуется с определениями П. Л. Добрецова и др. (1970).

Интересные соображения об устойчивости амфиболов и природных парагенезисах высказал В. А. Маркс (1971). По его мнению, «...в серии фашии регионального метаморфизма складчатых областей нижний предел устойчивости амфиболов в равновесных ассоциациях отвечает температуре  $410-430^\circ C$  и давлению  $H_2O$   $1000-7000$  бар, а верхний — обычно  $590-620^\circ C$ ; максимальный  $650^\circ C$  и  $6500$  бар давления нагрузки (при  $P_S = H_2O$ ) для основных пород и  $700-900^\circ C$  и  $15000-25000$  бар давления  $H_2O$  для ультрамафических» (с. 33).

Собственный фактический материал и заимствованный из литературы о структурах, параметрах элементарной ячейки, распределении катионов по структурным позициям, а также распаде твердых растворов дает возможность выделить у амфиболитов четыре типа структурных переходов, связанных с изменением химической обстановки или  $P-T$ -условий.

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИЗМЕНЕНИЯМИ  
ХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ИЛИ Р—Т-УСЛОВИЙ  
И ВЕДУЩИЕ К СИММЕТРИЧЕСКИМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯМ

Структурные переходы проявляются в магнезиально-железистых и литиевых амфиболах и связаны со сменой сингонии — переход от ромбической к моноклинной ячейке или со сменой федоровской группы — переход от примитивной ячейки  $P2_1/m$  к С-центрированной ячейке.

Наиболее интересен вопрос о том, относятся ли эти структурные переходы к полиморфным, т. е. происходят они при постоян-

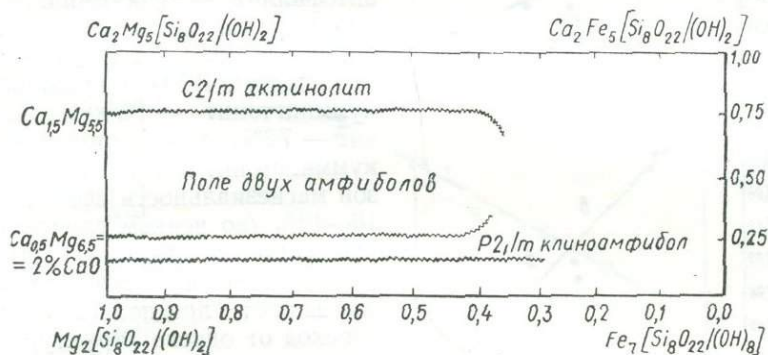


Рис. 76. Поля устойчивости антофиллита, Р- и С-куммингтонита (Ross, Papike, Weiblen, 1968; с дополнениями Kisch, 1969).

ном химическом составе, но при изменении температуры и давления, или же при изменении химического состава, но при постоянных Р—Т-условиях.

Уже давно ученых привлекали антофиллит-куммингтонитовые взаимоотношения в изоморфном ряду магнезиально-железистых амфиболов. Проблема эта, однако, не выяснена до конца и сейчас, хотя многочисленные новые данные по природным амфиболам и их синтетическим аналогам существенно продвинули ее решение.

Значительным шагом вперед по сравнению с предыдущими исследованиями явилось обнаружение в природных условиях примитивного куммингтонита, кристаллизующегося в пространственной группе  $P2_1/m$  (Bowen, 1966; Ross, Smith, Ashton, 1968; Ross, Papike, Weiblen, 1968) сначала для марганцевой разновидности, а затем и для магнезиальной (Kisch, 1969; Woensdregt, Hartman, 1969). И сразу возникла необходимость в выделении на диаграммах состава полей существования каждого из амфиболов (рис. 76).

Для выявления пределов устойчивости Mg—Fe-амфиболов целесообразно использовать химические анализы изученных нами в отношении параметров элементарной ячейки антофиллитов, куммингтонитов  $P2_1/m$  и куммингтонитов  $C2/m$  (табл. 59—63; рис. 77, 78).

Нанесение этих данных на тройную диаграмму  $\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$  дало возможность уточнить поля составов трех амфиболов (рис. 79). Схема, предложенная Дж. Папайком и др. (см. рис. 76), вряд ли справедлива, а их выводы о том, что для образования магнезиального примитивного куммингтонита необходимо некоторое количество  $\text{Ca}^{2+}$  (очевидно, по аналогии с Mn-примитивным куммингтонитом), опровергнуты Х. Кишем. Таким образом, магнезиально-

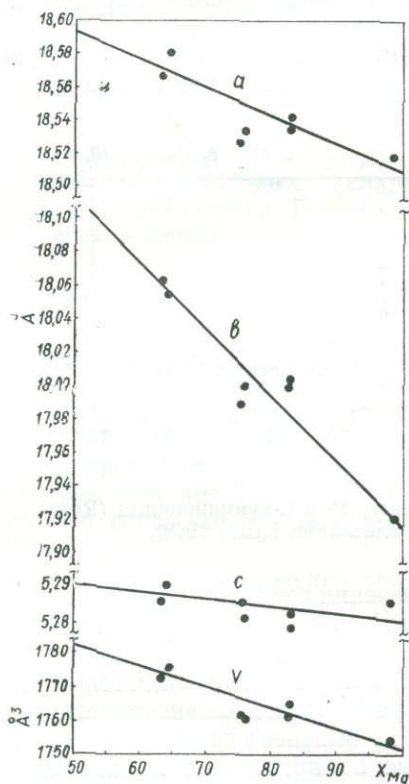


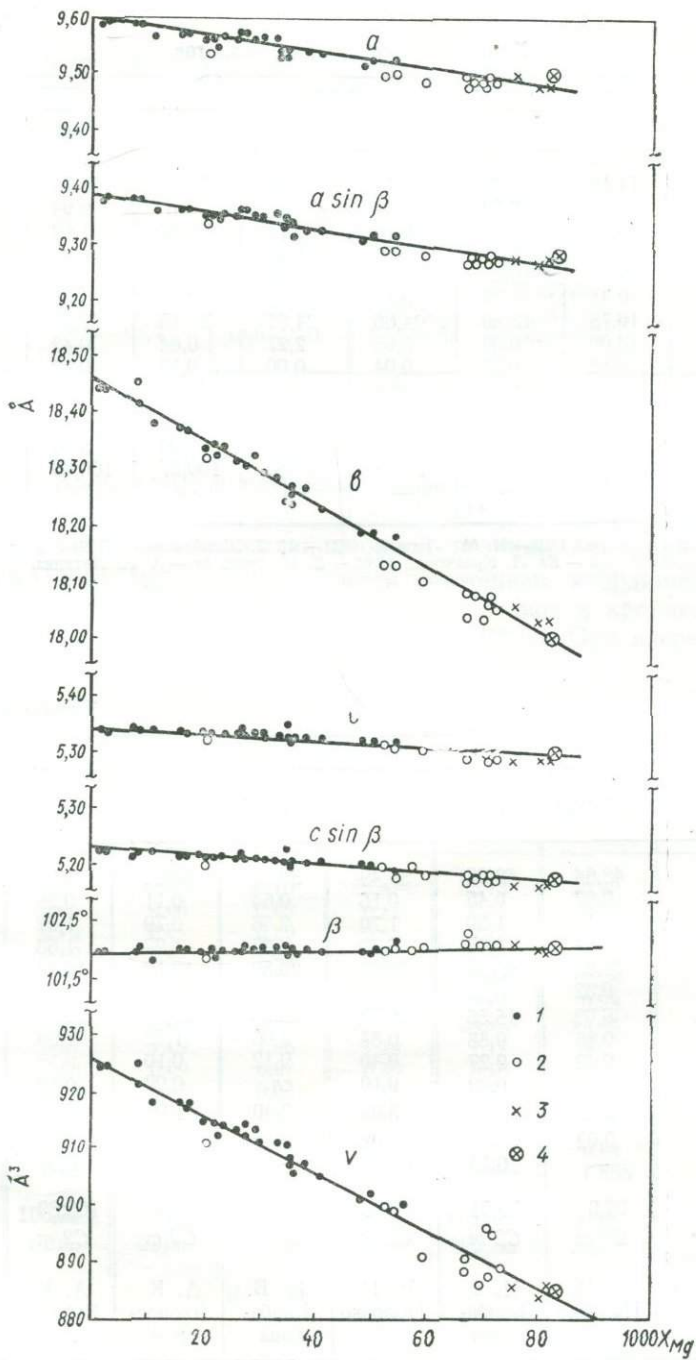
Рис. 77. Зависимость параметров и объема ячейки антофиллитов от магнезиальности по данным табл. 60.

железистый ряд амфиболов разбивается на три структурных типа: ромбический и два моноклинных:  $P2_1/m$  и  $C2/m$ . Граница антофиллит — P-кумингтонит проходит на уровне магнезиальности 87—89% (Rice, Evans, Trommsdorf, 1974), а граница P-кумингтонит — С-кумингтонит — 72%, т. е. примитивный куммингтонит охватывает диапазон магнезиальности всего лишь 16—18% (во всяком случае для известных в настоящее время куммингтонитов). Эти данные заставляют предполагать, что переход от одного структурного типа к другому осуществляется в результате изменения химического состава и никак не связан с условиями температуры и давления.

Однако прямые эксперименты по нагреву явно показали, что непосредственный переход от ячейки  $P2_1/m$  и  $C2/m$  возможен (Prewitt, Parike, Ross, 1970). К. Превитт, Дж. Папайк, М. Росс изучили поведение примитивного марганцевого куммингтонита состава  $(\text{Ca}_{0,36}\text{Na}_{0,06}\text{Mn}_{0,96}\text{Mg}_{0,57})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , структура которого ис-

Рис. 78. Зависимость параметров и объема ячейки у куммингтонитов от магнезиальности:

1 — данные К. Клейна (Klein, 1965); 2 — данные автора для куммингтонитов  $C2/m$  (табл. 62); 3 — данные автора для куммингтонитов  $P2_1/m$  (табл. 62); 4 — образец P-кумингтонита Х. Киша (Kisch, 1969).



✓ =

## Химический состав антофиллитов

Оксид	Номер образца						
	1/70	1823	655/391,4	350/191,5	115	32/65	5а
SiO <sub>2</sub>	54,18	51,46	56,54	56,74	57,44	55,33	62,09
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,52	0,04	Сл.	Сл.	0,04	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94	4,33	0,78	0,15	0,83	1,62	0,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,18	0,82	0,70	0,47	1,42	1,01	0,09
FeO	18,72	19,00	13,31	12,90	10,05	9,60	1,00
MnO	0,41	0,34	0,40	0,49	0,27	0,35	0,02
MgO	16,78	18,80	24,66	24,67	27,15	27,57	32,52
CaO	3,00	0,99	0,65	2,27	0,84	0,42	0,53
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,57	0,04	0,00	0,10	0,12	0,10
K <sub>2</sub> O	0,24	0,02	0,04	0,05	0,10	0,20	0,02
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,57	2,63	1,73	1,87	2,10	3,97	3,24
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,16	—	0,72	0,14F	0,04	0,16	—
Сумма	100,46	99,52	99,73	99,85	100,37	100,33	100,29
d	3,21	—	—	—	—	3,08	2,89

Примечание. 1/70 — И. М. Лесной; 1823 — И. Б. Щербакова; 655/391,4 и 350/191,5 — А. К. Яковлевой; 115 — Ю. Л. Кравченко; 32/65 — В. И. Орсы; 5а — А. Л. Литвина.

## Химический состав

Оксид	Номер						
	1067/115,2	1537	1024/102,3	1810	300/298,0	655/388,8	1
SiO <sub>2</sub>	48,64	52,06	51,49	50,82	55,64	55,12	55,15
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,45	0,16	0,64	0,11	0,29	Сл.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	1,50	1,70	2,56	0,79	1,22	1,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	0,07	0,77	3,25	1,27	1,63	0,54
FeO	38,83	25,20	24,70	20,59	17,10	16,42	18,44
MnO	0,32	0,38	0,44	0,68	0,41	0,42	0,16
MgO	6,03	15,56	16,79	16,90	21,28	21,06	21,46
CaO	0,86	0,88	0,84	2,00	1,72	1,99	1,40
Na <sub>2</sub> O	0,42	0,27	0,40	0,12	0,10	0,15	0,10
K <sub>2</sub> O	0,11	0,02	0,10	сл.	0,02	0,10	0,10
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,62	2,99	3,03	2,40	1,90	2,18	1,32
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,02	—	0,02	0,10	0,05	0,22	0,04
F	—	0,13	0,11	—	—	0,07	0,06
Сумма	99,9	99,51	100,55	100,06	100,60	100,80	99,98
Федоровская группа	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m
Коллекция	Н. И. Половко	И. Б. Щербакова	Н. И. Половко	И. Б. Щербакова	А. К. Яковлевой	А. К. Яковлевой	А. Л. Литвина

Параметры элементарной ячейки и магнезиальность антофиллитов

Номер образца	X <sub>Mg</sub>	a	b	c	V
1/70	63,5	18,567/5/	18,063/2/	5,281/5/	1772,8
1823	63,8	18,581/10/	18,055/14/	5,291/10/	1775,0
655/391,4	75,4	18,527/12/	17,990/2/	5,285/12/	1761,5
350/191,5	76,1	18,354/9/	18,002/2/	5,280/9/	1761,4
115	82,8	18,563/5/	18,002/2/	5,277/5/	1760,8
32/65	83,2	18,541/4/	18,016/2/	5,282/4/	1764,4
5a	98,4	18,518/10/	17,918/6/	5,285/10/	1753,6

нием температуры (при неожиданно низком ее значении, равном  $40 \pm 5^\circ \text{C}$ ) в пространственную группу  $C2/m$ .

По мнению К. Превита и др., описанный переход можно объяснить так. Кальциевые и натриевые амфиболы с С-центрированной ячейкой содержат в М4 крупный катион  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Na}^+$ , и это ведет к возникновению восьмикоординационной позиции М4. Замещение  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Na}^+$ ) на  $\text{Mg}^{2+}$  сопровождается снижением координации до шестерной, что влечет за собой смещение атомов в кремнекислородных лентах и понижение симметрии до  $P2_1/m$ . При нагревании

Таблица 61

## КУМИНИНГТОНИТОВ

образца	65/42,1	120/1a	454/79,3	496/41,2	586	XIV—122	250/55,0	—
	55,12	55,55	56,30	56,16	55,67	55,73	52,40	55,97
	0,61	0,06	0,06	0,08	0,71	0,11	0,18	0,07
	0,03	0,75	0,21	0,20	0,05	0,77	1,25	1,47
	0,78	0,19	1,42	1,03	1,27	1,36	2,19	0,01
	16,73	16,36	15,08	15,39	14,99	14,24	12,28	10,5
	0,36	0,34	0,43	0,20	0,25	0,29	0,28	0,37
	21,98	22,38	22,84	23,07	22,34	23,28	24,44	26,14
	1,36	0,57	1,19	1,96	1,24	1,17	2,06	1,25
	0,08	0,18	0,09	0,07	0,09	0,10	0,04	0,32
	0,00	0,03	0,03	0,06	0,16	0,25	0,06	0,01
	2,23	2,15	1,81	1,46	2,17		2,34	—
	0,23	0,41	0,55	0,10	0,45	0,00	0,34	—
	—	1,42	0,14	0,37	1,22S	0,84S	1,85S	—
					0,12	0,17		
	99,51	100,38	100,15	100,15	98,76	100,30	100,01	—
	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$

А. К. Яковлевой

Kisch,  
1969

происходит удлинение связей M4—O с возможным переходом к координации 8 у позиции M4 и повышением симметрии до  $C2/m$ .

Точки составов антофиллитов перекрывают как поле примитивного куммингтонита, так и часть поля С-центрированного куммингтонита вплоть до магнезиальности 63,5% (железистость 36,5%). В природе известны антофиллиты и более железистых составов (до 10%), а при синтезе получен антофиллит с содержанием 60 % железистого компонента. Как Р-, так и С-куммингтониты встречаются в ассоциации с антофиллитом, и полиморфный переход от ромбической модификации к моноклинной не исключен. Х. Киш (Kisch, 1969), детально рассмотрев вопрос о различии антофиллитов и магнезиальных куммингтонитов, нашел, что поля их составов пере-

Таблица 62

Параметры элементарной ячейки куммингтонитов

Номер образца	X <sub>Mg</sub>	a	b	c	β	V	a sin β	c sin β
1067/115,2	21,3	9,542	18,315	5,328	101°52'	911,2	9,338	5,214
1537	52,4	9,496	18,135	5,316	102°00'	895,4	9,288	5,199
1024/102,3	53,7	9,498	18,128	5,307	102°09'	893,3	9,285	5,188
1810	59,4	9,488	18,098	5,304	102°05'	890,6	9,278	5,187
300/298,0	67,0	9,488	18,079	5,295	102°12'	887,8	9,274	5,175
655/388,8	67,2	9,488	18,042	5,289	102°37'	884,6	9,270	5,162
1	67,4	9,485	18,085	5,301	102°05'	889,2	9,276	5,184
65/42,1	70,0	9,483	18,033	5,303	102°14'	885,9	9,268	5,182
II-120/1a	70,3	9,487	18,052	5,291	102°10'	885,8	9,274	5,172
454/79,3	70,8	9,490	18,071	5,292	102°18'	886,7	9,272	5,170
496/41,2	71,4	9,477	18,060	5,298	102°08'	886,6	9,266	5,180
586	72,1	9,479	18,053	5,294	102°14'	885,4	9,264	5,174
XIV—122	75,6	9,490	18,060	5,291	102°17'	886,1	9,273	5,170
250/55,0	79,8	9,484	18,034	5,288	102°07'	884,2	9,272	5,170
—	82,0	9,49	18,00	5,30	102°0	885,7	—	—

крываются не только по соотношению  $Mg^{2+} : Fe^{2+}$ , но и по содержанию  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . Тем самым он высказал мнение, противоположное представлениям В. Лейтона и Р. Филлипса (Layton, Phillips, 1960), которые считали, что для образования куммингтонита обязательно наличие  $Ca^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , а антофиллита —  $Al^{3+}$ . У. А. Дир, Р. А. Хауи и Дж. Зусман (1965) и К. Клейн (Klein, 1964) не приводят в своих сводках анализы куммингтонитов с магнезиальностью выше 63,3%. Однако за последние несколько лет обнаружены куммингтониты с магнезиальностью до 89% (Muller, 1960; Горошников, Юрьев, 1965; Яковлева, Колесникова, 1967; Rice, Evans, Trommsdorf, 1974). Некоторые куммингтониты из коллекции А. И. Яковлевой принадлежали к примитивной разновидности (см. табл. 61).

В метаморфизованных ультрабазитах и магнетит-амфиболовых породах Украинского щита (Приазовье, бассейн Роси) выявлены существующие антофиллиты и С-центрированные куммингтониты (Литвин, 1967), антофиллиты и примитивные куммингтониты (табл. 63).

Используя диаграмму К.Шюрмана (Schüggmann, 1967) и данные о составе природных амфиболов магнизиально-железистого ряда, можно наметить схему полей устойчивости различных структурных типов Mg- и Fe-амфиболов в координатах магнизиальность — температура (рис. 80). Согласно этим построениям существование примитивного куммингтонита ограничено узким температурным интервалом 630—650° С по нижнему пределу, и обнаружение этого минерала может служить достаточно надежным геологическим

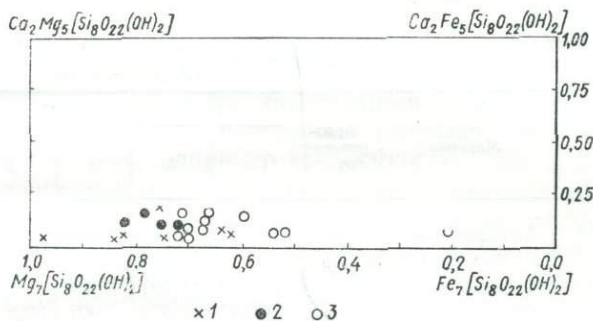


Рис. 79. Распределение точек трех Mg—Fe<sup>2+</sup> амфиболов на диаграмме Fe<sup>2+</sup>—Mg<sup>2+</sup>—Ca<sup>2+</sup> (табл. 60 и 62): 1 — антофиллит; 2 — P-куммингтонит; 3 — С-куммингтонит.

термометром для определения нижних температурных границ образования соответствующих пород.

Литиевые амфиболы холмквистит и клинохолмквистит образуют пару ромбический — моноклинный амфибол. И. В. Гинзбург (1965) относит клинохолмквистит к федоровской группе  $P2/m$ . При уточнении структуры на том же образце установлено, что клинохолмквистит имеет пространственную группу  $C2/m$ . Ячейку  $P2/m$  И. В. Гинзбург определил ошибочно в связи с неправильным выбором оси  $a^*$ . За такуюю ею взята ось  $a^*$  в ячейке  $12/m$ , что привело к появлению запрещенных в  $C2/m$  отражений с нечетными значениями  $h$  на слоевой линии  $h0l$ .

