

П. М. Вализер, В. Е. Еремяшев, А. Б. Миронов

## УПОРЯДОЧЕННОСТЬ КАТИОНОВ В АМФИБОЛАХ КОМПЛЕКСОВ ВЫСОКИХ И СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ УРАЛА

P. M. Valizer, V. E. Eremiashev, A. B. Mironov

### REGULATION OF CATIONS IN AMPHIBOLES FROM COMPLEXES OF HIGH AND SUPERHIGH PRESSURE IN THE URALS

IR-spectroscopy and NGR of amphiboles from complexes of high and superhigh pressure have been executed. Wide variations of isovalent, heterovalent replacements and the connection of the mentioned properties with the conditions of the formation of these amphiboles have been established. Settling of cation positions has been determined.

#### Введение

Сложная структура амфиболов, широкие вариации изо- и гетеровалентных замещений, недостаточность в определениях заселенности позиций не позволяет однозначно связывать катионное упорядочение с факторами состава, структуры и условиями образования. Распределение катионов по октаэдрическим позициям в структуре амфиболов и выявление связи с их условиями образования являются одной из наиболее сложных проблем [4—13, 23 и др.].

Общая схема заселенности позиций в структуре амфиболов, созданная С. Гоце [20], была подтверждена последующими исследованиями. Существуют следующие представления о тенденциях распределения катионов по структурным позициям в амфиболах, причем здесь остановимся на результатах по исследованию катионного упорядочения в структурах только рассматриваемых разновидностей амфиболов [10].

Позиция А в глаукофан-рибекитах всегда вакантна (за некоторым исключением для отдельных рибекитов), в натриево-кальциевых амфиболах при  $X > 2$  Na может быть в А, а при переходе к кальциевым позиция А заполнена К и Na.

Тетраэдрические позиции Т1 и Т2 заполняются Si, алюминий заселяет внутренние тетраэдры Т1.

Позиция М4 занята крупными катионами Na и Ca.

Позиция М2 трехвалентными катионами Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, в отдельных щелочных амфиболах обнаруживается магний в количествах до 0.09 ф. е. [7, 11].

Позиции М1-М3 заселяются двухвалентными катионами Mg, Fe<sup>2+</sup>, Mn, редко устанавливается присутствие до 0.2 ф. е. R<sup>3+</sup> [8]. Наличие Fe<sup>3+</sup> в позициях М1-М3 отмечали Bancroft, Burns [12]. Hawthorne [22] предполагал вхождение незначительного количества Al в позиции М1-М3.

Унгаретти и др. [11] в результате уточнения (рентгеноструктурный анализ) кристаллохимической характеристики 26 амфиболов ряда глаукофан-рибекит пришли к следующим выводам:

- в позициях М1 и М3 полностью отсутствуют R<sup>3+</sup> катионы;
- распределение Fe<sup>2+</sup> между М1 и М3 зависит от содержания закисного железа в образце при преимущественном заселении М3;
- распределение Fe<sup>2+</sup> по позициям М1 и М3 следует гиперболическому распределению, не искажается при вхождении Al в тетраэдры и от заполнения позиции А, т. е. упорядоченность Fe<sup>2+</sup> позициями М1 и М3 контролируется исключительно кристаллохимическими закономерностями без влияния условий образования.

При изучении состава и свойств амфиболов глаукофан-рибекитового ряда эклогит-глаукофансланцевых и глаукофан-сланцевых комплексов Урала [3], было обращено внимание на

разницу объема элементарной ячейки у глаукофанов почти идентичного состава и высказано предположение о различии физико-химических условий их образования.

Полиморфизм объема элементарной ячейки в амфиболах был установлен на примере глаукофана и кроссита в процессе синтеза этих амфиболов в гидротермальных условиях при высоком и низком давлении [16—18]. Образование глаукофана в двух модификациях — глаукофан-II (плотная модификация высокого давления) и глаукофан-I (менее плотная модификация низкого давления) с разницей в объеме элементарной ячейки —  $20 \text{ \AA}$ , связывалась Г. Эрнстом с явлением упорядочения A1, который в глаукофане-II концентрируется в позиции M2, а в глаукофане-I распределяется равномерно по структурным позициям M1, M2, M3. Последующие исследования показали, что полиморфизм объема элементарной ячейки амфиболов может быть объяснен размером ионов, укорачиванием межатомных расстояний вследствие перекрытия ионных сфер и отклонения их от идеальных или уплотнением электронных оболочек катионов.

По данным А. Л. Литвина [8], полиморфизм объема элементарной ячейки и ее линейных параметров вызывается изменением длин связей катион-кислород в октаэдрах структуры, но не в тетраэдрах. Эти данные подтверждены исследованиями С. Суено с соавторами [28]: «удлинение и укорачивание связей при повышении температуры или давления, очевидно, и является одним из факторов, влияющих на объем элементарной ячейки при изменении температуры и давления».

В натриево-кальциевых и кальциевых амфиболах отмечаются три тенденции заселенности  $\text{Fe}^{2+}$  позиций M1 и M3:

- 1)  $\text{Fe}^{2+}(\text{M1}) > \text{Fe}^{2+}(\text{M3})$ ,
- 2)  $\text{Fe}^{2+}(\text{M1}) < \text{Fe}^{2+}(\text{M3})$ ,
- 3) равнозаселенность позиций.

Установлены линейные зависимости заселенности октаэдрических позиций от железистости и степени окисления образца для отдельных разновидностей в единых генетических сериях [7].

### Методика исследований

Образцы амфиболов для исследований отобраны из различных минеральных ассоциаций и отражают вариации изоморфных замещений в октаэдрических позициях и степень заполнения позиций M4 и A. Представлены они амфиболами близкого состава, но отличающимися параметрами элементарной ячейки. Полная характеристика (химический состав, оптические свойства, параметры элементарной ячейки, географическая и геологическая привязки и другие данные) изученных амфиболов (рис. 1, 2) даны в работе П. М. Вализера и В. И. Ленныха [3].

