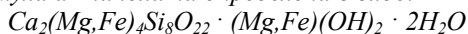


УДК 548.3:549.6

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АКТИНОЛИТА И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ МАГМЫ

**А.Ф.ШИРИНОВА, М.И.ЧИРАГОВ,
Р.Г.АСКЕРОВ, С.Э.ДЖАФАРОВ**
Бакинский Государственный Университет
afashf@rambler.ru

Для уточнения структуры был использован минерал клиноамфибол из вторичных кварцитов Кедабекского рудного района Азербайджана. Параметры моноклинной ячейки: $a = 9.8565(5)$, $b = 18.1035(9)$, $c = 5.3072(3)\text{Å}$, $\beta = 104.786(2)^\circ$ и интенсивности 1014 независимых дифракционных отражений получены на автодифрактометре APEX – II CCD (MoK $_{\alpha}$ -излучение), простр. гр. C2/m, Z=2, $d_{\text{выч}} = 3.203 \text{ г/см}^3$. В структуре координаты атомов уточнены с изотропными и анизотропными приближениями МНК. Окончательный фактор расходимости $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.025$, $\omega R_2(I) = 0.06$. В результате кристаллохимическая формула актинолита определена в виде:



Из двух структурных единиц пироксенового типа с составом $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ формируются структурные блоки амфибола с октаэдрическими вакансиями, где располагается МЗ катион - пятый атом магния. Из двух этих блоков образуется структура актинолита, с составом $2(\text{Mg}_4\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2)$, с десятичленными пустотами, где располагаются атомы кальция, которые координируются восемью мостиковыми кислородами каркаса. В пустотах каркаса молекулы воды статистически разупорядочены. Методом сравнительной кристаллохимии исследованы структуры пироксенов, амфиболов, слоистых силикатов с мелкими металлическими катионами. Выявлены структурно-генетические связи и химизм превращения структур названных семейств минералов в процессе кристаллизационной дифференциации магмы.

Ключевые слова: структура актинолита, кристаллохимия превращения минералов.

Амфиболы и пироксены, по степени распространенности в земной коре, являются главными среди породообразующих минералов. Они являются основными составляющими магматических, метаморфических и метасоматических пород. Для установления структурно-генетической связи между составом, структурой и физико-химическими условиями образования минералов, в том числе амфиболов и пироксенов широко применяются методы рентгеноструктурного анализа и сравнительной кристаллохимии. Поведение породообразующих минералов, в том числе клино- и ортоамфиболов в кристаллоструктурном и физико-химическом

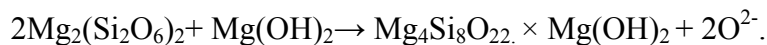
аспекте изучено разными авторами [1,2,3,4]. Данная работа является составной частью исследования структурного типоморфизма нерудных минералов Азербайджанской части Малого Кавказа. Для этого были уточнены структуры хорошо ограненного кристалла клиноамфибола из вторичных кварцитов Кедабекского рудного района. Методом химического анализа установлен оксидный состав минерала (в %): CaO – 12.40, MgO – 14.12, FeO – 14.40, SiO₂ – 54.12, H₂O⁻ – 3.80, H₂O⁺ – 1.80 (Σ 100.64), в результате которого определена кристаллохимическая формула:



В таблице 1 представлены кристаллоструктурные характеристики, экспериментальные данные и результаты уточнения структуры моноклинного амфибола. Представленные данные и параметры показывают, что экспериментальные материалы, полученные на высоком уровне и структура уточнена с большой точностью.

Структура клиноамфибола определена прямыми методами, координаты атомов уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в изотропном и далее в анизотропном приближении для неводородных атомов (табл.2). В результате определения структуры кристаллохимическая формула минерала уточнена в виде: Ca₄(Mg_{6.4}Fe_{3.6})₁₉Si₁₆O₄₄(OH)₄·2H₂O и установлено, что минерал является актинолитом.

