

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.32

ИЗОМОРФИЗМ В МЕЛИЛИТАХ: УТОЧНЕНИЕ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АКЕРМАНИТА
И ПРОМЕЖУТОЧНОГО МЕЛИЛИТА

В. И. МОКЕЕВА, Е. С. МАКАРОВ

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР,
Москва*

Первые определения структуры мелилита $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg}) \cdot (\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$ были выполнены в 1930 г.: Раас [1] определил структуру синтетического геленита, Уоррен [2] — структуру промежуточного мелилита. Естественно, что точность определения была невысока и структуры определены только в общих чертах. Было найдено (рис. 1), что атомы кальция располагаются в центре восьмивершинника из O-атомов, остальные катионы — в центрах кислородных тетраэдров двух сортов, но распределение катионов по тетраэдрам не установлено. В 1953 г. Смит [3] провел уточнение структуры мелилита, близкого к акерманиту, и на основе полученных значений межатомных расстояний предложил схему распределения атомов магния, алюминия по двум тетраэдрическим позициям. В 1967 г. Корчак и Раас [4] уточняли структуру синтетического геленита, а в 1971 г. Луинатан [5] провел уточнение структуры природного геленита, подтвердив предложенную Смитом схему распределения катионов.

Из трех работ [3—5] только последняя выполнена на современном экспериментальном уровне с использованием дифрактометрических данных, и, следовательно, точные данные по структурам минерального ряда геленит — акерманит получены только для одного крайнего члена ряда — геленита. Чтобы получить более полное представление о структурах всего ряда серии, мы провели уточнение структуры акерманита $(\text{Ca}_{1,33}\text{Na}_{0,51})(\text{Mg}_{0,30}\text{Al}_{0,41}\text{Fe}_{0,16})\text{Si}_{2,02}\text{O}_7$ из магматической породы Маймеча-Катуйской провинции и структуры промежуточного мелилита $(\text{Ca}_{1,06}\text{Na}_{0,05})(\text{Mg}_{0,24}\text{Al}_{0,64}\text{Fe}_{0,12})[\text{Si}_{1,38}\text{Al}_{0,61}]\text{O}_7$ (состав по данным микросондового анализа).

Для исследования было отобрано по одному кристаллу, дающему на лауэграммах хорошие нерасщепленные рефлексы. Параметры тетрагональных элементарных ячеек, измеренные на дифрактометре УРС-50И, имели значения: $a=7,760(1)$, $c=5,029(1)$ Å для акерманита и $a=7,739(2)$, $c=5,045(1)$ Å для промежуточного мелилита.

Набор экспериментальных структурных амплитуд для акерманита получен на автоматическом дифрактометре Р1 «Синтекс», для промежуточного мелилита — на дифрактометре САД-4 Инраф Нониус. Поправки на поглощение не вводились.

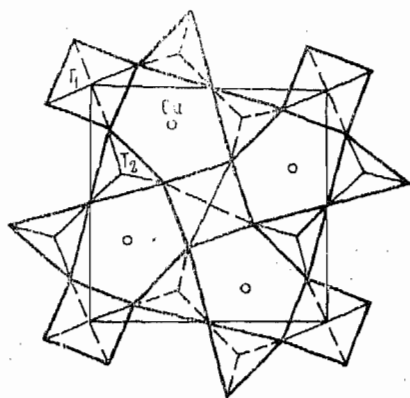


Рис. 1

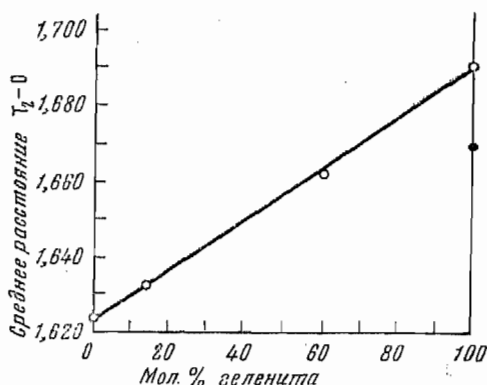


Рис. 2

Рис. 1. Структура мелилита

Рис. 2. Изменение среднего расстояния T_2-O в структуре мелилита в зависимости от состава образца

Уточнение структур проводили методом наименьших квадратов по программе «Рентген 70» для акерманита и по программе «Кристалл» для мелилита, причем в качестве исходных были взяты координаты из работы Смита [3]. В уточнении участвовало 453 рефлекса из 484 для первого объекта и 698 из 710 для второго, окончательные значения R -фактора равны соответственно 0,055 и 0,080. Координаты атомов и анизотропные температурные коэффициенты даны в табл. 1, межатомные расстояния в табл. 2.