Выполнены ИК и ЯГР исследования этих образцов и получены следующие результаты.

### ИК-спектроскопия

Для регистрации ИК-спектров амфиболов применялась, с некоторыми уточнениями, методика, разработанная И. А. Лапидесом и Т. А. Валетовым [7]. ИК-спектры поглощения амфиболов в области  $3000\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$  регистрировались на двухлучевом спектрофотометре UR-20 и оцифровывались с помощью вычислительного комплекса, созданного на базе компьютеров ДВК-4 и IBM. Таблетка приготавливалась из навески амфибола  $10\text{—}18 \text{ мг}$  и  $400\text{—}500 \text{ мг}$  KBr, растертой в изопропиловом спирте. Применялась вакуумная пресс-форма с подогревом до  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Условия съемки: скорость сканирования —  $4 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ , масштаб записи —  $10 \text{ мм}/100 \text{ см}^{-1}$ , щелевая программа-2. Измерения проводились в интервале поглощения  $0.2\text{—}0.75$ . Обработка спектров проводилась программой PeakFit. После сглаживания полиномом третьей степени по пяти точкам определялось положение линии фона, которая задавалась как гауссовская линия с большой полушириной ( $30\text{—}60 \text{ см}^{-1}$ ). Для разложения спектра на индивидуальные полосы вводились гауссовские линии с полушириной  $3\text{—}7 \text{ см}^{-1}$ , положение которых определялось по отношению к полосе A, а интенсивность вычислялась методом наименьших квадратов.

Заселенность позиций рассчитывалась по уравнениям Р. Барнса [14].

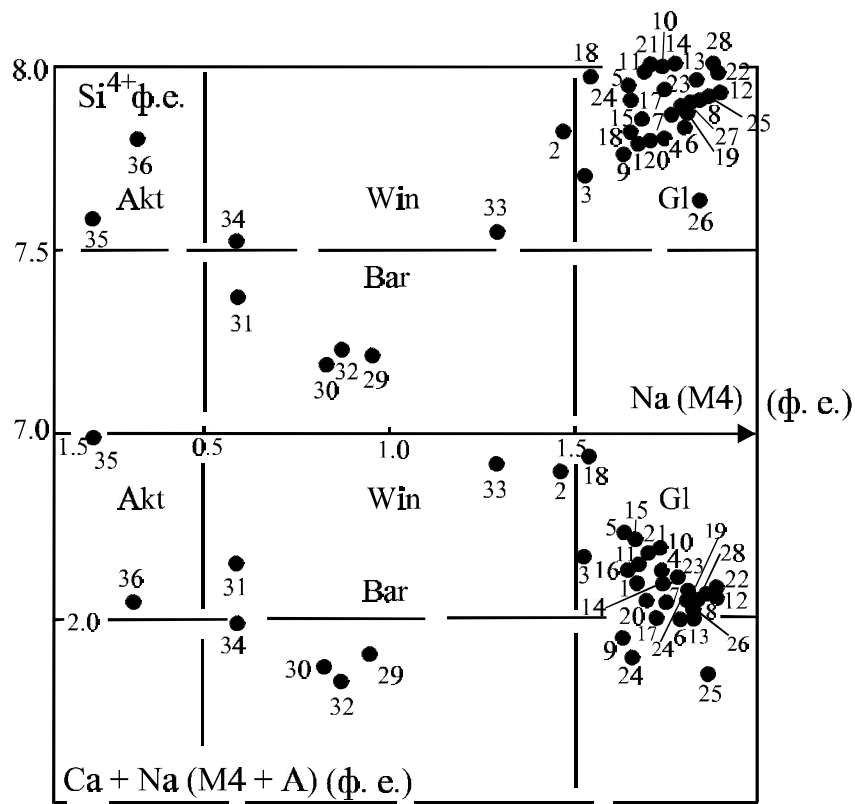


Рис. 1. Состав изученных амфиболов (см. табл. 1.3) согласно номенклатуре [10].

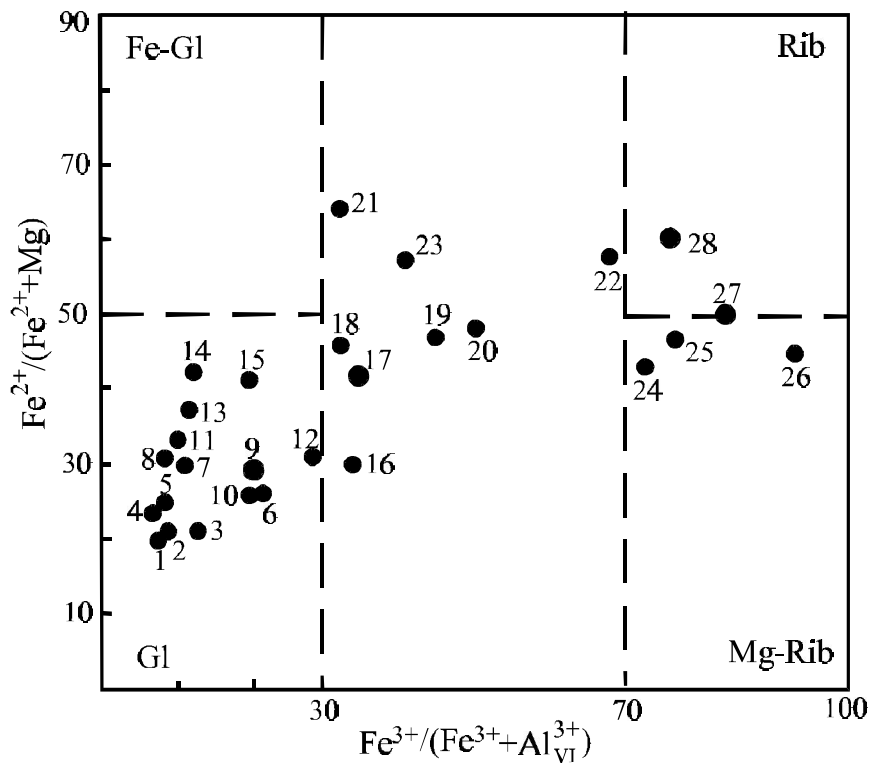


Рис. 2. Вариации состава амфиболов подгруппы глаукофан-рибекит. Диаграмма по А. Миширо [26]