Обнаружение у клинохолмквистита федоровской группы  $C2/m$ , а не  $P2_1/m$ , как у примитивного куммингтонита, свидетельствует о том, что переход  $P2_1/m \rightarrow C2/m$  является скорее полиморфным, чем концентрационным. У клинохолмквистита реализуется ячейка  $C2/m$  в результате кристаллизации его в P—T-условиях, соответствующих этой симметрии.

Щелочные и кальциевые амфиболы не дают структурных переходов, связанных с изменением симметрии. Все они относятся

ж моноклинной сингонии и кристаллизуются в пространственной группе  $C2/m$ . Упоминание в литературе о находке ромбического кальциевого амфибола (Гинзбург, Белова, 1960) недостаточно убедительно. Попытки с нашей стороны найти в образце И. В. Гинзбург хотя бы одно монокристалльное зерно с ромбической симметрией успехом не увенчались. Ошибка, по-видимому, проистекает из того, что у некоторых кальциевых амфиболов угол  $\beta$  приближается по величине к  $105^\circ 30'$ , и это ввиду близости параметра ячейки  $a$  и межплоскостного расстояния  $a \sin \beta$  создает на лауэграммах эффект псевдоромбичности. В действительности для образования ромбического амфибола нужна существенная перестройка структуры, свя-

Таблица 63

Параметры элементарной ячейки сосуществующих автофиллитов и куммингтонитов

Номер на рис. 80	Номер образца	Минерал	Федоровская группа	Параметр				
				$a$	$b$	$c$	$\beta$	$V$
IV	11/9 *	Автофиллит	$Pnma$	18,587	18,114	5,290	—	1781,0
		Куммингтонит	$C2/m$	9,500	18,103	5,303	$102^\circ 08'$	891,5
III	16/206 **	Автофиллит	$Pnma$	18,545	18,081	5,303	—	1778,1
		Куммингтонит	$C2/m$	9,487	18,076	5,307	$102^\circ 10'$	889,7
II	10/78 *	Автофиллит	$Pnma$	18,529	18,021	5,270	—	1759,9
		Куммингтонит	$P2_1/m$	9,509	18,095	5,304	$102^\circ 18'$	891,7
I	117 **	Автофиллит	$Pnma$	18,533	18,012	5,284	—	1763,9
		Куммингтонит	$P2_1/m$	9,462	18,037	5,292	$101^\circ 48'$	883,9

\* — коллекция А. Л. Литвина.

\*\* — коллекция Г. Л. Кравченко.

занная со сдвигом атомов кислорода и металлов, а также с различным характером упаковки упаковки октаэдрических и тетраэдрических или рифленых слоев (см. гл. VII).

Причина устойчивости структурного типа  $C2/m$  в подтипах щелочных и кальциевых амфиболов, очевидно, заключается в высокой способности к изоморфной замене октаэдрических позиций разноразмерными катионами, а у кальциевых и некоторых субщелочных амфиболов — также и тетраэдрических позиций. Такая замена непосредственно связана с заполнением позиции М4 не средними по размерам катионами  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , а крупными  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$ , совместно с которыми в смежной позиции М2 могут сочетаться как небольшие катионы  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ , так и средние —  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ . Изоморфные замещения в М1, М2, М3, Т1 и Т2 не сопровождаются изменением симметрии, а лишь влияют на линейные параметры и объем ячейки.

## СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КАТИОНОВ ПО СТРУКТУРНЫМ ПОЗИЦИЯМ

Понятие об упорядочивании атомов в структурах кристаллов является фундаментальным в современной физике твердого тела. Вопрос этот представляет не только теоретический, но и большой практический интерес, поскольку многие свойства сплавов и других кристаллических тел прямо зависят от степени порядка атомов в структуре. При геологических исследованиях распределение катионов может использоваться для познания условий образования минералов, способности их приспособления к изменяющимся термодинамическим условиям.

Упорядочивание катионов — одна из причин (но не единственная) так называемых фазовых переходов второго рода. Особенностью этих фазовых переходов в отличие от фазовых переходов первого рода является то, что у них такие свойства, как объем, энтропия, теплосодержание и др., относящиеся к первым производным по энергии, изменяются непрерывно. Прерывистые в этом случае вторые производные, например теплоемкость.

Упорядочивание как причина фазового перехода второго рода зависит от температуры и давления. Считается, что полный порядок наступает при температуре абсолютного нуля. По мере повышения температуры происходит разупорядочивание до какого-то предельного значения температуры, при которой наступает полный беспорядок. Это предельное значение называется температурой превращения и обозначается  $T_\lambda$  (переходы второго рода называются также  $\lambda$ -точками по внешнему виду кривой изменения теплоемкости в зависимости от температуры).

Однако не всегда можно четко разграничить, к какому типу перехода относится превращение, связанное с упорядочиванием. Переход может обладать свойствами общими как для одного, так и другого типа. В таких случаях объем (энтропия, энтальпия) быстро изменяется в некотором температурном интервале ниже точки перехода. Такое явление тем не менее не связывается с постепенным увеличением примеси высокотемпературной фазы в низкотемпературной (Файф и др., 1962), поскольку это противоречит правилу фаз. Его относят к разряду кооперативных. Последние определяются таким образом, что энергия, необходимая, например, для превращения молекулы А в молекулу В, зависит от участия всех молекул в кристалле и обычно уменьшается по мере разупорядочивания.

Переход второго рода так же, как и переход первого рода, требует изменения симметрии. При этом отмечается (Ландау, Лифшиц, 1964), что симметрия изменяется только тогда, когда наступает полный беспорядок. Любая, сколько угодно малая, но отличная от нуля степень порядка приводит уже к той же симметрии, что и у упорядоченной фазы. Упорядоченная фаза всегда менее симметрична, чем неупорядоченная. Изменение симметрии при фазовых пере-



неправильно занятые узлы  $\beta$ . Число атомов А, находящихся в  $\beta$ -узлах ( $W_{\beta}F_{\beta}N$ ), равно числу атомов В, находящихся в  $\alpha$ -узлах ( $W_{\alpha}F_{\alpha}N$ ). Тогда параметр дальнего порядка

$$S = \frac{r_{\alpha} - F_A}{1 - F_A} = \frac{r_{\beta} - F_B}{1 - F_B}.$$

Параметр дальнего порядка равен, таким образом,  $\pm 1$  при полном порядке и нулю — при полном беспорядке.

Для амфиболов каких-либо указывающих на фазовые переходы второго рода, связанные с упорядочиванием катионов, нет. Различное же их распределение по структурным позициям в амфиболах не вызывает сомнения. Наиболее ярко оно проявляется у кальциевых амфиболов.

У кальциевых амфиболов можно выделить три типа распределения катионов по структурным позициям, в той или иной мере связанных с генезисом: алюминия между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями; алюминия по тетраэдрическим позициям; магния, алюминия и железа по октаэдрическим позициям.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ МЕЖДУ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ И ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ ПОЗИЦИЯМИ

Вопрос о распределении алюминия в амфиболах между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями представляет определенный генетический интерес. Не вызывает сомнения, что соотношение  $Al_{IV}^{3+}$  и  $Al_{VI}^{3+}$  связано с P—T-условиями, хотя на него влияют и другие факторы (концентрация  $Ti^{4+}$ ,  $Na^{+}$  и  $K^{+}$ , общий химический состав пород и др.).

Обычно в химических реакциях наибольший объемный эффект наблюдается при повышении координационного числа катиона (Соболев, 1949; Добрецов и др., 1970). Он отмечается тогда, когда в реакциях образуются новые фазы, содержащие тот же катион, но с более высокой координацией, при полиморфных переходах.

Роговые обманки, т. е. амфиболы, для которых обычен алюминий как в четверной, так и в шестерной координации, интересны тем, что в них смена координации алюминия возможна в одной и той же фазе. При этом наблюдается значительный объемный эффект.

Некоторые исследователи пытались использовать распределение алюминия по октаэдрическим и тетраэдрическим структурным позициям в качестве индикатора принадлежности к метаморфическим фациям. Наиболее ярко это проявлялось в работах В. В. Закруткина (1961, 1968) и выразилось в построенной им диаграмме (рис. 81). Более тщательный анализ распределения алюминия по структурным позициям (Leake, 1965; Лик, 1968) подтвердил общую тенденцию к перераспределению алюминия между двумя типами позиций в зависимости от P—T. Статистический анализ парагенетических типов амфиболов, выполненный Е. А. Костюк (1970), также показал вхождение алюминия в четверную координацию у амфиболов из высокотемпературных парагенезисов и в шестер-

ную — у амфиболов из пород, содержащих парагенетические ассоциации высокого давления. Однако Е. А. Костюк (1970) не удалось получить такое четкое разделение амфиболов, относящихся к различным фациям метаморфизма, как В. В. Закруткину (1968).

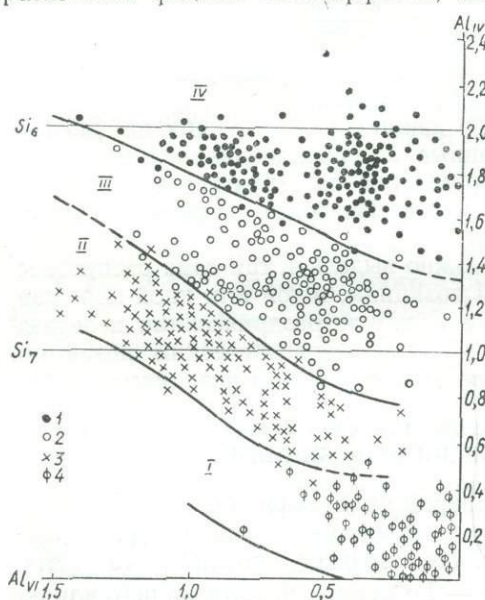
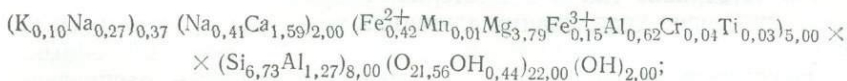


Рис. 81. Диаграмма распределения  $Al_{IV}-Al_{VI}$  в роговых обманках (Закруткин, 1968).

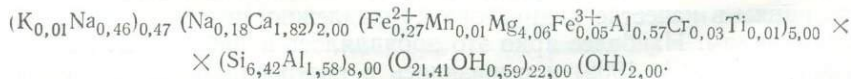
Фации: I — зеленосланцевая, II — эпидот-амфиболитовая, III — амфиболитовая, IV — гранулитовая. Амфиболы: 1 — гранулитовой, 2 — амфиболитовой, 3 — эпидот-амфиболитовой и 4 — зеленосланцевой фаций метаморфизма.

Анализы после пересчета на 13 катионов показали следующее соотношение атомов в кристаллохимических формулах:

каринтин-23



смарагдит-24



Структура этих двух амфиболов существенно отличается по величине элементарной ячейки и межатомным расстояниям в октаэдрах и тетраэдрах, хотя химический состав их очень близок (см. гл. V). Согласно кристаллохимической формуле в тетраэдре T1 структуры каринтина должно находиться  $0,32 Al^{3+}$ . Такому содержанию  $Al^{3+}$  соответствует межатомное расстояние T1—O =

Поля фигуративных точек амфиболов из амфиболитовой и гранулитовой фаций и из гранито-гнейсов в значительной степени перекрываются (рис. 82).

Все это, очевидно, свидетельствует о том, что во-первых, общее содержание алюминия в кальциевых амфиболов зависит от температуры (а, возможно, и давления); во-вторых, повышенные температуры способствует вхождению  $Al^{3+}$  в четверную координацию; в третьих, повышение давления увеличивает роль алюминия с координацией VI.

Показательным примером перераспределения  $Al^{3+}$  между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями является каринтин-23 и смарагдит-24 — два очень близких по химическому составу минерала. Их анализы

$= 1,655 \text{ \AA}$ . Экспериментально же получено  $Tl-O = 1,644 \text{ \AA}$ . Это значит, что в Tl каринтина должно находиться не  $0,32 \text{ Al}^{3+}$ , а всего лишь  $0,24$ , или в кристаллохимической формуле —  $0,96$  ат. ед.  $\text{Al}_{IV}^{3+}$ . Следовательно,  $0,27$  ат. ед.  $\text{Al}^{3+}$  должны быть отнесены к

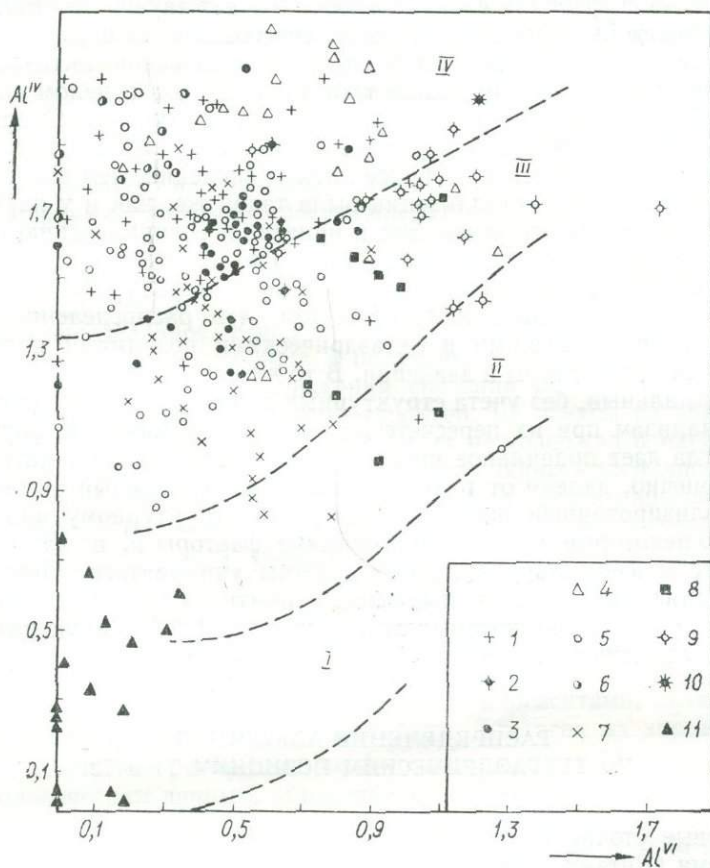


Рис. 82. Диаграмма распределения  $\text{Al}_{IV}-\text{Al}_{VI}$  в кальцевых амфиболах (Костюк, 1970):

1-3 — гранулитовая фация; 4 — паргаситы карбонатных пород; 5 — амфиболитовая фация; 6 — гранито-гнейсы; 7 — эпидот-амфиболитовая фация; 8-10 — фации с дистеном или шпинелью; 11 — зеленсланцевая фация. I-IV — то же, что на рис. 81.

октаэдрической позиции M2, в каждой из которой окажется в этом случае не  $0,33 \text{ Al}^{3+}$ , а  $0,46-0,47$ . Последнее значение лучше согласуется с величиной среднего расстояния  $M2-O$  у каринтина.

Таким образом, кристаллохимическая формула каринтина приведенном выше соотношении кремния и алюминия в тетраэдрах должна выглядеть несколько иначе, чем это показано ранее. Если пересчитать анализ на  $7,06$  ат. ед. кремния, то получим:

$(K_{0,11}Na_{0,71})_{0,82} (Ca_{1,64}Fe_{0,36}^{2+})_{2,00} (Fe_{0,07}^{2+}Mg_{3,85}Ti_{0,04}Fe_{0,15}^{3+}Al_{0,89})_{5,00} (Si_{7,06}Al_{0,94})_{8,00} O_{22,88}(OH)_{1,12}$ .

Сравнение этой формулы каринтина с формулой смарагдита подчеркивает тот факт, что различные P—T-условия образования глиноземистых амфиболов влекут за собой соответствующую структурную перестройку. Высокое давление способствовало переводу  $Al^{3+}$  в позицию M2 шестерной координации, уменьшению октаэдра M2 и одновременному уменьшению тетраэдра T1, что в целом способствует более плотному расположению атомов в структуре. Смарагдит в качестве вторичного минерала, замещающего иногда каринтин, очевидно, образовался при более низком давлении, чем последний. Температура его кристаллизации была такой же, как и у каринтина, или даже немного выше. Это и привело к возникновению амфибола с увеличенными тетраэдрами T1 и T2, увеличенным октаэдром M2 и в целом более рыхлой, чем у каринтина, структурой.

Приведенное свидетельствует о том, что распределение  $Al^{3+}$  между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями является функцией температуры и давления. В то же время следует отметить, что формальный, без учета структурных данных, подход к химическим анализам при их пересчете на кристаллохимические формулы не всегда дает правильное представление о соотношении катионов. Мы, конечно, далеки от того, чтобы предлагать каждый химически проанализированный амфибол подвергать структурному анализу. Однако некоторые кристаллохимические факторы и, в частности, параметры элементарной ячейки должны учитываться. Примером тому являются рассмотренные выше каринтин и смарагдит, объемы элементарной ячейки которых отличаются на 11,6 Å. Такую разницу можно объяснить только с позиций структурного типоморфизма.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПО ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМ ПОЗИЦИЯМ T1 и T2

Первые уточнения структур кальциевых амфиболов, выполненные нами (Литвин и др., 1971, 1972а, б; Литвин, 1973), привели к представлениям, что вхождение  $Al_{IV}^{3+}$  в тетраэдрическую позицию T1 является кристаллохимической особенностью амфиболовых структур и что в том случае, когда количество  $Al_{IV}^{3+}$  превышает 2 ат. ед. в формуле, т. е. тогда, когда число заполненных позиций T1 в ячейке становится больше двух, алюминий может входить в позицию T2. Такой взгляд казался подтвержденным уточнениями структур высокоглиноземистой роговой обманки-37 и керсутита-39 (Piripike, Poss, Clark, 1969; Kitamura, Tokonami, 1971). Но новые уточнения структур, выполненные нами, показали, что наряду с высокоглиноземистыми (в тетраэдрах) амфиболами (роговая обманка-36) разупорядоченными в отношении тетраэдрического алюминия оказались также смарагдит-24 и роговая обманка-28 из базавлуки-

та, а также паргасит-33 из пород со ставролитом и гранатом, содержащие в тетраэдрах меньше 2 ат. ед.  $Al^{3+}$ .

Интересный объект для изучения — роговая обманка-29 из гранатовых амфиболов (ассоциация: роговая обманка, гранат, моноклинный пироксен, ромбический пироксен, плагиоклаз), у которой отмечено некоторое разупорядочивание  $Al_{IV}^{3+}$  по T1 и T2 позициям (Литвин, Егорова, Петрунина, 1974). В то же время роговая обманка-24 из габбро-амфиболитов без граната этой же Побугской зоны развития гранулитов полностью упорядочена по  $Al_{IV}^{3+}$ . Оценка температуры образования этих амфиболов по пироксен-амфиболовому и плагиоклаз-амфиболовому геотермометрам Л. Л. Перчука (1966, 1968) дает температуру примерно  $650^\circ$  для роговой обманки-24 и около  $750^\circ$  С для роговой обманки-29. Повышение температуры на  $100^\circ$  при вероятном постоянном давлении ведет к разупорядочиванию  $Al_{IV}^{3+}$ . По поводу паргасита-33 трудно сказать что-либо определенное. Как этот образец, так и паргаситы-32 и 34 не относятся к нашим сборам, а получены от Н. И. Московченко. Имеющиеся в нашем распоряжении сведения об их генетических особенностях носят самый общий характер. Во всяком случае паргасит-33 в отличие от паргаситов-32 и 34 не содержал в парагенезисе дистен, а лишь ставролит и, вероятно, образовался либо при более высокой температуре и том же давлении, что и паргаситы-32 и 34, либо при более низком давлении, но при той же температуре, что и паргаситы-32 и 34. Разупорядоченность  $Al_{IV}^{3+}$  указывает на небольшую разницу в условиях образования трех паргаситов.

Выше рассматривались образцы кальциевых амфиболов, суммарное содержание алюминия у которых в четверной координации не достигало в кристаллохимической формуле 2 ат. ед. Керсутиты и амфиболы, названные нами  $Fe^{3+}-Ti^{4+}$ -паргаситами, содержат в тетраэдрах 2 ат. ед. или больше  $Al^{3+}$ . Для всех их характерно разупорядоченное распределение  $Al_{IV}^{3+}$  по позициям T1 и T2. Судя по геологическим данным, образование их происходило в условиях высоких температур вплоть до температуры кристаллизации лав андезитового состава ( $750^\circ$  С и выше). Давление, во всяком случае во время кристаллизации основной массы пород, было, очевидно, низким. Это относится ко всем образцам, связь которых с излившимися магматическими породами или их аналогами малых глубин не вызывает сомнений. Причиной разупорядочивания  $Al_{IV}^{3+}$  для данных образцов являются низкое давление и высокая температура.

