

УДК 548.736.6

ЖУХЛИСТОВ А. П., ЗВЯГИН Б. Б., ЛАЗАРЕНКО Е. К.,
ПАВЛИШИН В. И.УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ЖЕЛЕЗИСТОГО СЕЛАДОНИТА

Методом высоковольтной электронографии уточнена кристаллическая структура железистого селадонита из Кривого Рога. Показано, что своеобразные структурные особенности селадонита, отличающие его от мусковитов (меньшие значения углов дитригонального разворота оснований октаэдров и тетраэдров, увеличение высоты октаэдров и уменьшение толщины межслоевого промежутка, повышенное значение $(\text{Si}-\text{O})_{\text{cp}}$ и др.), обусловлены преобладанием Fe^{3+} среди октаэдрических катионов и значительным дефицитом положительного заряда в октаэдрической сетке.

Селадониты относятся к диоктаэдрическим слоистым силикатам из слюдяных слоев, у которых октаэдрические позиции примерно поровну заняты трех- и двухвалентными катионами (R^{3+} и R^{2+}). При весьма ограниченных замещениях Si на Al в тетраэдрах заряд слоев определяется прежде всего замещениями в октаэдрах. Такая общая особенность оставляет значительную свободу для вариаций химического состава, так как катионами R^{3+} могут быть Al, Fe^{3+} , а R^{2+} — Fe^{2+} , Mg. Все разнообразие этих слюд можно подразделить на две группы, определяемые преобладающими катионами R^{3+} , а в каждой из этих групп можно выделить две ветви в зависимости от преобладающих катионов R^{2+} [1]. При наличии также разновидностей промежуточного состава возникла значительная неопределенность в номенклатуре, которая дополнительно осложнилась привлечением в качестве определяющих кроме химических еще и генетических признаков.

Сопоставляя многочисленные и часто противоречивые литературные данные, можно выделить тенденции называть селадонитами образцы, либо имеющие гидротермальное происхождение независимо от вариаций химического состава [1], либо содержащие Fe^{3+} в качестве преобладающего октаэдрического катиона R^{3+} независимо от генезиса [2, 3]. В этих условиях образцы, одновременно удовлетворяющие обоим требованиям, уже во всяком случае могут считаться селадонитами. Эти образцы характеризуются также более правильной формой лептовидных микрокристаллов и более высоким совершенством кристаллической структуры. Они являются благоприятными объектами для структурного анализа по электронограммам от текстур и создают перспективу для выяснения тех кристаллохимических закономерностей, которые определяются их специфическим составом.

Первое определение структуры селадонита [4, 5] было выполнено по электронограммам от косых текстур, снятых при напряжении 40 кВ, для образца из Побужья [3] со структурно-химической формулой $(\text{K}_{0,76}\text{Ca}_{0,01}) (\text{Fe}_{1,08}^{3+}\text{Al}_{0,12}\text{Fe}_{0,20}^{2+}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}) (\text{Si}_{3,07}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Параметры моноклинной ячейки: $a=5,20$, $b=9,00$, $c=10,25$ Å, $\beta=100,1^\circ$, политипная модификация 1M, пр.гр. $C2/m$. Уточнение структуры проводилось в основном по синтезам Фурье двумерных проекций с использованием отражений $h0l$ и

OkL. Тем не менее в результате были установлены такие интересные данные, как угол дитригонального разворота оснований тетраэдров ($\psi=8^\circ$) и октаэдров ($\varphi=1,5^\circ$), характер деформаций этих полиэдров и смещения заселяющих их катионов. Фактически это был первый опыт структурного исследования слоистого силиката по электрограммам от текстур. Поэтому представляло интерес получить более точные данные с использованием как накопленного впоследствии опыта структурной электрографии слоистых силикатов, так и преимуществ высоковольтной электрографии. При этом можно было рассчитывать установить не только общие для всех селадонитов структурные особенности, связанные с преобладанием катионов Fe^{3+} в октаэдрах и малой степенью изоморфного замещения Si на Al в тетраэдрах, но и тонкие отличия между селадонитами разного состава.

В этом отношении выбор для структурного анализа железистого селадонита, широко распространенного в южном районе Криворожского железорудного бассейна, оказался весьма целесообразным. Этот селадонит приурочен к сланцево-роговиковым породам четвертого и в меньшей мере пятого железистых горизонтов криворожской серии пород и образовался на заключительных стадиях метасоматического преобразования железистокремнистых (бедных Al) пород, когда низкотемпературные минералообразующие растворы были насыщены Fe и Si. Кристаллизация селадонита проходила в трещинах и пустотах с образованием параллельно-волокнистых агрегатов. По данным электронной микроскопии лентовидные кристаллы достигают десяти и более микронов в длину и до одного микрона в ширину. С удлинением кристаллов совпадает оптическая ось N_x и кристаллографическая — a .