## Мессбауэровская спектроскопия

Исследование амфиболов с помощью ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии проводилось на спектрометрах ЯГРС-4М (источник излучения Co-57 в матрице из родия) и СМ2201 (источник излучения Co-57 в матрице из хрома) во внутреннем режиме с пилообразной формой управляющего сигнала. Толщина образца по естественному железу в ходе эксперимента составляла около 10 мг/см. Спектрометры были откалиброваны по стандартному образцу нитропруссиды натрия. Результаты измерений обрабатывались на IBM PC/AT методом наименьших квадратов с помощью программ MOSREF и SPECTR в приближении тонкого поглотителя (лоренцевская форма линии). Для компенсации эффекта текстурирования при разложении экспериментальных спектров на компоненты на амплитуды пиков внутри каждого квадрупольного дублета накладывались линейные нежесткие связи.

Выбор окончательного варианта обработки спектра осуществлялся путем последовательного добавления дублетов до достижения минимального значения отклонения  $\chi^2$ . Одновременно контролировались изменения величин мессбауэровских параметров разложения спектра (изомерный сдвиг (ИС), квадрупольное расщепление (КР), полуширина линии ( $\Gamma$ )). Так, при имевшихся условиях съемки спектров, значения полуширин линий дублета от ионов железа в конкретной структурной позиции составляли 0.26—0.30 мм/с. Значения полуширин меньше 0.26 мм/с отбраковывались как не имеющие физического смысла с последующими внесениями изменений в модель разложения спектра, при значениях больших 0.30 мм/с обсуждалась вероятность вклада от одноименных ионов железа в других структурных позициях. Попытка численной оценки этого вклада для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  была затруднена относительно малым процентным содержанием трехвалентного железа и значительным перекрытием компонент в слабо разрешенной области спектра. Для двухвалентного железа, ввиду положения компонент в спектре и большого процентного содержания удалось добиться полного разрушения. На первоначальном этапе обработки спектров значения полуширин поддерживались равными для всех компонент во всех модулях разложения. Последовательное снятие ограничений на параметры разложения привело в конечном итоге к равенству значений полуширин для компонент одинаковой валентности Fe. Полученные при этом величины остальных мессбауэровских параметров (табл. 1) демонстрируют вполне удовлетворительную восприимчивость в пределах номенклатурных подразделений образцов, отличающихся между собой, в основном, по процентному распределению ионов железа по кристаллохимическим позициям.

## ИК-спектры амфиболов

**Глаукофан.** ИК-спектр глаукофана в области валентных колебаний гидроксила состоит из отчетливой группы полос 3620—3670  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3). Состав глаукофана в позиции 2M1-M3 предполагает возможность трех-четырёх интенсивных полос, связанных с четырьмя наборами триад катионов: A = 3Mg; B = 2MgFe<sup>2+</sup>; C = Mg2Fe<sup>2+</sup> и D = 3Fe<sup>2+</sup>, которые имеют хорошее разрешение.

Крайние магнезиальные члены глаукофанового ряда (№ 1—5) характеризуются ИК-спектрами с тремя выраженными индивидуальными полосами A, B и C, в отдельных представлена очень слабо выраженная полоса D, при соотношении интенсивностей  $A > B > C > D$ . При замещении в позиции M1 и M3 Mg на Fe<sup>2+</sup>, ряд глаукофан-ферроглаукофан (№ 7, 8, 11, 13—15), или в позиции M2 Al на Fe<sup>3+</sup>, ряд глаукофан-магнезиорибекит (№ 6, 9, 10, 12) регистрируется изменение интенсивности индивидуальных полос  $A < B > C > D$ . Суммарный ИК-спектр глаукофанов № 1, 3, 5—12 однозначно разлагается на 4 (или 3) индивидуальные полосы (рис. 3). Расчет заселенности позиций 2M1 + M3 R<sup>2+</sup> катионами хорошо согласуется с результатами химического анализа (табл. 2). В суммарном ИК-спектре ряда глаукофанов (№ 2, 4, 13—15) регистрируется незначительная асимметрия полосы A и четко выраженная асимметрия полосы B, в связи с этим, разложение спектра на 4 (или 3) индивидуальные полосы не дает его точного описания. Для получения хорошего результата разложения дополнительно вводились индивидуальные полосы триад катионов K (MgMgAl<sup>3+</sup>) или L (MgFe<sup>2+</sup>Al<sup>3+</sup>) (рис. 3). Результаты разложения ИК-спектров вышеуказанных глаукофанов на 5 (или 4)

