

**С.Л. Вотяков, И.С. Чашухин, Ю.В. Щапова, Э.И. Юрьева,
О.Л. Галахова, В.А. Семенкин, А.Л. Ивановский**

О КРИСТАЛЛОХИМИИ АНТИГОРИТОВ

К концу 80-х годов прошлого века было убедительно доказано, что серпентиновые минералы не являются полиморфными модификациями одного состава, а представляют собою самостоятельные минеральные виды [Whittaker, Zussman, 1956; Kalousek, Muttart, 1957; Page, 1968; Штейнберг, Чашухин, 1970, 1977;

Whittaker, Wicks, 1970 и др.]. Совокупность химических, рентгеноструктурных, электронно-микродифракционных, термогравиметрических и спектроскопических данных свидетельствует, что все разнообразие морфологических разновидностей серпентинов можно свести к трем главным минеральным видам – лизардитам,

хризотилам и антигоритам. По химическому составу эти виды различаются, прежде всего, количественными соотношениями оснований, кремнезема и конституционной воды.

В последние годы в минералогической литературе интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям по кристаллохимии этой группы минералов явно возрастает; используются различные физико-химические и спектроскопические (ЯГР, ИК и др.) методики, причем в подавляющем числе работ в качестве объекта изучения выбираются либо лизардиты, либо хризотилы. По ним накоплен обширный материал [Малышева и др., 1976; Вотяков и др., 1992; Blaauw et al., 1979; Fuch et al., 1998; O'Hanley, Dyar, 1993, 1998; Vitti, Mellini, 1998]; имеется определенный опыт использования результатов кристаллохимических исследований этих минералов для решения петрогенетических вопросов, реконструкции геодинамических условий становления ультрамафитовых массивов. В частности, наши исследования показали существенные отличия в поведении разнозарядных ионов железа в структуре лизардита, содержащий конституционную воду и самой его структуры в метеорных и океанических ранних серпентинах [Чашухин и др., 2001]. Данные по кристаллохимии хризотиллов находят практические технологические применения [Крутиков, Булатов, 1985].

В сопоставлении с другими серпентиновыми минералами кристаллохимические особенности антигорита изучена менее детально, в частности, лишь для единичных проб сообщалось [Малышева и др., 1976; Никандрова и др., 1996; O'Hanley, Dyar 1993] о проведении ЯГР-исследований. В работе [Wunder et al., 2001] трансмиссионная электронная микроскопия использована для исследования влияния температуры и давления на полисоматизм антигорита. Отметим, что антигорит – полигенный и полифациальный минерал, характеризуется широким диапазоном температур формирования: из данных по фракционированию изотопов кислорода между минералами серпентиновой группы и магнетитом, этот диапазон составляет для антигоритов 235–460°C против 85–185°C для лизардитов и хризотиллов [Wenner, Taylor, 1971]. Результаты экспериментов в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ подтверждают эти оценки и свидетельствуют о том, что антигориты могут быть в равновесии как с бруситом, так и с оливином [Боуэн, Таттл, 1950]. В первом

случае это отвечает зеленосланцевой фации (антигоритовые и брусит-антигоритовые серпентиниты), во втором – эпидот-амфиболитовой (антигорит-оливиновые породы) [Trommsdorff, Evans, 1974].

Антигоритизация – всегда результат воздействия повышенной температуры под влиянием интрузий и даек любого состава и регионального метаморфизма. Антигоритовые и брусит-антигоритовые серпентиниты, образуются по гарцбургитам и дунитам, реже лерцолитам и оливиновым клинопироксенитам разных формационных типов. Они слагают приконтактные зоны, формирующиеся в ходе выведения ультрамафитовых массивов в земную кору, образуют строго определенную зону в серпентинитах вмещающих месторождения хризотил-асбеста, являются элементом зональности в экзоконтактах внедрившихся интрузий. В гидротермальных процессах антигорит серпентинитов переотлагается в форме карбонат-антигоритовых жил. Оливин-антигоритовые породы являются продуктом зонального динамотермального прогрессивного метаморфизма ультрамафитов, занимая в пространстве определенное положение между антигоритовыми серпентинитами и оливин-талковыми породами [Trommsdorff, Evans, 1974; Чашухин и др., 1986].

Настоящая статья продолжает серию работ по изучению кристаллохимии минералов серпентиновой группы [Вотяков и др., 1994; Чашухин и др., 2001] в связи с исследованиями процессов серпентинизации ультрамафитов Урала. Выполнено ЯГР, ДТА и микрозондовое изучение серии проб антигоритов разного геологического положения и фациальной принадлежности (табл. 1), проведен сравнительный анализ с данными по ранним уральским лизардитам. Проведен анализ особенностей гетеровалентного изоморфизма окисного железа: чермакитовый тип и замещение с депротонизацией ОН-групп, приводящие к нарушению стехиометрии по воде; выполнено квантовохимическое моделирование “внутрислоевого” электронного строения минерала.

ЯГР-спектры и химический состав. На рис. 1 приведены типичные спектры антигоритов Сарановского и Войкаро-Сынинского массивов, полученные на прецизионном мессбауэровском спектрометре СМ2201 при постоянном ускорении в геометрии пропускания. Измерения проводились при комнатной температуре;

Геологическая привязка образцов антигоритов

№ обр.	Порода	Массив	Фация
3105	Антигоритовый серпентинит	Шевченковский	Зеленосланцевая
X-1	- " -	г. Хрустальная	- " -
2159	- " -	Баженовский	- " -
2251	- " -	- " -	- " -
1432	- " -	Рай-Из	- " -
1430	Брусит-антигоритовый серпентинит	- " -	- " -
2828	Та же	Верхнетагильский	- " -
346	Антигоритовый серпентинит	Баженовский, зона хриотил-асбестизации	- " -
2246	- " -	- " -	- " -
6297	Массивная оливин - антигоритовая порода	Войкаро-Сыньинский	Эпидот-амфиболитовая
6416	Оливин-антигоритовый сланец	- " -	Эпидот-амфиболитовая (?)
М-157	- " -	Сарановский,	Гидротермальная
М-176	- " -	- " -	- " -

