

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ В ЛИЗАРДИТАХ КАК ОТРАЖЕНИЕ УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

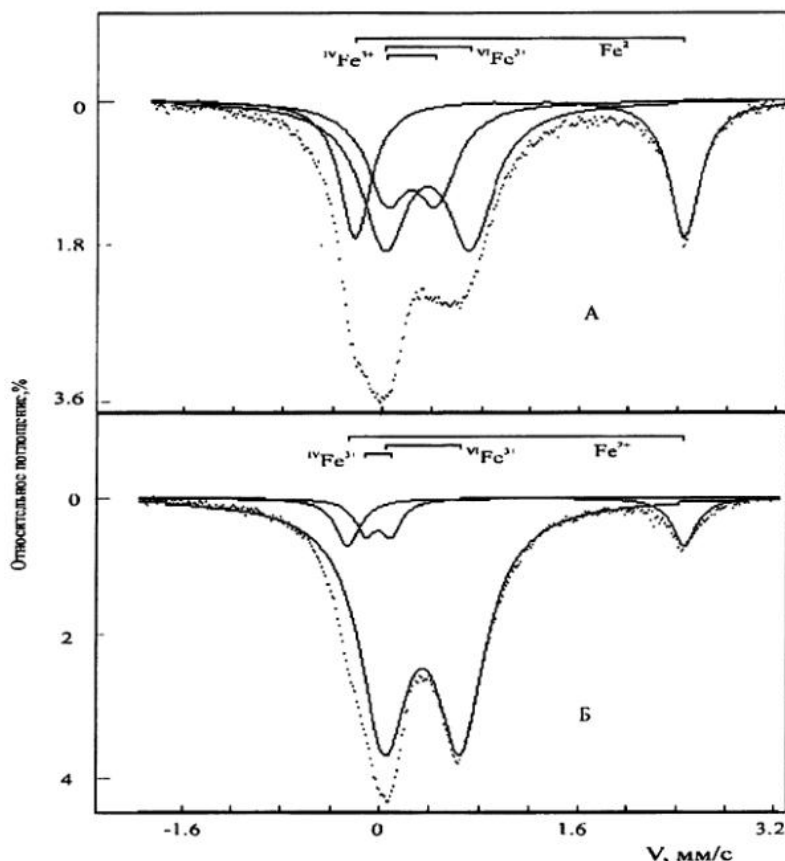
**С.Л. Вотяков, И.С. Чашухин, Ю.В. Шапова, О.Л. Галахова,
Э.И. Юрьева, Т.Я. Гуляева, В.Г. Петрищева, А.Л. Ивановский**

Настоящая работа продолжает наши экспериментальные и теоретические исследования по кристаллохимии минералов серпентиновой группы [Вотяков и др., 1992, 2002; Чашухин и др., 2001] в связи с исследованиями процессов серпентинизации ультрамафитов Урала. Методами мессбауэровской спектроскопии, ДТА, рентгеноструктурного и микрозондового анализа изучены лизардиты – продукты ранней серпентинизации двух уральских массивов – Алапаевского, Кытлымского (Иовское тело) и дунит-клинопироксенитового комплекса массива Кондер (Алданский щит) – вещественного ана-

лога дунитов Платиноносного пояса Урала. На примере раннего лизардита из дунита г. Соловьевой изучено влияние поверхностного выветривания на кристаллохимию лизардита, а на примере Кемпирсайского массива – влияние постсерпентиновых древних метеорных вод. Выполнено квантовохимическое моделирование электронного строения минерала и параметров его мессбауэровских спектров.

Особенности химического состава и структурного состояния лизардитов. На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры раннего лизардита (невыветрелого и из зоны современ-

Рис.1. Мессбауэровские спектры раннего лизардита из дунитов г. Соловьевой (А – не-выветрелый, Б – из зоны современного выветривания) и их разложение на элементарные дублеты, соответствующие ионам окисного и закисного железа.



ного выветривания) из дунитов г. Соловьевой и их разложение по программе Univem-4 (НИИ Физики Ростовского госуниверситета) на элементарные дублеты, соответствующие ионам окисного и закисного железа. Спектры получены на спектрометре СМ2201 при постоянном ускорении в геометрии пропускания. Спектры являются суперпозицией серии перекрывающихся дублетов от ионов окисного и закисного железа в двух структурно-неэквивалентных позициях минерала – тетраэдре и октаэдре. Традиционно [Малышева и др., 1976] при обработке ЯГР-спектров минералов серпентиновой группы выделяется три дублета, сопоставляемых с ионами Fe^{2+} в октаэдрах структуры и с ионами Fe^{3+} в тетраэдрах и октаэдрах. Значения изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), ширины линий (W) и площадей дублетов (S) для ионов $^{57}\text{Fe}^{2+}$, $^{57}\text{Fe}^{3+}$ и $^{57}\text{Fe}^{3+}$ приведены в табл.1. На тройной диаграмме ($^{57}\text{Fe}^{2+}$ - $^{57}\text{Fe}^{3+}$ - $^{57}\text{Fe}^{3+}$) (рис.2) про-

бы лизардитов примыкают к вершине $^{57}\text{Fe}^{3+}$. Оценки значений степени окисления железа, выполненные по мессбауэровским данным, показывают, что она варьирует в пределах от 60 до 90% (рис.3), при этом соотношение ионов окисного железа в тетра- и октапозициях $^{57}\text{Fe}^{3+}/^{57}\text{Fe}^{3+}$ не фиксировано, а меняется почти на порядок (от 0.1 до 0.9). Для ионов окисного железа, по-видимому, преимущественно реализуется чермакитовый тип гетеровалентного изоморфизма

Рис.2. Соотношение ионов окисного и закисного железа по данным мессбауэровской спектроскопии в различных структурных позициях ранних лизардитов.

1-2 – метеорный лизардит из дунитов г. Соловьевой: 1 – невыветрелый, 2 – из зоны современного выветривания; 3 – метеорный лизардит из дунитов Кытлымского массива; 4 – метеорные лизардиты из дунитов массива Кондер, Алданский щит; 5 – метеорные лизардиты из дунитов Алапаевского массива. Стрелкой отмечено направление изменения свойств при выветривании.