Не совсем понятной на первый взгляд представляется высокая общая глиноземистость этих кальциевых амфиболов, поскольку давление при кристаллизации пород было низким. Не следует, однако, забывать, что роговые обманки в эффузивах представлены крупными порфиrowыми вкрапленниками, образовавшимися, конечно же, не в процессе кристаллизации основной массы лавы, а на большой глубине в первичном магматическом очаге, и вынесенными на поверхность при извержении. Кристаллизация амфиболовых порфи-

ровых выделений произошла при высоком давлении и высокой температуре, что и определило высокую глиноземистость амфибола и, вероятно, упорядоченное распределение  $Al_{IV}^{3+}$ . Снижение давления привело к перераспределению и разупорядочиванию  $Al_{IV}^{3+}$ .

Итак, роговые обманки по распределению  $Al_{IV}^{3+}$  образуют два структурных типа. Упорядоченные, или по аналогии с полевыми шпатами «низкие», кальциевые амфиболы и частично разупорядоченные, или «промежуточные», кальциевые амфиболы. Полностью разупорядоченные роговые обманки пока не обнаружены, что, однако, не исключает возможности их нахождения среди природных амфиболов. Вполне вероятно, что при синтезе паргаситов в условиях низкого давления и высокой температуры может быть получена разупорядоченная «высокая» (опять же по аналогии с полевыми шпатами) форма амфибола.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $Mg^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ И $Al^{3+}$ ПО ОКТАЭДРИЧЕСКИМ ПОЗИЦИЯМ

Распределение катионов по октаэдрическим позициям амфиболов и выявление связи между их содержанием и условиями образования является одной из наиболее сложных проблем. Она усугубляется тем, что в амфиболах, как правило, речь идет о четырех-пяти катионах, приуроченных к трем или четырем позициям. При этом вхождение некоторых из них в те или другие позиции может быть обусловлено различными, совершенно не взаимосвязанными причинами.

Для выяснения влияния генетических условий на распределение катионов по структурным позициям остановимся на поведении  $Fe^{3+}$ . У большинства структурно охарактеризованных амфиболов  $Fe^{3+}$  находится только в позиции М2. Но у некоторых кальциевых амфиболов, а также у арфведсонита он приурочен не только к М2, но и к М3, а иногда и к М1. Сюда относятся роговые обманки-24 и 29 из гранулитовой фации метаморфизма Среднего Побужья, роговая обманка-36 из андезита, а также оксикерсутиты-39 и 40. Все названные амфиболы генетически связаны с высокотемпературными породами, причем в ряде случаев можно уверенно говорить о переходе двухвалентного железа в трехвалентное в окислительных условиях при недостатке воды. Процесс окисления начинается с позиции М3, а при интенсивном его течении захватывает М1. Это подтверждено и структурными, и мессбауэровскими исследованиями.

Поведение октаэдрического алюминия, очевидно, обусловлено кристаллохимическими причинами. Он из-за небольших размеров может занимать только ту позицию, которая в состоянии сжиматься до нужных пределов, не нарушая общего структурного плана. Этой позицией оказалась позиция М2 и ее подвижность можно объяснить краевым положением в ленте, где она соседствует с позицией М4, способной принимать крупные катионы и тем самым

компенсировать несоразмерность октаэдров М1 и М3, с одной стороны, и М2 — с другой. В большинстве случаев вхождение  $Al_{VI}^{3+}$  только в позицию М2 не вызывает сомнений. Но в некоторых образцах кальциевых амфиболов умеренных температур и средних или низких давлений можно предполагать разупорядоченность  $Al_{VI}^{3+}$  по трем октаэдрическим позициям. Сюда относятся смарагдит-24 и роговая обманка-25, о чем свидетельствуют результаты структур-

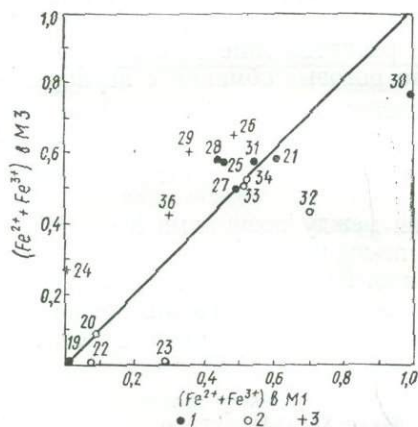


Рис. 83. Распределение  $(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  по позициям М1 и М3 в роговых обманках;

1 — умеренные температура и давление; 2 — высокое давление; 3 — высокая температура; 19—36 — номера образцов.

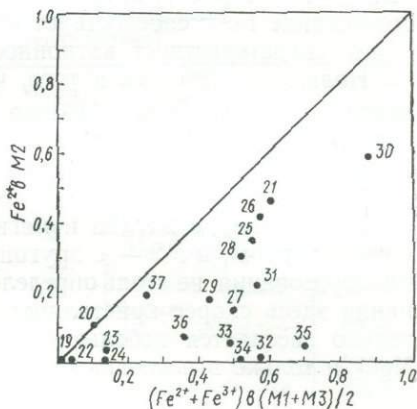


Рис. 84. Распределение  $(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  по позициям М1, М2 и М3 в роговых обманках (19—36 — номера образцов).

ного анализа, показавшие слабую дифференциацию октаэдров М1, М2 и М3 по размерам. Это указывает на более или менее равномерное распределение всех октаэдрических катионов.

В большинстве изученных образцов кальциевых амфиболов (см. табл. 54; рис. 83) распределение  $(Fe^{2+} + Fe^{3+}) - Mg^{2+}$  между позициями М1 и М3 является равномерным или близко к равномерному.  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  объединены из-за вторичного окисления железа в М1 и М3. В некоторых образцах наблюдается обогащение  $(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  либо позиции М1, либо позиции М3. Среди роговых обманок, обогащенных железом в М1 (по сравнению с М3), встречаются такие, которые могут быть отнесены к фациям высоких давлений. Это каринтин-23 из эклогитов и роговая обманка-32 из фации с дистеном Балтийского щита. Нахождение в этой зоне гастингсита-30 из гранитов рапакви объясняется, очевидно, спецификой химического состава и с Р — Т-условиями не связано.

Амфиболы с обогащенной  $Fe^{2+} + Fe^{3+}$  позицией М3 в большинстве случаев образуются при относительно высокой температуре образования в верхней части амфиболитовой и гранулитовой фаций. Сюда относятся смарагдит-24, роговая обманка-28 из базавлу-

кита и роговые обманки-26 и 29 из габбро-амфиболита и гранатового габбро-амфиболита.

Из сказанного вытекает, что соотношение температуры и давления играют ведущую роль при распределении ( $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ ) и  $Mg^{2+}$  по двум структурным позициям М1 и М3. Высокая температура способствует вхождению ( $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ ) в М3, а высокое давление — в М1. Однако катионный состав амфибола в целом также оказывает некоторое влияние на распределение Fe — Mg, а высокое содержание  $Fe^{2+}$  способствует его концентрации в М1, а не в М3, о чем свидетельствует катионное распределение в гастингсайте-30.

Нельзя не отметить и того, что роговые обманки с неупорядоченным распределением  $Al_{IV}^{3+}$  по позициям Т1 и Т2 одновременно содержат больше  $Fe^{2+}$  в М3, чем в М1, т. е. причина, ведущая к явлениям такого рода, одна и та же: высокая температура и низкое давление.

Распределение железа и магния между позициями М1 и М3, с одной стороны, и М2 — с другой, по-видимому, связано с условиями образования не столь определенно. Контроль катионного заполнения здесь скорее кристаллохимический. Позиция М2 предпочтительно заселяется небольшими катионами  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , а без них  $Mg^{2+}$  и только в последнюю очередь  $Fe^{2+}$  (рис. 84).

#### СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ВЫЗВАННЫЕ РАСПАДОМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Замечательным открытием последних лет явилось обнаружение в амфиболах структур распада твердых растворов (Ross, Papike, Weiblen, 1968; Ross, Papike, Shaw, 1969; Robinson et al., 1971; Robinson et al., 1973; Robinson, Ross, Jaffe, 1973). У амфиболов наблюдается пластинчатое строение, обусловленное выделением в минерале-хозяине при изменении P — T-условий примесной фазы. Эти структуры аналогичны наблюдаемым в пироксенах (Кононова, 1967; Кононова и др., 1971; Robinson et al., 1973; и др.), но изучаться петрологами и кристаллохимиками они стали значительно позже, вероятно, в связи с меньшей частотой встречаемости. Во всяком случае нами в породах Украинского щита пластинчатое строение амфиболов пока не наблюдалось.

Пластинчатое строение в амфиболах представляет в то же время определенный петрологический интерес. Наличие их указывает на то, что кристаллизация минерала в виде гомогенного твердого раствора происходила при температуре не ниже линии сольвуса для данного химического состава. Задача, следовательно, заключается в экспериментальном выявлении концентрационных и P—T-зависимостей и привязке к ним наблюдаемых природных объектов.

Чаще всего структуры распада твердых растворов наблюдаются у амфиболов, содержащих магнезиально-железистый и кальциевый компоненты, затем идут антофиллиты и жедриты, отмечено также срастание магнезиоарфведсонита и марганцевого куммингтонита.

Из табл. 64 видно, что в сростках встречаются амфиболы, относящиеся к двум или к одной и той же пространственным группам.

Срастание примитивного куммингтонита и примитивной роговой обманки описали К. Военсдрегт и П. Гартман (Woensdregt, Hartman, 1969). С нашей точки зрения, это требует дальнейшей проверки, поскольку приведенное ими доказательство принадлежности роговой обманки к примитивной федоровской группе  $P2_1/m$  кажется недостаточно убедительным.

Таблица 64

Типы пластинчатых сростков амфиболов  
(первым назван минерал-хозяин)

Номер ассоциации	Минерал	Федоровская группа	Номер ассоциации	Минерал	Федоровская группа
1	Тремолит	$C2/m$	7	Куммингтонит	$C2/m$
	Куммингтонит	$P2_1/m$		Актинолит	$C2/m$
2	Куммингтонит	$P2_1/m$	8	Куммингтонит	$C2/m$
	Тремолит	$C2/m$		Роговая обманка	$C2/m$
3	Актинолит	$C2/m$	9	Магнезиоварфведсонит	$C2/m$
	Куммингтонит	$P2_1/m$		Мп-кумингтонит	$C2/m$
4	Куммингтонит	$P2_1/m$	10	Куммингтонит	$P2_1/m$
	Актинолит	$C2/m$		Роговая обманка	$P2_1/m$
5	Роговая обманка	$C2/m$	11	Антофиллит	$Pnma$
	Куммингтонит	$P2_1/m$		Жедрит	$Pnma$
6	Куммингтонит	$P2_1/m$	12	Жедрит	$Pnma$
	Роговая обманка	$C2/m$		Антофиллит	$Pnma$

Распад твердого раствора антофиллит — жедрит, по мнению П. Робинсона, М. Росса и Х. Джаффе (Robinson, Ross, Jaffe, 1970), происходит в результате упорядочивания алюминия и магния по позициям  $M2$  с обособлением фаз, обогащенных в этой позиции магнием (антофиллита) и алюминием (жедрита). При высокой температуре может существовать некая промежуточная фаза между антофиллитом и жедритом с понижением температуры, разделяющаяся на две. Причем граница проходит между 0,15 и 0,40 ат. ед.  $Al_{IV}$ . Увеличение  $Al_{IV}$  до 0,4 и более ведет к распаду на две фазы.

Наиболее подробно описаны пластинчатые структуры распада для кальциевых амфиболов тремолит-актинолитового ряда и примитивного куммингтонита (Ross, Parke, Shaw, 1969). Плоскости срастания двух минералов либо (001), либо (101). На монокристаллических прецессионных снимках и на кфорограммах подобные сростки легко выявляются при съемке слоев  $h0l$ .

Причина появления двух фаз при понижении температуры заключается в несовместимости структурных мотивов, содержащих полиэдр  $M4$ , заполненный  $Mg^{2+}$  с координацией VI, и полиэдр  $M4$ ,

заполненный  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  с координацией VIII. Если при более высокой температуре они могут сосуществовать благодаря термическому расширению полиэдра, заполненного  $\text{Mg}^{2+}$  и, вероятно имеющего в этом случае координацию VIII, то снижение температуры влечет за собой укорачивание длин связей катион — кислород и невозможность дальнейшего совмещения двух структурных типов.

Кристаллохимическое и петрологическое значение описанных явлений несомненно очень велико, однако точные данные о температуре и давлении, а также о концентрации компонентов требуют еще кропотливой и серьезной работы как в области эксперимента, так и в области геологических исследований.

#### СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД, СВЯЗАННЫЙ С ИЗМЕНЕНИЕМ ОБЪЕМА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Полиморфизм объема (Ernst, 1963, 1968) впервые был установлен на примере глаукофана и кроссита в процессе синтеза этих амфиболов в гидротермальных условиях при высоком и низком давлении.

В. Эрнст изучил изменение объема элементарной ячейки у глаукофана —  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , магнезиорибекита —  $\text{Na}_2\text{Mg}_3 \times \text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , рибекита —  $\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  и кроссита —  $\text{Na}_2\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}^{2+}\text{Al}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . По его данным, глаукофан образует две модификации с разницей по объему 20—26 Å<sup>3</sup>. Переход между ними осуществляется в зоне 3 кбар — 100° С в интервале температур 300—800° С и давлений 2,5—17,5 кбар. В. Эрнст связывает это явление с упорядочиванием  $\text{Al}_{VI}^{3+}$ , который у глаукофана-II (плотная модификация высокого давления) концентрируется в позиции M2; а у глаукофана-I (менее плотная модификация низкого давления) распределен равномерно по трем структурным позициям M1, M2 и M3. В магнезиорибеките и рибеките уловить изменение объема для различных температуры и давления В. Эрнсту не удалось. Это может быть обусловлено либо тем, что он действительно не изменяется, либо тем, что точность измерения параметров недостаточна для выявления сравнительно небольших колебаний этих величин. Что касается кроссита, содержащего в октаэдрической позиции 1 ат. ед.  $\text{Al}^{3+}$ , то экспериментальные данные говорят о наличии у него такого же структурного перехода, как и у глаукофана. Зона перехода имеет ширину 4 кбар и 150° С и проходит через точки 300° С — 9 кбар и 500° С — 14 кбар. Разница в объемах элементарной ячейки кроссита двух модификаций составляет 10—13 Å<sup>3</sup> и примерно в два раза меньше, чем у глаукофана. Следовательно, меньшее содержание  $\text{Al}_{VI}$  в составе щелочного амфибола ведет к меньшей разнице в объемах элементарной ячейки двух структурных модификаций. При отсутствии  $\text{Al}_{VI}$  в его составе, как, например, в магнезиорибеките и рибеките, переход от низкого давления к высокому не сопровождается изменением объема.

Исследование природных глаукофанов, выполненное В. Эрнстом, и уточнение структуры (Parīke, Clark, 1968) показали, что этот минерал по объему принадлежит к модификации II, что согласуется с данными по изучению глаукофансодержащих метаморфических пород, относимых во всех случаях к фациям высокого давления и сравнительно низкой температуры.

Кальциевые амфиболы характеризуются более широким интервалом существования как по температуре, так и по давлению, и это давало право надеяться, что среди них при практически одинаковом составе должны существовать структурные типы с большими и меньшими объемами элементарной ячейки.

Параметры ячейки изучались нами в течение нескольких лет.

Полученные результаты дают возможность утверждать, что объем ячейки кальциевых амфиболов зависит не только от химического состава, но и от тех P—T-условий, в которых формируются данные конкретные минералы. Из серии образцов, для которых определены параметры элементарной ячейки, отобраны амфиболы с заведомо известными парагенетическими ассоциациями. Среди них выделено пять групп: 1) из гранитоидов (16 образцов); 2) из метаморфических пород, минеральные ассоциации которых представлены роговой обманкой, плагиоклазом и иногда моноклинным пироксеном, биотитом и кварцем (амфиболитовая фация) (43 образца); 3) из метаморфических пород, сложенных роговой обманкой, плагиоклазом, моноклинным пироксеном, гранатом, биотитом и 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, иногда дистена, ставролита, куммингтонита (фация эклогитов и дистеновых гнейсов и амфиболитов) (11 образцов).

Амфиболы из пород, где они ассоциируют с эпидотом и дистеном, распределены на две подгруппы по содержанию алюминия: с 0,00—0,62 Al<sub>V1</sub> и 0,63—1,26 Al<sub>V1</sub>.

Роговые обманки из различных генетических типов при приблизительно одинаковом соотношении Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup> в октаэдрических позициях существенно отличаются по объему элементарной ячейки (рис. 85).

В роговых обманках из гранитоидов объем ячейки довольно строго подчинен прямолинейной зависимости от  $X_{Mg} = \frac{Mg}{Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn}$ . Фигуративные точки располагаются вблизи линии, соединяющей объемы синтетических Mg- и Fe<sup>2+</sup>-тремолита (Colville, Ernst, Gilbert, 1966).

Объем элементарной ячейки роговых обманок из пород амфиболитовой фации в среднем немного меньше, чем у предыдущей группы. Их фигуративные точки располагаются немного ниже линии, соединяющей синтетические Mg- и Fe<sup>2+</sup>-тремолиты.

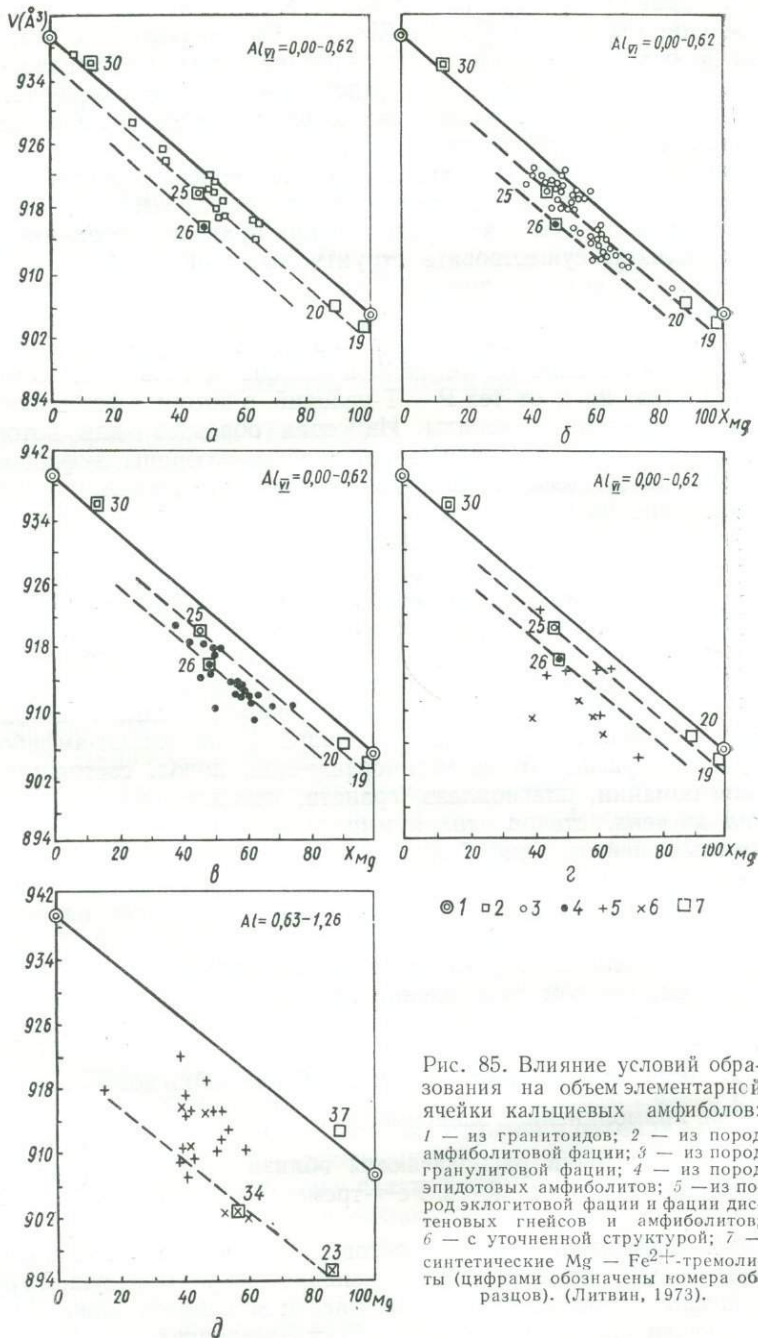


Рис. 85. Влияние условий образования на объем элементарной ячейки кальциевых амфиболов: 1 — из гранитоидов; 2 — из пород амфиболовой фации; 3 — из пород гранулитовой фации; 4 — из пород эпидитовых амфиболов; 5 — из пород эглогитовой фации и фации дистеновых гнейсов и амфиболов; 6 — с уточненной структурой; 7 — синтетические  $Mg - Fe^{2+}$ -тремолиты (цифрами обозначены номера образцов). (Литвин, 1973).