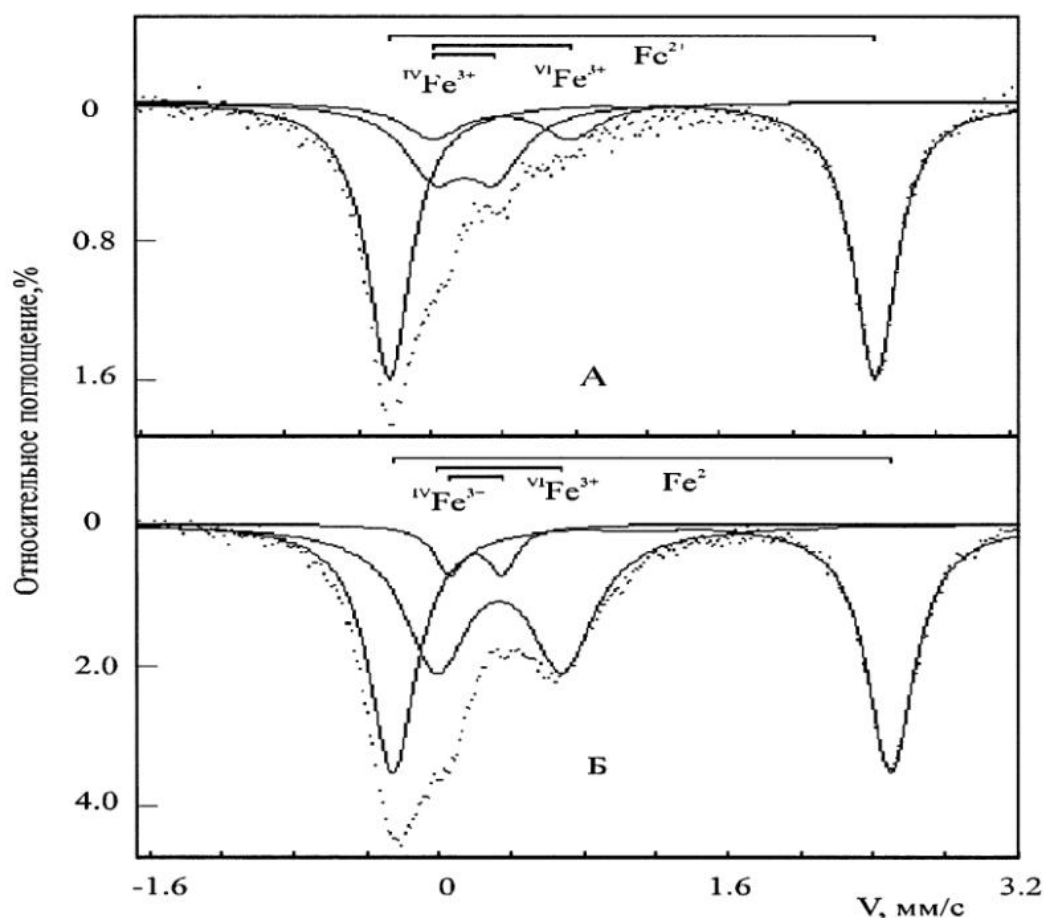


Рис. 1. Типичные спектры ЯГР антигоритов Сарановского и Войкаро-Сыньинского массивов (а – проба М-176 с низкой и б – проба 6297 с высокой степенью окисления железа) и их разложение по программе UNIVEM-4 (НИИ Физики Ростовского госуниверситета) на элементарные дублеты, соответствующие ионам окисного и закисного железа.

калибровка скоростной шкалы относительно нитропрусида натрия; эффективная толщина образцов составляла 10 мг/см² железа в естественной смеси изотопов, что соответствует приближению тонкого поглотителя. Спектры (рис. 1) являются суперпозицией серии перекрывающихся дублетов от ионов окисного и закисного железа в двух структурно-неэквивалентных позициях антигорита – тетраэдре и октаэдре. Традиционно [Малышева и др., 1976] при обработке ЯГР-спектров минералов серпентиновой группы выделяется три дублета, сопоставляемых с ионами Fe²⁺ в октаэдрах структуры и с ионами Fe³⁺ в тетраэдрах и октаэдрах. В подавляющем большинстве проб антигоритов, несмотря на низкую интенсивность, дублеты от ионов Fe³⁺ выделяются при компьютерном разложении достаточно уверенно и однозначно. Значения изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), ширин линий (W) и площадей дублетов (S) для ионов ^{VI}Fe²⁺, ^{VI}Fe³⁺ и ^{IV}Fe³⁺ приведены в табл. 2. Вариации по образцам IS, QS-параметров весьма существенны, что указывает на вариации ближнего и среднего порядка внутри слоя в окружении ионов железа, в первую очередь, из-за изменения состава проб, возможных искажений окружающих

структурных полиэдров, депротонизации ближайших ОН-групп. В явной форме проследить влияние отмеченных факторов на IS, QS-параметры не удастся. Из сопоставлений этих величин для антигоритов с таковыми, полученными ранее для значительной выборки лизардитов [Blaauw, 1979; Fuch et al., 1998; O'Hanley, Dyar, 1993, 1998], в том числе и из уральских массивов [Малышева и др., 1976; Вотяков и др., 1992], видно, что их различия по IS, QS-величинам между минералами лежат в пределах вариаций в рамках минерального вида. Исключение составляет значение степени окисления железа (φ), которая у антигоритов в среднем значительно ниже, чем у лизардитов. На тройной диаграмме (^{VI}Fe²⁺-^{IV}Fe³⁺-^{VI}Fe³⁺) (рис. 2) пробы антигоритов примыкают к вершине ^{VI}Fe²⁺, в то время как пробы ранних лизардитов из уральских массивов [Вотяков и др., 1992; Чашухин и др., 2001] заполняют практически все оставшееся поле на треугольнике. Видно, что степень окисления j варьирует у лизардитов в более широких пределах, и при этом соотношение ионов окисного железа в тетра- и октапозициях ^{IV}Fe³⁺/^{VI}Fe³⁺ не фиксировано, а значимо меняется (от 0,08 до 2). Это отношение с ростом степени серпентинизации пород возрастает.

Рис. 2. Соотношение ионов окисного и закисного железа по данным ЯГР-спектроскопии в различных структурных позициях антигоритов (1 – из серпентинитов, в том числе: 2 – из зон хризотил-асбестизации, 3–4 – из оливин-антигоритовых пород; 3 – массивных, 4 – сланцев, 5 – из гидротермальных жил) и лизардитов (зоны I–V соответствуют пробам из массивов Нижнетагильского, Кемпирсайского, Кракинского, Нуралинского и массива Желтая Сопка, соответственно, а зона VI – лизардитам и хризотилам из магнетитсодержащего парагенезиса, согласно [O'Hanley, Dyar, 1993, 1998]).