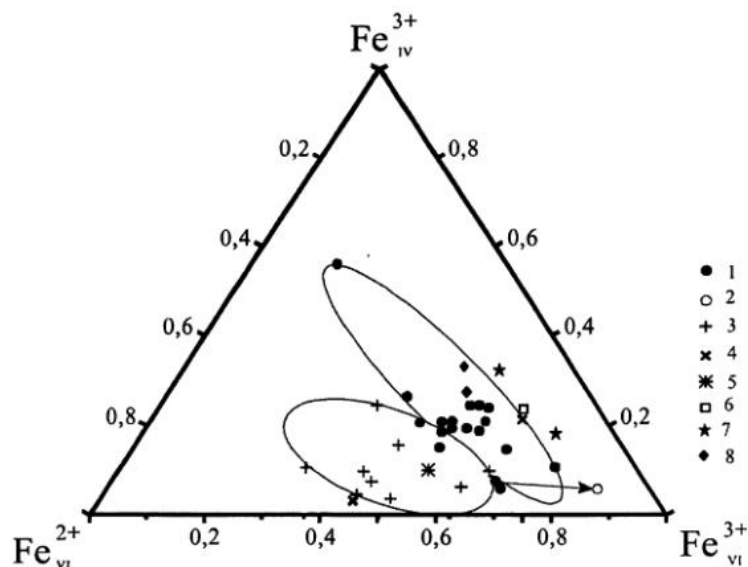


Таблица 1

Параметры спектров ЯГР лизардитов

NN	Параметры иона Fe^{2+}				Параметры иона $^{VI}Fe^{3+}$				Параметры иона $^{IV}Fe^{3+}$				χ^2
	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S	
T1	1.28	2.69	0.28	26.34	0.52	0.54	0.58	66.6	0.14	0.12	0.17	7.1	3.1
T2	1.27	2.72	0.24	9.14	0.52	0.62	0.48	85.5	0.16	0.21	0.20	5.4	3.15
8192	1.31	2.66	0.33	10.3	0.52	0.72	0.56	71.1	0.40	0.34	0.33	18.6	2.5
8197	1.29	2.73	0.30	12.8	0.55	0.76	0.51	54.1	0.47	0.47	0.41	33.1	5.2
8866	1.30	2.7	0.31	13.4	0.54	0.71	0.50	63	0.40	0.38	0.4	23.7	3.2
9005	1.31	2.69	0.30	18.4	0.56	0.69	0.43	48.3	0.41	0.39	0.38	33.3	1.7
9006	1.3	2.68	0.23	20.9	0.53	0.7	0.45	51.5	0.41	0.37	0.35	27.6	3.4
8147	1.41	2.76	0.22	40.4	0.60	0.77	0.50	60.4	0.51	0.28	0.30	10.9	2.8

Примечание: IS – изомерный сдвиг относительно нитропрусида натрия (в мм/с); QS – квадратное расщепление (в мм/с); W – ширина линии (в мм/с); S – площадь соответствующего дублета в спектре (в %). χ^2 – среднеквадратичное отклонение; пробы Нижне-Тагильского (Т1-невыветрелая, Т2-из зоны современного выветривания), Кондерского (8192, 8197), Кытлымского (8866), Алапаевского (9005, 9006) и Кемпирсайского (8147) массивов.

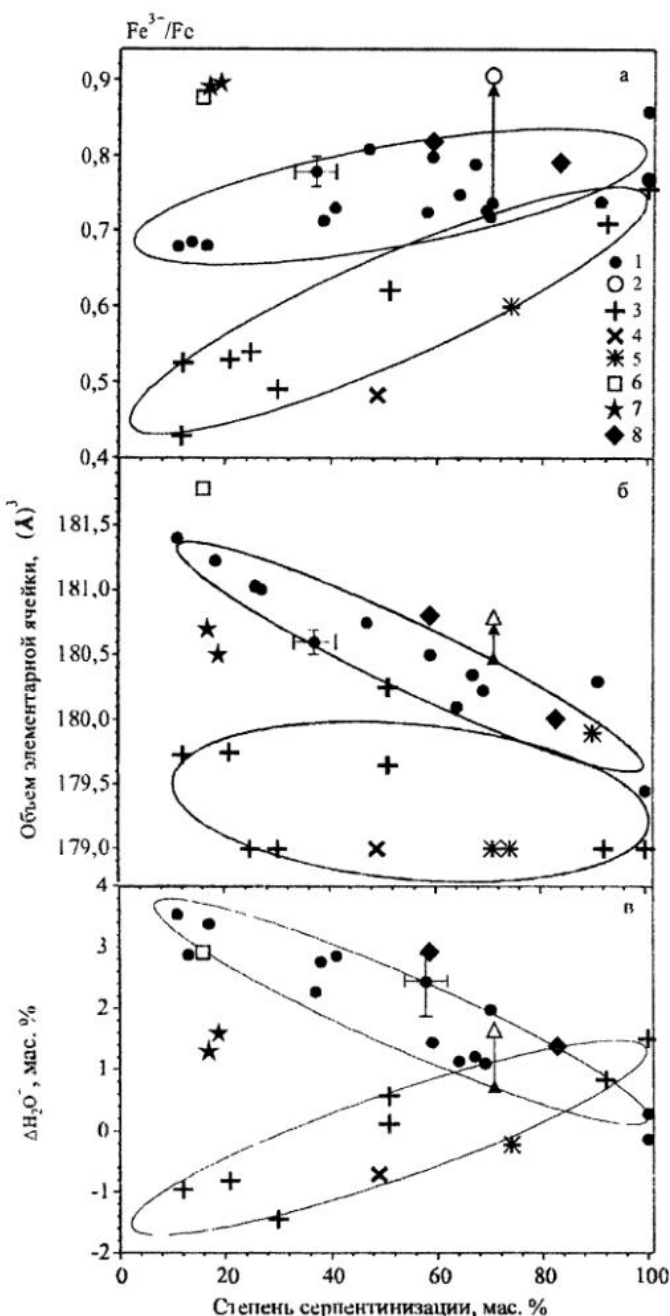
Рис.3. Соотношение степени окисления железа в ранних лизардитах (а), объема их элементарной ячейки (б), величины отклонения от стехиометрии по воде (в) и степени серпентинизации пород.