Таблица 1

## Соотношение и параметры квадрупольных дуплетов в ЯГР спектрах глаукофан-рибекитов, баррузитов, винцитов и актинолитов

№ пп	2Fe <sup>2+</sup> (M1)				2Fe <sup>2+</sup> (M2)				Fe <sup>2+</sup> (M3)				2Fe <sup>3+</sup> (M2)			
	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S	IS	QS	W	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
глаукофаны																
1	1.33	2.75	0.29	45.3					1.32	2.19	0.29	39.3	0.65	0.35	0.29	15.4
2	1.37	2.75	0.26	49.2					1.35	2.22	0.26	39.8	0.71	0.47	0.26	11.0
3	1.24	2.76	0.29	48.4					1.24	2.21	0.29	37.4	0.52	0.47	0.42	14.2
4	1.25	2.77	0.27	49.3					1.24	2.24	0.27	41.2	0.52	0.42	0.30	9.4
5	1.24	2.77	0.26	47.4					1.24	2.25	0.26	40.3	0.52	0.50	0.23	12.3
6	1.27	2.82	0.28	45.9					1.26	2.26	0.28	31.7	0.52	0.45	0.28	22.4
7	1.22	2.82	0.30	47.9					1.21	2.24	0.30	33.6	0.47	0.48	0.30	18.5
8	1.36	2.74	0.27	50.0					1.36	2.20	0.27	38.6	0.66	0.33	0.27	11.4
9	1.30	2.82	0.32	46.1					1.28	2.23	0.32	25.8	0.57	0.47	0.32	28.1
10	1.20	2.83	0.29	50.1					1.20	2.26	0.29	39.4	0.46	0.47	0.29	10.5
11	1.27	2.79	0.28	48.4					1.27	2.23	0.28	33.2	0.54	0.45	0.28	18.4
12	1.38	2.84	0.32	40.5					1.38	2.25	0.32	23.7	0.67	0.43	0.32	35.8
13	1.16	2.81	0.27	50.9					1.15	2.25	0.27	40.5	0.44	0.51	0.28	8.6
14	1.24	2.79	0.28	51.4					1.24	2.19	0.28	35.2	0.50	0.52	0.30	13.3
15	1.25	2.78	0.27	51.6					1.24	2.18	0.27	31.0	0.50	0.48	0.38	17.4
кросситы																
16	1.36	2.79	0.31	41.7					1.37	2.22	0.31	23.5	0.67	0.40	0.31	34.8
17	1.30	2.79	0.31	42.0					1.27	2.25	0.31	21.9	0.57	0.46	0.31	36.1
18	1.35	2.80	0.26	44.2					1.35	2.20	0.26	24.3	0.63	0.44	0.26	31.5
19	1.34	2.76	0.28	41.0					1.35	2.16	0.28	27.0	0.67	0.38	0.28	32.0
20	1.35	2.80	0.31	38.8					1.27	2.38	0.31	20.6	0.57	0.49	0.31	40.1
21	1.37	2.84	0.30	49.6					1.36	2.19	0.30	24.6	0.69	0.45	0.30	25.8
22	1.32	2.74	0.28	40.7					1.32	2.25	0.28	16.3	0.61	0.44	0.28	43.0
23	1.35	2.83	0.28	47.5					1.35	2.12	0.28	29.6	0.67	0.38	0.28	22.9
рибекиты																
24	1.32	2.73	0.28	37.3					1.33	2.25	0.28	14.7	0.62	0.45	0.28	48.0
25	1.37	2.87	0.29	36.4					1.38	2.36	0.29	15.2	0.67	0.43	0.29	48.4
26	1.31	2.66	0.28	33.8					1.35	2.16	0.28	18.6	0.65	0.38	0.28	47.6
27	1.20	2.83	0.28	32.9					1.19	2.39	0.28	15.2	0.47	0.44	0.28	51.9
28	1.27	2.86	0.31	35.6					1.26	2.40	0.31	16.9	0.55	0.44	0.31	47.5
баррузиты																
29	1.26	2.75	0.32	50.0	1.21	1.88	0.32	18.2	1.24	2.24	0.32	15.8	0.60	0.46	0.36	16.0
30	1.29	2.77	0.30	36.9	1.20	1.96	0.30	13.9	1.25	2.36	0.30	13.2	0.61	0.53	0.39	36.0
31	1.31	2.77	0.29	50.2	1.31	1.80	0.29	24.9	1.25	2.33	0.29	11.0	0.57	0.62	0.39	13.9
32	1.30	2.75	0.31	42.3	1.25	1.79	0.31	7.9	1.26	2.32	0.31	12.5	0.59	0.57	0.35	37.3
винциты																
33	1.17	2.80	0.27	46.5	1.16	2.07	0.27	15.3	1.16	2.34	0.27	23.7	0.46	0.41	0.39	14.5
актинолиты																
34	1.34	2.81	0.29	4.72	1.34	1.78	0.29	29.0	1.30	2.41	0.29	12.4	0.58	0.60	0.32	11.4
35	1.15	2.86	0.29	52.1	1.15	1.90	0.29	28.3	1.08	2.36	0.29	12.6	0.55	0.38	0.32	7.0
36	1.35	2.80	0.31	58.0	1.34	1.86	0.31	20.6	1.32	2.34	0.31	14.8	0.74	0.36	0.37	6.6

Примечание: 1 — обр. 570-7в, глаукофан из линзы крупнозернистого глаукофанита в апоэклогитовом гранат-глаукофановом сланце, не ориентирован; 2 — обр. 570-8 ф, глаукофан из небольшой линзы гранат-глаукофан-талк-фенгитовой породы, залегающей среди графитистых сланцев, не ориентирован; 3 — обр. 570-8 л, глаукофан из гранат-глаукофановой породы с высоким (25 %) содержанием графита, слабо ориентирован по плоскостям рассланцевания; 4 — обр. 570-8 ц, мелкоигльчатый глаукофан из гранат-глаукофан апоэклогитового сланца с псевдоморфозами альбита + фенгита по лавсониту, не ориентирован; 5 — обр. 570-8 и<sub>2</sub>, глаукофан из гранат-глаукофаносодержащего графитистого кварцито-сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 6 — обр. 549-6, мелкоигльчатый глаукофан из секущего прожилка глаукофан-эпидотового состава, из тела «титанистого» эклогита, не ориентирован; 7 — обр. 570-7, глаукофан из апоэклогитовой гранат-глаукофановой породы, оторочка линзы эклогита, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 8 — обр. 570-8 г, глаукофан из глаукофанизированного и мусковитизированного диопсид-жадеитового эклогита, слабо ориентирован; 9 — обр. 1313, глаукофан из мономинерального глаукофанита, согласный прожилков в диопсид-жадеитовом эклогите, не ориентирован; 10 — обр. 3279 а, глаукофан из глаукофан-слюдяного кварцито-сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 11 — обр. 1623, глаукофан из глаукофан-фенгит-альбит-кварцевого обособления в эклогите, не ориентирован; 12 — обр. 14516, глаукофан из гранат-глаукофан-слюдяно-кварцевого сланца, ориентирован по плоскостям