У роговых обманок третьей группы еще более низкие объемы элементарной ячейки, т. е. переход к гранулитовой фации влечет за собой заметное уплотнение структуры.

Следующие две группы представлены роговыми обманками из фации низких температур и умеренных давлений (эпидот-амфиболитовая) и фаций высоких давлений и относительно высоких температур (эклогитовая и дистеновых амфиболитов). Сравнивая положение фигуративных точек на графиках, констатируем, что для большинства образцов роговых обманок из фаций высоких давлений характерен низкий объем элементарной ячейки. Однако сюда же попадают и некоторые роговые обманки из пород эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма, что указывает на существенную неоднородность условий  $P - T$  для пород этой фации.

Обратимся теперь к уравнениям линейной регрессии, отображающим зависимость параметров и объема элементарной ячейки от химического состава и соотношения температуры и давления.

Статистический анализ зависимости параметров ячейки и химического состава для 100 образцов кальциевых амфиболов выполнен группой сотрудников ИГГД АН СССР на материале, полученном в большинстве случаев нами (82 образца) (Другова и др., 1972). Изменение параметров в этих исследованиях представлено как линейная функция содержаний  $Ti_{IV}^{4+}$  или  $Ti_{VI}^{4+}$ ,  $Al_{IV}^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al_{VI}^{3+}$ ,  $Na_{VIII}^{+}$ ,  $(Na^{+} + K^{+})_X$ , а также  $T$  и  $P$ . Последние два параметра определены условно на основе обобщенной схемы  $P - T$ -условий метаморфических фаций Е. Ден-Текса (Другова и др., 1972).

Титан относился либо к тетраэдрической, либо к октаэдрической координации. Поскольку структурные уточнения подтвердили октаэдрическое положение титана в структуре амфиболов, здесь приводятся уравнения линейной регрессии, относящиеся лишь к этому последнему случаю.

$$1) a = 9,850 + (0,054 \pm 0,032) (Ti - 0,140) - 0,022 (Al_{IV} - 1,480) + \\ + 0,015 (Fe^{2+} - 1,645) + 0,042 (Fe^{3+} - 0,391) + 0,031 (Al_{VI} - 0,374) + \\ + (0,010 \pm 0,032) (Na_{VIII} - 0,144) + 0,049 [(Na + K)_X - 0,401] + \\ + 0,0001 (T - 558) - 0,003 (P - 6,3);$$

$$2) b = 18,081 + (0,002 \pm 0,032) (Ti - 0,140) - 0,016 (Al_{IV} - 1,480) + \\ + 0,051 (Fe^{2+} - 1,645) + 0,035 (Fe^{3+} - 0,391) - 0,033 (Al_{VI} - 0,374) - \\ - (0,065 \pm 0,032) (Na_{VIII} - 0,144) - 0,007 [(Na + K)_X - 0,401] + \\ + 0,0002 (T - 558) - 0,005 (P - 6,3);$$

$$3) c = 5,317 + 0,007 (Ti_{VI} - 1,140) + 0,011 (Al_{IV} - 1,480) + 0,010 (Fe^{2+} - \\ - 1,645) + 0,015 (Fe^{3+} - 0,391) + 0,008 (Al_{VI} - 0,374) - 0,003 \times \\ \times (Na_{VIII} - 0,144) + 0,002 [(Na + K)_X - 0,401] - 0,001 (P - 6,3);$$

$$4) \beta = 74,54 - (0,046 \pm 0,330) (Ti_{VI} - 0,140) - (0,186 \pm 0,105) (Al_{IV} - 1,480) +$$

- $$+ (0,062 \pm 0,055) (\text{Fe}^{2+} - 1,645) + (0,172 \pm 0,161) (\text{Fe}^{3+} - 0,391) -$$
- $$- (0,016 \pm 0,130) (\text{Al}_{\text{VI}} - 0,374) + (0,103 \pm 0,272) (\text{Na}_{\text{VIII}} - 0,144) -$$
- $$- (0,331 \pm 0,176) [(\text{Na} + \text{K})_{\text{X}} - 0,401] + 0,0001 (T - 558) - 0,002 (P - 6,3);$$
- 5)  $a \sin \beta = 9,517 + (0,050 \pm 0,032) (\text{Ti}_{\text{VI}} - 0,140) - 0,031 (\text{Al}_{\text{IV}} - 1,480) +$
- $$+ 0,015 (\text{Fe}^{2+} - 1,645) + 0,042 (\text{Fe}^{3+} - 0,391) - 0,029 \times$$
- $$\times (\text{Al}_{\text{VI}} - 0,374) + 0,015 (\text{Na}_{\text{VIII}} - 0,144) + 0,047 [(\text{Na} + \text{K})_{\text{X}} - 0,401] +$$
- $$+ 0,0001 (T - 558) - 0,002 (P - 6,3);$$
- 6)  $c \sin \beta = 5,137 - 0,012 (\text{Ti}_{\text{VI}} - 0,140) + 0,005 (\text{Al}_{\text{IV}} - 1,480) + 0,012 (\text{Fe}^{2+} -$
- $$- 1,645) + 0,016 (\text{Fe}^{3+} - 0,391) + 0,007 (\text{Al}_{\text{VI}} - 0,374) + 0,007 (\text{Na}_{\text{VIII}} -$$
- $$- 0,144) + 0,001 [(\text{Na} + \text{K})_{\text{X}} - 0,401] - 0,001 (P - 6,3);$$
- 7)  $V = 915,0 + (4,476 \pm 3,642) (\text{Ti}_{\text{VI}} - 0,140) - (1,723 \pm 1,176) (\text{Al}_{\text{IV}} - 1,480) +$
- $$+ (5,980 \pm 0,573) (\text{Fe}^{2+} - 1,645) + (8,750 \pm 1,770) (\text{Fe}^{3+} - 0,391) -$$
- $$- (3,197 \pm 1,430) (\text{Al}_{\text{VI}} - 0,374) - (2,919 \pm 3,002) (\text{Na}_{\text{VIII}} - 0,144) + (3,709 \pm$$
- $$\pm 1,944) [(\text{Na} + \text{K})_{\text{X}} - 0,401] + 0,022 (T - 558) - (0,480 \pm 0,130) (P - 6,3)$$
- (подчеркнуты значимые коэффициенты).

Из уравнений регрессии вытекает, что замещение магния закисным железом увеличивает параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем ячейки. Замещение магния алюминием уменьшает параметры  $a$  и  $b$  и увеличивает параметр  $c$ . Объем ячейки при этом уменьшается. Вхождение в состав амфиболов вместо алюминия трехвалентного железа увеличивает все параметры и объем ячейки.

Даже приближенная оценка условий  $T$  и  $P$ , при которых образуются амфиболы тех или других фаций метаморфизма, дала возможность более обоснованно подойти к вопросу о влиянии этих параметров на элементарную ячейку и подтвердить выводы, свидетельствующие в пользу того, что повышение температуры способствует увеличению параметров ячейки и ее объема, а повышение давления — их уменьшению.

Статистические расчеты подтвердили также результаты эмпирических построений (Литвин, Никитина, 1971) о том, что наибольшее влияние на объем ячейки оказывают катионы октаэдрической координации, входящие в позиции M1, M2 и M3. Сюда относятся  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , а в керсутитах также и титан. На отдельные линейные параметры согласно уравнениям регрессии влияют также  $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$ ,  $\text{Na}_{\text{VIII}}^{+}$  и  $(\text{Na}^{+} + \text{K}^{+})_{\text{X}}$ . Однако это подчеркивает лишь тот факт, что катионные замещения в структурах амфиболов не являются независимыми и смена одних катионов другими в одной или двух позициях неизменно влечет за собой сопутствующие замещения в смежных позициях. Изоморфизм подобного типа необходим для сохранения стабильности структуры в качестве самостоятельной фазы. Ярким примером такого изоморфизма является замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  при вхождении в октаэдрические позиции  $\text{Fe}^{2+}$

вместо  $Mg^{2+}$  (Литвин, 1967а). Последнее обусловлено необходимостью совмещения по размерам октаэдрических и тетраэдрических полиэдров, т. е. увеличение длины ребра октаэдра при вхождении в него  $Fe^{2+}$  вместо  $Mg^{2+}$  требует параллельного замещения  $Si_{IV}^{4+}$  на  $Al_{IV}^{3+}$  для увеличения длины ребра тетраэдра.

В октаэдрических лентах только полиэдры M1, M2 и M3 связаны своими размерами с катионным заполнением. Величина же полиэдров M4 и A от размеров входящих в них катионов прямо не зависит. На нее влияют размеры октаэдров M1, M2 и M3.

Сказанное лишней раз подчеркивает тот факт, что при исследовании столь сложных образований, какими являются амфиболы, анализ одних статистических данных без учета особенностей структуры может привести к ошибочным заключениям.

Первоначально, вслед за В. Эрнстом (Ernst, 1963), мы предполагали, что изменение объема у амфиболов вызывается особенностями распределения  $Al_{VI}$  с приуроченностью его либо к M2 в плотной модификации, либо к трем октаэдрическим позициям M1, M2 и M3 в более рыхлой модификации. Такое предположение было как будто подтверждено уточнением структур двух роговых обманок из гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма (Литвин и др., 1972а). Новые структурные уточнения близких по химическому составу амфиболов (смагрит-24 и каринтин-23, роговые обманки-27—29) заставили пересмотреть эти взгляды. К этому времени появилась работа И. В. Гинзбург (1973), где для пироксенов (а также амфиболов) предлагается иной механизм перехода от модификации большего к модификации меньшего объема. Переход связывается с уменьшением размеров ионов (Литвинович, 1972), укорачиванием межатомных расстояний вследствие перекрывания ионных сфер и отклонения их от идеальных (Урусов, 1971) или уплотнением электронных оболочек катионов (Лебедев, 1969).

Исследование структур амфиболов дает возможность установить один важный, с нашей точки зрения, факт. Во всех случаях объемный эффект, выражающийся в увеличении или уменьшении объема ячейки и линейных ее параметров, вызывается изменением длин связей катион — кислород в октаэдрах структуры, но не в тетраэдрах. Следовательно, разрыхление или уплотнение структуры обусловлено процессами, протекающими в катионных октаэдрических постройках.

При этом возникает вопрос, может ли само по себе различное распределение катионов по структурным октаэдрическим позициям сказываться на их суммарном объеме. Если среднее межатомное расстояние катион — кислород (и объем среднего полиэдра) является функцией линейной комбинации индивидуальных длин связей катион — кислород каждого из полиэдров, заполненного тем или другим катионом ( $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и т. д.), то никаких изменений в объемах ячейки быть не должно. Если же переход из одной позиции в другую приводит к изменению длин связей, то объемный эффект должен наблюдаться. Имеющиеся данные о структурах 40

Межатомные расстояния (Å) в тетраэдрических цепочках тремолита при различных температурах, °C

Атом	24	400	700
T1 — O1	1,602 (2)	1,604 (2)	1,605 (3)
T1 — O5	1,632 (2)	1,630 (2)	1,626 (3)
T1 — O6	1,629 (2)	1,628 (3)	1,628 (3)
T1 — O7	1,616 (1)	1,616 (1)	1,620 (2)
Среднее	1,620	1,620	1,620
T2 — O2	1,616 (2)	1,615 (2)	1,612 (3)
T2 — O4	1,586 (2)	1,586 (2)	1,587 (3)
T2 — O5	1,653 (2)	1,653 (3)	1,658 (3)
T2 — O6	1,672 (2)	1,676 (2)	1,679 (3)
Среднее	1,632	1,633	1,634
T1-тетраэдр			
O1 — O5	2,681 (3)	2,676 (3)	2,674 (4)
O1 — O6	2,666 (3)	2,664 (3)	2,661 (4)
O1 — O7	2,649 (2)	2,649 (3)	2,657 (5)
O5 — O6	2,602 (3)	2,603 (3)	2,601 (4)
O5 — O7	2,638 (2)	2,635 (3)	2,633 (4)
O6 — O7	2,639 (2)	2,638 (3)	2,640 (4)
Среднее	2,646	2,644	2,644
T2-тетраэдр			
O2 — O4	2,736 (2)	2,736 (3)	2,735 (4)
O2 — O5	2,670 (3)	2,667 (3)	2,668 (4)
O2 — O6	2,665 (3)	2,668 (3)	2,666 (4)
O4 — O5	2,645 (2)	2,648 (3)	2,655 (5)
O4 — O6	2,560 (2)	2,554 (3)	2,553 (5)
O5 — O6	2,702 (3)	2,704 (3)	2,713 (4)
Среднее	2,663	2,663	2,668

Таблица 66

Межатомные расстояния (Å) в тремолите при различных температурах, °C

Атом	24	400	700
M1 — O1	2,064 (2)	2,068 (2)	2,071 (3)
M1 — O2	2,078 (2)	2,089 (2)	2,100 (3)
M1 — O3	2,083 (2)	2,094 (2)	2,110 (4)
Среднее из 6	2,075	2,084	2,094
M2 — O1	2,133 (2)	2,145 (2)	2,161 (3)
M2 — O2	2,083 (2)	2,094 (2)	2,105 (3)
M2 — O4	2,014 (2)	2,024 (2)	2,033 (4)
Среднее из 6	2,077	2,088	2,100
M3 — O1	2,070 (2)	2,082 (2)	2,093 (3)
M3 — O3	2,057 (3)	2,065 (3)	2,061 (4)
Среднее из 6	2,066	2,076	2,082

Атом	24	400	700
M4 — O2	2,397 (2)	2,406 (2)	2,421 (3)
M4 — O4	2,321 (2)	2,328 (2)	2,331 (3)
M4 — O6	2,539 (2)	2,538 (2)	2,544 (3)
M4 — O5	2,767 (2)	2,814 (2)	2,841 (4)
Среднее из 6	2,419	2,424	2,435
Среднее из 8	2,506	2,521	2,534
M1 — M1	3,169 (2)	3,178 (3)	3,196 (4)
M1 — M2	3,086 (2)	3,099 (1)	3,111 (2)
M1 — M3	3,077 (1)	3,084 (1)	3,094 (1)
M1 — M4	3,423 (2)	3,440 (2)	3,455 (3)
M2 — M3	3,187 (2)	3,208 (1)	3,230 (2)
M2 — M4	3,204 (1)	3,210 (1)	3,215 (1)

амфиболов не дают возможности прийти к окончательному заключению по этому поводу, так как увеличение длин связей иногда увязывается с уменьшением степени порядка, иногда — нет. В последнем случае вероятно термическое расширение и сжатие электронных оболочек катионов.

Прямые эксперименты, выполненные Ш. Суено, М. Камероном, Дж. Папайком (Sueno, Cameron, Parke, 1973) по изучению структуры тремолита-19 при температуре 400 и 700°C позволили выявить увеличение длин связей в октаэдрах и практическое отсутствие таковых в тетраэдрах (табл. 65, 66). Эффект удлинения или укорачивания связей при повышении температуры или давления, очевидно, и является одним из главных факторов, влияющих на объем ячейки при изменении температуры и давления. Происходящее при этом некоторое перераспределение катионов по октаэдрическим позициям относится к сопровождающим явлениям.

Кроме того, несомненное влияние на объем ячейки оказывает распределение  $Al^{3+}$  между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями.

Итак, на объем ячейки амфиболов как функции температуры и давления влияют два главных фактора: удлинение или сжатие связей октаэдрический катион — кислород при повышении температуры или увеличение давления и перераспределение  $Al^{3+}$  между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями; повышение температуры и переход  $Al^{3+}$  в тетраэдры увеличивает объем, повышение давления и вхождение  $Al^{3+}$  в октаэдры уменьшает его.

#### ФАЦИАЛЬНАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ И СТРУКТУРНО-ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АМФИБОЛОВ

Структурный типоморфизм минералов как проявление взаимосвязи состава, свойств, условий образования и структуры определился в последние годы в качестве одной из актуальных проблем

современной геологической науки (Франк-Каменецкий, 1967, 1974). Будучи связанными с внутренним строением, структурно-типоморфные свойства более определенно и многообразно, чем морфолого-типоморфные, отражают условия образования. Задача заключается в том, чтобы использовать зафиксированную в «памяти»

### Структурно-типоморфные особенности

Процесс		Магматический			
Фация		Эффузивная	Интрузивная	Эпидиот-амфиболитовая	
Давление		Низкое	Среднее	Низкое до среднего	
Температура		Высокая	Средняя	Низкая	
Структурно-типоморфные признаки	Распределение	$T1 \gg T2$	T1	T1	
	Распределение октаэдрических катионов	Mg в M1 и M3	$M3 > M1$ [M1 > M3]	[M3 > M1]	$M1 \gg M3$
		Al <sub>VI</sub>	M2 [M3]	M2 [M3]	M2
		Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub>	M2, M3, M1	M2, M3	M2
		Ti <sub>VI</sub>	M2 [M3]	M2	M2
	Соотношение экспериментальных и расчетных длин связей в октаэдрах	$(M-O)_э$ ≅ $(M-O)_р$	$(M-O)_э$    $(M-O)_р$	$(M-O)_э$    $(M-O)_р$	
	Соотношение средних длин связей в октаэдрах	$M3 \gg M1 > M2$ [M1 > M3 > M2]	$M1 > M3 > M2$	$M1 > M3 > M2$	
Объем ячейки	Увеличенный	Нормальный или увеличенный	Нормальный		

минералов информацию в генетических реконструкциях геологических процессов.

У магнезиально-железистых и литиевых амфиболов структурный типоморфизм протекает с изменением сингонии и (или) федоровской группы. Генетический смысл переходов  $Pn\bar{m} \rightarrow P2_1/m \rightarrow$

→ C2/m двойкий. С одной стороны, они отображают в особенностях состава и структуры химизм среды кристаллизации, с другой — режим температуры и давления.

Магнезиально-железистые амфиболы принадлежат к обычным минералам железистых кварцитов и роговиков. В Украинском щите

Таблица 67

кальциевых и щелочных амфиболов

Метаморфический					Метасоматический	
Амфиболитовая	Гранулитовая	Дистеновых гнейсов и амфиболитов	Эклогитовая	Глаукофановых сланцев		
Среднее	Среднее до высокого	Высокое до среднего	Высокое	Высокое		
Средняя	Высокая	Высокая до средней	Высокая	Низкая до средней		
T1	T1 [T1 ≫ T2]	T1 [T1 ≫ T2]	T1	T1		T1 [T1 ≫ T2]
M1 ≧ M3	M1 ≫ M3	M1 ≫ M3	M3 > M1	M1 > M3		M1 > M3
M2 [M3, M1]	M2	M2	M2	M2	M2	
M2	M2, M3	M2	M2	M2	M2, M3	
M2	M2	M2	M2	M2	M2	
$(M-O)_s$ $\wedge$ $(M-O)_p$	$(M-O)_s$ $\wedge$ $(M-O)_p$	$(M-O)_s$ $\wedge$ $(M-O)_p$	$(M-O)_s$ $\wedge$ $(M-O)_p$	$(M-O)_s$ $\parallel$ $(M-O)_p$	$(M-O)_s$ $\vee$ $(M-O)_p$	
M1 > M3 > M2	M1 ≧ M3 > M2	M1 ≧ M3 > M2	M1 > M3 > M2	M1 > M3 > M2	M1 > M3 > M2	
Нормальный	Уменьшенный	Нормальный или уменьшенный	Уменьшенный	Уменьшенный	Нормальный	

они относятся к условиям эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма (Усенко и др., 1971) и содержат высокожелезистый куммингтонит и грюнерит. Повышение температуры метаморфизма до условий перехода от амфиболитовой к гранулитовой фаций метаморфизма ведет к образованию амфибол-магнетитовых

пород, но уже с маложелезистым куммингтонитом  $C2/m$  или  $P2_1/m$  и антофиллитом. Проявления их известны на Украинском щите в Приазовском районе.

Состав примитивного куммингтонита (см. табл. 62) на диаграмме состояния (см. рис. 80) показывает, что температура кристаллизации этого минерала была не ниже  $630-650^\circ\text{C}$ . Антофиллит такой же железистости, как и сосуществующие с ним Р- и С-куммингтониты, мог образоваться либо при совместной кристаллизации двух амфиболов выше линии, ограничивающей поле устойчивости куммингтонита, либо самостоятельно ниже этой линии, либо, наконец, в результате инверсии  $P2_1/m \rightarrow Pnma$  при снижении температуры и переходе из поля куммингтонита в поле антофиллита.

Сравнительно узкий температурный интервал кристаллизации примитивного куммингтонита дает возможность считать его естественным геологическим термометром, фиксирующим границу амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма.

К структурно-типоморфному признаку относятся также пластинчатые сростки амфиболов. По составу эти сростки чаще всего отвечают тремолиту и куммингтониту, актинолиту и куммингтониту, антофиллиту и жедриту (см. табл. 64). Они образуются в результате распада твердого раствора при снижении температуры ниже линии сольвуса на две структурно и (или) концентрационно не совпадающие фазы, не совмещающиеся в едином структурном мотиве, и представляют собой крайний случай упорядочивания катионов по структурным позициям М4 (тремолит-актинолит и куммингтонит) и М2 (антофиллит и жедрит).