В соответствии с химическим составом (табл. 1) данный селадонит имеет формулу $(K_{0,83}Na_{0,01}Ca_{0,04})(Fe_{1,15}^{3+}Al_{0,65}Fe_{0,36}^{2+}Mg_{0,41}Ti_{0,01})(Si_{3,94}Al_{0,06}) \cdot O_{10}(OH_{1,90}F_{0,01})$ с ярко выраженным преобладанием Fe в октаэдрах и ничтожной долей замещения Si на Al в тетраэдрах. Данные ЯГР не указывают на замещения Si на Fe^{3+} в тетраэдрах.

Электрограммы от текстур (рис. 1), полученные на высоковольтном приборе при ускоряющем напряжении 350 кВ, отличаются четкостью, контрастом, высоким разрешением рефлексов и весьма перспективны для структурного анализа. Параметры моноклинной ячейки: $a=5,23$, $b=9,05$, $c=10,15$ Å, $\beta=100^\circ 35'$, $Z=2$. Эта ячейка и основные соотношения интенсивностей рефлексов соответствуют политипной модификации 1M ($\sigma_3\sigma_3$), идеальная симметрия $C2/m$. Моноклинный угол β характеризуется величиной $-\cos \beta/a=0,356$, которая лишь незначительно превышает идеальное значение $1/3$, указывая на сравнительно небольшие искажения решетки селадонита в отличие от мусковита 1M [°].

Уточнение структуры осуществлялось по 163 независимым отражениям с максимальным $3h^2+k^2=84$ и $l=12$, основываясь на идеальной модели из диоктаэдрических трехэтажных слоев состава $K(Fe_{1,5}Mg_{0,5}) \times Si_4O_{10}(OH)_2$ с гексагональной геометрией тетраэдрических сеток ($\psi=0$).

Таблица 1
Химический анализ селадонита

| Компоненты | Содержание, вес. % |
|--------------------------------|--------------------|
| SiO ₂ | 54,30% |
| TiO ₂ | 0,09 |
| Al ₂ O ₃ | 1,30 |
| Fe ₂ O ₃ | 21,04 |
| FeO | 5,86 |
| MnO | Не обн. |
| MgO | 3,80 |
| CaO | 0,44 |
| Na ₂ O | 0,01 |
| K ₂ O | 8,99 |
| H ₂ O ⁻ | Не обн. |
| H ₂ O ⁺ | 4,30 |
| F | 0,05 |
| Сумма | 100,18 |

Примечание. Анализ выполнен в Центральной химической лаборатории института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, аналитики Н. И. Степанова, М. А. Котенко.

Чтобы выяснить возможность упорядочения в распределении октаэдрических катионов, первоначально смежные октаэдры принимались независимыми (пр.гр. $C2$). Поскольку, однако, эти октаэдры оказались одинакового размера, а максимумы, отвечающие октаэдрическим катионам, — одной величины, то была принята пр.гр. $C2/m$ и в ней проведено окончательное уточнение МНК. Полученное при этом значение кратности K ($\mu=1,81$) подтвердило дефицит межслоевых катионов в селадоните, выражаемый данными химического анализа. Окончательный R -фактор — 10,8%. Координаты атомов с среднеквадратичными погрешностями, которые вычислялись по формулам Вайпштейна [7] для значения $B=3,0$, и межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3. Проекция структуры на плоскость ab показана на рис. 2.

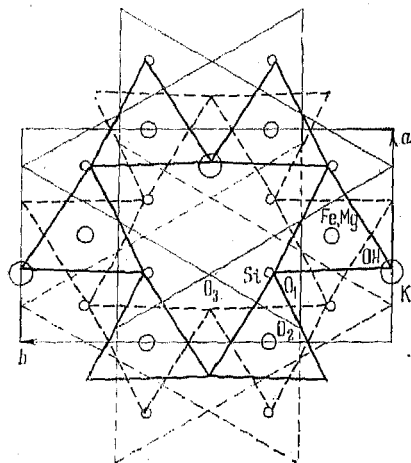


Рис. 2. Схема структуры селадонита в нормальной проекции на плоскость ab . Жирные сплошные линии — верхние основания октаэдров, жирные пунктирные линии — нижние основания октаэдров, толстые сплошные линии — верхние основания тетраэдров, тонкие пунктирные линии — нижние основания тетраэдров.