Обозначения 1-5 те же, что и на рис.2, 6 – океанический лизардит после взаимодействия с древними метеорными водами (Кемпирсайский массив).

$[^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} + ^{\text{VI}}\text{Me}^{2+}] \rightarrow [^{\text{IV}}\text{Me}^{3+} + ^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}]$, при этом депротонизации ближайших ОН-групп не происходит (среди исследованных лизардитов образцов с дефицитом по воде не встречено – пробы Алапаевского, Кытлымского и Кондерского массивов по данным ДТА характеризуются значительным избыточным от стехиометрии содержанием воды – параметр dH_2O варьирует в них от +1.2 до +2.8 мас. % (рис.3).

Как видно из рис.3, поверхностное выветривание лизардитов (массив г. Соловьевой) значительно увеличивает степень окисления железа (на 20% и выше), причем окисление железа происходит за счет увеличения доли ионов Fe^{3+} в октапозициях (за счет перехода $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+} \rightarrow ^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$) при сохранении числа ионов Fe^{3+} в тетрапозициях. Воздействие постсерпентиновых древних метеорных вод на лизардиты Кемпирсайского массива практически не вызывает изменения в них степени окисления железа (рис.2).

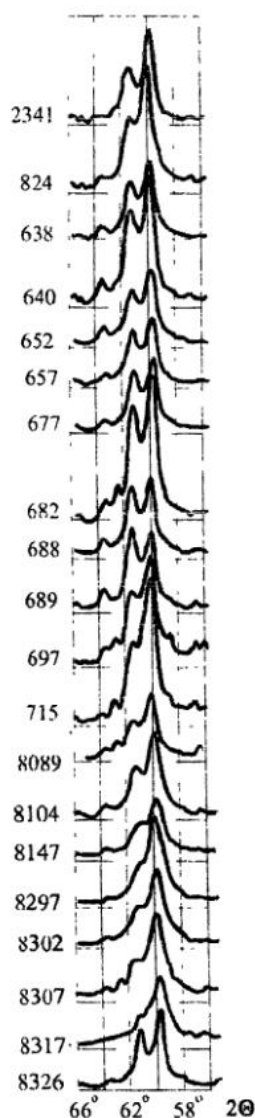
Рентгенографическое исследование алапаевских, кытлымским, кондерских, а также большой (более 80 проб) выборки лизардитов уральских массивов (Кракинского, Войкаро-Сыньинского, Нуралинского и др.) показало, что образцы представлены смесью (в различных соотношениях) политипных модификаций от 1Т до 6Т [в структурной классификации Wicks, O'Hanley, 1988]; это подтверждено и электронно-микродифракционными исследованиями образцов лизардита. Серпентины Кемпирсайского массива представлены практически чистым политипом 1Т, все остальные изученные лизардиты (массивы г. Соловьевой, Нуралинского, Кракинского, Войкаро-Сыньинского, Алапаевского, Кытлымского и др.) сложены политипами 6Т и 1Т и переходными между



ними модификациями. Политип 6Т по сравнению с 1Т обладает большим объемом элементарной ячейки в расчете на однослойную ячейку. Выявлено закономерное изменение соотношения интенсивностей структурных рефлексов (114;03.6) ($2\theta=61-62^\circ$) и (300;03.0) ($2\theta=60-61^\circ$) (рис. 4) от значения 1.05-1.15 в образцах, представленных политипом 6Т, до 0.45-0.55 в 1Т-образцах, промежуточные значения типичны для смесей политипов (рис.5). В приближении линейной зависимости отношения интенсивностей этих отражений от соотношения политипов выполнены качественные оценки их отно-

Рис.4. Дифрактограммы лизардитов в области углов отражений $2\Theta = 57-66^\circ$.

Обр. 2341 – лизардит 1Т из зоны асбестизации Баженовского массива; обр. 824-715 – лизардиты ряда 1Т-6Т из дунитов г. Соловьевой, скв. 7529; обр. 8089-8326 – лизардиты 1Т из гарцбургитов Кемпирсайского массива, скв. 766.



сительных вкладов. Формационная принадлежность и петрографический состав эдуктов серпентинизации на кристаллическую структуру лизардитов (политипный состав, параметры и объем элементарной ячейки) влияния не оказывают. При этом прослеживается зависимость параметров ячейки a и c (и их отношения a/c) от железистости и степени серпентинизации лизардитов.

Генетические аспекты данных кристаллохимии и спектроскопии лизардитов. На рис.2-3 на примере Кемпирсайского массива де-

монстрируется влияние постсерпентиновых (древних и современных) метеорных вод на кристаллохимию лизардита – продукта ранней океанической серпентинизации. Видно, что степень окисления железа в лизардитах, параметры и объем их элементарной ячейки, степень отклонения конституционной воды от стехиометрии после воздействия древних метеорных вод практически не изменяются. В то же время современное поверхностное выветривание, что продемонстрировано на примере дунитов массива г. Соловьевой, существенно – на 20 % увеличивает степень окисления железа в лизардите и практически не сказывается на остальных параметрах структуры и состава этого серпентина (рис.2-3). Таким образом, физико-химические условия, в равновесии с которыми находились древние метеорные воды, по сравнению с современными были существенно более восстановленные; источником растворов, ответственных за раннюю серпентинизацию дунитов г. Соловьевой, были древние метеорные воды. Это утверждение существенно уточняет и конкретизирует ранее высказанный нами вывод о зависимости кристаллохимичес-