Структура актинолита формируется из структурной единицы пироксенового типа (рис.2а,б), где MI октаэдры объединяются в колонки, простирающиеся вдоль оси с = 5.25Å, а SiO₄ тетраэдры – в цепочки пироксенового типа с составом Mg₂(Si₂O₆)₂ [5]. В структуре актинолита, из двух структурных единиц пироксенового типа образуется структурный блок с октаэдрическими вакансиями, где располагаются M3 октаэдры – пятый атом магния (рис.2 б, г). Химизм образования структурного блока представляется в виде:



Последний соответствует составу структурного блока ромбических и моноклинных амфиболов. Из двух структурных блоков формируется структура клиноамфибола составом 2/Mg₄Si₈O₂₂ × Mg(OH)₂/, с десятичленными пустотами, где располагаются атомы кальция, которые координируются с восемью мостиковыми кислородами смешанного каркаса (рис.1). В десятичленных гетерогенных каналах молекулы воды статистически разупорядочены. Следует отметить, что без учета молекулы воды R₁=0.031, а с учетом R₁ = 0.025, также в этих позициях наблюдается сильно выраженный пик электронной плотности. В ИК спектре актинолита наблюдаются широкие полосы в интервале 3530-3290 см⁻¹ и 2350 –

2100 см⁻¹, которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям молекулы воды. Следовательно, кристаллохимическая формула минерала: Ca₄(Mg_{6.4}Fe_{3.6}) Si₈O₂₂. Mg(OH)_{2/2} × 2H₂O

Таблица 1

Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и уточнения структуры актинолита

Химическая формула	Ca ₄ (Mg _{6.4} Fe _{3.6}) ₁₀ Si ₁₆ O ₄₄ (OH) ₄ × 2H ₂ O	Область <i>h, k, l</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -6 ≤ <i>l</i> ≤ 6
М	1766.40		4741
Сингония, пр.гр., Z	Моноклинная, C 2/m,	измерено отражений:	1014
a, Å	19.8565(5)	независимых отражений:	0.019/932
b, Å	18.1035(9)	(N ₁), R _{int} /c I > 2 σ (I)	MHK по F ²
c, Å	5.3072(3)	Метод уточнения	101
β, град	104.786 (10) ⁰	Число уточняемых параметров	
V, Å ³	915.64(8)	Весовая схема	I/[σ ² (F _o ²) + (0.0253P) ² + 2.710P] P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
D _x , г/см ³	3.203	R-факторы по [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.025 ωR ₂ = 0.059
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073	S	1.00
μ, мм ⁻¹	2.77	Остаточная электронная плотность (min/max), э/Å ³	-0.44/0.77
F(000)	874.4	Программа	SHELXS97
T, К	296		
Размер образца, мм	0.10 × 0.10 × 0.10		
Дифрактометр	Bruker APEX-II, CCD		
Тип сканирования	ω/2θ		
Учет поглощения,	Полуэмпирический,		
T _{min} , T _{max}	0.725, 0.847		
θ _{max} , град	27°		

В структуре актинолита значение формального баланса валентности у кислорода согласуется с соответствующими межатомными расстояниями (табл.3). В Si₁-тетраэдре атом кислорода, т.е O₁ связан с двумя атомами магния (Mg₁) и одним атомом кальция, с дефицитом значения валентных усилий (1.92). Соответствующие межатомные расстояния Si₁ - O₁ = 1.62Å, Mg₁ - O₁ = 2.08Å × 2 и Ca - O₁ = 2.39Å. Подобное значение валентных усилий (1.92) наблюдается у кислорода O₃ с межатомными расстояниями Si-O₃ = 1.59Å, Mg₁ - O₃ = 2.00Å × 2 и Ca - O₃ = 2.32Å. В этих случаях дефицит валентных усилий компенсируется уменьшением межатомных расстояний. Избыток значения валентных усилий (2.25) наблюдается в мостиковых кислородах (O₂ и O₅), которые связаны и с атомом кальция. Избыток заряда обеспечивается удлинением длин связей, т.е. Si₁-O₂ = 1.67Å, Si₁-O₅ = 1.65Å, расстояния Si₂-O₂ = 1.65Å, Si₂-O₅ = 1.65Å, Ca-O₂ = 2.56Å, Ca-O₅ = 2.74Å. Нормальный баланс валентности наблюдается у кислорода - O₄ и O₆, где межатомные расстояния Si₂-O₄ = 1.63Å и Si₂-O₆ = 1.63Å. Кислород O₄ также связан с тремя атомами магния расстояниями Mg-O₄ = 2.11Å × 2 и 2.07Å, а кислород O₆ связан только с двумя атомами кремния. Гидроксильная группа располагается на стыках трех Mg-октаэдров с межатомными расстояниями 2.01Å и 2.09Å × 2. Таким