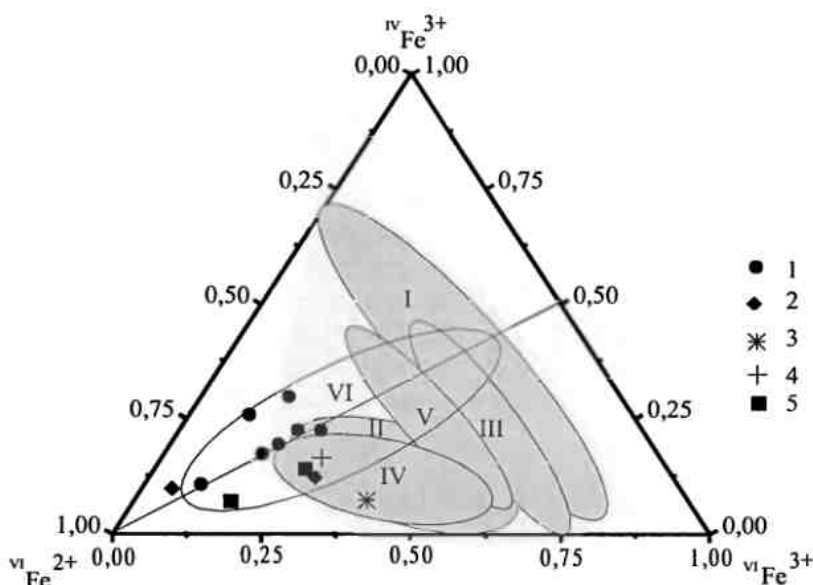


Таблица 2

Параметры спектров ЯГР антигортитов

	Параметры иона Fe^{2+}				Параметры иона VI Fe^{3+}				Параметры иона IV Fe^{3+}			
	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S
NN	1.30	2.73	0.32	54	0.55	0.70	0.38	24	0.36	0.36	0.41	22
3105	1.30	2.72	0.28	59	0.53	0.79	0.38	20	0.38	0.35	0.34	22
X1	1.31	2.74	0.29	63	0.57	0.68	0.27	11	0.26	0.38	0.36	25
2159	1.21	2.44	0.27	65	0.54	0.67	0.34	17	0.38	0.32	0.30	18
2251	1.29	2.69	0.30	79	0.51	0.73	0.34	10	0.25	0.25	0.38	11
1432	1.29	2.69	0.31	63	0.56	0.69	0.42	18	0.37	0.34	0.30	19
1430	1.30	2.75	0.31	55	0.52	0.85	0.43	15	0.40	0.33	0.27	30
2828	1.29	2.67	0.29	60	0.56	0.69	0.49	28	0.37	0.30	0.24	12
346	1.29	2.70	0.30	84	0.54	0.71	0.25	6	0.36	0.32	0.28	11
2246	1.29	2.75	0.32	53	0.50	0.69	0.43	41	0.37	0.29	0.20	6
6297	1.29	2.72	0.29	57	0.54	0.71	0.42	28	0.35	0.36	0.39	15
6416	1.29	2.68	0.30	76	0.52	0.73	0.38	17	0.30	0.20	0.25	7
M-157	1.29	2.67	0.30	60	0.57	0.68	0.45	26	0.37	0.33	0.25	14
M-176												

Примечание. IS – изомерный сдвиг относительно нитропруссиды натрия (в мм/с); QS – квадрупольное расщепление (в мм/с); Γ – ширина линии (в мм/с); S – площадь соответствующего дублета в спектре (в %); χ^2 – среднеквадратичное отклонение. Параметры спектров проб 6297 и M-157, характеризующихся низкой степенью окисления железа, определены с повышенной погрешностью.

Практически для всех исследованных антигоритов (за исключением пробы из массивных оливин-антигоритовых пород) отношение $^{IV}Fe^{3+}/^{VI}Fe^{3+}$ колеблется незначительно и близко к ~ 0.5 . Следует отметить, что для лизардитов и хризотилов из магнетитсодержащих серпентинитов [O'Hanley, Dyar, 1993, 1998] указанное отношение также варьирует незначительно и в среднем составляет величину 0.5.

Химический состав исследованных проб антигоритов по данным микрорентгеноспектрального анализа (аналитик В.Г. Гмыра), ЯГР и ДТА (аналитик В.Г. Петрищева), а также результаты расчета их кристаллохимических формул стандартным катионным методом [Борнеман-Старынкевич, 1964] приведены в табл. 3. Анализ полученных результатов свидетельствует, в частности, об отклонении минерала от стехиометрии по воде. Отношение содержания ОН-группировок в бруситоподобном слое к числу катионов кремния (ОН/Si) варьирует от 1.6 до 2.0, т.е. отклоняется от этого соотношения в стехиометрическом серпентине.

Изоморфизм ионов окисного железа. На рис. 3 данные по составу исследованных антигоритов сопоставлены с таковыми по ранним лизардитам из уральских массивов [Вотьяков и др., 1992; Чашухин и др., 2001]. Видно, что соотношение содержания двухвалентных катионов в октаэдрах бруситоподобного слоя и катионов

кремния ($\Sigma^{VI}M^{2+}/^{IV}Si$, где $^{VI}M^{2+}=Mg, Fe^{2+}, Mn$) значимо отклоняется от этого соотношения в идеальном минерале ($\Sigma^{VI}M^{2+}/^{IV}Si = 1.5$) за счет гетеровалентного изоморфизма в позиции $^{VI}M^{2+}$ и ^{IV}Si трехвалентных катионов $M^{3+}=Fe^{3+}, Al^{3+}$, причем для лизардитов - продуктов ранней серпентинизации как океанической, так и метеорной прослеживается обратно-пропорциональная зависимость от степени отклонения минерала от стехиометрии по воде. На рис. 3 можно выделить зоны, соответствующие лизардитам ранней океанической (I) и метеорной (II) серпентинизации. В пробах антигоритов отношение $\Sigma^{VI}M^{2+}/^{IV}Si$ изменяется в меньших пределах, чем в лизардитах; последние характеризуются и минимальными отклонениями от стехиометрии по воде, причем зависимости $\Sigma^{VI}M^{2+}/^{IV}Si$ от dH_2O для них не прослеживается.