**Кальциевые и натриевые (щелочные) амфиболы.** Они кристаллизуются только в федоровской группе  $C2/m$ , и в явной, легко фиксируемой форме структурный типоморфизм в них не проявляется. В связи с этим возникает вопрос о причинах структурной устойчивости в различных Р—Т-условиях, пределах приспособляемости и характере протекающих при этом кристаллоструктурных изменений. Наиболее полно он изучен для кальциевых амфиболов. Однако близость их структуры со структурой щелочных амфиболов дает основание полагать, что закономерности, установленные для первых, в одинаковой мере присущи и вторым.

Кальциевые амфиболы — широко распространенные минералы амфиболовой группы. Это не случайно, так как химический состав наиболее обычного их представителя — роговой обманки — почти идеально отвечает составу базальта — одной из главных пород земной коры. Щелочные амфиболы более редки. Для их образования необходимы специфические условия: обогащенность исходного материала щелочами (главным образом, натрием) при пониженном содержании кальция.

Магматические кальциевые и натриевые амфиболы характеризуются некоторыми специфическими особенностями химического состава и внутреннего строения, отличающими их от близких по

составу метаморфических амфиболов. В нашем распоряжении есть данные о структуре амфиболов из интрузивных (гастингсит-30, тарамит-18 и арфведсонит-14) и эффузивных ( $Fe^{3+}$  —  $Ti^{4+}$ - паргаситы-36 и 37 и оксикерсутиты-39 и 40) пород. Почти все названные выше амфиболы имеют повышенное содержание титана и, что самое главное, повышенное соотношение  $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ .

Наиболее специфической структурной чертой магматических амфиболов является наличие  $Fe^{3+}$  не только в позиции М2, обычной для первичного окисного железа, занимающего ее в процессе

Таблица 68

Средние экспериментальные и расчетные межатомные расстояния в 22 структурах кальциевых амфиболов, А

Номер образца	М — $O_{\text{эксп}}$	М — $O_{\text{расч}}$	Номер образца	М — $O_{\text{эксп}}$	М — $O_{\text{расч}}$
19	2,074	2,074	30	2,105	2,112
20	2,084	2,079	31	2,077	2,072
21	2,099	2,104	32	2,065	2,070
22	2,049	2,053	33	2,046	2,063
23	2,057	2,064	34	2,057	2,062
24	2,077	2,059	35	2,072	2,062
25	2,083	2,089	36	2,076	2,067
26	2,071	2,090	37	2,066	2,057
27	2,078	2,077	38	2,074	2,069
28	2,080	2,088	39	2,052	2,044
29	2,061	2,074	40	2,063	2,040

кристаллизации, но и в позиции М3, а при высокой степени окисления железа также в позиции М1, как, например, в оксикерсутитах и арфведсоните (табл. 67). Появление  $Fe^{3+}$  в М3 связано со вторичными процессами окисления при высокотемпературном прогреве в условиях недостатка воды. Это несомненно для эффузивных амфиболов и доказано экспериментально при термической обработке обыкновенных роговых обманок и не столь бесспорно для амфиболов из глубинных магматических пород. Однако трудно найти иное объяснение эффекту заполнения позиции М3 окисным железом, поскольку для трехвалентного небольшого катиона, каким является  $Fe^{3+}$ , позиция М2, безусловно, более предпочтительна, чем М3 и тем более М1.

Таким образом, нахождение  $Fe^{3+}$  в М3 (и М1) кальциевых и щелочных амфиболов относится к одному из характерных структурно-типоморфных признаков, отличающих магматические минералы от большинства метаморфических.

Вторая структурно-типоморфная особенность магматических амфиболов заключается в увеличенном размере элементарной ячейки. Роговые обманки из магматических пород по сравнению с метаморфическими амфиболами, близкими им по составу, обладают наибольшим объемом элементарной ячейки (см. рис. 85). Объясняется

это несколько увеличенной длиной связей катрон — кислород в октаэдрических позициях структуры амфиболов, образовавшихся в условиях высокотемпературной магматической кристаллизации по сравнению с октаэдрическими позициями метаморфических амфиболов (табл. 68).

Третья структурно-типоморфная особенность магматических роговых обманок связана с распределением тетраэдрического алюминия. У  $\text{Fe}^{3+}$  —  $\text{Ti}^{4+}$ -паргаситов, керсутитов и оксикерсутитов, содержащих более двух катионов  $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$  на восемь тетраэдрических позиций, половина или немного меньше позиций T1 занята  $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$ , а избыток  $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$  находится в T2, т. е. этим амфиболам присущ частичный беспорядок в распределении  $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$ . Эта же особенность отмечена у некоторых метаморфических высокотемпературных роговых обманок.

Кальциевые и щелочные амфиболы из гранитоидов и сиенитов, судя по данным уточнения структур тарамита-18 и гастингсита-30, полностью упорядочены по тетраэдрическому алюминию, что объясняется более низкой температурой кристаллизации, чем у диффузивных амфиболов.

Метаморфические кальциевые амфиболы приурочены к фациям эпидотовых амфиболитов, гранулитовой, эклогитовой и дистеновых гнейсов и амфиболитов. Щелочные амфиболы типа рибекита чаще всего связаны с метасоматическим процессом, образуясь при воздействии щелочных растворов на магматические и метаморфические породы. Собственно метаморфический амфибол-глауксфан кристаллизуется в сравнительно низкотемпературных условиях фаций высоких давлений — глаукофановых сланцев с дистеном и мусковитом или жадеитом и лавсонитом.

К структурно охарактеризованным амфиболам фаций умеренных давлений (эпидот-амфиболитовая, амфиболитовая и гранулитовая) относятся роговые обманки-25—27, 29 и 31. Метасоматическая роговая обманка-28 из базавлукитов по температуре образования, вероятно, близка к условиям магматической кристаллизации.

Роговые обманки из разных фаций метаморфизма и даже из одной фации, но из разных парагенезисов несколько отличаются по структурным характеристикам. Особенно это заметно при сравнении роговых обманок из гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма. Прежде всего обращает на себя внимание неодинаковое распределение окисного железа в роговых обманках двух фаций. Роговые обманки из гранулитовой фации содержат трехвалентное железо не только в M2, но и в M3, как и магматические амфиболы. Вероятно, этим объясняются различия в окраске — зеленой у амфиболов из амфиболитовой фации и бурой — из гранулитовой.

Однако этим не ограничиваются структурно-типоморфные различия амфиболов из двух фаций. Так, у роговых обманок из дупироксеновых амфиболитов по сравнению с роговыми обманками из нормальных амфиболитов существенно меньше размер октаэдра

M2. У роговых обманок-25 и 26 средняя длина связи M2—O различается на 0,032 Å, а у роговых обманок-27 — 29 — на 0,022—0,025 Å. В то же время среднее экспериментальное по 2M1 + M3 октаэдрам роговых обманок-25 и 26 почти одинаково (2,099 и 2,100 Å), а у гранулитовой роговой обманки-29 даже меньше, чем у амфиболитовых-27 и 28 (2,094 Å — у обр. 29 по сравнению с 2,106 и 2,111 Å у обр. 27 и 28) (см. табл. 67).

Следовательно, уменьшение размеров октаэдров в структуре амфиболов из гранулитовой фации по сравнению с роговыми обманками из амфиболитовой фации относится к структурно-типоморфному свойству и может служить критерием для определения фациальной принадлежности. Внешне этот процесс проявляется в соответствующем уменьшении объема элементарной ячейки, которое фиксируется при сравнении амфиболов, близких по химическому составу.

Большинство роговых обманок из фаций умеренных давлений содержит тетраэдрический алюминий только в позиции T1. Но одна из них, выделенная из гранатсодержащего дупироксенового амфиболита, оказалась несколько разупорядоченной по этому катиону, что фиксируется по увеличению средней длины связи T2—O. В данном случае на структуре сказалась высокая температура кристаллизации этой роговой обманки, достигающей 700—750° C, согласно оценке по геотермометрам Л. Л. Перчука (1967а, б). По температуре кристаллизации роговые обманки из гранулитовых пород приближаются к эффузивным паргаситам, что и привело к аналогичному разупорядочиванию  $Al_{1/4}^{3+}$  по двум тетраэдрическим позициям.

Амфиболы из разных фаций метаморфизма умеренного давления почти не различаются по распределению октаэдрических катионов. Наиболее характерным генетическим признаком роговой обманки из гранулитовой фации следует считать преимущественное заселение магнием октаэдра M1 по сравнению с M3. У роговых обманок из амфиболитовой фации и фации эпидотовых амфиболитов  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  более или менее равномерно распределяются по октаэдрам M1 и M3.

Роговые обманки паргаситового типа из фаций высокого давления — дистеновых гнейсов и амфиболитов и эклогитовой заметно отличаются по содержанию алюминия и его распределению между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями от роговых обманок из пород, связанных с фациями умеренных давлений. Паргаситы фации дистеновых гнейсов и амфиболитов содержат столько же  $Al_2O_3$  (или  $Al^{3+}$ ), сколько и  $Fe^{3+}$  —  $Ti^{4+}$ -паргаситы из эффузивов, керсутиты и оксикерсутиты. Но значительная часть у них находится в октаэдрической координации, заполняя около 0,5 положений M2, что является наиболее характерным признаком данных амфиболов, отличающим их от других высокоглиноземистых роговых обманок.

Данные о распределении тетраэдрического алюминия несколько противоречивы. Среди трех изученных в структурном отношении образцов два дали упорядоченное распределение  $Al_{IV}^{3+}$  с приуроченностью его к T1, а один оказался частично разупорядоченным.

Распределение октаэдрических катионов подчинено обычным для амфиболов закономерностям:  $Al_{VI}^{3+}$  приурочен к M2, а  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  примерно в одинаковых количествах находятся как в M1, так и в M3. В то же время отмечаются некоторые особенности поведения этих компонентов в зависимости от принадлежности к той или другой фации. У каринтина—минерала эклогитов— $Fe^{2+}$  стремится занять позицию M1, а у паргаситов из фаций дистеновых гнейсов и амфиболитов  $Fe^{2+}$  концентрируется в M3. Очевидно, это указывает на то, что эклогитовая фация по условиям давления значительно превосходит дистеновую. Последний вывод подтверждается и тем, что в M1, M2 и M3 экспериментальные длины у каринтина намного меньше расчетных (см. табл. 67). Именно эта причина определила и существенное уменьшение параметров  $a$  и  $b$  и объема ячейки у каринтина по сравнению со смарагдитом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получен новый фактический материал о строении реальных амфиболовых кристаллов, величине межатомных расстояний, конфигурации и искажениях полиэдров, о характере сочетания тетраэдров и октаэдров в ленты и слои, а также о распределении катионов октаэдрической и тетраэдрической координации.

С кристаллохимической и петрогенетической точек зрения полученные данные представляют интерес для установления общих принципов строения амфиболов и типизации их структур на основе различных структурных переходов и выявления структурно-типomorphic свойств, вызванных изоморфизмом катионов и Р—Т-условиями образования.

Среди амфиболов можно сейчас выделить пять структурных типов. Два из них относятся к ромбической сингонии и федоровским группам  $R\bar{3}m$  и  $R\bar{3}m$  (последний структурный тип не обнаружен в природных условиях, а получен синтетически) и три — к моноклинной сингонии и федоровским группам  $C2/m$ ,  $P2_1/m$  и  $P2/a$ . Различие внутреннего строения структурных типов заключается в координации позиции М4, строении октаэдрических и тетраэдрических лент, характере сдвига и разворота минимальных структурных фрагментов относительно друг друга.

Амфиболы построены по принципу плотнейшей упаковки кислородных анионов, в октаэдрических и тетраэдрических пустотах которой располагаются катионы. Октаэдрические катионы приурочены к одному слою плотнейшей упаковки, а тетраэдрические — к другому, параллельному первому в направлении оси  $a$  ( $a \sin \beta$ ). Октаэдрические и тетраэдрические слои имеют неоднородное строение. Расположение кислородных анионов в них значительно отклоняется от плотнейшей упаковки, что связано с заполнением октаэдрических пустот разновеликими катионами, создающими ленточно-слоистое строение, характерное для амфиболовых структур.

Октаэдрический слой влияет на строение тетраэдрического слоя. В последнем катионы занимают тетраэдрические пустоты двух ти-

пов: повернутые вершинами тетраэдров в направлении (+)  $a$  ( $a \sin \beta$ ) или (-)  $a$  ( $a \sin \beta$ ). Тетраэдры одной ориентировки образуют шестичленные ленты, протягивающиеся вдоль оси  $c$  параллельно октаэдрическим лентам октаэдрического слоя и сменяются вдоль оси  $b$  ячейки аналогичными лентами, но с тетраэдрами обратной ориентировки.

Октаэдрические и тетраэдрические ленточные постройки образуют рифленый слой, в котором могут быть выделены минимальные фрагменты структуры, состоящие из октаэдрических и тетраэдрических лент. Последние в рифленом слое повернуты друг к другу основаниями тетраэдров, образуя так называемый тетраэдрический пакет. В зависимости от особенностей строения октаэдрических и тетраэдрических слоев возможны три типа фрагментов, различные сочленения которых в пространстве ячейки создают пять структурных типов амфиболов.

Наиболее просто построены амфиболы структурного типа  $C2/m$ . У них два структурных фрагмента ориентированы одинаково, но сдвинуты относительно друг друга на  $+1/2b$  и  $\sim +1/2c$ . Аналогичное строение имеет структурный тип джосмитита ( $P/2a$ ), отличающийся лишь некоторыми особенностями расположения анионов и катионов в пределах фрагмента и разворотом второго фрагмента относительно первого на  $180^\circ$  вокруг осей  $b$  и  $c$ .

У примитивного куммингтонита второй фрагмент не только сдвинут относительно первого на  $+1/2b$  и  $\sim +1/4c$ , но и повернут на  $180^\circ$  вокруг горизонтальной оси, совпадающей с двойной осью симметрии.

У протоамфибола второй слой сдвинут по отношению к первому на  $+1/2b$  и  $+1/2c$  и повернут на  $180^\circ$  вокруг оси  $c$  ячейки, лежащей в плоскости симметрии.

Самое сложное строение имеют амфиболы федоровской группы  $Pnma$ . В отличие от первых четырех типов они состоят не из двух, а из четырех фрагментов, сочетающихся по типу примитивного куммингтонита и протоамфибола. Второй фрагмент у них сдвинут относительно первого из  $+1/2b$  и  $+1/2c$  и повернут на  $180^\circ$  вокруг оси  $c$ . Третий фрагмент по отношению ко второму смещен на  $-1/2b$  и  $+1/4c$  и повернут на  $180^\circ$  вокруг оси  $b$ . Трансляция четвертого фрагмента относительно третьего  $+1/2b$  и  $-1/2c$ , и он опять же развернут на  $180^\circ$  вокруг оси  $c$ .

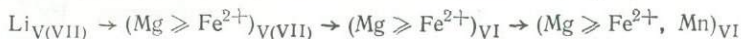
Структурные типы амфиболов отличаются, таким образом, друг от друга строением, а также величиной и направлением трансляции структурных фрагментов (рифленых слоев) вдоль осей  $b$  и  $c$  и их ориентировкой по отношению к осям  $a$  и  $c$ .

Формирование тех или других структурных типов и основные особенности структурных переходов связаны в первую очередь с катионным составом позиции M4, которая в зависимости от этого принимает координацию 5 (или 7), 6 и 8, а координационный полиэдр имеет форму тригональной дипирамиды (5) или сочетания полуоктаэдра с тригональной призмой (7) (холмквистит, антофиллит);

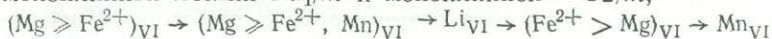
сравнительно слабо искаженного октаэдра (6) (жедрит), очень сильно искаженного октаэдра (6) (магнезиальные, железистые и марганцевые моноклинные амфиболы и протоамфибол) и томсоновского куба (8) (щелочные и щелочноземельные амфиболы).

Структурные переходы, обусловленные катионным заполнением позиции М4, следующие:

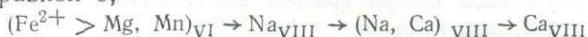
от ромбической ячейки  $Pnma$  к моноклинной —  $P2_1/m$ ,



от моноклинной ячейки  $P2_1/m$  к моноклинной —  $C2/m$ ,



от ячейки с меньшим углом моноклинности и координацией М4, равной 6, к ячейке с большим углом моноклинности и координацией М4, равной 8,



Сказанное выше относится к общим закономерностям формирования структур амфиболов. При образовании их в конкретной физико-химической обстановке реальные структуры приспособляются к этим условиям в результате изоморфной замены одних катионов другими, их перераспределения по структурным позициям и существенной перестройкой отдельных полиэдров, структурных элементов (лент и пакетов) и структурных фрагментов.

В основе приспособления структур амфиболов к условиям образования лежат следующие три принципа.

1. **Принцип соответствия** — средние межкатионные расстояния в полиэдрах структуры в первом приближении выявляют прямолинейную зависимость от катионного заполнения центральной позиции.

2. **Принцип сохранения** — как бы ни искажался полиэдр до тех пор, пока координация центрального атома не изменяется, средние межкатионные расстояния катион — кислород, кислород — кислород и средний угол кислород — катион — кислород остаются такими же, как и у неискаженного полиэдра такого же объема.

3. **Принцип согласования** — размеры и строение октаэдрических и тетраэдрических полиэдров должны сопоставляться между собой таким образом, чтобы октаэдрические и тетраэдрические слои могли совместиться в единой постройке.

Эти требования ведут к тому, что вхождение катионов в структурные позиции происходит не хаотично, а в определенном порядке. Небольшие катионы ( $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ ) занимают позицию М2, более крупные ( $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ ) группируются в позициях М1 и М3, крупные катионы ( $Na^+$  и  $Ca^{2+}$  или  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ ) входят в позицию М4, а самый крупный катион ( $K^+$  или замещающий его  $Na^+$ ) заселяет по-

зицию А. Этим различные по размерам полиэдры приводятся в соответствие друг другу, и октаэдрический слой стабилизируется, не искажая отдельные октаэдры.

Структурные октаэдрические и тетраэдрические элементы самоогласуются (третий принцип) параллельной заменой меньших катионов бóльшими (например,  $Mg^{2+}$  на  $Fe^{2+}$  в октаэдрах и  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в тетраэдрах). Изменение размеров полиэдров одного из слоев — октаэдрического или тетраэдрического — вынуждает их приспособляться друг к другу соответствующим разворотом тетраэдров. Пределом возможного совмещения двух структурных элементов является гексагон из шести тетраэдров при наибольшей разнице в размерах ребер октаэдров и тетраэдров и треугольник из шести тетраэдров в случае равенства размеров ребер октаэдров и тетраэдров. Структуры с тетраэдрическими почти гексагональными звеньями наблюдаются у безглиноземистых (в тетраэдрах) амфиболов (холмквистите, грюнерите, Р-куммингтоните и др.). У большинства структур амфиболов конфигурация шестичленных звеньев дитригональная с той или иной величиной угла  $O5-O6-O5$ .

Тetraэдрические и октаэдрические средние расстояния  $T1-O$ ,  $T2-O$ ,  $M1-O$ ,  $M2-O$  и  $M3-O$  прямолинейно зависят от величины катионов, заполняющих соответствующие позиции. В то же время неэквивалентные структурные позиции одной и той же координации несколько различаются по величине средней длины связи при одном и том же катионном заполнении.

При вхождении в тетраэдр катиона  $Si^{4+}$  среднее межатомное расстояние равно 1,620 (T1) и 1,632 Å (T2). Замещение 0,5 ат. ед.  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  увеличивает эти расстояния на 0,055 Å.  $Al^{3+}$  предпочтительно заселяет позицию T1, количество его в которой может достигать 0,5 ат. ед.

Тetraэдрическая позиция T2 у некоторых амфиболов лишь в небольшой своей части (до 0,20 ат. ед.) замещена  $Al^{3+}$ . Из 22 кальциевых амфиболов с уточненной структурой у десяти  $Al^{3+}$  в том или ином количестве находится в T2.

Средние расстояния катион — кислород в октаэдрических позициях M1 и M2 при заполнении их только одним катионом  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  и  $Mn^{2+}$  имеют величину: 2,145; 2,076; 2,00; 1,93; 2,00 и 2,173 Å. В октаэдре M3 они на 0,01 Å меньше. Графические построения и расчет линейных уравнений, где коэффициентами являются указанные выше величины, в целом подтвердили вывод о зависимости средних расстояний от катионного заполнения. Диапазон изменения средних длин связей в октаэдрах M1 и M3 меньше, чем в октаэдре M2, примерно вдвое. Последнее указывает на меньшую подвижность октаэдров M1 и M3 по сравнению с M2, который может заполняться как небольшим катионом ( $Al^{3+}$ ), так и сравнительно крупным —  $Fe^{2+}$ . Объясняется это краевым положением октаэдра M2 в ленте.