В табл. 1 для сравнения сведены параметры элементарных ячеек, координаты атомов и средние межатомные расстояния катион — кислород для всех изученных структур мелилитового ряда (в порядке возрастания геленитового компонента в образце). Из таблицы видно, что с изменением состава расстояния $Ca-O$ меняются мало и незакономерно, тогда как расстояния T_1-O и T_2-O меняются закономерно: с возрастанием в образце доли геленита, т. е. с увеличением содержания Al , расстояния T_1-O уменьшаются, T_2-O увеличиваются. Среднее расстояние T_2-O в акерманите равно 1,624 Å, что соответствует расстоянию $Si-O$ по данным работ [6, 7]. Расстояние T_2-O в структуре промежуточного мелилита, равное 1,66 Å, соответствует расстоянию 1,66 Å для заполнения (Si, Al) -тетраэдра на $Si_{0.7}Al_{0.3}$ из графической зависимости работы [7]. Это же расстояние (1,66 Å) мы получим, если подсчитаем его, исходя из заполнения тетраэдра, согласно написанной нами формуле, и примем расстояния $Si-O$ и $Al-O$ равными соответственно 1,61 и 1,75 Å [6]. Если представить графически зависимость расстояния T_2-O от содержания геленита в образце, как оно следует из написанных в табл. 1 формул, то точки для четырех структур природных мелилитов ложатся на прямую (рис. 2). Точка, соответствующая синтетическому гелениту [4], выпадает из этой закономерности. Мы не можем объяснить причину этого отклонения, однако не исключено, что оно связано с упорядочением катионов в структуре, которое должно быть различным в природных и синтетических образцах.

Полученные данные не оставляют сомнений в том, что в минералах всей серии акерманит — геленит атомы Si и Al изоморфно размещаются в тетраэдрах T_2 , а на долю тетраэдра T_1 остаются атомы Mg , Al , Fe . Этому размещению катионов соответствует также изменение среднего расстояния T_1-O : при переходе от акерманита к гелениту, т. е. при замещении больших по размеру атомов Mg (1,97 Å) атомами Al (1,75 Å)

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки, координаты атомов и средние межатомные расстояния в структурах ряда мелилита

Данные авторов	Смит [3]	Данные авторов	Корчак и Расс [4]	Лунатан [5]
$(\text{Ca}_{1,63}\text{Na}_{0,51}) \times$ $\times (\text{Mg}_{0,36}\text{Al}_{0,41} \times$ $\times \text{Fe}_{0,10}) \text{Si}_{2,0}\text{O}_7$	$(\text{Ca}_{1,648}\text{Na}_{0,195} \times$ $\times \text{K}_{0,039}\text{Fe}_{0,068}) \times$ $\times (\text{Mg}_{0,457}\text{Al}_{0,268} \times$ $\times \text{Fe}_{0,275}) [\text{Si}_{1,803} \times$ $\times \text{Al}_{0,138}] \text{O}_7$	$(\text{Ca}_{1,08}\text{Na}_{0,05}) \times$ $\times (\text{Mg}_{0,24}\text{Al}_{0,04} \times$ $\times \text{Fe}_{0,12}) [\text{Si}_{1,39} \times$ $\times \text{Al}_{0,61}] \text{O}_7$	Синтетический геленит	$(\text{Ca}_{1,96}\text{Sr}_{0,03}\text{Mn}_{0,01})$ $[\text{Al}_{1,63}\text{Mg}_{0,05} \times$ $\times \text{Fe}_{0,02}\text{Si}_{1,02}] \text{O}_7$
a 7,760 (1) c 5,029 (1)	7,789 (5) 5,018 (5)	7,738 (2) 5,045 (1)	7,694 (4) 5,072 (3)	7,7173 (6) 5,0860 (8)
$\text{Ca } x$ 0,3358 (2) y 0,1642 (2) z 0,5091 (3) B 1,20	0,3355 0,1645 0,5073	0,3369 (3) 0,1631 (3) 0,5112 (4) 1,27	0,3386 (7) 0,1614 (7) 0,5109 (9) 1,37	0,3375 (1) 0,1625 (1) 0,5110 (2)
T_1 x 0 y 0 z 0 B 0,68	0 0 0	0 0 0 0,86	0 0 0 0,76	0 0 0
T_2 0,1406 (2) 0,3594 (2) 0,9416 (4) 0,62	0,1396 0,3604 0,9412	0,1433 (3) 0,3567 (3) 0,9538 (5) 0,77	0,142 (2) 0,358 (2) 0,958 (2) 1,00	0,1431 (1) 0,3569 (1) 0,9528 (3)
O_1 0,5 0 0,1775 (15) 1,25	0,5 0 0,1804	0,5 0 0,1798 (17) 1,33	0,5 0 0,183 (4) 1,16	0,5 0 0,1884 (9)
O_2 0,1414 (5) 0,3586 (5) 0,2604 (10) 1,37	0,1450 0,3550 0,2583	0,1409 (9) 0,3591 (7) 0,2730 (11) 1,28	0,143 (3) 0,357 (3) 0,271 (3) 1,68	0,1418 (3) 0,3582 (3) 0,283 (5)
O_3 0,0833 (5) 0,1833 (6) 0,7985 (8) 1,42	0,0820 0,1820 0,7909	0,0851 (7) 0,1748 (8) 0,8017 (8) 1,38	0,091 (1) 0,166 (1) 0,814 (2) 1,46	0,0872 (2) 0,1706 (3) 0,8033 (4)
$(\text{Ca}-\text{O})_{\text{ср}}$ 2,573 $(T_1-\text{O})_{\text{ср}}$ 1,876 $(T_2-\text{O})_{\text{ср}}$ 1,624	2,570 1,876 1,633	2,571 1,807 1,662	2,587 1,734 1,670	2,563 1,785 1,691