В серпентиновых минералах при вхождении трехвалентных катионов ($M^{3+}=Fe^{3+}$ и Al^{3+}) может реализоваться два типа гетеровалентного изоморфизма: чермакитовый - $[^{IV}Si^{4+}+^{VI}Mg^{2+}(^{VI}Fe^{2+})] \rightarrow [^{IV}M^{3+}+^{VI}M^{3+}]$, а также замещения с депротонизацией ОН-групп - $[^{VI}Mg^{2+}(^{VI}Fe^{2+})/OH] \rightarrow [^{VI}M^{3+}/O^{2-}]$, приводящие к нарушению стехиометрии по воде. В первом случае отношение $^{IV}Fe^{3+}/^{VI}Fe^{3+}$ не должно значимо отклоняться от значения 0.5, что и фиксируется практически для всех исследованных антигоритов, а также для лизардитов и хризотилов из магне-

Рис. 3. Соотношение содержания двухвалентных катионов и кремния и степени отклонения минерала от стехиометрии по воде для антигоритов (1–5) и лизардитов – продуктов ранней серпентинизации (6 – океанической, 7 – метеорной). Обозначения 1–5 те же, что и на рис. 2.

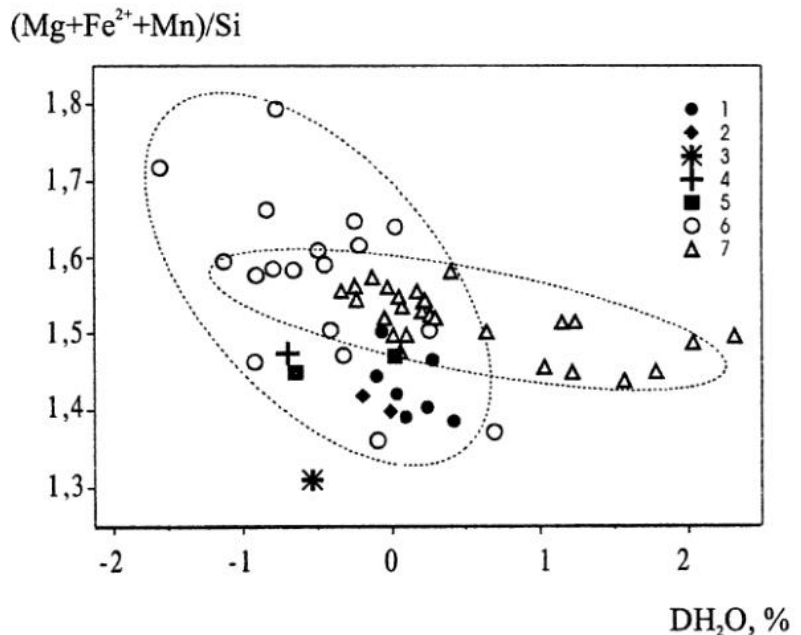


Таблица 3

Химический состав антигритов (мас. %)

Компо- ненты	№ образца												M-176
	3105	X-1	2251	2159	1432	1430	2828	346	2246	6297	6416	M-157	
SiO ₂	44,13	43,05	42,15	45,82	41,78	41,62	44,37	41,92	44,33	43,96	40,72	41,20	41,86
Al ₂ O ₃	0,78	0,33	0,70	0,21	1,22	0,57	0,50	0,97	0,66	0,31	0,84	2,44	2,53
Cr ₂ O ₃	0,00	0,07	0,00	0,00	0,17	0,00	0,03	0,60	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00
FeO*	4,40	2,64	3,15	1,76	3,95	2,15	1,26	4,14	2,80	2,91	4,66	6,90	1,82
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,10
MgO	39,70	40,19	40,28	42,13	38,73	41,17	41,40	38,51	40,29	37,78	38,79	36,92	40,62
H ₂ O*	12,92	12,26	12,87	12,76	12,00	12,50	12,76	11,70	12,30	10,50	11,10	11,20	12,60
Сумма	101,93	98,54	99,15	102,68	97,85	98,01	100,32	97,84	100,38	95,86	96,11	99,02	99,53
Количество ионов в расчете на 10 катионов													
Si	4,097	4,080	3,993	4,155	4,005	3,950	4,120	4,021	4,125	4,257	3,944	3,922	3,915
Al	0,085	0,037	0,078	0,022	0,138	0,064	0,055	0,110	0,072	0,035	0,096	0,274	0,279
Cr	0,000	0,005	0,000	0,000	0,013	0,000	0,002	0,045	0,000	0,031	0,000	0,000	0,000
Fe ³⁺	0,141	0,079	0,079	0,043	0,060	0,057	0,040	0,120	0,031	0,100	0,146	0,119	0,051
Fe ²⁺	0,184	0,121	0,162	0,085	0,250	0,107	0,054	0,199	0,183	0,125	0,215	0,418	0,085
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,029	0,008
Mg	5,492	5,677	5,688	5,694	5,534	5,822	5,729	5,505	5,588	5,452	5,599	5,238	5,662
OH	8,001	7,752	8,134	7,719	7,674	7,913	7,904	7,486	7,636	6,783	7,171	7,113	7,861
dOH	0,420	0,033	0,278	0,095	-0,104	-0,068	0,241	-0,197	-0,010	-0,538	-0,699	-0,650	0,021

Примечание. dОН – отклонение количества ионов ОН от стехиометрии.

титсодержащих серпентинитов [O'Hanley, Dyar, 1993, 1998]. Напротив, для ионов окисного железа в ранних лизардитах безмагнетитового парагенезиса, а также в пробе антигорита из массивных оливин-антигоритовых пород, по-видимому, реализуется преимущественно второй тип замещения с депротонизацией OH-групп.