рассланцевания; 13 — обр. 570, глаукофан из гранат-глаукофан-хлоромелонитового сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 14 — обр. 570-9а, глаукофан из гранат-глаукофан-кварцевого сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 15 — обр. 570-7 б, то же; 16 — обр. 300 ж, кроссит из кроссит-эпидот-кварцевого прожилка в кроссит-эпидотовом сланце, не ориентирован; 17 — обр. 617а, кроссит из гранат-эпидот-кросситового сланца, ориентирован по плоскостям сланцеватости; 18 — обр. 223, кроссит, из гранат-кроссит-слюдяно-кварцевого сланца с хлоритоидом, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 19 — обр. 617б, кроссит из гранат-эпидот-кросситового сланца, ориентирован по плоскостям сланцеватости; 20 — обр. 385в, кроссит из «пятнистого» кроссит-эпидот-альбитового сланца, не ориентирован; 21 — обр. 378, кроссит, из кроссит-слюдяно-кварц-полевошпатового сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 22 — обр. 1628а, кроссит-магнезио-рибекит из кроссит-кварцевого сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 23 — обр. 924, крупнозернистый кроссит из кроссит-слюдяно-кварцевого сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 24 — обр. 3299, магнезиорибекит из рибекит-кварцевого сланца, по плоскостям рассланцевания образует радиально-лучистые агрегаты; 25 — обр. 4946, магнезиорибекит из рибекит-слюдяно-кварцевого сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 26 — обр. 234а, магнезиорибекит из рибекит-кварцевого сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 27 — обр. 1267, волокнистый магнезиорибекит из согласного прожилка в кроссит-слюдяно-кварцевом сланце; 28 — обр. 1628 ж, рибекит из рибекит-кварцевого сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 29 — обр. 570-11 е барруазит из «титанистого» эклогита, ориентирован; 30 — обр. 571, то же; 31 — 87-60, барруазит из мелкой линзы амфибол-фенгит-талк-кварцевой породы, залегающей среди гранат-глаукофановых сланцев, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 33 — обр. 570-11 к, винчит из амфибол-фенгит-талковой породы, не ориентирован; 34 — обр. 87-27а, актинолит-винчит из линзы актинолит-фенгит-талковой породы из контакта с телом диопсид-жадеитового эклогита, не ориентирован; 35 — обр. 1213, актинолит, из зеленого сланца, ориентирован по плоскостям рассланцевания; 36 — обр. 87-16, актинолит, из линзы гранат-актинолитовой породы, не ориентирован.

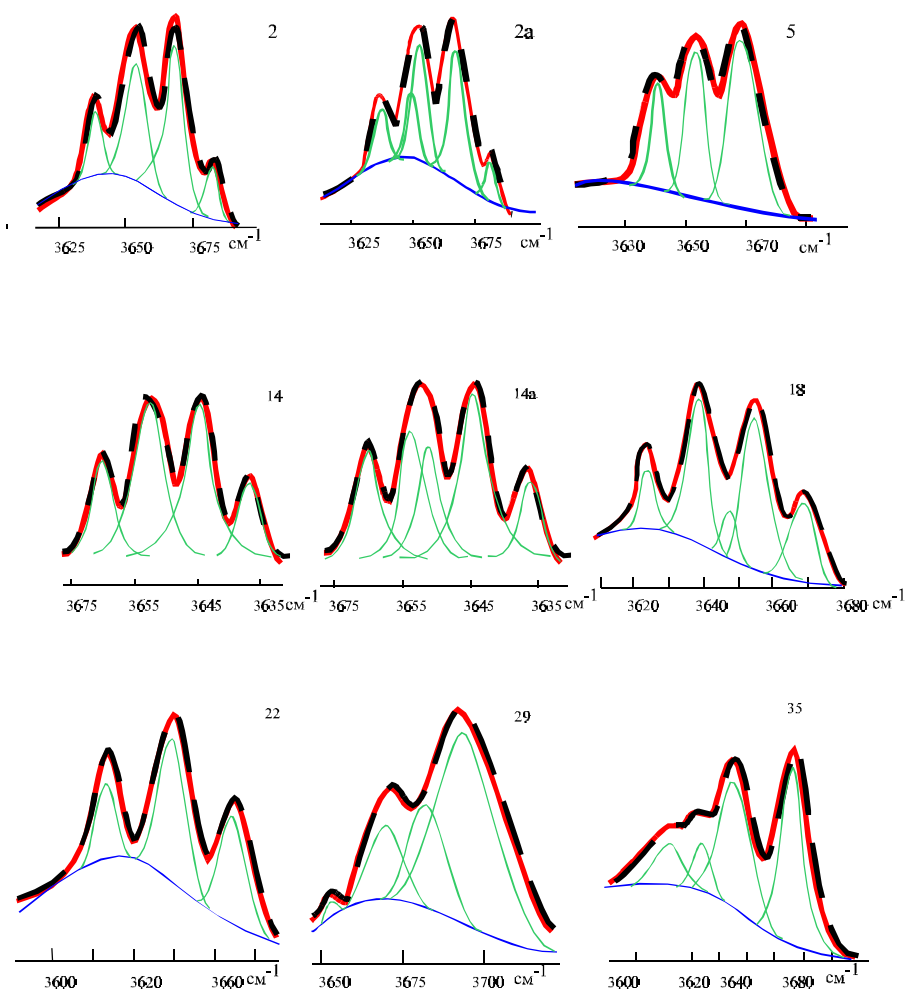


Рис. 3. ИК-спектры амфиболов.  
Номер ИК-спектра соответствует № образца в табл. 1—3.

индивидуальных полос соответствуют результатам, полученным методом месбауэровской спектроскопии (табл. 2).