эдров относятся к связям $Fe, Mg - OH$ (2,08 Å) и $OH - OH$ (2,83 Å). Основания октаэдров не лежат в одной плоскости из-за того, что гидроксилы OH более удалены от плоскости октаэдрических катионов, чем атомы O , тогда как во всех изученных слюдах эти гидроксилы, напротив, приближены к средней плоскости.

Таблица 2

Координаты атомов селадонита с среднеквадратичными погрешностями

| Атомы | x | y | z |
|----------|-----------|-------------|-----------|
| (Fe, Mg) | 0,5 | 0,1648 (9) | 0,0 |
| Si | 0,421 (2) | 0,3326 (10) | 0,275 (2) |
| K | 0,5 | 0,0 | 0,5 |
| O_1 | 0,367 (3) | 0,324 (2) | 0,111 (3) |
| OH | 0,386 (3) | 0,0 | 0,116 (3) |
| O_2 | 0,187 (3) | 0,254 (2) | 0,338 (3) |
| O_3 | 0,445 (3) | 0,5 | 0,338 (3) |

Тетраэдры в структуре селадонита сильно вытянуты. Средние значения $(O-O)_{\text{осн}}$ и $(O-O)_{\text{бок}}$ соответственно равны 2,61 и 2,72 Å. Вследствие значительного уменьшения размеров оснований Si-тетраэдров они соединяются с октаэдрической сеткой почти без дитригонального разворота оснований ($\psi=1^\circ 20'$). Селадонит отличается от других диоктаэдрических