Анализ структур амфиболов дает возможность прийти к выводу,

что существуют две причины, влияющие на катионное распределение по структурным позициям. Первая из них обусловлена внутрикристаллическими факторами и определяется размерами катионной позиции и возможностями растяжения или сжатия межатомных расстояний кислород — кислород, местным балансом валентностей и пространственными взаимоотношениями. Вторая — прямо связана с внешними условиями, главным образом с режимом температуры и давления.

Работами по уточнению структур амфиболов обнаружено еще одно физическое явление, которое классифицируется как позиционный или температурный беспорядок щелочных металлов. Впервые этот эффект наблюдался в полевых шпатах для  $\text{Na}^+$ , затем был обнаружен в роговых обманках и других амфиболах с  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в позиции А и, кроме того, найден нами в позиции М4 для  $\text{Li}^+$  и в позиции М3 для  $\text{Na}^+$ . Проявление данного типа беспорядка обусловливается наличием одновалентного катиона и достаточно просторного катионного места с увеличенными расстояниями между кислородными анионами.

Важной кристаллохимической характеристикой структур вообще и амфиболовых структур в частности являются параметры элементарной ячейки. Фактический материал показывает, что размеры элементарной ячейки амфиболов определяются катионами октаэдрической координации  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ . Их соотношение оказывает влияние на параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем ячейки. Параметр  $c$  у кальциевых амфиболов зависит, кроме того, от распределения  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  по структурным позициям и связан со средней величиной октаэдров М1 и М3.

Данные, полученные в результате уточнения структур различных по химическому составу амфиболов, дают возможность по-новому подойти и к вопросу их классификации, в основу которой положены структурные принципы.

Все амфиболы принадлежат к одной структурной группе. Их строение определяет структурный мотив из слоисто-ленточных октаэдрических и тетраэдрических элементов. Следующим подразделением классификации являются структурные подгруппы, разделение на которые основывается на геометрии элементарной ячейки — прямоугольной или косоугольной. Таким образом, выделяются две подгруппы амфиболов: ромбическая и моноклинная.

Структурные подгруппы включают структурные типы, характеризующиеся особенностями расположения атомов в пространстве элементарной ячейки, а следовательно, и элементами симметрии, отвечающими той или другой федоровской группе. Таких структурных типов в настоящее время насчитывается пять —  $Pnma$ ,  $Pn\bar{m}n$ ,  $P2_1/m$ ,  $C2/m$  и  $P2/a$ . Структурные типы делятся на структурные подтипы, различающиеся по катиону, входящему в позицию М4. Всего выделяется 11 подтипов, включающих в типе  $Pnma$  литиевые и магнезиально-железистые амфиболы, в типе  $Pn\bar{m}n$  — магнезиально-литиевые амфиболы, в типе  $C2/m$  — литиевые, магнезиально-же-

лезистые, марганцевые, натриевые, натриево-кальциевые и кальциевые амфиболы и в типе  $P2/a$  — свинцово-кальциевый амфибол.

Каждый из структурных подтипов содержит от одного до семи минеральных видов (изоморфных рядов), отличающихся по особенностям заполнения катионами позиций M2 и T1 (T2). В изоморфных рядах выделяются подвиды магнезиального, магнезиально-железистого и железистого состава по главному катиону позиций M1 и M3.

Амфиболы распространенные породообразующие минералы, кристаллизующиеся и существующие в различных физико-химических условиях. Они характеризуются двумя особенностями: способностью сохранять структуру компенсирующей заменой одних катионов другими в позициях M1, M2, M3, T1 (T2) и перестраивать ее при сохранении неизменным структурного мотива под влиянием изоморфной замены катионов в позиции M4 или изменения P—T-условий кристаллизации. Можно выделить четыре группы структурных переходов.

1. Симметрические структурные переходы, вызванные изменением химического состава или сменой термодинамической обстановки. К сожалению, не всегда можно решить, под влиянием какой из названных выше причин они происходят. Ромбический амфибол переходит в моноклинный  $P2_1/m$  приблизительно при 89% магнезиальности ( $X_{Mg} = \frac{Mg}{Mg + Fe^{2+}}$ ), а моноклинный  $P2_1/m$ , в моноклинный же  $C2/m$  — около 70% магнезиальности. Но антофиллиты имеют магнезиальность от 100 до 60% и по химическому составу перекрывают полностью поле примитивного куммингтонита ( $P2_1/m$ ) и частично С-центрированного куммингтонита. Поэтому собственно климатические переходы  $Pnma \rightarrow P2_1/m$ ,  $Pnma \rightarrow C2/m$  и  $P2_1/m \rightarrow C2/m$  не исключены.

2. Структурные переходы, обусловленные различным распределением октаэдрических и тетраэдрических катионов. Генетическая проблема здесь возникает в связи с распределением алюминия между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями или между двумя неэквивалентными тетраэдрическими позициями, а также с распределением  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  между октаэдрическими позициями M1 и M3. Эти изменения зависят от соотношения температуры и давления. Повышение температуры способствует вхождению  $Al^{3+}$  в тетраэдры и его частичному разупорядочиванию по тетраэдрическим позициям, а повышение давления — его переходу в октаэдр M2 и упорядоченному положению в тетраэдрах с приуроченностью к T1. В октаэдрах высокое давление переводит  $Fe^{2+}$  в M1, а высокая температура — в M3.

3. Структурные переходы, вызванные распадом твердых растворов. Возникающие при этом пластинчатые сростки двух амфиболов (куммингтонита и кальциевого амфибола, куммингтонита и щелочного амфибола, антофиллита и жедрита) указывают на то, что при высокой температуре существовал гомогенный твердый раствор

сложного состава, который при понижении температуры ниже линии сольвуса распадался на две фазы. Последнее вызывается несовместимостью в одной фазе резко различных по размерам и (или) координации полиэдров M4 ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) и M2 ( $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ).

4. Структурные переходы, связанные с изменением объема ячейки. Экспериментально они установлены у глаукфанов и кросситов, а среди природных амфиболов обнаружены и у глиноземистых роговых обманок. Разница в объемах ячейки двух близких по химическому составу кальциевых амфиболов из фаций метаморфизма низкого или среднего и высокого давления достигает  $5\text{--}10^\circ \text{ \AA}^3$ , или 0,5—1%.

Этот структурный переход представляет интерес как генетический признак, наиболее просто фиксируемый у амфиболов. В то же время сам по себе он, очевидно, играет немаловажную роль в геологических процессах, внося в них определенный энергетический и объемный вклад, учитывать который необходимо при различных геологических реконструкциях и построениях.

У природных амфиболов со структурными переходами связаны проявления структурного типоморфизма как механизм приспособления их к изменяющимся физико-химическим условиям формирования и последующего существования. Химически неэквивалентные амфиболы реагируют по-разному. У магнезиально-железистых безглиноземистых амфиболов механизм приспособления выражается в смене взаимного расположения атомов в пространстве ячейки и соответствующем изменении сингонии или федоровской группы симметрии. Вхождение глинозема стабилизирует ромбическую ячейку и способствует более широкой изоморфной замене  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$  вплоть до собственно  $\text{Fe}_{\sqrt{1}}^{2+} - \text{Al}_{\sqrt{1}}^{3+}$  состава с тремя атомами железа и двумя алюминия в октаэдрической координации, двумя — алюминия и шестью кремния — в тетраэдрической. Наличие глинозема расширяет, таким образом, поле устойчивости магнезиально-железистых амфиболов федоровской группы *Pnma*.

Структурный типоморфизм у щелочных и кальциевых амфиболов не связан с симметрическими преобразованиями. Он проявляется у них в виде широкого изоморфизма в группах октаэдрических (M1, M2, M3) и тетраэдрических (T1, T2) катионов, в различном распределении последних по неэквивалентным позициям и в способности к некоторому удлинению или укорачиванию связей катион — кислород в октаэдрах. Все это, во-первых, указывает на высокую стабильность структуры в отношении симметрии расположения атомов и, во-вторых, на ее гибкость в изменении длин связей, угловых и линейных искажений в октаэдрах и тетраэдрах. Объяснение этому явлению следует искать в катионном составе позиции M4, заполненной  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Na}^{+}$ , которые и определяют устойчивость структурного типа в целом.

Сопоставление составов природных магнезиально-железистых амфиболов с экспериментальной диаграммой  $t - X_{\text{Fe}^{2+}}$  дает воз-

мжность прийти к заключению, что минеральные ассоциации антофиллит — Р-куммингтонит и антофиллит — С-куммингтонит имеют большое петрогенетическое значение как «реперные» ассоциации для определения температурных условий метаморфизма.

Пластинчатые сростки двух амфиболов в составе некоторых пород, появляющиеся в результате распада твердых растворов, также относятся к структурно-типоморфному признаку, указывающему на образование первичной гомогенной фазы в условиях повышенной температуры. Неустойчивость данной фазы и ее распад относится к явлениям порядка — беспорядка и связана с упорядочиванием катионов по позициям М4 или М2. Этот признак также определяется фаціальными условиями и при соответствующей градуировке может фиксировать некоторые ступени метаморфизма в пределах амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма.

Кальциевые амфиболы — наиболее часто встречающиеся минералы амфиболовой группы. Щелочные более редки, поскольку для их образования необходимы некоторые специфические условия: обогащение исходного материала щелочами при пониженном содержании кальция.

Специфика магматических кальциевых и натриевых амфиболов по сравнению с метаморфическими заключается в увеличенном размере параметров элементарной ячейки, обусловленном некоторым удлинением связей катион — кислород в октаэдрах и наличием  $Fe^{3+}$  не только в позиции М2, но и в М3, а у высокоокисленных представителей также в позиции М1. Кальциевые амфиболы из эффузивов, кроме того, характеризуются стремлением принимать алюминий преимущественно в тетраэдрические позиции и к частичной его разупорядоченности с приуроченностью не только к позиции Т1, но и к Т2.

У амфиболов метаморфического происхождения структурно-типоморфные свойства определяются абсолютной величиной и соотношением температуры и давления кристаллизации. У роговых обманок фаций умеренного давления переход от амфиболитовой к гранулитовой фации сопровождается увеличением степени порядка в распределении октаэдрических катионов  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  по позициям М1 и М3, уменьшением длин связей в октаэдрах и соответственно параметров элементарной ячейки. Эти признаки связаны с относительно повышенным давлением, при котором шла кристаллизация амфиболитов гранулитовой фации. Последнее, во всяком случае, верно для Побугского района Украинского щита. Наиболее высокотемпературная роговая обманка гранулитовой фации из породы с двумя пироксенами и гранатом отличается частичным беспорядком в распределении тетраэдрического алюминия, аналогично такому же беспорядку в паргаситах из эффузивов.

Для гранулитовых роговых обманок характерно наличие  $Fe^{3+}$  не только в позиции М2, но и в М3, чем собственно и вызывается их бурая и зеленовато-бурая окраска, отличная от зеленой и синезеленой у роговых обманок из амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций метаморфизма.

Роговые обманки паргаситового типа из фаций высокого давления — эклогитов и дистеновых гнейсов и амфиболитов — заметно отличаются от роговых обманок из фаций умеренных давлений. Различие прежде всего заключается в повышенном содержании общего алюминия и особенностях его распределения между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Высокое давление способствовало вхождению алюминия в октаэдрическую позицию М2, а не в тетраэдрические позиции. Это в свою очередь сопровождается не только уменьшением параметра  $a$  и объема ячейки, но и ведет к образованию более уплотненной структуры. Каринтины из эклогитов, кроме того, имеют укороченные длины связей в октаэдрах структуры.

Все изложенное выше дает возможность сделать следующие выводы:

1. Конструкция, отвечающая амфиболовой структуре, оказалась наиболее рациональной для большинства природных физико-химических систем, содержащих кислород в качестве ведущего составляющего, водород и девять главных петрогенных химических элементов (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ti, Ca, Na и K).

2. Высокая изоморфность, термо- и бароустойчивость амфиболовых структур обусловлена особенностями строения, связанными с ленточно-слоистым распределением катионов в октаэдрических и тетраэдрических положениях плотнейшей упаковки кислородных анионов. В этом заключается главная причина проявления структурного типоморфизма в качестве механизма приспособления структуры к изменяющимся физико-химическим условиям.

3. Названные выше свойства амфиболовых структур определяются нарушениями сплошности октаэдрического и тетраэдрического слоев, выразившимися в сильном искажении октаэдрического слоя в области, занятой крупными катионами, и двоякой ориентировке тетраэдров в тетраэдрическом слое. Это вызвало появление катионных структурных позиций, играющих различную кристаллохимическую роль и способных воспринимать разнотипные катионы в одну и ту же позицию и однотипные катионы в неэквивалентные позиции. С наличием нескольких неэквивалентных катионных позиций связана возможность различного внутрикристаллического распределения изоморфных элементов.

4. Способность к структурному приспособлению определила появление у амфиболов структурно-типomorphicных признаков, к которым относятся объем элементарной ячейки, межатомные расстояния в октаэдрах, степень окисления железа в позициях М1 и М3, распределение алюминия между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями, распределение алюминия по тетраэдрическим позициям, распределение  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  по октаэдрическим позициям М1 и М3, пространственная группа симметрии магнезиально-железистых амфиболов и структуры распада твердых растворов.

5. Особенности структуры объясняются также способностью амфиболов впитывать в себя второстепенные и редкие элементы,

не воспринимаемые другими минералами в процессах магматической и метаморфической кристаллизации.

6. Близкая сходимость химического состава роговых обманок (и некоторых паргаситов) из эффузивов, связанных с глубинными разломами, с составом оливиновых толеитов и базальтов, заставляет предполагать, что кристаллизация этих амфиболов происходит в глубинных зонах земной коры или в верхней мантии. Высокая структурная устойчивость природных амфиболов, подтвержденная физико-химическим экспериментом, не противоречит такому предположению. Кальциевые амфиболы выступают, таким образом, как возможные носители воды в мантии.

7. Установленные у амфиболов структурно-типomorphicные признаки связаны с приспособлением структуры к изменяющимся физико-химическим условиям и это позволяет считать их достаточно надежным критерием для отнесения амфиболсодержащих пород к тем или другим условиям магматической и метаморфической кристаллизации. Динамический характер изменения структуры дает возможность при соответствующей градуировке использовать структурно-типomorphicные признаки амфиболов в качестве объективных геотермометров и геобарометров при реконструкциях геологических процессов, связанных с минерало-, породо- и рудообразованием.

## ЛИТЕРАТУРА

- Айнберг Л.* Роговые обманки из Мариупольского щелочного массива.— Изв. Главного геол.-разв. управления, 1930, **49**, № 5, с. 75—105.
- Байраков В. В.* Перша знахідка власне холмквіститової породи в СРСР.— Доп. АН УРСР, 1968 а, серія Б, № 4, с. 318—322.
- Байраков В. В.* Холмквістит-асбест из Приазовья.— ДАН СССР, 1968 б, **178**, № 2, с. 420—423.
- Барabanов А. В., Томилов С. Б.* Исследование изоморфных серий антофиллит жедрит и куммингтонит-грюнерит с помощью эффекта Мессбауэра.— Геохимия, 1973, № 11, с. 1669—1677.
- Белов Н. В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947. 247 с.
- Белов Н. В.* Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд-во АН СССР, 1961. 68 с.
- Белов Н. В.* XXIII. Очерки по структурной минералогии.— Минер. сб. Львов. геол. о ва, 1972, **26**, № 1, с. 11—14.
- Бенкрофт Г., Меддок А., Барнс Р.* Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов. I. Силикаты железа с известной структурой.— В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1971, с. 179—204.
- Бойд Ф. Д.* Гидротермальные исследования амфиболов.— В кн.: Геохимические исследования. М., ИИЛ, 1961, с. 474—494.
- Бойко В. Л., Литвин А. Л.* Вариации состава роговых обманок метабазитовой формации Чертомлыкско-Соленовского района.— Минер. сб. Львов. геол. о ва, 1966, **20**, № 2, с. 247—258.
- Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А.* Рентгеноструктурный анализ, т. I. Изд-во Московск. ун-та, 1960. 500 с.
- Брэгг У. Л., Кларингбум Г. Ф.* Структура минералов. М., «Мир», 1967, 390 с.
- Брусенцов Ф. А.* Математические методы решения некоторых задач физики твердого тела и структурной химии с использованием ЭЦВМ. К., «Наукова думка», 1973. 239 с.
- Бюргер Б.* Рентгеновская кристаллография. М., ИЛ, 1948. 484 с.
- Гинзбург А. И., Гинзбург И. В.* О гольмквистите.— ДАН СССР, 1950, **74**, № 6, с. 1119—1122.
- Гинзбург И. В.* и др. Гольмквистит — минерал из группы ромбических амфиболов.— Изв. Карельского и Кольского фил. АН СССР, 1958, № 5, с. 62—76.
- Гинзбург И. В., Белова Е. Н.* О гастингсита с малым углом оптических осей.— ДАН СССР, 1960, **134**, № 3, с. 666—669.
- Гинзбург И. В.* Гольмквистит и его структурная разновидность — клиногольмквистит.— Новые данные о минералах СССР. М., «Наука», 1965, № 6, с. 73—89.
- Гинзбург И. В.* О структурном типоморфизме пироксенов.— Новые данные о минералах СССР. М., «Наука», 1973, № 22, с. 36—59.
- Гордиенко В. В.* Кристаллохимические особенности гольмквистита — литиевого жедрита.— ЗВМО, 1967, **96**, № 1, с. 51—57.

- Горошников Б. И., Юрьев Л. Д. О кордиерит-полиамфиболовых и антофиллит-кордиеритовых породах Северного Криворожья.— ДАН СССР, 1965, 163, № 3, с. 720—723.
- Гэй Л. Ш. Структура плагиоклазов. Рентгеноструктурное изучение анортитов и битовнитов.— В кн.: Полевые шпаты, т. 2. М., ИИЛ, 1965, с. 38—46.
- Гэй Л., Тэйлор Х. IV. Структура плагиоклазов. Изменение анортитовой структуры.— В кн.: Полевые шпаты, т. 2. М., ИИЛ, 1956, с. 47—55.
- Гольдсмит Ю. Р., Лавес Ф. Калиевые полевые шпаты, структурно-промежуточные между микроклином и санидином.— В кн.: Полевые шпаты, т. 2. М., ИИЛ, 1956, с. 231—260.
- Грин Д. Х., Рингвуд А. Э. Экспериментальное изучение перехода габбро в эклогит и применение результатов этого изучения в петрологии.— В кн.: Петрология верхней мантии. М., «Мир», 1968, с. 9—77.
- Джонс Дж. Б., Тэйлор В. Х. Структура ортоклаза.— В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964, с. 96—116.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зуссман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. М., «Мир», 1965. 405 с.
- Добрецов Н. Л. и др. Фации метаморфизма. М., «Недра», 1970. 286 с.
- Дриц В. А., Тепикин В. Е., Петрунина А. А. Структура железистого биотита.— Конструкция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1967, № 2, с. 29—35.
- Дриц В. А., Тепикин В. Е., Александрова В. А. Построение структурных моделей триоктаэдрических слюд и структура железистого биотита.— Труды Геол. ин-та АН СССР, 1971, вып. 221, с. 111—120.
- Дриц В. А. О соотношении средних расстояний анион — анион и катион — анион в простейших элементах кристаллической структуры — тетраэдрах и октаэдрах.— Кристаллография, 1970, 15, № 5, с. 913—917.
- Другова Г. М. и др. Гранулитовая фация метаморфизма. Л., «Наука», 1972. 250 с.
- Егорова Л. Н., Литвин А. Л., Тепикин В. Е. О точности определения параметров элементарной ячейки роговых обманок по порошкограммам.— Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1967, № 2, с. 66—69.
- Ершова З. П., Бабешкин А. Н., Перфильев Ю. Д. Изучение процессов окисления железа в куммингтонитах методом  $\gamma$ -резонанса (мессбауэровской спектроскопии).— Геохимия, 1970, № 2, с. 252—256.
- Ершова З. П. Изучение процесса окисления  $Fe^{2+}$  в куммингтоните методом ИК спектроскопии.— ЗВМО, 1973, 102, № 1, с. 110—114.
- Заціха Б. В., Бойчук М. Д., Бочков О. О. Про умови утворення акцесорного холмквіститу Призов'я.— Геол. журн., 1969, 29, № 2, с. 83—87.
- Закруткин В. В. Сравнительная характеристика амфиболов из пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Алданского щита.— Геология и геофизика, 1961, № 9, с. 73—79.
- Закруткин В. В. Об эволюции амфиболов при метаморфизме.— ЗВМО, 1968, 97, № 1, с. 13—23.
- Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964. 280 с.
- Калинин Е. П. О корреляции между главными ионами роговых обманок и их влиянием на оптические свойства минерала.— ЗВМО, 1967, 96, № 2, с. 170—182.
- Кононова М. М. О пироксенах чарнокитовых пород.— Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1967, № 2, с. 144—155.
- Кононова М. М. и др. Физико-химические методы исследования минерального вещества. К., «Наукова думка», 1971. 74 с.
- Костюк Е. А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. М., «Наука», 1970. 312 с.
- Коул В. Ф., Серум Х., Тэйлор В. Х. I. Структура плагиоклазов.— В кн.: Полевые шпаты, т. 2. М., ИИЛ, 1956, с. 9—27.
- Кросс А. Введение в практическую спектроскопию. М., ИИЛ, 1961. 110 с.
- Кукоский Е. Г., Литвин А. Л. Инфракрасные спектры амфиболов.— Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1970, № 4, с. 81—86.
- Лавес Ф. и Гольдсмит Ю. Р. Дальний и ближний порядок в основных плагиокла-

зах как непрерывная и обратная функция температуры. — В кн.: Полевые шпаты, т. 2. М., ИИЛ, 1956, с. 69—85.