**Кроссит.** Суммарные ИК-спектры, регистрируемые для кросситов, отличаются от ИК-спектров глаукофанов разной интенсивностью индивидуальных полос, а именно  $A < B > C > D$ ,  $A = D$ . Суммарный ИК-спектр кросситов (№ 20—23) разлагается на четыре индивидуальных полосы — А, В, С, D, а № 16—19 на пять — А, В, L, С, D (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2

**Расчет заселенности [M1, M2, M3] позиций в глаукофан-рибекитах, барруазитах, винчитях и актинолитах по ИК и ЯГР, в сопоставлении с результатами химического анализа**

№ пп	x/a			ИК			ЯГР			
	Mg	Fe <sup>2+</sup> (Mn)	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Fe <sup>2+</sup>	Al <sub>VI</sub> <sup>3+</sup>	2M1 Fe <sup>2+</sup>	2M2 Fe <sup>2+</sup>	2M2 Fe <sup>3+</sup>	M3 Fe <sup>2+</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>глаукофаны</b>										
1	2.55	0.64	0.13	2.36 2.30	0.64* 0.70*		0.35		0.12	0.30
2	2.55	0.67	0.15	2.18	0.69	0.13**	0.39	-	0.12	0.31
3	2.53	0.71	0.24	2.37 1.91	0.63* 1.09*	-	0.45	-	0.13	0.35
4	2.38	0.74	0.13	2.18	0.71	0.11**	0.43		0.08	0.36
5	2.22	0.74	0.17	2.21	0.79*		0.43	-	0.11	0.37
6	2.36	0.83	0.39	2.18	0.82*		0.56	-	0.27	0.39
7	2.17	0.95	0.21	1.99 1.89	1.01* 1.11*		0.56	-	0.21	0.39
8	2.08	0.95	0.15	1.87	1.03	0.10**	0.54	-	0.13	0.42
9	2.33	0.97	0.35	2.09	0.91*		0.61	-	0.37	0.34
10	2.02	0.72	0.44				0.56	-	0.21	0.39
11	2.08	1.07	0.18	2.03	0.97*		0.60		0.23	0.42
12	2.04	0.94	0.57	2.01	0.99*		0.60		0.53	0.36
13	1.75	1.02	0.27	1.76 1.48	1.03 1.52*	0.21**	0.66		0.11	0.52
14	1.64	1.21	0.26	1.53 1.54	1.30 1.46*	0.17**	0.72	-	0.22	0.53
15	1.79	1.23	0.39	1.60	1.24	0.16**	0.74	-	0.36	0.52
<b>кросситы</b>										
16	2.08	0.89	0.68	2.07	0.93*		0.65	-	0.54	0.36
17	1.61	1.24	0.73	1.58	1.25	0.17**	0.83	-	0.71	0.43
18	1.55	1.32	0.69	1.53	1.32	0.15**	0.89	-	0.63	0.49
19	1.52	1.33	0.94	1.57	1.26	0.17**	0.93	-	0.73	0.61
20	1.54	1.43	0.99	1.56	1.44*		0.93	-	0.98	0.50
21	1.02	1.80	0.70				1.24	-	0.64	0.62
22	1.20	1.62	1.42	1.21	1.79*		1.23		1.31	0.50
23	0.86	2.13	0.63				1.31	-	0.63	0.82
<b>рибекиты</b>										
24	1.78	1.38	1.29	11.71	1.29*		1.00	-	1.28	0.39
25	1.51	1.38	1.59	1.52	1.48*		1.07	-	1.42	0.45
26	1.48	1.20	2.11				1.11	-	1.58	0.62
27	1.46	1.42	1.76	1.43	1.46	0.11**	1.05	-	1.65	0.48
28	1.18	1.83	1.50	1.19	1.81*		1.18		1.57	0.56
<b>барруазиты</b>										
29	3.15	0.67	0.20	2.23	0.77*		0.43	0.16	0.14	0.14
30	3.28	0.68	0.39	2.36	0.64*		0.39	0.15	0.39	0.14
31	3.75	0.54	0.17				0.35	0.17	0.11	0.087
32	1.72	1.63	0.95				1.10	0.20	0.96	0.32
<b>винчиты</b>										
33	2.86	0.60	0.25				0.40	0.13	0.12	0.20
<b>актинолиты</b>										
34	3.99	0.50	0.16	2.35	0.65		0.31	0.19	0.08	0.08
35	4.0	0.94	0.12	2.14	0.86*		0.53	0.29	0.07	0.13
36	3.52	1.09	0.23				0.75	0.27	0.09	0.19

Примечания. \* ИК-спектры разложены на полосы А, В, С, D; \*\* ИК-спектры расложены на полосы А, И, С, D и (или) К и L.

**Рибекит.** Амфиболы магнезиорибекит-рибекитового состава комплексов высоких давлений отличаются по составу от рибекитов магматических и метаморфических пород и имеют характерный ИК-спектр как в области 400—1600 см<sup>-1</sup> [2], так и диапазоне 3620—3670 см<sup>-1</sup>, аналогичный ИК-спектру кроссита с индивидуальными полосами A<B=C>D (рис. 3, табл. 2).

Для **барруазит-винчита** регистрируется менее разрешенный ИК-спектр, в котором выделяется широкая интенсивная полоса, отвечающая комбинациям группировок 3Mg и 2MgFe<sup>2+</sup>, а возможно и с трехвалентными катионами, узкая менее интенсивная полоса, отнесенная к Mg2Fe<sup>2+</sup>, и слабая в виде плеча — 3Fe<sup>2+</sup> (рис. 3). Разложение суммарного ИК-спектра на четыре индивидуальные полосы A>B>C>D дало сопоставимый с химическим анализом результат (табл. 2).

**Актинолит** представлен разрешенным ИК-спектром, в котором регистрируются две индивидуальные интенсивные полосы, отнесенные к A и B, и слабо разрешенные, нередко в виде плеча, полосы C и D. Отметим широкое смещение между полосами A и B равное 20—22 см при стандартном смещении остальных полос. Интенсивность полос соотносится A>B>C>D (рис. 3, табл. 2).