образом, сумма валентных усилий полностью обеспечивает электронейтральность структуры актинолита. Как видно, из табл.3 средние меж-атомные расстояния: в Si-тетраэдрах $(\text{Si-O})_{\text{cp}} = 1.63\text{\AA}$, $(\text{O-O})_{\text{cp}} = 2.66\text{\AA}$, в Mg-октаэдрах $(\text{Mg-O})_{\text{cp}} = 2.07\text{\AA}$, $(\text{O - O})_{\text{cp}} = 2.92\text{\AA}$, а среднее значение валентных углов: в Si-тетраэдрах $(\text{O-Si-O})_{\text{cp}} = 109.42^\circ$, а в Mg-октаэдрах $(\text{O-Mg-O})_{\text{cp}} = 89.88^\circ$. Среднее значение валентных углов соответствует идеальному тетраэдрическому и октаэдрическому углу. В Ca-восьмивершиннике длина связей находится в пределах $\text{Ca-O} = 2.32 - 2.77\text{\AA}$, со средними значениями $(\text{Ca-O})_{\text{cp}} = 2.51\text{\AA}$. В амфиболовой ленте значение валентных углов $\text{Si}_1\text{-O}_2\text{-Si}_2 = 138.3^\circ$, $\text{Si}_2\text{-O}_5\text{-Si}_1' = 136.0^\circ$, а $\text{O}_2\text{-O}_5\text{-O}_2'' = 167.6^\circ$ (рис.16). Углы между эквивалентными цепочками $\text{Si}_2\text{-O}_6\text{-Si}_2'' = 139.8^\circ$. Среди металлических катионов сравнительно повышенное значение изотропной и анизотропной температурной поправки наблюдается у атомов кальция, которое возможно связано с неупорядоченностью межатомных расстояний (табл. 2).

В результате уточнения структуры актинолита и других цепочечных, ленточных и слоистых силикатов с цветными металлическими катионами, выявлено, что их структуры формируются из структурной единицы пироксенового типа с составом $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ [5,6]. Эта структурная особенность обуславливает исследование кинетики кристаллизационной дифференциации магмы методом сравнительной кристаллохимии [2]. Известно, что в магме при высокой температуре первыми выделяются комплексы или зародыши минералов – периклаз (MgO) и известь (CaO). Также, возможно, в незначительной степени их ионы остаются в растворе. Силикатная составляющая выделяется в форме SiO_4 тетраэдра. В системе, в зависимости от физико-химических условий, появляются как в геометрическом, так и в химическом отношении более разупорядоченные структуры. В растворе магмы, в результате полимеризации разнотипных комплексов магния и кремния, образуются родоначальные структурные миалы, из которых формируется структурная единица с составом $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ (рис.2а). Кристаллохимический механизм последовательного формирования структур минеральных видов (по схеме Н.Бозуэна) из данной структурной единицы можно продемонстрировать в различных структурных типах.

В процессах кристаллизационной дифференциации магмы в каждой последовательной стадии фазообразования выделяются минералы, обогащенные атомами кремния, т.е. образуются силикаты с более конденсированными кремнекислородными радикалами.

Координаты базисных атомов ($\times 10^{-4}$) и эквивалентных тепловых параметров ($\times 10^{-3}$) в структуре актинолита

АТОМЫ	x	y	z	$U_{изот}$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ca(1)	0	2220(1)	-5000	23(1)	22(1)	23(1)	0	10(1)	0	0
Mg(1)	0	3230(20)	0	17(1)	17(1)	17(1)	16(1)	0	4(1)	0
Fe(1)	0	3218(16)	0	17(1)	17(1)	17(1)	16(1)	0	4(1)	0
Mg(2)	0	4160(16)	-5000	17(1)	19(1)	14(3)	16(1)	0	5(1)	0
Fe(2)	0	4079(12)	-5000	17(1)	19(1)	14(3)	16(1)	0	5(1)	0
Mg(3)	0	5000	0	15(1)	17(1)	14(1)	15(1)	0	3(1)	0
Fe(3)	0	5000	0	15(1)	17(1)	14(1)	15(1)	0	3(1)	0
Si(1)	2098(1)	1717(1)	1930(1)	17(1)	17(1)	18(1)	16(1)	0(1)	4(1)	1(1)
Si(2)	2804(1)	4152(1)	2979(1)	17(1)	18(1)	17(1)	17(1)	0(1)	4(1)	1(1)
O(1)	3804(2)	1733(1)	2714(3)	20(1)	17(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
O(2)	3433(2)	3815(1)	5942(3)	23(1)	19(1)	24(1)	22(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
O(3)	1328(2)	2485(1)	2087(3)	22(1)	23(1)	22(1)	23(1)	0(1)	6(1)	3(1)
O(4)	1091(2)	4118(1)	2152(3)	20(1)	19(1)	22(1)	19(1)	0(1)	4(1)	1(1)
O(5)	3478(2)	3639(1)	1014(3)	22(1)	19(1)	26(1)	21(1)	-5(1)	4(1)	-1(1)
O(6)	3358(2)	5000	2880(5)	24(1)	22(1)	22(1)	28(1)	0	5(1)	0
O(7)	1115(2)	5000	-2864(4)	22(1)	26(1)	20(1)	19(1)	0	6(1)	0
O(8)	5000	5000	0	196(6)	212(11)	149(9)	317(15)	0	234(12)	0