Лазаренко Е. К. Значение минералогических исследований в решении общегеологических проблем. — Минер. сб. Львов. геол. о-ва, 1972, 26, № 2, с. 123—140.

Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964. 567 с.

Лебедев В. И. О причине широкого распространения октаэдрической укладки одно- и двухвалентных элементов в соединениях с элементами VII и VI групп. — ДАН СССР, 1969, 188, № 3, с. 666—669.

Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение в геохимии и химии. Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. 156 с.

Лик Б. Э. Соотношение между составом известковых амфиболов и степенью их метаморфизма. — В кн.: Природа метаморфизма. М., «Мир», 1967, с. 311—338.

Литвин А. Л. Железистость роговых обманок некоторых гранитондов и метаморфических пород бассейна рек Роси, Горного и Гнилого Тикичей. — Минер. сб. Львов. геол. о-ва, 1964, 18, № 1, с. 82—86.

Литвин А. Л. Об одном из факторов, регулирующих изоморфные замещения в группе кальциевых амфиболов. — Минер. сб. Львов. геол. о-ва, 1967а, 21, № 3, с. 437—440.

Литвин А. Л. Об амфиболах села Елисейки в Приазовье. Минер. сб. Львов. геол. о-ва, 1967 б, 21, № 4, с. 362—365.

✓ Литвин А. Л. Методика и некоторые результаты рентгеновского изучения распределения Mg — Fe в структуре роговых обманок Украинского щита. — Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1969, № 3, с. 56—67.

Литвин А. Л., Орса В. И. Параметры элементарной ячейки роговых обманок из метаморфических пород некоторых районов Украинского щита. — Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1970, № 4, с. 9—25.

✓ Литвин А. Л., Петрунина А. А. Влияние состава роговых обманок на размеры параметров их элементарной ячейки. — Рентгенография минерального сырья. «Недра», 1970, № 7, с. 69—76.

✓ Литвин А. Л., Никитина Л. П. Параметры элементарной ячейки и некоторые вопросы кристаллохимии роговых обманок из амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма. — Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1971, № 5, с. 8—14.

Литвин А. Л., Егорова Л. Н., Тепикин В. Е. Структура и распределение Mg — Fe<sup>2+</sup> в роговой обманке из гнейсов р. Рось (УИЦ). — Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1971, № 5, с. 3—8.

Литвин А. Л. и др. Каринтин: уточнение структуры и распределение катионов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 11, с. 83—91.

Литвин А. Л. и др. Сравнительная характеристика структур роговых обманок из амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма. Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1972, а, № 6, с. 3—14.

Литвин А. Л. и др. Уточнение структуры актинолита и высокожелезистой роговой обманки. — Минер. сб. Львов. геол. о-ва, 1972 б, 26, № 4, с. 341—350.

Литвин А. Л. Кристаллохимия кальциевых амфиболов. — Геохимия и рудообразование. К., «Наукова думка», 1972, № 1, с. 89—102.

Литвин А. Л. и др. Рентгеноструктурное и мессбауэровское исследование распределения катионов в катофорите (тарамите). — Геол. журн., 1973а, 33, № 3, с. 49—56.

Литвин А. Л. и др. О кристаллической структуре холмквистита. — Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1973 б, № 7, с. 18—31.

Литвин А. Л. и др. О распределении катионов в двух глиноземистых роговых обманках по рентгеноструктурным данным. — Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1973в, № 7, с. 31—35.

Литвин А. Л. Кальциевые амфиболы (структура, распределения катионов, параметры элементарной ячейки). К., «Наукова думка», 1973. 152 с.

Литвин А. Л., Миччик Т. Л., Петрунина А. А. Особенности структуры роговой обманки из андезита и внутрикристаллическое распределение катионов. — Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1974, № 8, с. 6—8.

Литвин А. Л., Егорова Л. Н., Петрунина А. А. Уточнение структуры роговой

- обманки из гранатового амфиболита Среднего Побужья.— Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1974, № 8, с. 3—5.
- Литвинович А. Н.* Физико-химические параметры элементов и их значение в геохимии. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1972. 115 с.
- Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., «Наука», 1968. 200 с.
- Маркс В. А.* К вопросу о поле устойчивости парагенезисов с амфиболом.— Ежегодник Института геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого Уральского филиала АН СССР за 1971 г. Свердловск, 1972, с. 33—34.
- Мегоу Э. Д., Кэмпстер К. Дж. Е., Радославич Е. В.* Структура анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . 1. Структурный анализ.— В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964, с. 117—147.
- Мито Т. и Такаги Ю.* Теория явления упорядочивания в сплавах. М., ИИЛ, 1959. 130 с.
- Орса В. І.* Петрологія граніто-гнейсового комплексу Середнього Придніпров'я. К., «Наукова думка», 1973. 172 с.
- Петрунина А. А. и др.* Расшифровка триклинной структуры со 195 параметрами по методу векторных подсистем.— ДАН СССР, 1972, 207, № 3, с. 589—592.
- Петрунина А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В.* О кристаллической структуре тинаксита.— Конституция и свойства минералов. К., «Наукова думка», 1973, № 7, с. 10—18.
- Перчук Л. Л.* Зависимость коэффициента распределения кальция между сосуществующими амфиболами и плагиоклазами от температуры.— ДАН СССР, 1966, 169, № 6, с. 1436—1439.
- Перчук Л. Л.* Анализ термодинамических условий минеральных равновесий в амфибол-гидратных породах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967 а, № 3, с. 57—83.
- Перчук Л. Л.* Пироксен-гранатовые равновесия и фации глубинности эклогитов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967 б, № 11, с. 41—84.
- Перчук Л. Л.* Возможности использования сверхструктур твердых растворов для создания эффективных минералогических термометров и барометров.— ДАН СССР, 1967 в, 174, № 4, с. 934—936.
- Перчук Л. Л., Суриков В. В.* Термодинамические проблемы распределения катионов в сверхструктурах минералов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 10, с. 3—19.
- Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., «Наукова думка», 1966. 547 с.
- Радославич Е. В.* Структура мусковита  $\text{KA}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .— В кн.: Вопросы геологии и минералогии слюд. М., «Мир», 1965, с. 115—143.
- Рингвуд А. Э., Грин Д. Х.* Экспериментальное изучение перехода габбро в эклогит и некоторые геофизические выводы.— В кн.: Петрология верхней мантии. М., «Мир», 1968, с. 78—117.
- Саксена С.* Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М., «Мир», 1975. 203 с.
- Семененко Н. П.* Альбититы Украины.— В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 196—205.
- Серум Х. П.* Структура плагиоклазов.— В кн.: Полевые шпаты, т. 2. М., ИИЛ, 1956, с. 28—37.
- Соболев В. С.* Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львов. ун-та, 1949. 329 с.
- Соболев В. С. и др.* Режим  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при прогрессивном региональном метаморфизме.— ДАН СССР, 1966, 166, № 2, с. 451—455.
- Суриков В. В., Бондаренко Г. В.* Изучение распределения  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  по кристаллографическим позициям структуры куммингтонита методом инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М., «Наука», 1973, с. 231—240.
- Ткачук Л. Г.* Гайворон-завальський комплекс чарнокіто-норитових порід і зв'язані з ними хроміти. К., Вид-во АН УРСР, 1940.

- Удовкина Н. Г.* О смарагдите из Полярного Урала.— ДАН СССР, 1966, 130, № 3, с. 618—622.
- Удовкина Н. Г.* О роговых обманках типа каринтина из эклогитов и кварцево-мусковитовых жил южной части хр. Марун-Кеу (Полярный Урал).— Основные породы и проблемы их генезиса. Труды ИГЕМ, 1962, № 77, с. 292—307.
- Удовкина Н. Г.* Эклогиты и процессы эклогитизации на Полярном урале.— В кн.: Физико-химические условия магматизма и метасоматоза. М., «Наука», 1964, с. 292—306.
- Удовкина Н. Г.* Эклогиты Полярного Урала. М., «Наука», 1971. 191 с.
- Уманский Я. С. и др.* Физические основы металловедения. М., Metallurgizdat, 1955. 726 с.
- Урусов В. С.* О физическом смысле различных систем радиусов атомов и ионов и их роли в решении вопросов изоморфизма.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971, с. 12—31.
- Усенко И. С. та ін.* Формациї Українського щита.— Геол. журн., 1963, 23, № 1, с. 30—51.
- Файф У., Тернер Ф. и Ферхуген Дж.* Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИИЛ, 1962. 414 с.
- Фергусон Р. Б., Трэйл Р. Дж., Тэйлор В. Х.* Кристаллические структуры низкотемпературного и высокотемпературного альбитов.— В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964, с. 57—95.
- Фомін О. Б., Литвин О. Л.* Элементы групи заліза в амфіболах з порід габбро-перидотитової формациї Середнього Побужжя.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1970, № 1, с. 38—40.
- Фомин А. Б., Слынько П. И., Никулина Э. О.* Ультрабазиты бассейна рек Рось и Тетереv.— Геол. журн., 1973, 33, № 3, с. 56—67.
- Франк-Каменецкий В. А.* Структурный типоморфизм и современная минералогия.— Тезисы докл. на Юбилейной научной сессии, посвященной 150-летию Всесоюз. минер. о-ва (30 мая — 3 июня 1967 г.). Л., 1967, с. 25—27.
- Франк-Каменецкий В. А.* Морфолого-генетические параметры при рентгеновских исследованиях минералов.— Материалы VI Всесоюзного межведомственного совещания по рентгенографии минерального сырья, 2—6 сентября 1974 г. Алма-Ата, 1974, с. 140—141.
- Хвостова В. А.* Новая находка гольмквистита.— ДАН СССР, 1958, 118, № 5, с. 1027—1031.
- Хейкер Д. М. и Зевин Л. С.* Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгиз, 1963. 380 с.
- Хеллнер Э., Хинриксен Т., Зейферт Ф.* Исследование смешанных кристаллов минералов метаморфических пород.— В кн.: Природа метаморфизма. М., «Мир», 1967, с. 161—174.
- Христофоров К. К. и др.* Распределение железа в структурах кальциевых амфиболов по данным мессбауэровской спектроскопии.— ДАН СССР, 1973, 210, № 4, с. 931—934.
- Bailey S. W.* Refinement of an intermediate microcline structure. — Amer. Miner., 1969, 54, № 11—12, p. 1540—1545.
- Bancroft G. M., Burns R. G.* Applications of the Mössbauer effect to mineralogy.— Papers and Proc. 5-th Gen. Meet. Inter. Miner. Assoc., Cambridge, 1966. London, 1968, p. 36—42.
- Bancroft G. M., Burns R. G., Maddock A. G.* Determination of cation distribution in the cummingtonite-grunerite series by Mössbauer spectre.— Amer. Miner., 1967, 52, № 7—8, p. 1009—1026.
- Bancroft G. M., Burns R. G., Stone H. J.* Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy.— II. Iron silicates of unknown and complex crystal structures.— Geochim. et Cosmochim. acta, 1968, 32, № 5, p. 547—559.
- Barker F.* Anthophyllite-biotite-hyperstene-rhodolite assemblage. Mason Mountain, North Carolina. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., 1961, 424C, p. 336—338.
- Berman H.* Constitution and classification of the natural silicates.— Amer. Miner., 1937, 22, № 3—4, p. 342—364.
- Birle J. D. e. a.*— Crystal structures of natural olivines.— Amer. Miner., 1968, 53, № 5—6, p. 807—824.

- Birle J. D., Tettenhorst R.* Refined muscovite structure.— *Miner. Mag.*, 1968, 36, № 282, p. 883—886.
- Bowen M. G.* A new amphibole polymorph in intergrowth with tremolite: clinoanthophyllite.— *Amer. Miner.*, 1966, 51, № 3—4, p. 259—260.
- Brown G. E., Gibbs G. V.* Oxygen coordination and the Si—O bond.— *Amer. Miner.*, 1969, 54, № 11—12, p. 1528—1539.
- Brown G. E., Gibbs G. V., Ribbe P. H.* The nature and the variation in length of the Si—O and Al—O bonds in framework silicates.— *Amer. Miner.*, 1969, 54, № 7—8, p. 1044—1061.
- Bunch T. E., Okrusch M.* Al-Rich Pargasite.— *Amer. Miner.*, 1973, 58, № 5—6, p. 721—726.
- Burnham C. W.* Refinement of crystal structure of sillimanite.— *Z. Kristallogr.*, 1963 a, 118, p. 127—148.
- Burnham C. W.* Refinement of crystal structure of kyanite.— *Z. Kristallogr.*, 1963 b, 118, p. 337—360.
- Burnham C. W.* The crystal structures of the ferrosilite (FeSiO<sub>3</sub>) polymorphs.— *Papers and Proc. 5-th Gen. Meet. Intern. Miner. Assoc., Cambridge, 1966, London, 1968*, p. 102—104.
- Burnham C. W. et al.* Cation distribution and atomic thermal vibration in iron-rich orthopyroxene.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, № 5—6, p. 850—876.
- Burns R. G., Strens R. G. J.* Infrared study of the hydroxyl bands in clinoamphiboles.— *Science*, 1966, № 153, p. 890—892.
- Burns R. G., Prentice F. J.* Distribution of iron cations in the crocidolite structure.— *Amer. Miner.*, 1968, 53, № 5—6, p. 770—776.
- Burns R. G., Law A. D.* Hydroxyl stretching frequencies in the infrared spectra of anthophyllites and gedrites.— *Nature (Engl.)*, 1970, № 226, 5240, p. 73—75.
- Burns R. G., Greaves C.* Correlations of infrared and Mossbauer site population measurements of actinolites.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, № 11—12, p. 2010—2033.
- Cameron M., Gibbs G. V.* Refinement of the crystal structure of two synthetic fluorrichterites.— *Carnegie Inst. Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab.*, 1970—1971, Washington, 1971, p. 150—153.
- Clark J. R., Papike J. J.* Crystal-chemical characterization of omphacites.— *Amer. Miner.*, 1968, 53, № 5—6, p. 840—868.
- Clark J. R., Appleman D. E., Papike J. J.* Bonding in eight ordered clinopyroxenes isostructural with diopside.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1968, 20, № 1, p. 81—85.
- Clark J. R., Appleman D. E., Papike J. J.* Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, № 2, p. 31—50.
- Clark J. R., Ross M., Appleman D. E.* Crystal chemistry of a lunar pigeonite.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, № 5—6, p. 888—908.
- Colville P. A., Gibbs G. V.* Refinement of the crystal structure of riebeckite.— *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1965, № 82, p. 31.
- Dollase W. A.* Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite.— *Amer. Miner.*, 1968, 53, № 11—12, p. 1882—1898.
- Dollase W. A.* Refinement of the crystal structures of epidote, allanite, and hancockite.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, № 3—4, p. 447—464.
- Dowty E., Clark J. R.* Crystal structure refinement and optical properties of a Ti<sup>3+</sup> fassaite from the Allende meteorite.— *Amer. Miner.*, 1973, 58, № 3—4, p. 230—242.
- Engel A.* Probleme der Paragenese von Mineralen, Elementen und Isotopen, v. 2. Leipzig, 1968, p. 95—114.
- Ernst W. G.* Polymorphism in alkali amphiboles.— *Amer. Miner.*, 1963, 48, № 3—4, p. 241—260.
- Ernst W. G.* Amphiboles. New York, 1968. 115 p.
- Ernst W. G., Wai C. M., Mössbauer*, infrared, X-ray and optical study of cation ordering and dehydrogenation in natural and heat-treated sodic amphiboles.— *Amer. Miner.*, 1970, 55, № 7—8, p. 1226—1253.

- Faye G. H., Nickel E. H.* The effect of charge-transfer processes on the colour and pleochroism of amphiboles.— *Can. Miner.*, 1970, 10, № 4, p. 616—635.
- Finger L. W.* Determination of cation distribution by least squares refinement of single-crystal X-ray data.— *Carnegie Inst. Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab.*, 1967—1968. Washington, 1969a, p. 216—217.
- Finger L. W.* The crystal structure and cation distribution of grunerite.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969b, № 2, p. 95—100.
- Finger L. W.* Refinement of the crystal structure of an anthophyllite.— *Carnegie Inst. Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab.*, 1968—1969. Washington, 1970, p. 283—288.
- Fischer K. F.* A further refinement of the crystal structure of cummingtonite ( $Mg_7Fe_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ ).— *Amer. Miner.*, 1966, 51, № 5—6, p. 814—818.
- Ghose S., Hellner E.* The crystal structure of grunerite and observations in the Mg—Fe distribution.— *The J. of Geol.* 1959, 67, № 6, p. 691—701.
- Ghose S.* The crystal structure of cummingtonite.— *Acta crystallog.*, 1961, № 14, p. 622—627.
- Ghose S.* The nature of  $Mg^{2+}$ — $Fe^{2+}$  distribution in some ferromagnesian silicate minerals.— *Amer. Miner.*, 1962, 47, № 3—4, p. 388—394.
- Ghose S.* A scheme of cation distribution in the amphiboles.— *Miner. Mag.*, 1965, 35, p. 46—54.
- Gibb T. C., Greenwood N. N.* Chemical applications of the Mössbauer effect. Part. 2. Oxidation states of iron in crocidolite and amosite.— *Trans. Faraday. Soc.*, 1965, 61, p. 1317—1323.
- Gibbs G. V., Bloss F. D., Shell H. R.* Protoamphibole, a new polytype.— *Amer. Miner.*, 1960, 45, № 7—8, p. 974—989.
- Gibbs G. V., Ribbe P. H.* The crystal structures of the humite minerals. I. Norbergit.— *Amer. Miner.*, 1969, 54, № 3—4, p. 376—390.
- Gibbs G. V.* The crystal structure of protoamphibole.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, № 2, p. 101—109.
- Gibbs G. V., Ribbe P. H., Anderson C. P.* The crystal structures of the humite minerals. 2. Chondrodite.— *Amer. Miner.*, 1970, 55, № 7—8, p. 1182—1194.
- Gossner B., Spielberger F.* Chemische und röntgenographische Untersuchungen an Silikaten.— *Z. Kristallogr.*, 1929, 72, № 2, p. 111—142.
- Greenwood H. G.* The synthesis and stability of anthophyllite.— *J. Petrol.*, 1953, № 4, p. 317—351.
- Güven N., Burnham C. W.* The crystal structure of 3T muscovite.— *Z. Kristallogr.*, 1967, 125, p. 163—183.
- Güven N.* The crystal structures of 2M1 phengite and 2M1 muscovite.— *Z. Kristallogr.*, 1971, 134, p. 196—199.
- Hafner S. S., Ghose S.* Iron and magnesium distribution in cummingtonites ( $Fe_7Mg_7Si_4O_{22}(OH)_2$ ).— *Z. Kristallogr.*, 1971, 133, p. 301—326.
- Hawthorne F. C., Grundy H. D.* The crystal chemistry of the amphiboles. I. Refinement of the crystal structure of ferrotschermakite.— *Miner. Mag.*, 1973, 39, p. 36—48.
- Hawthorne F. C., Grundy H. D.* The crystal chemistry of the amphiboles. II. Refinement of the crystal structure of oxykaersutite.— *Miner. Mag.*, 1973, 39, p. 390—400.
- Hendricks S. B., Jefferson M. E.* Polimorphism of the micas.— *Amer. Miner.*, 1939, 24, № 12, p. 729—739.
- Herritsch H., Paulitsch P., Walitzi E. M.* Die Struktur von Karinthin und einer barrotsitischen Hornblende.— *Tschermak's Miner. Petrog. Mitt.*, 1959, 6, № 3, p. 215—225.
- Herritsch H., Bertoldi G., Walitzi E. M.* Strukturuntersuchung an einer basaltischen Hornblende von Kuruzzakogel südlich Fehring, Steiermaru.— *Tschermak's Miner. Petrog. Mitt.*, 1960, 7, № 3, p. 210—217.
- Herritsch H., Kahler E.* Strukturuntersuchung an zwei Kluffkarinthinen. Ein Beitrag zur Karinthinfrage.— *Tschermak's Miner. Petrog. Mitt.*, 1960, 7, № 3, p. 218—234.
- Herritsch H., Riechert L.* Strukturuntersuchung an einer basaltischen Hornblende