### ЯГР-спектры амфиболов

**Глаукофан-рибекит.** Результаты мессбауэровского изучения натриевых амфиболов показали, что железо в их структуре распределено в целом упорядочено: двухвалентное железо занимает позиции M1 и M3, а трехвалентное — M2 (рис. 4, табл. 1). Исключение составили отдельные рибекиты, в спектре которых проявляются: дополнительный дуплет от Fe<sup>2+</sup> с параметрами, соответствующими положению Fe<sup>2+</sup> в позиции M2; регистрируется некоторое уширение линии в дуплете от Fe<sup>3+</sup> в позиции M2, что, возможно, обусловлено входением Fe<sup>3+</sup> в позиции M1 и M3. Некоторое уширение линии в дуплете от Fe<sup>3+</sup> в позиции M2 отмечается в ряде глаукофанов (№ 3, 15), что может быть связано с входением R<sup>3+</sup> катиона в позиции M1 и M3. В целом полученные мессбауэровские параметры (ИС, КР и Г) для исследованных амфиболов хорошо согласуются с результатами ранее проведенных работ [14, 18, 19].

**Барруазит-винчит.** В спектрах натриево-кальциевых амфиболов наблюдается дополнительный дуплет от двухвалентного железа в позиции M2. Заполняемость Fe<sup>2+</sup> позиции M1 остается предпочтительной, тогда соотношение количества Fe<sup>2+</sup> в позициях M2 и M3 следующее: в структуре барруазита оно примерно равное, а в структуре винчита в M2 почти в два раза больше, чем в M3.

Для **актинолита** характерно то же распределение железа по позициям, только Fe<sup>2+</sup> в M2 примерно в два раза больше, чем в M3 (рис. 4, табл. 1).

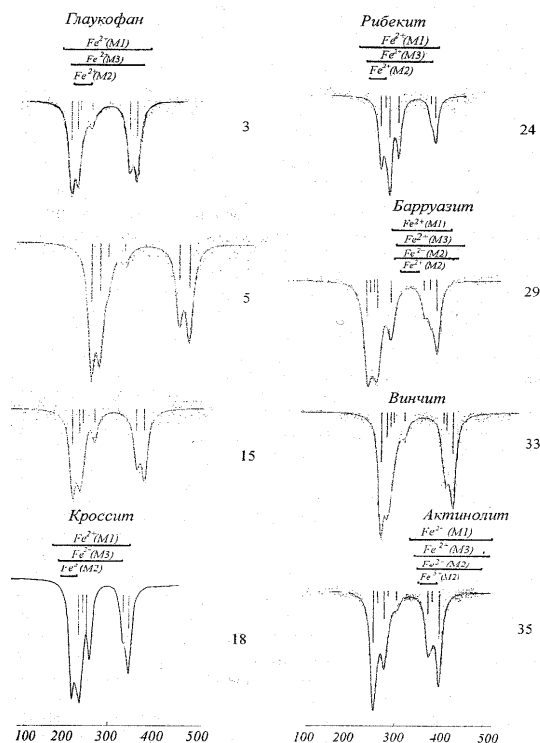


Рис. 4. ЯГР-спектры амфиболов.

Номер ЯГР-спектра соответствует номеру образца в табл. 1—3.



В ЯГР-спектрах барруазит-винцитов и актинолитов наблюдается небольшое уширение линии дуплета  $Fe^{3+}$  в М2, что может объясняться вкладом от ионов  $Fe^{3+}$  в позициях М1/М3. Численная оценка вхождения  $Fe^{3+}$  в позиции М1 и М3 затруднена по причинам, изложенным выше. Следует отметить, что величина наблюдаемого уширения линии дуплета  $Fe^{3+}$  значительно меньше, чем в ранее проведенных мессбауэровских исследованиях аналогичных минералов [14].

### Обсуждение результатов

Расчет заселенности М1, М2 и М3 позиций в изученных амфиболах по ИК- и ЯГР-спектроскопии в сопоставлении с результатами химического анализа дан в таблице 2. В таблице 3 представлены структурные формулы амфиболов, рассчитанные исходя из экспериментальных (ИК- и ЯГР-спектров) данных по распределению катионов по позициям М1, М2, М3, М4.

Для амфиболов ряда глаукофан-рибекит отмечается несколько тенденций заполнения позиций М1, М3 и М2 двух-трехвалентными катионами:

— позиции М1 и М3 заняты  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , М2— $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ ;

— позиции М1 и М3 заняты  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , М2— $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и Mg (до 0.15 ф. е.) для амфиболов с содержаниями  $R^{2+} > 3.0$  ф. е.;

— позиции М1 и М3 заняты  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Al^{3+}$  (до 0.06 ф. е.), М2— $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ ;

— позиции М1 и М3 заняты  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Al^{3+}$  (до 0.09 ф. е.), М2— $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Mg^{2+}$  (до 0.19 ф. е.).

Трехвалентное железо всегда располагается в позиции М2. Распределение  $Fe^{2+}$  между позициями М1 и М3 показано на рис. 5.

В глаукофанах наблюдается предпочтительное заполнение  $Fe^{2+}$  позиции М3. Коэффициент распределения  $Fe^{2+}(M1)/Fe^{2+}(M3)$  колеблется от 0.58 до 0.90, при этом гиперболическая тенденция распределения  $Fe^{2+}$  по позициям М1–М3, установленная Л. Унгаретти с соавторами [11], отмечается для глаукофанов упорядоченной структуры. В глаукофанах, содержащих повышенные количества Ca в М4 и Mg в М2, распределение приближается к равному. Для кросситов и магнезиорибекитов наблюдается приближенно равнозаселенность позиций  $Fe^{2+}$  (коэффициент распределения варьирует для кросситов — 0.76–1.0, для рибекитов — 0.9–1.28).