Электронное строение минералов серпентиновой группы. Для интерпретации экспериментальных кристаллохимических данных выполнены квантово-химические расчеты кластерным методом [Averill, Ellis, 1977] электронного строения и проведены оценки степени ионности-ковалентности межатомных связей в минералах серпентиновой группы. Рассмотрены как беспримесные соединения состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, так и содержащие примесные ионы окисного (закисного) железа и алюминия в двух структурно-неэквивалентных позициях. Мы ограничились изучением особенностей внутрислоевого химического взаимодействия катионов и анионов (атомов кислорода и OH-групп). Моделью явился 38-атомный фрагмент $[^{IV}Si_{\text{цент}}^{IV}Si_3^{VI}Mg_3O_{13}(OH)_9]^{13-}$, включающий четыре связанных между собой тетраэдра (один – центральный), и три симметрично расположенных октаэдрических катиона магния бруситоподобного слоя (рис. 4). Межатомные расстояния и тетраэдрические углы в SiO_4 -тетраэдрах были фиксированы ($Si-O_{\text{ап}}=1.616$ и $Si-O_{\text{баз}}=1.646$ Å, углы между базальными и между апикальным и базальным ионами кислорода приняты равным 110.64° и 108.28° [Mellini et al., 1982]). Учитывалось наличие дитригональных искажений гекса-

гональных колец тетраэдрического слоя (поворот SiO_4 -тетраэдров относительно нормали к плоскости базальных атомов кислорода на $+1.73^\circ$ или -1.73° , при этом внутренние углы шестичленных кислородных колец составляли, соответственно, 123.45° и 116.55°); углы Si-O-Si, образуемые связями атомов кремния с базальными атомами кислорода, приняты равными 138.58° . Бруситовый слой моделировали тремя искаженными MgO_6 -октаэдрами с расстояниями Mg-O, равными 2.121 Å (для двух атомов кислорода, являющихся апикальными атомами тетраэдров), 2.026 и 2.021 Å (для трех атомов кислорода внешних OH-групп) и 2.082 Å (для атома кислорода внутренней OH-группы).

Таким образом, для центрального атома кремния выбранный кластер $[^{IV}Si_{\text{цент}}^{IV}Si_3^{VI}Mg_3O_{13}(OH)_9]^{13-}$ воспроизводит структуру первой и второй координационной сфер, а его лиганды – ионы кислорода имеют ближайшее окружение, соответствующее структуре слоя в объеме кристалла. Указанный кластер использовали для моделирования гетеровалентных изоморфных замещений в тетрапозициях $Al^{3+}(Fe^{3+}) \rightarrow Si^{4+}$; при этом возможные изменения размеров тетраэдров не рассматривались. Влияние межслоевых взаимодействий, обусловленных водородными связями между базальными атомами кислорода тетраэдров и OH-группами последующего бруситового слоя, на электронное строение базальных атомов кислорода и катионов тетраэдрического слоя в приближении данного кластера не рассматривалось. Отметим, что ранее [Benco, 1997; Benco, Smrcok, 1998] были рас-

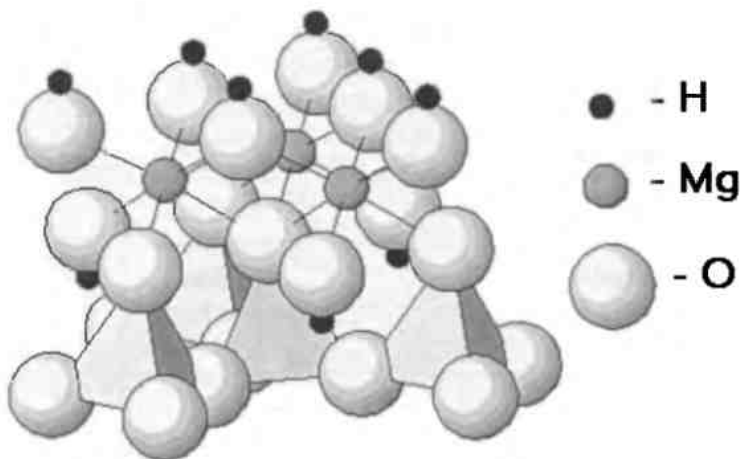


Рис. 4. Расчетный кластер – 38-атомный фрагмент структуры минерала серпентиновой группы $[Si_{\text{цент}}^{IV}Si_3^{VI}Mg_3O_{13}(OH)_9]^{13-}$.

смотрены вопросы, касающиеся формирования межслоевых водородных связей. Анализ полученных нами расчетных данных по электронному строению ионов в серпентиновых минералах позволяет сделать следующие выводы.

Электронный спектр кремнекислородного слоя минерала имеет особенности, соответствующие классическим представлениям об электронной структуре каркасных силикатов (см., например, [Griscorn, 1977]). Валентная полоса минерала сформирована, в основном, 2s- и 2p-состояниями атомов кислорода с небольшим примешиванием 3s-, 3p-состояний атомов кремния. Основной вклад Si3s, 3p-орбитали дают в вакантные состояния, отделенные от верхних заполненных уровней энергетическим интервалом ~8 эВ. Структурная неэквивалентность базальных и апикальных атомов кислорода приводит к различию распределений соответствующих плотностей состояний. Так, состояния базального атома кислорода расположены в валентной зоне глубже, чем состояния апикального атома (для O2s-полосы на ~2 эВ), и испытывают более сильное расщепление, обусловленное их взаимодействием с атомами кремния тетраэдрического слоя. Занятые 3d-состояния примесных атомов железа перекрываются с 2p-полосой кислородных атомов, обуславливая частичную гибридизацию указанных орбиталей, т.е. возникновение ковалентной составляющей химической связи железо-кислород. При этом для ионов Fe³⁺ реализуется вы-

сокопиновое состояние: нескомпенсированный магнитный момент составляет ~ 3,13μ_B (μ_B – магнетон Бора). Полоса занятых Fe3d-состояний имеет ширину ~2,5 эВ и отделена от вакантных состояний энергетической щелью ~0,5 эВ. Получено, что расщепление орбиталей окисного железа в тетраэдрическом кислородном окружении соответствует классическим представлениям теории кристаллического поля: образуются две группы уровней – низкоэнергетическая e_g (3d_{z²} и 3d_{x²-y²}-АО) и высокоэнергетическая t_{2g} (3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}). В свою очередь, e_g и t_{2g}-состояния испытывают дополнительные расщепления из-за некубической симметрии второй координационной сферы иона ^{VI}Fe³⁺. В целом, результаты расчета хорошо согласуются с известными особенностями электронной структуры силикатных материалов и оксидов железа [Griscorn, 1977; Крупица, 1976].