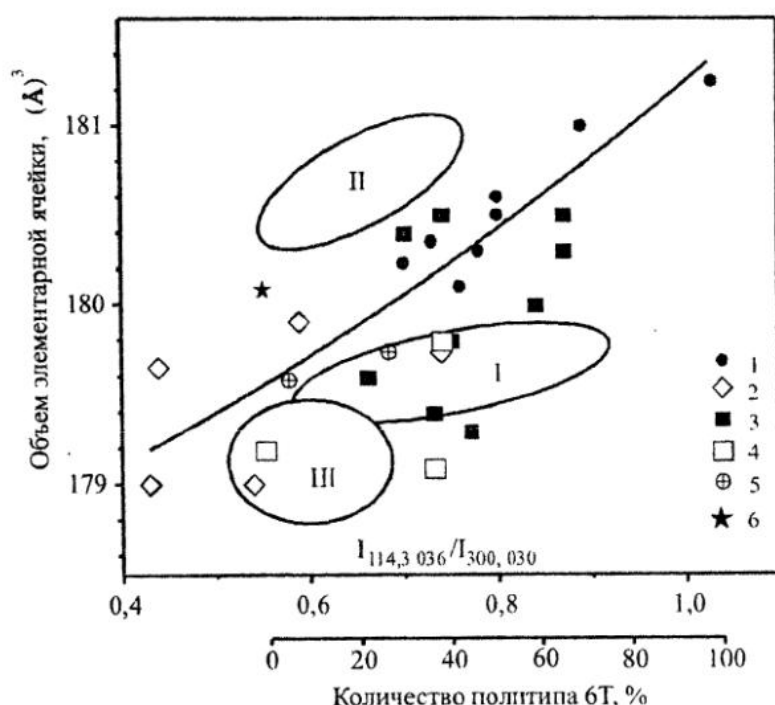


Рис. 5. Зависимость объема элементарной ячейки лизардитов от количества политипа 6Т в кристаллической структуре лизардита.

1 – дуниты г. Соловьевой; 2 – дуниты и гарцбургиты Кемпирсайского массива; 3-4 – Войкаро-Сынынский массив: 3 – гарцбургиты, 4 – дуниты; 5 – лерцолиты массива Северный Крак, 6 – лизардит 1Т из зоны асбестизации Баженовского массива. Эллипсы: I – дуниты массива Желтая сопка, II-III – гарцбургит-лерцолитовые серии массивов Южный Крак и Нурали, соответственно.

ких свойств раннего лизардита от состава находящихся в контакте с ним постсерпентиновых вод [Вотьяков, Чашухин 1992]. Полученные результаты позволяют сформулировать методический вывод: для корректного определения источника серпентинизирующих вод по химико-структурным параметрам раннего лизардита следует принимать во внимание, прежде всего, рентгеноструктурные данные и степень отклонения от стехиометрии конституционной воды в серпентине. Корректное использование данных по степени окисления железа возможно лишь при скважинном опробовании ультрамафитов ниже уровня проникновения современных метеорных вод.

Подтверждением данным выводам служат результаты изучения химико-структурных параметров лизардитов из дунитов Иовского тела Кытлымского массива (Северный Урал), дунитов Кондерского массива (Алданский щит) – вещественных аналогов дунитов Платиноносного пояса Урала, а также дунитов Алапаевского массива (Средний Урал). В связи с отсутствием скважинного материала опробование дунитов в первых двух массивах было проведено по поверхности. Обращает внимание резкое увеличение степени окисления железа в лизардите, превышающее первичное на 20 %; остальные параметры состава серпентина близки метеорным. Численные данные параметров состава (включая степень окисления железа) лизардитов из дунитов Алапаевского массива, опробованных из керна скважин с глубин более 70 м, располагаются в соответствующих полях составов метеорных серпентинов (рис.3).

Электронное строение и параметры мессбауэровских спектров лизардитов. В последние годы в мировой минералогической литературе проявляется повышенный интерес к исследованиям в области теоретической кристаллохимии минералов и расчету их спектроскопических параметров, в том числе и мессбауэровских [см. например: Lougear, et al. 2000 ; Grodzicki, et al. 2001]. Для слоистых силикатов из группы серпентиновых минералов подобные расчеты их мессбауэровских параметров были

начаты нами в работе [Вотьяков и др., 2002] на основе использования упрощенного модельного 38-атомного фрагмента структуры $[^{IV}MeSi_3^{VI}Mg_3O_{13}(OH)_9]^{13-}$ (где Me= Si, Fe, Al). Последний состоял из четырех связанных между собой кислородных тетраэдров, один из которых центральный, с ионом Me, и трех симметрично расположенных кислородных октаэдров с катионами магния бруситоподобного слоя. Выбранный кластер использовался нами для моделирования гетеровалентных замещений в тетрапозициях $Al^{3+}(Fe^{3+}) \rightarrow Si^{4+}$; для центрального атома ^{IV}Me он воспроизводит структуру его первой и второй координационной сфер, но не учитывал влияние межслоевых взаимодействий на электронное строение. Вследствие этого в настоящей статье предприняты расчеты с использованием усложненного кластера в виде 63-атомного фрагмента (рис.6) $[MeMg_6Si_4O_{20}(OH)_{16}]^{42-}$, где Me= Mg, Fe, Al, позволяющего провести расчеты свойств катионов в октапозициях бруситового слоя минерала, межслоевых взаимодействий и изучить влияние вхождении в минерал примесных трехвалентных катионов (Fe^{3+} и Al^{3+}). Центральный атом данного кластера – октаэдрически координированный катион Me бруситового слоя; его ближайшее окружение – искаженный кислородный октаэдр, в котором два кислорода – апикальные, три кислорода – из внешних (по отношению к двойному слою) OH-групп и один кислород – из внутренней OH-группы. Межатомные расстояния Me-O соответственно принимались равными 2.121 (для апикальных кислорода), 2.026

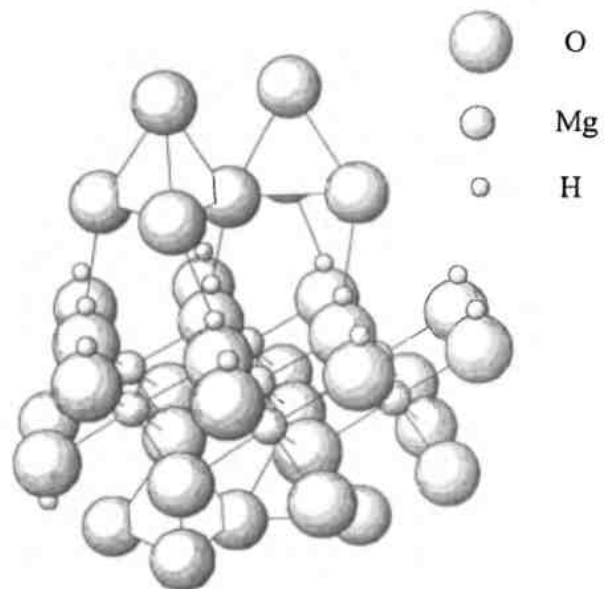


Рис.6. Расчетный кластер – 63-атомный фрагмент структуры лизардита $[FeMg_6Si_4O_{20}(OH)_{16}]^{42-}$.

