

А. П. ЖУХЛИСТОВ, Б. Б. ЗВЯГИН, С. В. СОБОЛЕВА, А. Ф. ФЕДОТОВ

**СТРУКТУРА ДИОКТАЭДРИЧЕСКОЙ СЛЮДЫ 2M₂
ПО ДАННЫМ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

(Представлено академиком Ф. В. Чухровым 2 I 1973)

Шесть принципиально возможных политипных модификаций слюд из центросимметричных слоев, удовлетворяющих требованию однородности, можно подразделить на две группы, к которым соответственно относятся 1M, 2M₁, 3T и 2M₂, 2O, 6H. Дифракционно они различаются расположением и интенсивностями рефлексов с $k=3n$ (при индексировании относительно осей a и $b=a\sqrt{3}$).

В противоположность слюдам первой группы, образование и существование слюд второй группы является весьма проблематичным в связи с тем,

Т а б л и ц а 1
Координаты атомов (с указанием среднеквадратичных погрешностей) и индивидуальные температурные поправки в структуре диоктаэдрической слюды 2M₂

АТОМЫ	x	y	z	B, Å ²
K	0,0	0,0921 (17)	0,25	0,45
Al	0,0900 (10)	0,2468 (16)	0,0040 (9)	0,40
T ₁	0,1248 (7)	0,5870 (15)	0,1348 (8)	0,34
T ₂	0,2964 (7)	0,0986 (15)	0,1339 (7)	0,37
OH	-0,0522 (12)	0,0657 (23)	0,0524 (10)	0,25
O ₁	0,0853 (17)	0,5629 (23)	0,0540 (10)	0,29
O ₂	0,2697 (16)	0,1313 (22)	0,0539 (7)	0,28
O ₃	0,1941 (15)	0,3139 (22)	0,1688 (8)	0,28
O ₄	0,4788 (11)	0,1294 (20)	0,1675 (7)	0,22
O ₅	0,2570 (14)	-0,1986 (26)	0,1571 (11)	0,27

что в них ориентировки смежных слоев отличаются на $(2n+1)2\pi/6$. При этом кубическая упаковка атомов O в пределах слоя и плотная упаковка поверхностных атомов O соседних слоев одновременно несовместимы. Не случайно слюды 2O и 6H пока не обнаружены. Для объяснения существования хотя и довольно редких слюд 2M₂ выдвигались соображения о гексагональном узоре оснований тетраэдров⁽¹⁾ и о возможности чередования в триоктаэдрических слюдах 2M₂ слоев двух типов (A и B), отличающихся

кубической и гексагональной упаковкой атомов O⁽²⁾.

В этих условиях особенно интересно было выяснить структурные особенности диоктаэдрической слюды 2M₂, используя для этого особые возможности, предоставляемые высоковольтной электронографией. Для структурного анализа был выбран образец, полученный от Р. Г. Мхитаряна⁽³⁾, отличающийся от гюмбелита (также модификации 2M₂^(4, 5)) отсутствием Mg, а от лепидолита 2M₂ — отсутствием Li, давший наиболее высококачественные электронограммы от текстур. В этих электронограммах четко разрешены рефлексы, которые в идеальном случае, когда $c \cdot \cos \beta = -a/\sqrt{3}$ должны были бы совпадать⁽⁶⁾, что явилось свидетельством большего отклонения моноклинной решетки этого минерала от идеальной, чем это имеет место в случае лепидолитов и других (триоктаэдрических) слюд модификации 2M₂. Благодаря использованию высоких ускоряющих напряжений (350 кВ) эти рефлексы были хорошо разрешены, и их интенсивности можно было надежно оценивать. В общей сложности на 14 эллипсах ($h^2+3k^2 \leq 124$) было зарегистрировано 504 отражения с ненулевой

Углы поворота ребер оснований тетраэдров и октаэдров в проекции на плоскость ab

Т ₁ -тетраэдр	Т ₂ -тетраэдр	Al-октаэдр	
		верхнее основание	нижнее основание
$O_3 - O_5$ 13°30' $- O_4$ 10°35' $O_4 - O_5$ 10°25'	$O_3 - O_5$ 13°00' $- O_4$ 11°00' $O_4 - O_5$ 9°40'	$O_1 - OH$ 6°25' $O_2 - OH$ 6°45' $O_1 - O_2$ 4°35'	$O_1 - OH$ 7°35' $O_2 - OH$ 5°35' $O_1 - O_2$ 4°45'
α_{cp} 11°30'	α_{cp} 11°15'	α_{cp} 5°50'	

=11,7% для всего массива рефлексов. Полученные в итоге координаты атомов и межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2. Схема структуры в проекции на плоскость ab изображена на рис. 1.