Таблица 2

Межатомные расстояния в структурах акерманита и промежуточного мелилита, Å

Расстояние	Акерманит	Промежуточный мелилит	Расстояние	Акерманит	Промежуточный мелилит
$\text{Ca}-\text{O}_1$	2,456	2,445	$4T_1-\text{O}_3$	1,862	1,807
$2\text{Ca}-\text{O}_2$	2,646	2,597	$T_2-\text{O}_1$	1,655	1,707
$\text{Ca}-\text{O}_3$	2,472	2,459	$T_2-\text{O}_2$	1,603	1,611
$2\text{Ca}-\text{O}_3$	2,445	2,450	$2T_2-\text{O}_3$	1,608	1,645
$2\text{Ca}-\text{O}_3$	2,736	2,784			
Среднее	2,573	2,571	Среднее	1,624	1,670

расстояние T_1 —О уменьшается. Полученные результаты несомненно показывают также, что алюминий согласно своей амфотерной природе способен взаимозамещаться как с «кислым» кремнием, так и с «основным» магнием в разных правильных системах точек одной и той же кристаллической структуры.

В работе [5] рассмотрен вопрос о возможности упорядоченного размещения атомов Al и Si по четырем тетраэдрам T_2 . Этот вопрос остается пока не решенным и требует особого исследования, но уже в рамках пространственной группы $P1$.

Авторы благодарят А. И. Полякова и С. М. Александрова за предоставление образцов для исследования, А. А. Бровкина — за помощь в проведении микронзондового анализа.

Поступила в редакцию
22 февраля 1979 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Raaz F. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. Abt. 1, Bd 139, № 6, 1930.
2. Warren B. E. Z. Kristallogr., Bd 74, № 2, 1930.
3. Smith J. V. Amer. Mineralogist, v. 38, № 7—8, 1953.
4. Korczak P., Raaz F. Österreich. Acad. Wiss. math.-naturwiss. Kl., Bd 13, S. 383, 1967.
5. Louisnathan S. J. Canad. Mineralogist, v. 10, № 5, 1971.
6. Shannon R. D., Prewitt C. T. Acta Crystallograph., v. 25, № 5, 1969.
7. Smith J. V., Bailey S. W. Acta Crystallograph., v. 16, № 8, 1963.

УДК 553.23

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДЫ С ВУЛКАНОГЕННЫМИ ПОРОДАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

В. К. ПУРТОВ, В. Я. ОГОРОДОВА, В. Н. АНФИЛОВ

Институт геологии и геохимии УНЦ АН СССР, Свердловск

Взаимодействие воды и водных растворов с вулканогенными породами различного состава экспериментально изучено при температурах до 600° и давлениях до 1500 атм [1—5]. Большой интерес представляют исследования в области более высоких температур, где метасоматические процессы сопровождаются выплавлением кислых расплавов из исходных пород и продуктов их метасоматоза. Такие исследования, в частности, могут играть большую роль в разработке механизма палингеного гранитообразования.

В настоящей работе сделана попытка оценить влияние вулканогенных пород на состав гидротермальных растворов при температурах 700 — 800° и давлении 1000 атм . В опытах были использованы вулканогенные породы Камчатки из коллекции В. А. Абрамова: 1) базальт, Ключевская сопка, прорыв 1974 г.; состоит из фенокристаллов плагиоклаза, оливина, пироксена и стекловатой основной массы; 2) плагиобазальт, поток Авачинского вулкана, сопка Мешенная; сложен фенокристаллами плагиоклаза и основной массой из микролитов плагиоклаза и стекла; 3) липарит, вулкан Купол, Южно-Купольная экструзия; состоит из стекла с отдельными фенокристаллами полевых шпатов, биотита и сферолитовыми образованиями; 4) липаритовая пемза, Курильское озеро, долина Кухтины баты; состоит из стекла и отдельных микролитов. Химические анализы пород приведены в табл. 1.