Особенности химической связи в минерале. Результаты расчетов эффективных зарядов ионов и степени ионности- ковалентности связи при замещениях центрального катиона кремния (или периферического магния) на катион окисного (закисного) железа или алюминия в модели 38-атомных кластеров представлены в табл. 4. Наличие ковалентной составляющей связи металл-кислород наглядно иллюстрируется картами электронной плотности. На рис. 5 приведено распределение зарядовой плотности в верхней части тетраэдрического слоя,

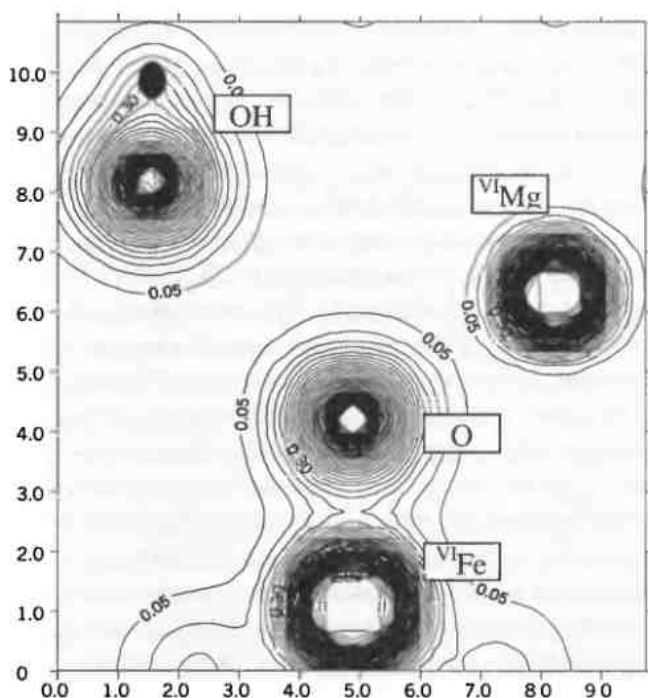
Таблица 4

Значения эффективных зарядов атомов (q, ед.зар.эл.) и степени ионности связи М-О (ε) в структуре минералов серпентиновой группы

Кластер	M _{цен}	q (Si _{пер})	^{VI} Mg	q (^{VI} Fe)	q (O _{апик})	q (O _{баз})	q (OH)
[Si _{цен} Si ₃ Mg ₃ (OH) ₉ O ₁₃] ¹³⁻	q(Si _{цен})=2.50 ε(Si _{цен})=0.625	2.39	q=1.61 ε=0.805	–	-1.27	-1.24	-0.85
[Si _{цен} Si ₃ Mg ₃ (OV _H) ₉ O ₁₃] ₂₂	q(Si _{цен})=2.51 ε(Si _{цен})=0.628	2.39	q=1.51 ε=0.755	–	-1.28	-1.26	–
[Fe _{цен} Si ₃ Mg ₃ (OH) ₉ O ₁₃] ¹⁴⁻	q(Fe _{цен})=2.00 ε(Fe _{цен})=0.667	2.35	q=1.57 ε=0.785	–	-0.99	-1.17	-1.06
[Al _{цен} Si ₃ Mg ₃ (OH) ₉ O ₁₃] ¹⁴⁻	q(Al _{цен})=2.05 ε(Al _{цен})=0.683	2.41	q=1.60 ε=0.800	–	-1.31	-1.27	-0.85
[Si _{цен} Si ₃ Mg ₂ Fe ³⁺ (OH) ₉ O ₁₃] ¹²⁻	q(Si _{цен})=2.65 ε(Si _{цен})=0.663	2.49	q=1.59 ε=0.795	q=1.68 ε=0.560	-1.27	-1.30	-0.62
[Si _{цен} Si ₃ Mg ₂ Fe ²⁺ (OH) ₉ O ₁₃] ¹³⁻	q(Si _{цен})=2.65 ε(Si _{цен})=0.663	2.48	q=1.58 ε=0.790	q=1.63 ε=0.815	-1.25	-1.31	-0.65

Рис. 5. Распределение зарядовой плотности в плоскости, перпендикулярной плоскости базальных атомов кислорода и проходящей через ион железа и апикальный атом кислорода центрального тетраэдра кластера $[\text{Fe}_{\text{цент}}\text{Si}_3\text{Mg}_3(\text{OH})_9\text{O}_{13}]^{14-}$.

Нижняя граница рисунка совпадает с основанием тетраэдра. Вверху OH-группа и ион Mg бруситового слоя, лежащие в плоскости сечения.



граничащего с бруситовым слоем минерала и содержащего примесные ионы окисного железа в позиции кремния, где четко прослеживается делокализация электронной плотности в области между атомами железа и кислорода, демонстрируя эффект ковалентного Fe3d-O2p-смешивания. Наоборот, связь Mg-O носит преимущественно ионный характер: конфигурации соответствующих изoelekтронных контуров близки к сферическим.

Значения зарядов ионов (q , табл. 4) рассчитаны интегрированием пространственного распределения электронной плотности по методике [Рыжков, 1998]. Видно, что заряды значительно отличаются от целочисленных значений формальных степеней окисления, принятых в ионной модели. Эффективные заряды атомов кислорода варьируют в зависимости от типа структурной позиции кислорода и соседей-катионов – от -0.99 (для апикального кислорода с ионами окисного железа в ближайшем окружении) до -1.36 e . (для базального кислорода с ионами кремния).

Степень ионности связи M-O (табл. 4) определяли как $e=q/q_{\text{ион}}$, где $q_{\text{ион}}$ – формальная степень окисления атомов M. Полученные величины e , составляющие от 0.625 для связи Si-O до 0.667 для $^{\text{VI}}\text{Fe-O}$, 0.683 для $^{\text{IV}}\text{Al-O}$ и 0.805

для $^{\text{VI}}\text{Mg-O}$, указывают на значительную роль ковалентности внутрислойной связи металл-лиганд в минералах этой группы. Значения q OH-группы варьируют от -0.62 до -1.05 e , в среднем составляя ~ -0.89 e . Указанные величины носят качественный характер, ибо использованная кластерная модель не учитывает межслойные взаимодействия в минерале, в которых основную роль играют OH-группы. Для сравнения в табл. 4 приведены результаты расчета кластера $[\text{Si}_{\text{цент}}\text{Si}_3\text{Mg}_3(\text{OV}_\text{H})_9\text{O}_{13}]^{22-}$, соответствующего беспримесному серпентину с дефицитом воды (содержащему вакансии иона водорода – V_H). Видно, что введение в расчетный кластер вакансий приводит к изменению эффективных зарядов ионов. Таким образом показано, что даже при упрощенном рассмотрении лишь одного слоя в минерале удастся отследить влияние дефицита OH-групп.