Как стало ясно уже на первых этапах структурного исследования, в диоктаэдрической слюде $2M_2$ сохраняется кубическая упаковка анионов слоя, из-за чего образуется «невыгодная» взаимная укладка слоев, при которой атомы O смежных слоев налагаются друг на друга. Продиктованная взаимодействием атомов $O_{тетр}$ и $M_{окт}$, эта особенность оказалась кристаллохимически «терпимой» и не воспрепятствовала формированию диоктаэдрической слюды $2M_2$. Отталкивание атомов $O_{тетр}$ смежных слоев приводит к увеличению межслоевого промежутка η до 3,413 Å (в мусковите $2M_1$ (⁸) это расстояние 3,391 Å). Под влиянием также взаимного отталкивания атомов Si возникает сдвиг слоев в направлении оси a на $-0,018 a = -0,16$ Å.

Из-за дитригонального разворота тетраэдров межслоевые катионы K оказываются расположенными внутри слегка скошенных тригональных призм; среднее расстояние K—O для внутренней призмы дитригона равно 2,859 Å.

Тетраэдрическая сетка характеризуется своеобразными искажениями. Тетраэдры несколько вытянуты по нормали к осям. В проекции на плоскость ab основания тетраэдров неоднородно развернуты так, что разные ребра оснований повернуты на углы, указанные в табл. 3, при среднем значении 11°20'. Основания тетраэдров наклонены к плоскости ab в среднем на угол 5°30', в связи с чем поверхность базальных атомов O гофрирована. Направления гофрировки параллельны плоскостям симметрии m отдельных слоев, вдоль которых лежат атомы $O_{тетр}$ с меньшими абсолютными значениями z .

По характерным для них межатомным расстояниям, согласно табл. 2, четко различаются два симметрически независимые тетраэдра Т₁ и Т₂. Средние длины связей Т—O равны соответственно 1,619 и 1,653 Å, что указывает на явную тенденцию к упорядоченному распределению изоморфных замещений Si на Al преимущественно по половине всех тетраэдров (по тетраэдрам Т₂). Средние составы заселяющих их катионов, вычисленные по формуле $d_{cp} = d_{Si-O}(1-x) + d_{Al-O}x$, где $d_{Si-O} = 1,52$ и $d_{Al-O} = 1,77$ Å, составляют Т₁=Si и Т₂=Si_{0,75}Al_{0,25}.

В тетраэдрах Т₁ катионы практически находятся в центрах, тогда как в тетраэдрах Т₂ они приближены к $O_{вер}$ и отдалены от $O_{баз}$ (см. табл. 2), что обусловлено неравномерным участием более слабых катионов в компенсации валентностей окружающих анионов (⁹).

Октаэдры слоев сплюснены, а их основания развернуты и имеют в проекции на ab дитригональную конфигурацию. Углы поворота ребер оснований в среднем составляют 5,5°, в связи с чем общие ребра октаэдров сокращены по сравнению с остальными ребрами.

Анализ взаимного расположения тетраэдрических и октаэдрических сеток показал, что реальные относительные смещения σ и τ существенно отличаются от идеальных, так что их компоненты по осям a , b в системе с $b=a\sqrt{3}$ не равны 0; $\pm 1/3$, а выражаются величинами σ_5 (0,340; -0,346), σ_4 (-0,340; -0,346), τ (0; -0,018). Именно эти отклонения реальных σ , τ от идеальных и обусловили отмеченное выше искажение решетки диоктаэдрической слюды $2M_2$, выражаемое реальными значениями c/a и угла β .