(для двух кислорода из трех внешних ОН-групп), 2.021 (для одного кислорода из внешних ОН-групп) и 2.082 Å (для кислорода из внутренней ОН-группы). Вторая координационная сфера центрального катиона включала шесть катионов бруситового слоя в кислородном окружении и четыре атома кремния, два из которых принадлежали рассматриваемому двойному слою, а два других – соседнему слою и были связаны с центральным октаэдром водородной связью, т.е. в структуре кластера учтена реальная координация как апикальных кислорода, так и внешних ОН-групп (для водородов последних дополнительно учтено модифицирующее влияние межслоевого взаимодействия). Расчеты электронного строения и особенностей

химической связи в кластере $[\text{MgMg}_6\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{42-}$ выполнены неэмпирическим МО ЛКАО-методом дискретного варьирования [Щапова и др., 2000].

Электронное строение беспримесного лизардита по данным расчета кластера $[\text{Mg}_{\text{цент}}\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{42-}$. Общий спектр электронных состояний лизардита зависит от межатомных связей в кремнекислородном и бруситовом слоях. Валентная полоса сформирована, в основном, 2s- и 2p-состояниями кислорода с незначительным примешиванием 3s-, 3p-состояний кремния (рис. 7), что отражает наличие ковалентной составляющей связи кремний-кислород и соответствуют классическим представлениям об электронной структуре силикатов [см., например, Griscom, 1977]. Состояния 3s и 3p-Mg, формирующего с кислородом ионную связь, не участвуют в образовании валентной полосы, давая вклад в вакантные состояния наряду с орбиталями 3s-, 3p-Si. При этом энергетический спектр Mg, расположенных на периферии кластера, мало отличается от энергетического спектра центрального атома Mg, что подтверждает правомерность использованного нами ранее подхода “малого кластера” [Вотьяков и др., 2001] с периферийными атомами Mg для анализа химического связывания.

Структурная неэквивалентность различных атомов кислорода и их участие в межслоевом взаимодействии приводит к различию распределений соответ-

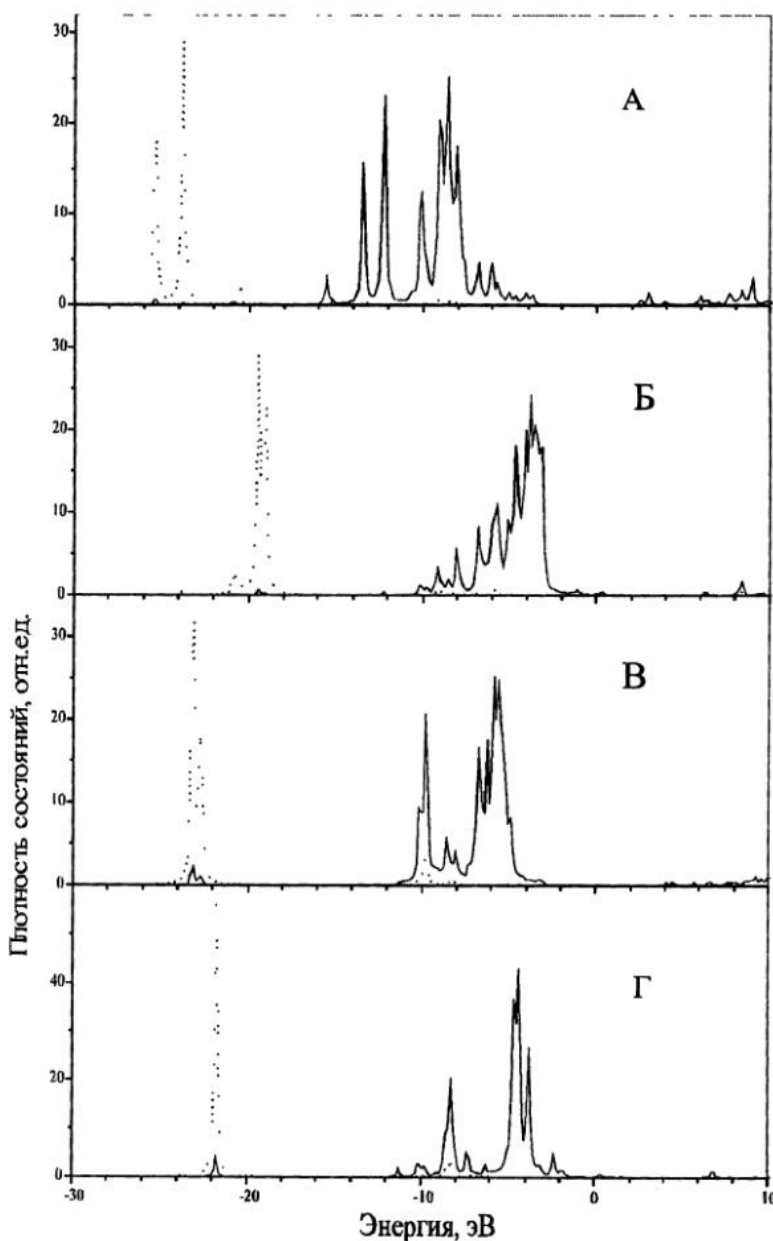


Рис. 7. Спектры электронных состояний неэквивалентных атомов кислорода (а – базальный кислород, б – апикальный кислород, в – кислород внешней ОН-группы, г – кислород внутренней ОН-группы) в кластере $[\text{Mg}_{\text{цент}}\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{42-}$. Пунктиром показаны 2s-состояния, сплошной линией – 2p-состояния кислорода.