Примечание 1. Расчет температурных параметров проведен по формуле $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Примечание 2. Преобразования симметрии, определяющие эквивалентные координаты атомов: #1 -x,y,-z; #2 x, y, z-1; #3 -x+1/2, -y+1/2, -z; #4 x-1/2, -y+1/2, z-1; #5 x-1/2, -y+1/2, z; #6 -x, -y+1, z-1; #7 -x, -y+1, -z; #8 x, -y+1, z; #9 -x+1/2, -y+1/2, -z+1; #10 x, y, z+1

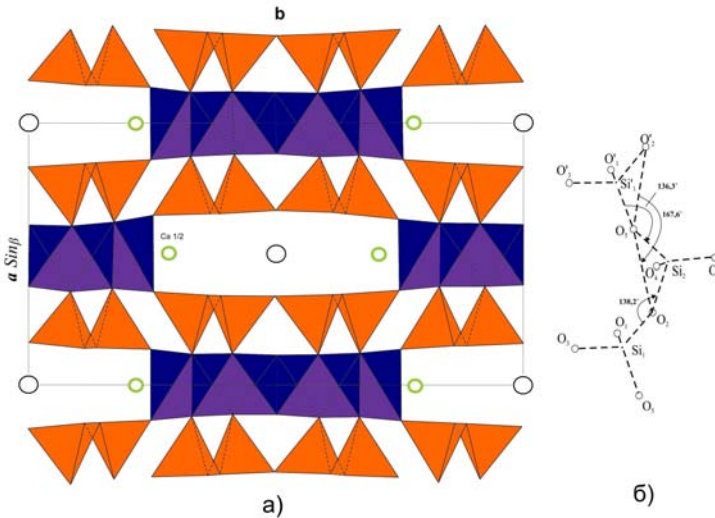


Рис. 1. Кристаллическая структура актинолита (а), пироксеновая цепочка (б).

В начальных стадиях кристаллизации за счет диффузии, т. е. скачков атомов, выделяются минералы с оливиноподобными структурными типами, где М1 - октаэдры создают одиночные колонки, в «зубцах» которых располагаются М2 – октаэдры. Октаэдрические колонки связываясь SiO₄ тетраэдрами формируют структуру, которая характерна как для мелких, так и для

крупных металлических катионов. Это показывает, что структура образуется в различных термодинамических условиях кристаллизации. Для данного структурного типа выделяются следующие изоморфные ряды: $2\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2(\text{Mg,Fe})^{2+} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}$ (в M1 позиции располагаются Mg, Ca, Na, Mn, Fe..., в M2 позиции – Mg, Ca, TR, Mn, Fe...).

В следующих стадиях кристаллизационной дифференциации магмы, за счет массопереноса структурных единиц, выделяются структурно-генетически связанные минеральные виды, т.е. цепочечные, ленточные и слоистые силикаты, которые формируются из одинаковых структурных единиц с составом $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ (рис. 2а) и размерами $b'=4.5\text{\AA}$; $c=5.25\text{\AA}$. Образование ортосиликатов сопровождается увеличением количества SiO_2 в растворе и обеспечивается равновесие с кристаллизацией магниевых пироксенов: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$

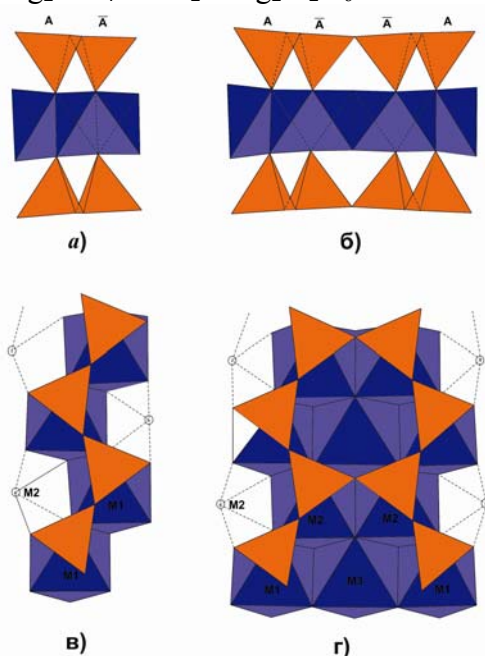


Рис.2. Структурные элементы: структурная единица пироксенового типа (а, б), структурные блоки амфиболового типа (б, г).