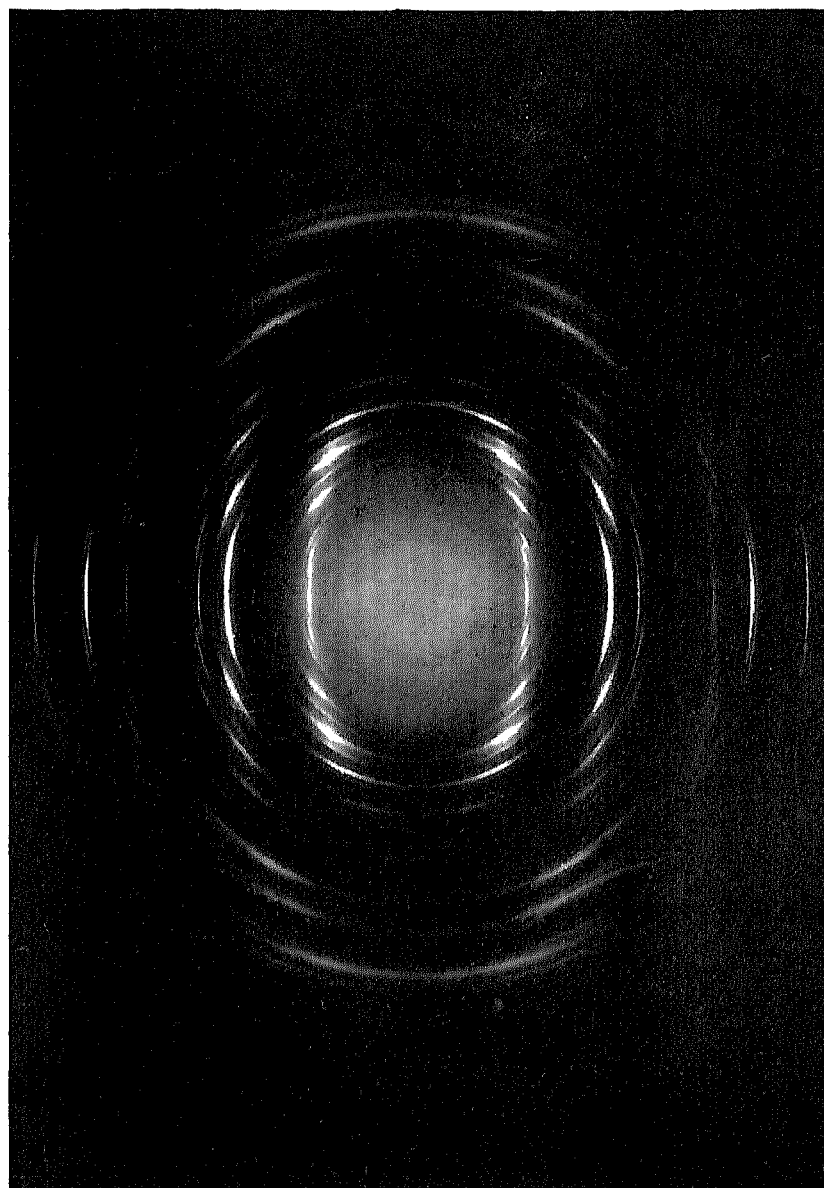


Рис. 1. Электронограмма волосяной текстуры селадонита, $\varphi=60^\circ$

слюд также тем, что основания тетраэдров не имеют наклонов к плоскости (001). Расстояния $Si-O_{\text{верш}}$ и $(Si-O_{\text{баз}})_{\text{ср}}$ примерно равны, причем атом Si смещен из центра тяжести тетраэдров по направлению к $O_{\text{верш}}$. Среднее значение $Si-O$ (1,63₅ Å) превышает соответствующее значение (1,61) для K, Al-слюд [8].

Вследствие малого значения угла ψ межслоевой катион оказывается координированным по вершинам необычной для диоктаэдрических слюд почти правильной гексагональной призмы (средние значения $(K-O)_{\text{внутр}}$ и $(K-O)_{\text{внешн}}$ соответственно равны 3,05 и 3,10 Å). Среднее расстояние от межслоевого катиона до 12 ближайших базальных атомов кислорода в селадоните меньше, чем в других K-слюдах (3,10–3,18 Å). Исключение составляет только F-поллититонит (3,066 Å). Селадонит имеет наимень-

Т а б л и ц а 3

| Межатомные расстояния (Å) в структуре селадонита | | | | | |
|--|-----------------------|------|---------------------------------------|---------|-----|
| Fe, Mg-октаэдр | | | | | |
| Fe, Mg-O ₁ | 2,03(2) | | O ₁ -O ₁ | 2,94(3) | [2] |
| Fe, Mg-O ₁ | 2,04(2) | | O ₁ -OH | 2,99(3) | [2] |
| Fe, Mg-OH | 2,06(2) | | OH-O ₁ | 2,94(2) | [2] |
| (Fe, Mg-O) _{ср} | 2,04 ₆ (4) | | O ₁ -O ₁ | 2,86(3) | |
| | | | O ₁ -OH | 2,91(3) | [2] |
| | | | OH-OH | 2,83(3) | |
| | | | O ₁ -O ₁ | 2,71(3) | [2] |
| | | | (O-O) _{ср} | 2,89(1) | |
| Si-тетраэдр | | | | | |
| Si-O ₁ | 1,64(3) | | O ₂ -O ₂ | 2,61(2) | |
| Si-O ₂ | 1,64(3) | | O ₂ -O ₁ | 2,61(2) | |
| Si-O ₂ | 1,62(2) | | O ₃ -O ₂ | 2,62(3) | |
| Si-O ₃ | 1,64(2) | | O ₁ -O ₃ | 2,77(3) | |
| (Si-O) _{ср} | 1,63 ₅ (4) | | O ₁ -O ₂ | 2,68(3) | |
| | | | O ₁ -O ₂ | 2,72(4) | |
| | | | (O-O) _{ср} | 2,67(1) | |
| Межслоевой промежуток | | | | | |
| K-O ₂ | 3,04(2) | [2] | K-O ₂ | 3,11(2) | [2] |
| K-O ₃ | 3,06(2) | | K-O ₃ | 3,09(3) | |
| (K-O _{внутр}) _{ср} | 3,05(1) | | (K-O _{внешн}) _{ср} | 3,10(2) | |
| | | K-OH | 3,83(3) | | |

шую для K-слюд высоту межслоевого промежутка $\eta=3,23$ Å. Следует отметить, что и расстояние $K-OH=3,83$ Å также самое короткое в слюдах, обычно $K-OH \geq 3,93$ Å.

Из координат атомов следует, что структура селадонита характеризуется реальными значениями межсеточных смещений $\sigma_z(0,321, 0)$, $\tau(0,004, 0)$ (вместо идеальных $(1/3, 0)$, $(0, 0)$), определяющих реальное значение β .

Приведенные структурные особенности селадонита можно поставить в соответствие с преимущественным заселением октаэдров катионами Fe^{3+} и значительным дефицитом положительного заряда в октаэдрической сетке, сопровождаемым практически полным отсутствием изоморфного замещения Si на Al в тетраэдрах.