ствующих плотностей состояний (рис.7): наиболее глубоко в валентной зоне расположены состояния базальных атомов кислорода ($O_{\text{БАЗ}}$), формирующих химическую связь в кремнекислородном слое, тогда как верх валентной полосы образован состояниями апикальных атомов ($O_{\text{АП}}$), связывающих кремнекислородный и бруситовый слои; энергетическая щель между состояниями $2s-O_{\text{БАЗ}}$ и $2s-O_{\text{АП}}$ составляет величину 5.8 эВ. В этот интервал попадают $O-2s$ состояния ОН-групп, причем состояния атомов кислорода внешних ОН-групп лежат на 1.3 эВ глубже состояний внутренних ОН-групп за счет их участия в ионной связи с тремя ионами Mg. Как и ранее [Вотяков и др., 2001] для кластера $[^{IV}\text{Si}_{\text{центр}}^{IV}\text{Si}_3^{VI}\text{Mg}_3\text{O}_{13}(\text{OH})_9]^{13-}$, в настоящих расчетах получено, что расщепление $O2s$ -полосы наиболее сильно выражено для базальных атомов кислорода (1.5 эВ), тогда как для апикального и атома кислорода внешней ОН-группы заметно меньше (0.5 и 0.4 эВ, соответственно). Величина энергетической щели между занятыми $O2p$ -состояниями апикального кислорода и вакантными $3s$ -состояниями Si составляет 5.6 эВ.

Электронные конфигурации собственных атомов лизардита по данным расчета 63-атомного кластера оказались близки конфигурациям, полученным нами ранее [Вотяков и др., 2001] при расчете малого кластера (табл.2, где приведены значения маллиkenовских зарядов атомов, определенных как суммы заселенностей атомных орбиталей данного атома и 50% заселенностей перекрывания орбиталей данно-

го атома с его ближайшими соседями). Из табл.2 видно, что основные различия расчетов двух типов кластеров касаются электронного строения водорода и внешних ОН-групп и связаны с неучетом их реальной координации в малом кластере. Следует заметить, что значения маллиkenовских зарядов периферийных атомов, формирующих преимущественно ионную связь, имеют несколько завышенные значения по сравнению с их зарядами в центре кластера, тогда как при наличии заметной ковалентной составляющей указанные заряды занижаются (см. данные для иона магния и кремния, соответственно, табл.2). Данный факт был отмечен нами ранее для хромшпинелидов [Щапова и др., 2000].

Использование 63-атомного кластера позволило получить новую информацию о химической связи и распределении заряда в слоях и межслоевом пространстве лизардита. В табл. 3 приведены заряды атомов, рассчитанные пространственным интегрированием электронной плотности по методике [Рыжков, 1998]. Заряды центральных атомов кластеров Mg и Si равны, соответственно, 1.56 и 2.50 ед.зар.эл., что в пересчете на степень ионности по методике [Вотяков и др., 2002] составляет 0.78 и 0.63. Заряд апикального атома кислорода равен -1.27 ед.зар.эл.. В то же время заряд базального атома кислорода заметно зависит от учета межслоевого взаимодействия - без учета межслоевого взаимодействия это значение составляет -1.33 ед.зар.эл., а при учете водородной связи между слоями составляет -1.11 ед.зар.эл., то

Таблица 2
Маллиkenовские заряды ионов, рассчитанные для разных кластеров структуры лизардита

Ион	Маллиkenовские заряды, ед.зар.эл.		
	Кластер I*	Кластер II	Кластер III
Fe _{центр}	-	-	1.74
Mg _{центр}	-	1.69	-
Mg _{периф}	1.71	1.73	1.74
Si _{центр}	2.54	-	-
Si _{периф}	2.37	2.36	2.36
O _{АП}	-1.37	-1.36	-1.33
O _{БАЗ}	-1.38	-1.37	-1.38
O (ОН _{внеш})	-	-1.32	-1.33
O (ОН _{внутр})	-	-1.34	-1.34
O (ОН _{граничн})	-1.12	-	-
H	0.13	0.43	0.45

Примечание. * – кластер I соответствует $[^{IV}\text{Si}_{\text{центр}}^{IV}\text{Si}_3^{VI}\text{Mg}_3\text{O}_{13}(\text{OH})_9]^{13-}$, II – $[^{VI}\text{Mg}_{\text{центр}}^{VI}\text{Mg}_6^{IV}\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{42-}$ и III – $[^{VI}\text{Fe}_{\text{центр}}^{VI}\text{Mg}_6^{IV}\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]^{41-}$.

Таблица 3

Интегральные заряды ионов, рассчитанные для разных кластеров структуры lizardita по методике [Рыжков, 1998]

Ион	Интегральные заряды (ед.зар.эл.)		
	Кластер I*	Кластер II	Кластер III
Fe _{центр}	-	-	1.56
Mg _{центр}	-	1.56	-
Mg _{периф}	1.61	1.61	1.60
Si _{центр}	2.50	-	-
Si _{периф}	2.39	2.39	2.39
O _{ап}	-1.27	-1.27	-1.22
O _{баз} (без учета межслоев. взаим.)	-1.24	-1.33	-1.32
O _{баз} (с учетом межслоев. взаим.)	-	-1.11	-1.12
O (из OH _{внеш}) (без учета межслоев. взаим.)	-	-0.65	-0.63
O (из OH _{внеш}) (с учетом межслоев. взаим.)	-	-0.73	-0.68
O (из OH _{внутр})	-	-0.66	-0.60
O (из OH _{гран})	-0.53	-	-
H (из OH _{внеш}) (без учета межслоев. взаим.)	-0.32	-	-
H (из OH _{внеш}) (с учетом межслоев. взаим.)	-	-0.06	-0.05
H (из OH _{внутр})	-	-0.10	-0.10
Суммарный заряд OH _{внеш}	-	-0.78	-0.73
Суммарный заряд OH _{внутр}	-	0.76	-0.70
Суммарный заряд OH _{гран}	-0.85	-	-

есть имеет место оттягивание части электронной плотности и уменьшение отрицательного заряда базального кислорода за счет водородной связи. Напротив, заряд внешних OH-групп при этом увеличивается по абсолютной величине от -0.65 (без учета межслоевого взаимодействия) до -0.73 ед.зар.эл. (при наличии водородной связи). С учетом заряда водородных атомов суммарное значение заряда OH-групп в lizardite составляет величину -0.76 ÷ -0.78 ед.зар.эл., что несколько превышает значение -0.89, принятое нами ранее [Вотьяков и др., 2001].