В структурах пироксенов структурный блок состоит из одной структурной единицы, которая так полимеризуется, что свободные вершины тетраэдров связываются со свободными вершинами соседней октаэдрической колонки. В результате образуется смешанный каркас, в пустотах которого располагаются катионы типа M2, координационное число его изменяется от 6 до 8. Следовательно для клино- и ортопироксенов два параметра ячейки будут ~ 9 и 5.25\AA и кристаллохимическая формула имеет вид $\text{M2}|\text{M1}(\text{Si}_2\text{O}_6)|$. Из двух структурных единиц пироксенового типа (рис. 2а) формируется структурный блок ромбических и моноклин-

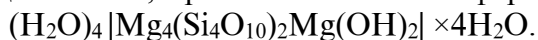
ных амфиболов (рис. 2 б,г) размером 4.5×2 и 5.25 \AA . В результате Si_2O_6 цепочки превращаются в ленту Si_4O_{11} , а между октаэдрическими колонками образуется вакансия, где располагаются катионы типа МЗ (рис.2,г). Химизм образования структурного блока амфиболового типа можно представить в виде:



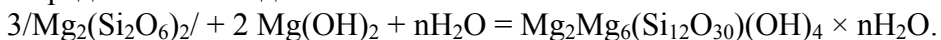
В результате конденсации структурных блоков образуется смешанный каркас, в пустотах которого располагаются катионы типа М4: Са, Mg, Mn, Fe.... Кристаллохимическая формула минерала: $\text{Ca}_2|\text{Mg}_4\text{Si}_8\text{O}_{22} \times \text{Mg}(\text{OH})_2| \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Если родоначальные структурные минералы обозначить как А и \bar{A} , тогда структурные блоки пироксенового типа можно представить как $A \bar{A}$ или $\bar{A} A$ (рис. 2а) и амфиболового типа $A \bar{A} \bar{A} A$ или $\bar{A} A A \bar{A}$ (рис. 2,б).

В структуре палыгорскита $\text{Mg}_5(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($a = 18.4$, $b = 18.0$, $c = 5.2 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ - 93^\circ$, $z = 1$) амфиболовые структурные блоки смещаются вдоль параметра a на высоту тетраэдра и полимеризуясь превращаются в тетраэдрическую сетку, которая состоит из противоположно ориентированных амфиболовых лент. В пустотах располагаются молекулы воды, следовательно, кристаллохимическая формула минерала:

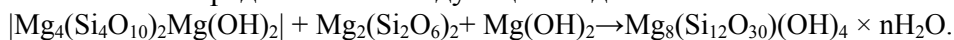


В структуре сепиолита $\text{Mg}_8\text{H}_6(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{OH})_{10} \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($a = 13.4$, $b = 27$, $c = 5.28 \text{ \AA}$, $z = 1$), структурный блок формируется из трех структурных единиц пироксенового типа (рис. 2а). Химизм превращения состава можно представить в виде:



Две молекулы воды дополняют до шести координацию двух разных атомов магния, а остальные молекулы воды располагаются в пустотах смешанного каркаса и с мостиковыми кислородами образуют водородные связи.

С учетом количества структурных единиц, структурные блоки сепиолитового типа можно представить как $A A \bar{A} \bar{A} A A$, то есть состоящими из шести родоначальных миалов или из трех структурных единиц. Следовательно, размер структурного блока сепиолита $b' = 4.5 \times 3 = 13.5 \text{ \AA}$. Прогнозируемая структура сепиолита формируется из двух структурных блоков и, соответственно, b равняется 27 \AA , который соответствует параметру b сепиолита. Форма полимеризации структурных блоков аналогична структуре палыгорскита. При этом структурный блок палыгорскита состоит из амфиболовых лент или из двух пироксеновых цепочек, а структурный блок сепиолита состоит из трех пироксеновых цепочек. Химизм превращения структуры палыгорскита в структуру сепиолита можно представить в следующем виде:

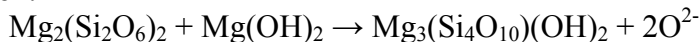


**Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы (ω)
в структуре актинолита**

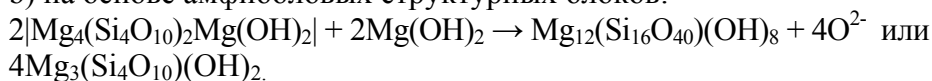
Связь	d	Связь	d
Si(1)- тетраэдр		(Mg,Fe)(1) октаэдр	
Si(1)-O(3)	1.5965(17)	(Mg,Fe)(1)-O(3)#1	2.00(3)
-O(1)	1.6262(17)	-O(3)	2.00(3)
-O(5)#3	1.6508(16)	-O(1)#5	2.083(2)
-O(2)#9	1.6664(17)	-O(1)#3	2.083(2)
(Si ₁ -O) _{cp}	1.6349	-O(4)	2.11(3)
		-O(4)#1	2.11(3)
		((Mg,Fe)(1)-O) _{cp}	2.064
Si(2)- тетраэдр		(Mg,Fe)(2) октаэдр	
Si(2)-O(6)	1.6352(10)	(Mg,Fe)(2)-O(4)#2	2.0681(19)
-O(4)	1.6336(17)	-O(4)#1	2.0681(19)
-O(5)	1.6557(17)	-O(7)	2.04(2)
-O(2)	1.6527(16)	-O(7)#6	2.04(2)
(Si ₂ -O) _{cp}	1.6443	-O(1)#4	2.18(2)
		-O(1)#3	2.18(2)
		((Mg,Fe)(2)-O) _{cp}	2.096
Ca(1)-O(3)#1	2.3166(16)	(Mg,Fe)(3) октаэдр	
-O(3)#2	2.3166(16)	(Mg,Fe)(3)-O(7)#7	2.091(2)
-O(1)#3	2.3929(17)	-O(7)	2.091(2)
-O(1)#4	2.3929(17)	-O(4)#8	2.0943(16)
-O(2)#4	2.5563(17)	-O(4)#1	2.0943(16)
-O(2)#3	2.5563(17)	-O(4)	2.0943(16)
-O(5)#4	2.7435(17)	-O(4)#7	2.0943(16)
-O(5)#3	2.7435(17)	((Mg,Fe)(3)-O) _{cp}	2.0932
(Ca(1)-O) _{cp}	2.5023375		
Угол	ω	Угол	ω
Si(1)- тетраэдр		O(1)#5-Mg(1)-O(4)#1	92.7(9)
O(3)-Si(1)-O(1)	116.41(9)	O(1)#3-Mg(1)-O(4)#1	84.2(8)
O(3)-Si(1)-O(5)#3	109.68(9)	O(4)-Mg(1)-O(4)#1	80.0(13)
O(1)-Si(1)-O(5)#3	109.40(8)		
O(3)-Si(1)-O(2)#9	103.40(9)	(Mg,Fe2) октаэдр	
O(1)-Si(1)-O(2)#9	108.67(9)	O(4)#2-Mg(2)-O(7)	97.3(6)
O(5)#3-Si(1)-O(2)#9	108.95(8)	O(4)#1-Mg(2)-O(7)	85.9(5)
(O-Si(1)-O) _{cp}	109.41	O(4)#2-Mg(2)-O(7)#6	85.9(5)
		O(7)-Mg(2)-O(7)#6	97.3(6)
Si(2)- тетраэдр		O(4)#1-Mg(2)-O(7)#6	83.7(11)
O(6)-Si(2)-O(4)	110.92(10)	O(4)#2-Mg(2)-O(1)#4	82.8(5)
O(6)-Si(2)-O(5)	108.36(10)	O(4)#1-Mg(2)-O(1)#4	94.1(7)
O(4)-Si(2)-O(5)	111.26(9)	O(7)#6-Mg(2)-O(1)#4	96.05(7)
O(6)-Si(2)-O(2)	109.28(11)	O(4)#2-Mg(2)-O(1)#3	94.1(7)
O(4)-Si(2)-O(2)	110.66(9)	O(4)#1-Mg(2)-O(1)#3	82.8(5)
O(5)-Si(2)-O(2)	106.21(9)	O(7)-Mg(2)-O(1)#3	96.05(7)
(O-Si(2)-O) _{cp}	109.48	O(1)#4-Mg(2)-O(1)#3	84.2(10)
Si(2)-O(6)-Si(2 #)	139.8	(Mg,Fe3) октаэдр	
Si(1)-O(2)-Si(2 #)	138.7	O(7)#7-Mg(3)-O(4)#8	84.01(6)
Si(1)-O(5)-Si(2 #)	136.0	O(7)-Mg(3)-O(4)#8	95.99(6)
O(2)-O(5)-O(2 #)	167.6	O(7)-Mg(3)-O(4)#1	95.99(6)
		O(7)#7-Mg(3)-O(4)#1	84.01(6)
(Mg,Fe1) октаэдр		O(7)#7-Mg(3)-O(4)	84.01(6)
O(3)#1-Mg(1)-O(3)	95.8(16)	O(7)-Mg(3)-O(4)	95.99(6)
O(3)#1-Mg(1)-O(1)#5	90.1(7)	O(4)#1-Mg(3)-O(4)	99.40(9)
O(3)-Mg(1)-O(1)#5	92.7(7)	O(4)#8-Mg(3)-O(4)	80.60(9)
O(3)#1-Mg(1)-O(1)#3	92.7(7)	O(7)#7-Mg(3)-O(4)#7	95.99(6)
O(3)-Mg(1)-O(1)#3	90.1(7)	O(7)-Mg(3)-O(4)#7	84.01(6)
O(1)#5-Mg(1)-O(4)	92.42(16)	O(4)#8-Mg(3)-O(4)#7	80.60(9)
O(3)-Mg(1)-O(4)	84.2(8)	O(4)#1-Mg(3)-O(4)#7	99.40(9)
O(1)#3-Mg(1)-O(4)	92.7(9)		
O(3)#1-Mg(1)-O(4)#1	92.42(16)		