- von Černosin, ČSR.— *Tschermak's Miner. Petrogr. Mitt.*, 1960, 7, № 3, p. 235—245.
- Arustieia M. C. a. Whittaker E. J. W.* A three-dimensional refinement of the structure of holmquistite.— *Acta crystallogr.*, 1975, B31, p. 145—150.
- Jaffe H. V., Robinson P., Klein C.* Exsolution lamellae and optic orientation of clin amphiboles.— *Science*, 1968, 160, № 3829, p. 776—778.
- Kisch H. J.* Magnesio-cumingtonite- $P2_1/m$ : a Ca- and Mn-poor clin amphibole from New South Wales.— *Contribs Miner. a. Petrol.*, 1969, 21, № 4, p. 319—331.
- Kitamura M., Tokonami M.* The crystal structure of kaersutite.— *Sci. Repts Tohoku Univ.*, ser. 3, 1971, 11, № 2, p. 125—141.
- Klein C.* Cummingtonite-grunerite series: a chemical, optical and X-ray study.— *Amer. Miner.*, 1964, 49, № 7—8, p. 963—982.
- Klein C., Waldbaum D. R.* X-ray crystallographic properties of the cumingtonite-grunerite series.— *J. Geol.*, 1967, 75, № 4, p. 379—392.
- Knorrning O., Hornung G.* On the lithium amphibole holmquistite, Benson pegmatite mine, Mtoko, Southern Rhodesia.— *Miner. Mag.*, 1961, 32, p. 731—733.
- Kovalenko V. I.* On the chemical composition, properties and mineral paragenesis of riebeckite and arfvedsonite.— *Papers and Proc. 5-th Gen. Meet. Inter. Miner. Assoc.*, Cambridge, 1966, London, 1968, p. 261—283.
- Kuntz W.* Die isomorphieverhältnisse in der Hornblendegruppe. *Neues Jahrb. Miner.*, 1930, 60, p. 171—250.
- Lambert J. B., Wyllie P. J.* Stability of Hornblende and a Model for the Low Velocity Zone.— *Nature*, 1968, 219, № 5160, p. 1240—1241.
- Layton W. a. Phillips R.* The cummingtonite problem.— *Miner. Mag.*, 1960, 32, p. 659—663.
- Layton W.* Factors governing the natural and synthetic occurrence of members of the amphibole group of minerals.— *Neues Jahrb. Miner.*, 1964, № 5, p. 135—146.
- Law A. D.* Critical evaluation of statistical bestfits to Mossbauer spectra.— *Amer. Miner.*, 1973, 58, № 1—2, p. 128—131.
- Leake E. B.* The relationship between tetrahedral and the maximum possible octahedral aluminum in natural calciferous subcalciferous amphiboles.— *Amer. Miner.*, 1965, 50, № 7—8, p. 843—851.
- Leake E. B.* A catalog of analyzed calciferous and subcalciferous amphiboles together with their nomenclature and associate minerals.— *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1968, № 98, p. 210.
- Leake E. B.* On aluminous and edenitic hornblendes.— *Miner. Mag.*, 1971, 38, p. 299—407.
- Litvin A. L., Povarennick A. S.* Der Einfluss isomorpher vertretungen auf das Volumen der Elementarzelle und die Packungsdichte der Calciumamphibole.— *Geologie*, 1967, 16, № 7, p. 834—841.
- Mason B.* Pyrope, augite and hornblende from Kakanui, New Zealand.— *New Zealand J. Geol. Geophys.*, 1966, № 9, p. 474—480.
- Mason B.* Eclogitic xenoliths from volcanic breccia at Kakanui, New Zealand.— *Contribs Miner. a. Petrol.*, 1968, 19, № 4, p. 316—317.
- McCauley J. W., Newnham R. E., Gibbs G. V.* Crystal structure analysis of synthetic fluorphlogopite.— *Amer. Miner.*, 1973, 58, № 3—4, p. 249—254.
- Mitchell J. T., Bloss F. D., Gibbs G. V.* Examination on the actinolite structure and four other  $C2/m$  amphiboles in terms of bonding.— *Z. Kristallogr.*, 1971, 133, p. 273—300.
- Morimoto N., Appleman D. E., Evans H. T. Jr.* The crystal structures of clinoenstatite and pigeonite.— *Z. Kristallogr.*, 1960, 114, p. 120—147.
- Morimoto N., Koto K.* The crystal structure of orthoenstatite.— *Z. Kristallogr.*, 1969, 129, p. 65—83.
- Morimoto N., Given N.* Refinement of the crystal structure of pigeonite.— *Amer. Miner.*, 1970, 55, № 7—8, p. 1195—1209.
- Moore P. B.* The crystal structure of joersmithite: a preliminary note.— *Miner. Mag.*, 1968, 36, p. 876—879.
- Moore P. B.* Joersmithite: a novel amphibole crystal chemistry.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, № 2, p. 111—115.

- Morozewicz J. Uber einige Eisenalkaliamphibole.— *Tschermak's Miner. Petrogr. Mitt.*, 1925, № 38, p. 210—211.
- Mueller R. F. Compositional characteristics and equilibrium relations in mineral assemblages of metamorphosed iron formation.— *Amer. J. of Sci.*, 1960, 258, № 7, p. 449—497.
- Novak G. A., Meyer H. O. Refinement of the crystal structure of a chrome pyrope garnet: in inclusion in natural diamond.— *Amer. Miner.*, 1970, 55, № 11—12, p. 2124—2127.
- Novak G. A., Gibbs G. V. The crystal chemistry of the silicate garnets.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, № 5—6, p. 791—825.
- Papike J. J., Clark J. R. The crystal structure and cation distribution of glaucophan.— *Amer. Miner.*, 1968, 53, № 7—8, p. 1156—1173.
- Papike J. J., Ross M., Clark J. R. Crystal-chemical characterization of clinoamphiboles based on five new structure refinements.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, № 2, p. 117—136.
- Papike J. J., Ross M. Gedrites: crystal structures and intracrystalline cation distributions.— *Amer. Miner.*, 1970, 55, № 11—12, p. 1945—1972.
- Phillips R. The recalculation of amphibole analyses.— *Miner. Mag.*, 1963, 33, p. 701—711.
- Phillips R., Layton W. The calciferous and alkali amphiboles.— *Miner. Mag.*, 1964, 33, p. 1097—1109.
- Phillips M. W., Colville A. A., Ribbe P. H. The crystal structures of two oligoclases: a comparison with low and high albite.— *Z. Kristallogr.*, 1971, 133, p. 43—65.
- Phillips M. W., Ribbe P. H. The structures of monoclinic potassium-rich feldspars.— *Amer. Miner.*, 1973, 58, № 3—4, p. 263—270.
- Prewitt C. T., Papike J. J., Ross M. Cumingtonite: a reversible nonquenchable, transition from  $P2_1/m$  to  $C2/m$  symmetry.— *Amer. Miner.*, 1970 a, 55, № 1—2, p. 305—306.
- Prewitt C. T., Papike J. J., Ross M. Cumingtonite: a reversible, nonquenchable transition from  $P2_1/m$  to  $C2/m$  symmetry.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1970b, 8, № 6, p. 448—450.
- Prider R. T. Some minerals from the leucite-rich rocks of the West Kimberley area, Western Australia.— *Miner. Mag.*, 1939, 25, p. 373—387.
- Rabbit J. C. A new study of the anthophyllite series.— *Amer. Miner.*, 1948, 33, № 5—6, p. 263—323.
- Ribbe P. H. e. a. The albite structures.— *Acta crystallogr.*, 1969, B25, p. 1503—1518.
- Ribbe P. H., Gibbs G. V. Statistical analysis and discussion of mean Al/Si — O bond distances and the aluminum content of tetrahedra in feldspars.— *Amer. Miner.*, 1969, 54, № 1—2, p. 85—94.
- Ribbe P. H., Gibbs G. V. The crystal structure of topaz and its relation to physical properties.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, № 1—2, p. 24—30.
- Rice J. M., Evans B. W., Trommsdorff V. Widespread occurrence of magnesio-cumingtonite in Ultramafic Schists, Cima di Gagnone, Ticino, Switzerland.— *Contribs Miner. a. Petrol.*, 1974, 43, № 4, p. 245—251.
- Robinson P. e. a. Equilibrium coexistence of three amphiboles.— *Contribs Miner. a. Petrol.*, 1969, 22, № 3, p. 248—258.
- Robinson P., Jaffe H. Aluminous enclaves in gedrite-cordierite gneiss from South-western New Hampshire.— *Amer. J. Sci.*, 1969, № 267, p. 389—421.
- Robinson P., Ross M., Jaffe H. The composition field of anthophyllite and the anthophyllite miscibility gap.— *Amer. Miner.*, 1970, 55, № 1—2, p. 307—309.
- Robinson P., Gibbs G. V., Ribbe P. H. A refinement of the crystal structure pargasite.— *Amer. Miner.*, 1970, 55, № 1—2, p. 307.
- Robinson P., Jaffe H. W., Klein C. Jr. Orientation of exsolution lamellae in clinopyroxenes and clinoamphiboles: consideration of optimal phase boundaries.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, № 5—6, p. 909—939.
- Robinson P., Jaffe H. W. Composition of the anthophyllite-gedrite series, comparisons of gedrite and hornblende, and the anthophyllite-gedrite solvus.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, № 5—6, p. 1005—1041.

- Robinson K., Gibbs G. V., Ribbe P. H.* The structure of zircon: a comparison with garnet.— *Amer. Miner.*, 1971a, № 5—6, p. 782—790.
- Robinson K., Gibbs G. V., Ribbe P. H.* Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra.— *Science*, 1971b, 172, № 3983, p. 567—570.
- Ross M., Smith W. L., Ashton W. H.* Triclinic talc and associated amphiboles from Gouverneur mining district.— *Nem York. Amer. Miner.*, 1968, 53, № 5—6, p. 751—769.
- Ross M., Papike J. J., Weiblen P. W.* Exsolution textures in amphiboles as indicators of subsolidus thermal histories.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, № 2, p. 275—299.
- Ross M. e. a.* Lunar clinopyroxenes: chemical composition, structural state and texture.— *Science*, 1970, 167, p. 628—630.
- Rowbothom P., Farmer V. C.* The effect of «A» site occupancy upon the hydroxyl stretching frequency in clinoamphiboles.— *Contribs Miner. a. Petrol.*, 1972, 38, № 2, p. 147—149.
- Sshürmann K.* Hydrothermale experimentelle Untersuchungen an metamorphen monoklinen Hornblenden. Teil I: Zur Stabilität der Cummingtonite.— *N. Jahrb. f. Miner. Hcn.*, 1967, № 9/10, p. 270—284.
- Seki Y., Yamasaki M.* Aluminian ferroanthophyllite from the Kitakami Mountainland.— *Northeastern Japan. Amer. Miner.*, 1957, 42, № 7—8, p. 506—520.
- Singh S. K., Bonardy M.* Mössbauer resonance of arvedsonite and aegirine-augite from the Joan Lake agpaitic complex, Labrador.— *Lithos*, 1972, 5, № 3, p. 217—225.
- Smith J. V.* A review of the Al—O and Si—O distances.— *Acta crystallogr.*, 1954, 7, p. 479.
- Smith J. V., Joder H. S.* Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs.— *Miner. Mag.*, 1956, 31, p. 209—235.
- Smith J. V.* Graphical representation of amphibole compositions.— *Amer. Miner.*, 1959, 44, № 3—4, p. 437—440.
- Smith J. V., Bailey S. W.* Second review of Al—O and Si—O tetrahedral distances.— *Acta crystallogr.*, 1963, 16, p. 801—810.
- Smith J. V.* Crystal structure and stability of the MgSiO<sub>3</sub> polymorphs; physical properties and phase relations of Mg, Fe-pyroxenes.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, № 2, p. 3—29.
- Smith J. V.* The crystal structure of stauvrolite.— *Amer. Miner.*, 1968, 53, № 7—8, p. 1139—1155.
- Smith J. R.* Protoenstatite: a crystal-structure refinement at 1100° C.— *Z. Kristallogr.*, 1971, 134, p. 262—274.
- Suerö Sh. e. a.*— Temperature crystal chemistry of tremolite.— *Amer. Miner.*, 1973, 58, № 7—8, p. 649—664.
- Thompson J. B.* Geometrical possibilities for amphibole structures: model biopyroxenes.— *Amer. Miner.*, 1970, 55, N 1—2, p. 292—293.
- Vogt T., Bastianes O., Scaneke P.* Holmquistite as rhombic amphibole.— *Amer. Miner.*, 1958, 43, № 9—10, p. 981—982.
- Wainwright J. E., Starkey J.* A refinement of the structure of anorthite.— *Z. Kristallogr.*, 1971, 133, p. 75—84.
- Warren B. E.* The structure of tremolite H<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub> (SiO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>. — *Z. Kristallogr.*, 1929, 72, № 2, p. 42—57.
- Warren B. E.* The crystal structure and chemical composition of the monoclinic amphiboles.— *Z. Kristallogr.*, 1930, 72, № 5—6, p. 493—517.
- Warren B. E., Model D. J.* The structure of anthophyllite.— *Z. Kristallogr.*, 1930, 75, p. 161—163.
- Wenk H. R.* Variations of lattice constants in clinoamphiboles.— *Z. Kristallogr.*, 1971, 133, p. 341—363.
- Whittaker E. J. W.* The structure of Bolivian crocidolite.— *Acta crystallogr.*, 1949, 2, p. 312—317.
- Whittaker E. J. W.* The crystal chemistry the amphiboles.— *Acta crystallogr.*, 1960, 13, p. 291—298.

- Whittaker E. J. W., Zussman J. The choice of axes in amphiboles.— *Acta crystallogr.*, 1961, 14, p. 54—55.
- Whittaker E. J. W. Classification of the amphiboles.— *Papers and Proc. 5-th Gen. Meet. Inter. Miner. Assoc.*, Cambridge, 1966. London, 1968, p. 232—242.
- Whittaker E. J. W. The structure of orthorhombic amphibole holmquistite.— *Acta crystallogr.*, 1969, B25, p. 394—397.
- Wilkins R. W. T. Iron-magnesium distribution in the tremolite-actinolite series.— *Amer. Miner.*, 1970, 55, № 11—12, p. 1993—1998.
- Wilkins R. W. T., Davidson L. R., Ross J. R. Occurrence and infrared spectra of holmquistite and hornblende from Mt. Marion near Kalgoorlie, Western Australia.— *Contribs Miner. a. Petrol.*, 1970, 28, № 4, p. 280—287 W.
- Winchell A. N. The anthophyllite and cummingtonite-grunerite series.— *Amer. Miner.*, 1938, 23, № 5, p. 329—333.
- Woensdregt C. F., Hartman P. Regular intergrowth of cummingtonite and hornblende, both with space groups  $P2_1/m$ . — *Neues Jahrb. Miner. Monatsch.*, 1969, № 12 p. 558—563.
- Yoder H. S., Tilley C. E. Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems.— *J. Petrology*, 1962, № 3, p. 342—532.
- Yoder H. S., Engster H. P. Synthetic and natural muscovites.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1955, 8, № 5—6, p. 225—280.
- Zussman J. The crystal structure of actinolite.— *Acta crystallogr.*, 1955, 8, p. 301—308.
- Zussman J. Are examination of the structure of tremolite.— *Acta crystallogr.*, 1959, 12, p. 309—312.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Общие закономерности строения амфиболов и обзор использованных методов уточнения структур . . . . .</b>	<b>7</b>
Структура . . . . .	7
Методы исследования . . . . .	11
<b>Глава II. Структура ромбических амфиболов . . . . .</b>	<b>20</b>
Холмквистит-1,2 . . . . .	20
Антофиллит-3 . . . . .	30
Жедриты-4,5 . . . . .	32
Протоамфибол-6 . . . . .	34
<b>Глава III. Структура моноклинных литиевого, магнизиально-железистых и марганцевых амфиболов . . . . .</b>	<b>38</b>
Примитивный куммингтонит-7 . . . . .	38
Клиноходмквистит-7 . . . . .	43
Куммингтонит-9 . . . . .	52
Грюнериты-10, 11 . . . . .	53
Марганцевый куммингтонит-12 . . . . .	54
<b>Глава IV. Структура щелочных и субщелочных амфиболов . . . . .</b>	<b>56</b>
Глаукофан-13 . . . . .	56
Рибекит-14 . . . . .	59
Арфведсонит-15 . . . . .	65
Щелочной амфибол-16 . . . . .	67
Рихтерит-17 . . . . .	68
Тарамит-18 . . . . .	70
<b>Глава V. Структура безглиноземистых, мало- и среднеглиноземистых кальциевых амфиболов . . . . .</b>	<b>73</b>
Тремолит-19, актинолит-20 и железистый актинолит-21 . . . . .	73
Эденит-22 . . . . .	84
Каринтин-23 и смарагдит-24 . . . . .	85
Роговые обманки-25, 26 . . . . .	87
Роговые обманки-27—29 . . . . .	89
Гастингсит-30 . . . . .	91
<b>Глава VI. Структура высокоглиноземистых кальциевых амфиболов, керсутитов и джосмитита . . . . .</b>	<b>93</b>
Паргаситы-31—34 . . . . .	93
Феррочермакит-35 . . . . .	105

Fe <sup>3+</sup> — Ti <sup>4+</sup> -паргаситы-36 и 37 . . . . .	107
Керсутит-38 . . . . .	110 <sup>Р</sup>
Оксикерсутиты-39 и 40 . . . . .	113
Джосмитит-41 . . . . .	115

**Глава VII. Основные закономерности внутреннего строения амфиболов** 117

Принцип плотнейшей упаковки и структура амфиболов	118
Строение октаэдрического слоя . . . . .	120
Строение тетраэдрического слоя . . . . .	120
Фрагменты, структуры, образованные октаэдрическими и тетраэдрическими лентами . . . . .	121
Способы наложения рифленых слоев и типы амфиболовых структур . . . . .	122
Особенности сочленения тетраэдрических и октаэдрических лент . . . . .	128
Катион M4 и его роль в формировании типов структур амфиболов . . . . .	131
О структурной классификации амфиболов . . . . .	135

**Глава VIII. Изоморфизм и приспособляемость каркаса структуры амфиболов к изменениям химического состава и особенностям внутрикристаллического распределения катионов** . . . . . 138

Структурное положение и координация катионов . . . . .	139
Изоморфизм, катионный состав тетраэдрических позиций и размер тетраэдров . . . . .	141
Изоморфизм, катионный состав октаэдрических позиций и размер октаэдров . . . . .	149
Искажение полиэдров . . . . .	155
Строение и совместимость октаэдрических и тетраэдрических лент . . . . .	158
Мессбауэровские и инфракрасные спектры и распределение октаэдрического катиона Fe <sup>2+</sup> . . . . .	159
Позиционный беспорядок щелочных металлов . . . . .	172

**Глава IX. Кристаллоструктурные изменения амфиболов и их связь с условиями образования** . . . . . 173

Структурные переходы, связанные с изменениями химической обстановки или P — T-условий и ведущие к симметрическим преобразованиям . . . . .	179
Структурные переходы, обусловленные различным распределением катионов по структурным позициям . . . . .	187
Структурные переходы, вызванные распадом твердых растворов . . . . .	196
Структурный переход, связанный с изменением объема элементарной ячейки . . . . .	198
Фациальная принадлежность и структурно-типomorphic особенности амфиболов . . . . .	205

Заключение . . . . .	213
Литература . . . . .	223

АЛЕКСАНДР ЛУКИЧ ЛИТВИН  
КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРУКТУРНЫЙ  
ТИПОМОРФИЗМ АМФИБОЛОВ

*Печатается по постановлению ученого совета  
Института геохимии и физики минералов АН УССР*

Редактор Н. Я. Чехович  
Оформление художника Д. Д. Грибова  
Художественный редактор Н. Ю. Слепцова  
Технический редактор Г. Р. Боднер  
Корректоры С. Д. Семенова, Л. В. Малюта

Информ. бланк № 1075

БФ 03087. Сдано в набор 18.VIII 1976 г.  
Подписано в печать 15. IV 1977 г.  
Бумага № 1, 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Усл. печ. л. 14.75. Учетно-изд. л. 16.15.  
Тираж 1000. Зак. № 6—2240  
Изд. № 7 Цена 2 руб. 71 коп.

Издательство «Наукова думка», 252601,  
Киев—601, ГСП, ул. Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской  
городской типографией  
Львовского обполиграфиздата  
(г. Нестеров, ул. Горького, 8)  
с матриц Головного предприятия  
республиканского  
производственного объединения  
«Полиграфкнига» Госкомиздата  
УССР (г. Киев, Довженко, 3),  
зак. 3412.

2 руб. 71 коп.

2223

«НАУКОВА ДУМКА»