Средние расстояния $Me-O$ в октаэдрах для Al и Fe^{3+} составляют 1,92 и 2,00 Å. Увеличение размеров октаэдров сопровождается, с одной стороны, уменьшением экранировки взаимного отталкивания октаэдрических катионов и поэтому благоприятствует замещениям Fe^{3+} на Mg, Fe^{2+} . С другой — оно уменьшает экранировку взаимного отталкивания октаэдрических и тетраэдрических катионов, что связано с уменьшением плотности расположения экранирующих O, OH при возрастании параметров a , b . Это приводит к увеличению расстояния между октаэдрическими и

тетраэдрическими катионами по нормали к слою, которые в селадоните составляют 2,74₅ Å, а в Al-слоистых силикатах — 2,67—2,72 Å.

В диоктаэдрических слоистых силикатах каждый тетраэдрический катион испытывает электростатическое отталкивание со стороны двух ближайших октаэдрических катионов, которое препятствует движению тетраэдрических катионов вслед за вершинными атомами кислорода при дитригональном развороте оснований октаэдров. В свою очередь это ограничивает допустимые смещения $O_{\text{верш}}$, которые не могут слишком сильно отдаляться от атомов Si, и значения углов φ , что одновременно обеспечивает более равномерное расположение O, OH и более эффективное их экранирующее действие.

Таблица 4

Углы разворота оснований октаэдров (φ) и тетраэдров (ψ) селадонита в проекции на плоскость ab

| Октаэдр | | Тетраэдр | |
|--------------------------------|-----------|--------------------------------|--------|
| ребро | φ | ребро | ψ |
| O ₁ -OH | 1°45' | O ₂ -O ₂ | 1°35' |
| OH-O ₁ | 2°15' | O ₃ -O ₂ | 1°6' |
| O ₁ -O ₁ | 2°55' | O ₂ -O ₃ | 1°15' |
| Ср. | 2°20' | Ср. | 1°20' |

В структурах Al-слоистых силикатов вследствие более эффективного экранирующего действия атомов O оснований октаэдров допустимы меньшие расстояния между плоскостями октаэдрических и тетраэдрических катионов и возможны большие углы дитригонального разворота оснований октаэдров ($\varphi \sim 6-8^\circ$) без существенного увеличения расстояния $T-O_{\text{верш}}$.

В условиях значительного дефицита положительного заряда в октаэдрической сетке атомы $O_{\text{верш}}$ стремятся приблизиться к Si^{4+} , чтобы компенсировать свой избыток отрицательного заряда. Однако это смещение ограничивается необходимостью экранировки взаимного отталкивания октаэдрических катионов. В результате происходит увеличение высоты октаэдрической сетки, которое, очевидно, все же недостаточно, так как расстояние $Si-O_{\text{верш}}=1,64$ Å. Надо отметить, что увеличению высоты октаэдрической сетки, как и уменьшению угла φ , благоприятствует значительная степень замещения Fe^{3+} на Mg, Fe^{2+} , при которой для противодействия взаимному отталкиванию октаэдрических катионов достаточно меньшая экранировка общими ребрами смежных октаэдров и, следовательно, большая длина этих ребер.

В структуре F-полилитнионита $KLi_2AlSi_4O_{10}F_2$ [8], где также имеется значительный дефицит положительного заряда в октаэдрах, лучшая экранировка более плотно расположенными O, F (из-за меньших параметров a, b) октаэдрических (Li, Al), в среднем имеющих меньший заряд, и тетраэдрических (Si) катионов сопровождается уменьшением отмеченного расстояния между октаэдрическими и тетраэдрическими катионами (в Li, Al-слюдах оно составляет 2,62—2,66 Å), что позволяет атомам $O_{\text{верш}}$ при минимальной толщине октаэдрической сетки (2,09 Å) приблизиться к Si на расстояние 1,564 Å и в большей мере насытить свою валентность. Это в свою очередь приводит к уменьшению положительного заряда на $O_{\text{баз}}$, которые насыщаются за счет межслоевых катионов. При этом $(Si-O)_{\text{ср}}=1,62$ Å.

В противоположность этому в структуре селадонита Si не может уменьшить свое расстояние до $O_{\text{верш}}$ с соответствующим перераспределением валентных усилий Si по вершинам тетраэдров. В то же время атомы

$O_{\text{баз}}$ под влиянием межслоевых катионов не могут приблизиться к Si. В результате происходит увеличение $(\text{Si}-\text{O})_{\text{ср}}$ до $1,63_{\text{б}} \text{ \AA}$.