Найденным в процессе уточнения методом наименьших квадратов значениям кратности катионов K и Al и приведенным выше составом тетраэдров соответствует химическая формула $K_{0,8}Al_{1,94}(Si_{3,5}Al_{0,5})O_{10,1}(OH)_{1,8}$. Благодаря оценке содержания Al по структурным данным оказалось возможным вывести структурную формулу также из данных химического анализа, которые из-за наличия примесей в виде идентифицированных электронным микроскопом микровключений, содержащих Si, Ca или Fe, непосредственно не могли быть использованы для этой цели. Она имеет вид $(K_{0,68}Na_{0,09}) \cdot Al_{1,93}[Si_{3,5}Al_{0,5}]O_{10,06}(OH)_{1,94}$.

Установленные в данной работе структурные особенности диоктаэдрической слюды $2M_2$ интересно сопоставить с результатами структурного анализа лепидолита $2M_2$ $K_{2,87}Na_{0,12}(Al_{1,4}Li_{1,05})[Si_{3,4}Al_{0,6}]O_{10}(F_{1,2}(OH)_{0,8})$ ⁽¹⁰⁾ и мусковита $K_{0,86}Na_{0,1}(Al_{1,9}(Fe, Mg)_{0,1})[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$ ⁽⁸⁾, так как первый относится к той же политипной модификации, но отличается составом, а второй, обладая качественно сходным составом, относится к другой политипной модификации.

Общим для обеих слюд $2M_2$ является призматическая конфигурация межслоевых многогранников, искажение моноклинной решетки (для диоктаэдрической слюды $2M_2$ оно выражено сильнее), различия средних длин связей T_1-O , T_2-O и характер смещений катионов T_2 . Это обусловлено как принадлежностью обоих минералов к одной и той же политипной модификации $2M_2$, так и сходными особенностями химического состава — заселением большей части октаэдров атомами Al, в связи с чем лепидолит оказывается не полностью триоктаэдрическим, и практически одинаковой степенью замещения Si на Al в тетраэдрах. Различия этих минералов выражаются следующими величинами, характерными для лепидолита $2M_2$: $a=9,032$ Å, $\alpha=5^\circ 20'$, $\eta=3,36$, $(K-O)=2,98$ Å, а также меньшим наклоном тетраэдров (разность уровней O составляет 0,09 Å). Эти различия можно объяснить менее равномерным (диоктаэдрическим) распределением Al по октаэдрам в случае диоктаэдрической слюды $2M_2$ и более равномерным (промежуточным между ди- и триоктаэдрическим) — в случае лепидолита, в котором все октаэдры примерно на $1/3$ заняты атомами Li.

Для диоктаэдрической слюды $2M_2$ и мусковита $2M_1$ общим являются угол дитригонального разворота α и наклоны тетраэдров, а также средние расстояния K—O, несмотря на различия в значениях η (3,39 Å для мусковита), a (слюды $2M_2$) и $b=9,008$ (мусковита), очевидно обусловленные диоктаэдричностью обоих минералов при близости их составов.

Авторы выражают свою благодарность Р. Г. Мхитаряну за любезное предоставление образца и Н. В. Троневой за выявление химической неоднородности образца.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. W. Radoslovich, Nature, v. 183, № 4656 (1958). ² M. Franzini, Contr. Mineral. and Petrol., v. 21, 203 (1969). ³ С. О. Ачикгезян, Р. Г. Мхитарян, Э. М. Налбандян, Докл. АН АрмССР, т. 49, № 1 (1969). ⁴ В. А. Дриц, Б. Б. Звягин, П. П. Токмаков, ДАН, т. 170, № 6 (1966). ⁵ Е. П. Соколова, Зап. Всесоюз. мин. общ., т. 95, № 1 (1966). ⁶ Б. Б. Звягин, С. В. Соболева и др., Кристаллография, т. 17, в. 3 (1972). ⁷ Б. Б. Звягин, Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов, «Наука», 1964. ⁸ N. Güven, Zs. Kristallogr., v. 134, № 3-4 (1971). ⁹ В. А. Александрова, В. А. Дриц, Г. В. Соколова, Кристаллография, т. 17, в. 3 (1972). ¹⁰ H. Takeda, N. Haga, R. Sadanaga, Mineral. J. Japan, v. 6, 4 (1971).