Таким образом, учет межслоевого взаимодействия наиболее существенно влияет на электронную структуру кислородных атомов, он приводит к оттягиванию электронной плотности от базального атома кислорода с понижением его интегрального заряда и увеличению отрицательного заряда взаимодействующего с ним через водород кислорода внешней OH-группы. При этом нами не обнаружено значимого влияния водородного межслоевого связывания на состояние ближайших катионов (Si, Mg).

Электронное строение примесных ионов Fe³⁺ в октаэдрических позициях lizardita по данным расчета кластера [V¹Fe_{центр}^{VI}Mg₆^{IV}Si₄O₂₀(OH)₁₆]⁴²⁻. Сравнение маллиkenовских зарядов (см. табл.2) и парциальных плотностей состояний различных типов атомов кислорода при замещениях Mg²⁺→Fe³⁺ в

бруситовом слое lizardita показывает, что замещения оказывают влияние, главным образом, на электронную конфигурацию апикальных атомов кислорода, тогда как характеристики атомов кислорода внешних и внутренних OH-групп ближайшего окружения изменяются мало, а характеристики базального атома остаются неизменными. Основной пик 2s-состояний апикального атома смещается вглубь валентной зоны и становится отделенным от основного пика базального атома энергетической щелью 5.3 эВ (вместо 5.8 эВ в исходном кластере). При этом происходит заметное перераспределение плотности состояний в отдельных пиках спектра данного атома. Неодинаковос изменение характеристик разных типов атомов из кислородного окружения центрального катиона при замещениях указывает на различие характеристик их химического связывания с центральным катионом. Малые изменения электронной структуры OH-групп при замещениях свидетельствуют о том, что параметры межслоевого связывания слабо зависят от состава бруситового слоя.

Маллиkenовские заряды кремния и магния на периферии кластера при замещении Mg²⁺→Fe³⁺ в центре кластера практически не меняются (см. табл.2). Этот факт означает, что, в рамках использованного приближения об отсутствии релаксации структуры при таком замещении, электронные конфигурации основ-

ных катионов тетраэдрического и бруситового слоев в окрестности среднего порядка мало чувствительны к замещениям $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Этот вывод подтверждается также практически неизменным видом спектров парциальных плотностей 3s-, 3p-состояний кремния и магния.

Пространственное распределение электронной плотности в области ближнего порядка иона окисного железа заметно отличается от распределения вокруг Mg, о чем свидетельствует изменение интегральных зарядов атомов кислорода: все они уменьшаются на 0.05-0.06 ед.зар.эл., только заряд базального атома сохраняется без изменений. Сохранение интегрального заряда и спектра плотности состояний базального атома кислорода указывает на то, что замещения $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ не влияют на состояние атомов кислорода тетраэдрического слоя через водородную связь. Этот вывод согласуется с сохранением величины интегрального заряда атомов водорода. Уменьшение зарядов ближайших к иону железа апикального атома и атомов кислорода ОН-групп может быть проявлением более высокой ковалентности химической связи Fe-O по сравнению с Mg-O. Действительно, степень ионности связи с кислородом, определенная как отношение интегрального заряда катиона к его формальной валентности, составляет 0.52 для ионов окисного железа и 0.78 для Mg. Аналогичный результат уменьшения степени ионности связи при замещениях $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ был получен нами ранее и для минерала шпинели [Вотьяков и др., 2002]. Отметим, что полученная для октапозиции лизардита степень ионности связи $^{VI}Fe-O$ выше, чем для октапозиции шпинели [Вотьяков и др., 2002]. При этом ионность связи окисного железа в октапозиции лизардита оказывается заметно ниже ионности связи в тетрапозиции (0.67).

Спектр электронных состояний ионов железа имеет классический для октаэдрической координации вид: образуются две группы уровней – низкоэнергетическая $t_{2g} (3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz})$

и высокоэнергетическая $e_g (3d_{z^2} \text{ и } 3d_{x^2-y^2})$ – атомные орбитали. Полоса занятых Fe3d-состояний имеет ширину ~1,9 эВ и отделена от вакантных состояний энергетической щелью ~1,8 эВ. Занятые 3d-состояния примесных атомов железа перекрываются и частично гибридизуются с 2p-полосой кислородных атомов, вследствие чего возникает ковалентная составляющая химической связи железо–кислород. Расчетные характеристики ионов окисного железа в октапозициях лизардита в сравнении с характеристиками тетрапозиции приведены в табл.4. Ионы в октапозициях имеют более высокую заселенность d-орбиталей, чем в тетрапозициях; для них реализуется более высокоспиновое состояние, чем для тетраионов.

На основе полученных данных по распределению электронной плотности в серпентинах для интерпретации мессбауэровских спектров ионов окисного железа проведен расчет градиентов электрического поля (ГЭП) на его ядрах и параметра квадрупольного расщепления; расчеты выполнены с учетом вкладов в градиент как от собственных электронов ионов железа, так и от ионов кислорода ближайшего окружения (КБО). Для атома окисного железа в тетраэдрическом окружении электронный вклад в ГЭП обеспечивается относительным уменьшением электронной плотности на $3d_{xy,xz,yz}$ -атомных орбиталях железа. Максимальная компонента электронного вклада в ГЭП ($0.844 \cdot 10^{21}$ В/м²) на порядок больше вклада от ближайших ионов кис-

Таблица 4
Расчетные характеристики окисного железа в тетра- и октапозициях лизардита

Характеристика	Тетрапозиции (по данным расчета кластера $[^{IV}Fe_{Mg1}^{IV}Si_3^{VI}Mg_3O_{13}(OH)_2]^{13-}$)	Октапозиции (по данным расчета кластера $[^{VI}Fe_{Mg1}^{VI}Mg_6^{IV}Si_4O_{20}(OH)_{16}]^{41-}$)
Электронная конфигурация иона	$3d^{5.602} 4s^{0.086} 4p^{0.151}$	$3d^{5.916} 4s^{0.192} 4p^{0.157}$
Интегральный заряд, ед.зар.эл.	2.00	1.56
Степень ионности химической связи Fe-O	0.67	0.52
Нескомпенсированный магнитный момент, μ_B	3.13	3.95

лорода ($0.027 \cdot 10^{21}$ В/м²). Однако с учетом эффекта антиэкранирования, увеличивающего вклад от ионов кислорода, оба вклада по порядку величины близки. В собственных осях суммарный тензор ГЭП, учитывающий собственный электронный и кислородный вклады, имеет максимальную компоненту $0.924 \cdot 10^{21}$ В/м², что соответствует величине параметра квадрупольного расщепления Мессбауэровского спектра 0.193 мм/с, причем направление максимального градиента составляет углы 80°, 14° и 80° с направлениями кристаллофизической системы координат. Полученное значение квадрупольного расщепления ионов окисного железа в тетраэдре укладывается в диапазон экспериментально наблюдаемых величин.