В структурах слоистых силикатов в результате полимеризации структурных блоков пироксенового или амфиболового типа октаэдрические колонки превращаются в октаэдрический слой, а кремнекислородная лента в тетраэдрическую сетку с составом Si_4O_{10} . Химизм превращения можно представить в виде:

а) на основе пироксеновых структурных единиц или структурных блоков:



б) на основе амфиболовых структурных блоков:



В работе [1] показано, что при высоких температурах ($\sim 750^\circ\text{C}$) реакция разложения талька протекает с образованием амфибола, т.е. антофиллита $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. При более длительном нагревании антофиллит превращается в энстатит $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Это еще раз указывает, что структуры пироксенов, амфиболов и слоистых силикатов с мелкими металлическими катионами формируются из одинаковых структурных единиц.

В работе [6] кристаллохимически обосновано и экспериментально подтверждено превращение AlO_6 -октаэдра в AlO_4 – тетраэдр в структурах талька, пирофиллита и других глинистых минералов. При замещении кремния на алюминий ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) образуется алюмосиликатная тетраэдрическая сетка, дефицит валентных усилий которой компенсируется внедрением в междуструктурный блок крупных щелочных или щелочно-земельных катионов. В результате образуется структура типа слюд. Далее слоистые силикаты превращаются в алюмосиликатный тетраэдрический каркас с составами AlSi_3O_8 – нижний предел замещения и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – верхний предел замещения, и это сопровождается образованием полевых шпатов. Ион магния по размеру и заряду не является партнером алюминия или кремния для образования алюмосиликатов, но очень редко магний в гидратированной форме $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ присутствует в пустотах тетраэдрического каркаса, а в основном атом магния в указанной форме мигрирует и накапливается в морских бассейнах.

Таким образом, уточнение структуры пироксенов, амфиболов и слюд дает возможность установить структурно-генетические связи между фазообразованием, процессами кристаллизационной дифференциации магмы и кристаллохимическими особенностями силикатов с цветными металлическими катионами. Также, предсказывает, что глинистые минералы являются продуктом превращения пироксенов и амфиболов, а алюмосиликаты, т.е. – полевые шпаты и цеолиты являются продуктом превращения глинистых минералов. Кристаллохимические исследования показывают, что в указанных процессах химическое превращение минералов обратимо.

LİTERATURA

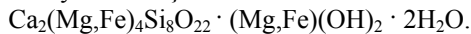
1. Greenwood H.S. The synthesis and stability of anthophyllite // Journ. Petrology, 1963, №4, p. 317-325.
2. Чирагов М.И. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Баку: Чашыоглы, 2002, 360 с.
3. Буланов В.А., Сизых А.И. Кристаллохимизм породообразующих минералов. Иркутск: ИГУ, 2005, 277 с.
4. Литвин А.Л. Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. Киев: Наукова Думка, 1977, 325 с.
5. Ширинова А.Ф., Чирагов М.И., Джафаров С.Е., Гасанлы М.Р. Уточнения кристаллической структуры клинопироксена с формулой $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_6$ // Вестник Бакинского Университета. Сер. естественных наук, 2010, №4, с. 95-100.
6. Аскеров Р.Г., Ширинова А.Ф., Чирагов М.И.. Гидротермально-измененные формы дравита и мусковита (ЗН) в Кедабекском рудном районе // Горно-геологический журнал. Казахстан. 2010, №3, с.14-18.