Избыток отрицательного заряда на OH^- , вызванный замещениями в октаэдрической сетке, частично компенсируется за счет межслоевых катионов. Проявлению электростатического взаимодействия межслоевого катиона с атомами кислорода группы OH^- благоприятствует то, что в структурах слюды это единственные атомы кислорода в октаэдрической сетке, которые достаточно приближены к межслоевым катионам и к тому же не экранируются базальными атомами кислорода. Кроме того, в диоктаэдрических слюдах ориентация OH^- такова, что протон вследствие отталкивания от двух ближайших октаэдрических катионов направлен в сторону пустого октаэдра под острым углом ($\sim 15^\circ$) к плоскости слоя [10]. Возникающее притяжение $\text{K}-\text{OH}$ не только уменьшает высоту межслоевого промежутка, но и сказывается на строении октаэдрической сетки: вызывает увеличение длины ребра $\text{OH}-\text{OH}$ по сравнению с общими для двух октаэдров ребрами $\text{O}-\text{O}$, ведет к увеличению высоты октаэдрической сетки, ограничивает возможность смещения OH для увеличения угла φ .

В условиях большего, чем в мусковитах, сокращения межслоевого промежутка и отсутствия замещений Si на Al для экранировки повышенного взаимного отталкивания падающих в проекции на ab катионов Si^{4+} смежных слоев требуются минимальные размеры оснований тетраэдров, что и объясняет незначительный угол ψ и отсутствие наклонов оснований тетраэдров. С другой стороны, малый угол ψ обуславливается и минимальными размерами, которые имеет безалюминиевая тетраэдрическая сетка. В свою очередь низкий отрицательный заряд $O_{\text{баз}}$ благоприятствует сближению слоев, несмотря на положение в проекции на ab $O_{\text{баз}}$ смежных тетраэдрических сеток [11], которое получается из-за малого угла ψ .

Сравнение структурных характеристик селадонитов из Побужья и Криного Рога и сопоставление их со структурными особенностями мусковитов позволяет сделать некоторые выводы о структурно-минералогической специфике селадонита. Общим для селадонитов в отличие от мусковитов является увеличение расстояния между плоскостями размещения октаэдрических и тетраэдрических катионов, большая высота октаэдрической сетки, меньшие значения углов φ и ψ , сильная вытянутость тетраэдров, увеличение длин $(\text{Si}-\text{O})_{\text{ср}}$, уменьшение высоты межслоевого промежутка и среднего расстояния $\text{K}-\text{O}$. В то же время для селадонитов допустимы тонкие структурные вариации, наиболее чувствительным из которых в отношении состава является угол дитригонального разворота оснований тетраэдров ψ .

Таким образом, присутствие Fe^{3+} в качестве основного октаэдрического катиона при дефиците положительного заряда октаэдров обусловили своеобразные структурные особенности диоктаэдрических слоистых силикатов, оправдывающее их выделение в самостоятельную поменклатурную единицу под наименованием селадонита. Определяющее значение отмеченных признаков не должно ставиться в зависимость от характера остальных октаэдрических катионов и генезиса образцов. Поэтому глаукониты можно рассматривать как близкие по составу октаэдрических катионов гетерогенные образования, у которых основная неразбухающая слюдистая компонента представлена селадонитом.

Литература

1. S. Hendriks, C. Ross. Amer. Mineralogist, 26, 683, 1941.
2. Е. К. Лазаренко. Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 3 и 4. Львовск. гос. ун-т, 1956, стр. 346.
3. К. М. Малкова. Минералог. сб. Львовск. геол. об-ва, 10, 305, 1956.
4. Б. Б. Звягин. Кристаллография, 2, 393, 1957.
5. В. В. Звягин. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. «Наука», М., 1964.

6. О. В. Сидоренко, Б. Б. Звягин, С. В. Соболева. Кристаллография, 20, 543, 1975.
7. Б. К. Вайнштейн. Структурная электронография. Изд-во АН СССР, М., 1956.
8. В. А. Дриц, Б. Б. Звягин, С. В. Соболева. Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия, 10, 199, 1975.
9. H. Takeda, Ch. Burnham. Mineral. Mag., 6, 102, 1969.
10. P. Damma, R. Giese. Z. Kristallogr., 137, 436, 1973.
11. H. Takeda, N. Naga, R. Sadanaga. Mineral. J., 6, 203, 1971.

Институт геологии рудных
месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии АН СССР
Институт геохимии и физики
минералов АН УССР

Поступила в редакцию
18.VI.1976