Градиент электрического поля на ядре иона окисного железа в октаэдре лизардита по данным расчета упрощенного кластера $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{OH})_4]^{3+}$, не учитывающего пространственного искажения КБО (все атомы кислорода расположены на взаимно-перпендикулярных осях, длины Fe-O связей соответствуют реальным значениям), составляет $0.2167 \cdot 10^{22}$ В/м² в направлении локальной оси z. Компоненты ГЭП в направлениях осей x и y в два раза слабее. Собственные оси тензора ГЭП практически совпадают с направлениями локальных осей x, y, z. Вклад в ГЭП от собственных электронов атома железа обусловлен слабым уменьшением заселенности $3d_{(z^2)-(x^2-y^2)}$ - атомных орбиталей железа по сравнению с заселенностями других атомных орбиталей. Решеточный вклад в ГЭП с учетом эффекта антиэкранирования превышает электронный вклад и, имея одинаковый знак с компонентами электронного вклада, обеспечивает расчетное значение величины. Значение параметра квадрупольного расщепления 0.45 мм/с находится в качественном согласии с экспериментом. Очевидно, что при учете реальных пространственных искажений октаэдра параметр квадрупольного расщепления должен возрастать.

Выводы. Выполнено ЯГР, ДТА, рентгеноструктурное и микронзондовое изучение серии проб лизардитов – продуктов ранней серпентинизации двух уральских массивов – Алапаевского, Кытлымского (Иовское тело) и дунит-клинопироксенитового комплекса массива Кондер (Алданский щит) – вещественного аналога дунитов Платиноносного пояса Урала. На примере раннего лизардита из дунита г. Соловьевой изучено влияние поверхностного выветривания

на кристаллохимию лизардита, а на примере Кемпирсайского массива – влияние постсерпентинитовых древних метеорных вод. Выполнено квантовохимическое моделирование электронного строения минерала и параметров его мессбауэровских спектров. Показано, что для корректного описания химической связи в лизардитах необходим учет межслоевого взаимодействия, который может быть выполнен в рамках расчета расширенного 63-атомного кластера.

Авторы благодарны А.А. Ефимову за любезно предоставленные образцы дунитов массивов Желтая Сопка, Кытлымского и Кондерского.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 01-05-65214.

Список литературы

- Вотьяков С.Л., Чащухин И.С., Быков В.Н., Миронов А.В. Поведение ионов железа в минералах ультрабазитов // Геохимия. 1992. №11. С.1452-1464
- Вотьяков С.Л., Шапова Ю.В., Чащухин И.С. и др. Степень ионности связи металл-кислород в хромшпинелидах по данным квантово-химических расчетов // Докл. РАН. 2002. Т.383. №2. С.236-240.
- Вотьяков С.Л., Чащухин И.С., Шапова Ю.В. и др. О кристаллохимии антигортитов // Ежегодник-2001. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 2002. С.172-184.
- Рыжков М.В. Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах // Ж. структ. хим. 1998. Т.39. № 6. С.1134-1140.
- Чащухин И.С., Вотьяков С.Л., Гуляева Т.Я. и др. О природе ранней серпентинизации ультрамафитов Урала по данным изучения серпентина // Ежегодник-2000. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 2001.
- Шапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В. и др. Квантовохимические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров мессбауэровских спектров // Миасс: УрО РАН. 2000. 71 с.
- Benco L. Electron densities in hydrogen bonds: lizardite-1T // Eur.J.Mineral. 1997. № 9. P. 811-819.
- Benco L., Smrcok L. Hartree-Fock study of pressure-induced strengthening of hydrogen bonding in lizardite-1T // Eur.J.Mineral. 1998. № 10. P. 483-490.
- Fuch Y., Linares J., Mellini M. Mossbauer and infrared spectrometry of lizardite-1T from Monte Fico, Elba // Phys.Chem.Minerals. 1998. V. 26. P.111-115.
- O'Hanley D., Dyar M. The composition of lizardite 1T and formation of magnetite in serpentinites // Amer. Mineral. 1993. V.78. P.391-404.

- O'Hanley D., Dyar M.* The composition of chrysotile and its relationship with lizardite//Canad. Mineral. 1998. V. 36. P. 727-739.
- Griscom D.L.* The electronic structure of SiO_2 : a review of recent spectroscopic and theoretical advances // Journ. Non-Cryst. Solids. 1977. V. 24. P. 155-234.
- Grodzicki M., Heuss-Assbichler S., Amthauer G.* Mossbauer investigations and molecular orbital calculations in epidote// Phys.Chem.Min. 2001. V. 28. N 9. 675-681.
- Lougear A., Grodzicki M., Bertoldi C., Trautwein A.X., Steiner K., Amthauer G.* Mossbauer and molecular orbital study of chlorites// Phys.Chem.Min. 2000. V. 27. N. 4. P. 258-269.
- Mellini M.* The crystal structure of lizardite – 1T: hydrogen bonds and polytypism //Amer.Mineral. 1982. V. 67. P. 587-598.
- Vitti C., Mellini M.* Contrasting chemical composition in associated lizardite and chrysotile in veins from Elba, Italy//Eur.J.Mineral. 1998. V. 9. P. 585-596.
- Wicks F., O'Hanley.* Serpentine Minerals, Structures and Petrology//Reviews in Mineralogy. V. 19, Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas). Mineral. Society of Amer. 1988. P. 91-167.