Величины зарядов атомов, рассчитанные для модельных серпентинов – как для чистых (состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), так и для содержащих примесные ионы окисного (заокисного) железа и алюминия (табл. 4), использованы нами для оценки средней степени ионности (СИ) $\langle e \rangle$ и суммарного заряда подрешеток (Δq) природных образцов по формулам: $\langle e \rangle = 1/5 \sum e_i x_i$ и $\Delta q = \sum q_i x_i - \sum q_{\text{jo}} x_{\text{jo}}$. Здесь $e_i = 0.805, 0.560, 0.815$,

0.625, 0.667, 0.683 и $q_i = +1.61, +1.68, +1.63, +2.50, +2.00, +2.05$ ед.зар.эл. – значения СИ связей (M_i-O) и эффективных зарядов катионов M_i ($M_i = {}^{IV}Mg, {}^{VI}Fe^{3+}, {}^{VI}Fe^{2+}, {}^{IV}Si, {}^{IV}Fe^{3+}, {}^{IV}Al$), соответственно; x_i – катионный состав минерала, ат/форм.ед.; q_{jo} и x_{jo} – заряды и концентрации (в ат/форм.ед.) ОН-групп и ионов кислорода, различающихся по своему структурному положению и соседям-катионам: $O_{аллиг}({}^{IV}M_i)$, $O_{баз}({}^{IV}M_i)$, где $M_i = Si, Fe, Al$. При расчетах концентрации $O_{аллиг}({}^{IV}M_i)$ полагали равными концентрациям x_i соответствующих катионов ${}^{IV}M_i$; из числа трех базальных атомов кислорода, приходящихся на формульную единицу, концентрации $O_{баз}({}^{IV}Fe)$ и $O_{баз}({}^{IV}Al)$ оценивались как утроенные концентрации x_i соответствующих катионов, все оставшиеся базальные кислороды полагались ассоциированными с кремнием. Очевидно, что использованное приближение справедливо только при малых содержаниях примесей Fe, Al в тетраэдрическом слое. При вычислении заряда анионной подрешетки учитывалось только влияние ионов тетраэдрического слоя на заряды атомов кислорода, влияни-

ем замещений в бруситовом слое пренебрегали вследствие их второстепенности. Следует отметить также, что значения зарядов атомов тетраэдрического слоя были рассчитаны для кластеров, в которых эти атомы занимают центральные позиции, тогда как для атомов октаэдрического слоя соответствующие значения зарядов были взяты из расчетов кластеров, в которых эти атомы – периферийные. Последнее может вносить погрешность в вычисление суммарного заряда катионной подрешетки: как показано ранее [Вотяков и др., 2002] подобная погрешность для оксидов (хромитов) может достигать 0.1 ед.зар.эл./форм.ед..

Результаты расчета значений $\langle \epsilon \rangle$ и Δq для серии проб уральских антигортитов и ранних лизардитов, а также выборки литературных данных – лизардитов и хризотилитов из магнетитсодержащего парагенезиса [O'Hanley, Dyar, 1993, 1998] представлены на рис. 6 в зависимости от содержания ОН-групп в минералах. Видно, что средняя СИ варьирует по пробам незначительно (от 0.720 до 0.735), причем прослеживается тенденция ее роста при переходе от минералов

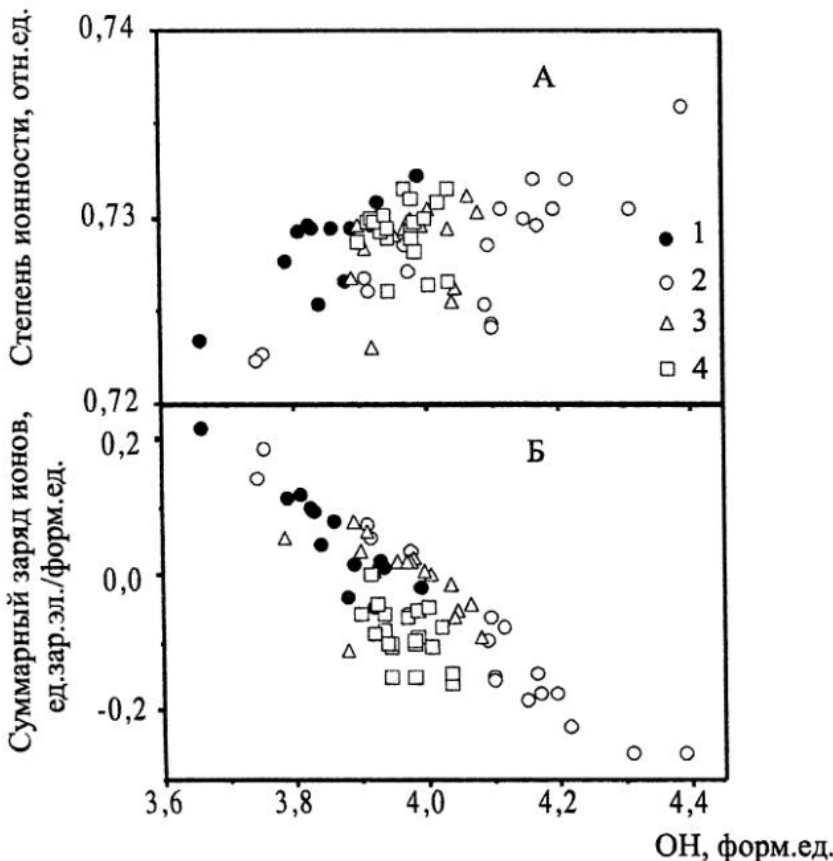


Рис. 6. Средняя степень ионности (а) и суммарный заряд анионной и катионной подрешеток (б) уральских антигортитов (1) и лизардитов – продуктов ранней серпентинизации (2 – океанической, 3 – метеорной); 4 – данные для лизардитов и хризотилитов из магнетитсодержащего парагенезиса [O'Hanley, Dyar, 1993, 1998].

с дефицитом ОН-групп к пробам с их избытком. Влияния типа серпентинового минерала на СИ не установлено, по-видимому, вследствие того, что использованные в настоящей работе кластерные модели позволяли учесть лишь внутрислоевые взаимодействия, которые близки для всех трех минеральных видов.