AKTİNOLİTİN KRİSTAL QURULUŞUNUN DƏQİQLƏŞDİRİLMƏSİ VƏ MAQMANIN KRİSTALLAŞMA DİFERENSİASİYASININ KRİSTALLOKİMYƏVİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

A.F.ŞİRİNOVA, M.İ.ÇİRAQOV, R.Q.ƏSKƏROV, S.E.CƏFƏROV

XÜLASƏ

Azərbaycanın Gədəbəy filiz rayonunun törəmə kvarsitlərindən götürülmüş amfibol monokristallarının quruluşu dəqiqləşdirilmişdir. Elementar qəfəsin parametrləri: $a=9.8565(5)$, $b=18.1035(9)$, $c=5.3072(3)\text{Å}$, $\beta=104.786(10)^\circ$ və 1014 qeyri-asılı difraksiya xətlərinin intensivliyi avtodifraktometr APEX-II CCD (MoK_α -şüası) ölçülmüş və fəza qrupu $C2/m$, $z=2$, $d_{hes}=3.203 \text{ q/sm}^3$ təyin edilmişdir. Quruluşda atomların koordinatları izotrop və anizotrop temperatur düzəlişlərini nəzərə almaqla, ən kiçik kvadratlar üsulu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Son dəqiqlik faktoru $R_1[I>2\sigma(I)]=0.025$, $\omega R_2(I)=0.06$. Nəticədə aktinolit mineralının kristallokimyəvi formulu aşağıdakı kimi təyin edilmişdir:



$(\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_2)$ tərkibli iki piroksen tip quruluş blokundan amfibollar üçün səciyyəvi olan quruluş bloku yaranır, sonuncunun oktaedrik boşluğunda M3 tip kation - beşinci maqnezium ionu yerləşir. Aktinolit mineralının quruluşu $2(\text{Mg}_4\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2)$ tərkibli iki amfibol tip quruluş blokundan formalaşır və heteroqen boşluqda səkkiz oksigen ilə əhatə olunmuş Ca - atomu yerləşir. Müqayisəli kristallokimya üsulu ilə piroksen, amfibol, kiçik ölçülü metallik kation saxlayan laylı silikatların quruluşları təhlil olunmuş, bu mineralların kimyəvi çevrilmə prosesi ilə maqmanın kristallaşma diferensiasiyası arasında quruluş-genetik əlaqə yaradılmışdır.

Açar sözlər: aktinolit quruluşu, mineral çevrilmələrinin kristallokimyası.

SPECIFICATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF ACTINOLITE AND CRYSTAL-CHEMICAL FEATURES OF CRYSTALLISATIVE DIFFERENTIATIONS OF MAGMA

A.F.SHIRINOVA, M.I.CHYRAGOV, R.G.ASGAROV, S.E.JAFAROV

SUMMARY

For structural specification, the mineral clin amphibole from secondary quartzites of Gadabay ore area of Azerbaijan has been used. Parametres of monoclinic cells: $a = 9.8565$ (5), $b = 18.1035$ (9), $c = 5.3072$ (3) Å, $\beta = 104.786$ (2) ° and intensity of 1014 independent diffraction reflections are received on diffractometer APEX-II, CCD, space group C2/m, $Z = 2$. In the structure, the coordinates of atoms are specified with isotropic and anisotropic approximations. The definitive factor of divergence $R_1 (F^2 > 2\sigma(F^2)) = 0.025$; $\omega R_2(F^2) = 0.06$. As a result, the chemical compound actinolite is specified in the form $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_4\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot (\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Structural blocks typical for amphiboles are formed of two structural units of pyroxene type with the structure $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ and their octahedric vacancies involve M3 cation - the fifth atom of magnesium. The structure of actinolite is formed of two amphibole type structural groups, with the structure $2(\text{Mg}_4\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2)$, with ten-membered emptiness where atoms of calcium which are coordinated by eight bridging skeleton oxygens settle down. In the emptiness of a skeleton molecules of water are statistically scattered. Structures of pyroxenes, amphiboles, layered silicates with small metal cations are investigated by the method of comparative crystallochemistry. Structural-genetic communications and chemical transformations of structures of the named families of minerals at the process of crystallisative differentiations of magmas are revealed.

Key words: actinolite structure, crystallochemistry, mineral transformation

Поступила в редакцию: 20.05.2011 г.

Подписано к печати: 27.07.2011 г.