Из диаграммы $\Delta q - C_{OH}$ (рис. 6б) видно, что значительная часть образцов серпентинов, близких к стехиометрическим по содержанию ОН-групп, укладывается в диапазон погрешности (± 0.1 ед.зар.эл./форм.ед.) определения суммарного заряда решетки минерала, что указывает на корректность использованных кластерных моделей. Только в пробах со значительным избытком (недостатком) по содержанию гидроксидов значения $|\Delta q|$ превышают величину 0.1 ед.зар.эл./форм.ед.. Отсюда следует, что их корректное описание требует учета в структурных моделях искажений локальной симметрии позиций катионов при депротонизации ОН-групп, появления возможных вакансий, а также учета изменения зарядового состояния ОН-групп при замещениях катионов.

Расчет квадрупольного расщепления ионов Fe^{3+} . На основе полученных данных по распределению электронной плотности в серпентинах для интерпретации ЯГР-спектров ионов окисного железа проведен расчет градиентов электрического поля (ГЭП) на его ядрах и параметра квадрупольного расщепления по методике [Юрьева и др., 1991]; расчеты выполнены с учетом вкладов в градиент как от собственных электронов ионов железа, так и от ионов кислорода ближайшего окружения (лигандов). Для атома окисного железа в тетраэдрическом окружении электронный вклад в ГЭП обеспечивается относительным уменьшением электронной плотности на $Fe3d_{xy,xz,yz}$ -атомной орбитали. Максимальная компонента электронного вклада в ГЭП ($0.844 \cdot 10^{21}$ В/м²) на порядок больше вклада от ближайших ионов кислорода ($0.027 \cdot 10^{21}$ 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 максимально-го градиента составляет углы 80°, 14° и 80° с на-

правлениями кристаллографической системы координат. Полученное значение QS-параметра ионов окисного железа укладывается в диапазон экспериментально наблюдаемых величин (рис. 1, табл. 3). Таким образом, экспериментально подтверждается адекватность выбора структурных моделей кластеров и использованных расчетных приближений.

Выводы. Выполнено ЯГР, ДТА и микронзондовое изучение серии проб антигортитов разного геологического положения и фациальной принадлежности; проведен сравнительный анализ с данными по ранним уральским лизардитам и с мировыми данными; показано, что для антигортитов, лизардитов и хризотилитов из магнетитсодержащих серпентинитов реализуется преимущественно чермакитовый тип изоморфизма трехвалентных катионов железа, в то время как для ионов окисного железа в ранних лизардитах из безмагнетитового парагенезиса и антигортитов оливин-антигортитовых пород реализуются замещения с депротонизацией ОН-групп. По данным расчета эффективных зарядов ионов связь металл-лиганд внутри слоев минералов серпентиновой группы носит ковалентный характер, причем прослеживается тенденция роста степени ионности при переходе от минералов с дефицитом ОН-групп к пробам с их избытком; влияния типа серпентинового минерала на степень ионности не установлено.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 00-05-64499 и 01-05-65214.

Список литературы

- Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука, 1964.
- Боуэн Н., Таттл О. Система $MgO-SiO_2-H_2O$ // Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М.: ИЛ, 1950. С. 23–48.
- 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., Щапова Ю.В., Чащухин И.С. и др. Степень ионности связи металл-кислород в хромшпинелидах по данным квантово-химических расчетов // Доклады РАН. 2002. Т. 383. № 2. С. 1–4.
- Крутичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов // Т. 1. М.: Мир, 1976. 355 с.
- Крутиков В.Ф., Булатов Ф.М. Об интерпретации спектров ЭПР иона Fe^{3+} в хризотил-асбестах с

помощью ЯГР-спектроскопии // Минерал. журнал. 1985. Т. 7. № 4. С. 78–80.

Мальшиева Т.В., Грачев В.И., Чашухин И.С. Исследование уральских серпентинов методом мессбауэровской спектроскопии // Геохимия. 1976. № 4. С. 621–626.

Никандрова Н.К., Варлаков А.С., Быков В.Н., Миронов А.Б. Изоморфизм ионов железа в серпентинах по данным Мессбауэровской спектроскопии // Урал. Мин. Сб., 1995. № 4. С. 59–67.

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.

Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Гуляева Т.Я., Петрищева В.Г. О природе ранней серпентинизации ультрамафитов Урала по данным изучения серпентина // Ежегодник-2000 ИГТ. Екатеринбург: УрО РАН, 2001.

Чашухин И.С., Первозчиков Б.В., Царицын Е.П. Метаморфизм гипербазитов массива Рай-Из (Полярный Урал) // Исследования по петрологии и металлогении Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 49–75.

Штейнберг Д.С., Чашухин И.С. О поведении трехвалентного железа при серпентинизации // Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва. 1970. Ч. XCIX. Вып. 5. С. 553–563.

Штейнберг Д.С., Чашухин И.С. Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977. 312 с.

Юрьева Э.И., Жуков В.П., Губанов В.А. Электронная структура и параметры спектров ЯГР примесных атомов железа в ВТСП по результатам расчетов Ха-методом ДВ. Свердловск: УрО РАН, 1991. 72 с.

Averill F.V., Ellis D.E. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Applications to FeCl_4 // J. Chem. Phys. 1977. V. 59. P. 6412–6418.

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.

Blaauw C., Stroink G., Leiper W., Zentilli M. Mossbauer analysis of some Canadian chrysotiles // Canad. Mineral. 1979. V. 17. P. 713–717.

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.

Kalousek G.L., Muttart L.E. Studies on the chrysotiles and antigorites components of serpentine // Amer. Mineral. 1968. Vol. 53. № 1–2. P. 201–215.

Mellini M. The crystal structure of lizardite –1T: hydrogen bonds and polytypism // Amer.Mineral. 1982. V. 67. P. 587–598.

Page N. J. Chemical differences among the serpentine «polymorphs» // Amer. Mineral. 1957. V. 42. № 1. P. 201–205.

Trommsdorff V., Evans B.W. Alpine metamorphism of peridotitic rocks // Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 1974. Vol. 54. P. 333–352.

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.

Wenner D.B., Taylor H.P. Temperature of serpentinization of ultramafic rocks based on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation between coexisting serpentine and magnetite // Contrib. Miner. Petrol. 1971. V. 32. № 3. P. 207–239.

Whittaker E.J.W., Wicks F.J. Chemical differences among the serpentine «polymorphs»; a discussion // Amer. Mineral. 1970. V. 55. № 5–6. P. 1025–1047.

Whittaker E.J.W., Zussman J. The characterization of serpentine minerals X-ray diffraction // Mineral. Mag. 1956. V. 31. № 233. P. 107–126.

Wunder B. et al. Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content // Eur.J.Mineral. 2001. V. 13. P. 485–495.