На рис. 6 показана тенденция распределения  $Fe^{2+}$  по позициям М1 и М3 в зависимости от содержания  $Fe^{3+}(M2)$  или степени окисления железа в амфиболе, показывающая наличие влияния

Таблица 3

### Заселенность структурных позиций в глаукофан-рибекитах, натриево-кальциевых и кальциевых амфиболах комплексов высоких и сверхвысоких давлений Урала

№ пп	Кристаллохимическая формула	М1	М2	М3	М4	V, $\square^3$	Метод определения
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$(K_{0.03}Na_{1.67}Ca_{0.20})(Mg_{2.55}Fe^{2+}_{0.64}Fe^{3+}_{0.13}Al_{1.68})(Si_{7.78}Al_{0.22})$	0.17 $Fe^{2+}$ 0.83 Mg	0.06 $Fe^{3+}$ 0.84 Al 0.10 Mg	0.3 $Fe^{2+}$ 0.7 Mg	0.03K 0.84Na 0.10Ca	872.1	ИК, ЯГР
2	$(Na_{1.46}Ca_{0.13})(Mg_{2.55}Fe^{2+}_{0.67}Fe^{3+}_{0.15}Al_{1.62}Ti_{0.01})(Si_{7.82}Al_{0.18})$	0.20 $Fe^{2+}$ 0.80 Mg	0.06 $Fe^{3+}$ 0.82 Al 0.12 Mg	0.30 $Fe^{2+}$ 0.70 Mg	0.73 Na 0.07 Ca	874.3	ИК, ЯГР
		0.20 $Fe^{2+}$ 0.74 Mg 0.06 Al	0.06 $Fe^{3+}$ 0.75 Al 0.19 Mg	0.30 $Fe^{2+}$ 0.70 Mg	0.73 Na 0.07 Ca		
3	$(K_{0.0}; Na_{1.5}; Ca_{0.2})(Mg_{2.5}; Fe^{2+}_{0.6}Mn_{0.02}Fe^{3+}_{0.2}Al_{1.5})(Si_{7.7}Al_{0.3})$	0.16 $Fe^{2+}$ 0.84 Mg	0.09 $Fe^{3+}$ 0.76 Al 0.15 Mg	0.44 $Fe^{2+}$ 0.56 Mg	0.73 K 0.76 Na 0.14 Ca	876.6	ИК, ЯГР
4	$(Na_{1.73}Ca_{0.14})(Mg_{2.38}Fe^{2+}_{0.74}Fe^{3+}_{0.13}Al_{1.75})(Si_{7.80}Al_{0.20})$	0.20 $Fe^{2+}$ 0.80 Mg	0.06 $Fe^{3+}$ 0.86 Al 0.07 Mg	0.35 $Fe^{2+}$ 0.65 Mg	0.86 Na 0.07 Ca	870.4	ИК, ЯГР
		0.20 $Fe^{2+}$ 0.74 Mg 0.06 Al	0.06 $Fe^{3+}$ 0.82 Al 0.12 Mg	0.35 $Fe^{2+}$ 0.65 Mg	0.86 Na 0.07 Ca		
5	$(K_{0.03}Na_{1.64}Ca_{0.10})(Mg_{2.22}Fe^{2+}_{0.73}Mn_{0.01}Fe^{3+}_{0.17}Ti_{0.01}Al_{1.86})(Si_{7.94}Al_{0.06})$	0.20 $Fe^{2+}$ 0.80 Mg	0.07 $Fe^{3+}$ 0.93 Al	0.37 $Fe^{2+}$ 0.63 Mg	0.02 K 0.82 Na 0.05 Ca	869.4	ИК, ЯГР

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
6	(Na <sub>1.79</sub> Ca <sub>0.21</sub> )(Mg <sub>2.36</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.83</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.39</sub> Al <sub>1.42</sub> )(Si <sub>7.83</sub> Al <sub>0.17</sub> )	0.28 Fe <sup>2+</sup> 0.72 Mg	0.14 Fe <sup>3+</sup> 0.71 Al 0.15 Mg	0.39 Fe <sup>2+</sup> 0.61 Mg	0.90 Na 0.10 Ca	876.8	ИК, ЯГР
7	(K <sub>0.05</sub> Na <sub>1.75</sub> Ca <sub>0.16</sub> )(Mg <sub>2.17</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.94</sub> Mn <sub>0.01</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.21</sub> Ti <sub>0.03</sub> Al <sub>1.64</sub> )(Si <sub>7.87</sub> Al <sub>0.13</sub> )	0.28 Fe <sup>2+</sup> 0.72 Mg	0.11 Fe <sup>2+</sup> 0.82 Al 0.07 Mg	0.39 Fe <sup>2+</sup> 0.61 Mg	0.02 K 0.88 Na 0.08 Ca	875.8	ИК, ЯГР
8	(K <sub>0.02</sub> Na <sub>1.83</sub> Ca <sub>0.10</sub> )(Mg <sub>2.08</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.94</sub> Mn <sub>0.01</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.15</sub> Ti <sub>0.01</sub> Al <sub>1.82</sub> )(Si <sub>7.90</sub> Al <sub>0.10</sub> )	0.27 Fe <sup>2+</sup> 0.73 Mg	0.07 Fe <sup>3+</sup> 0.91 Al	0.42 Fe <sup>2+</sup> 0.58 Mg	0.01 K 0.92 Na 0.05 Ca	871.1	ИК, ЯГР
9	(Na <sub>1.63</sub> Ca <sub>0.42</sub> )(Mg <sub>2.33</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.96</sub> Mn <sub>0.01</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.35</sub> Al <sub>1.35</sub> )(Si <sub>7.76</sub> Al <sub>0.24</sub> )	0.30 Fe <sup>2+</sup> 0.70 Mg	0.18 Fe <sup>3+</sup> 0.68 Al 0.14 Mg	0.34 Fe <sup>2+</sup> 0.66 Mg	0.79 Na 0.21 Ca	880.2	ИК, ЯГР
10	(Na <sub>1.73</sub> Ca <sub>0.08</sub> )(Mg <sub>2.02</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.94</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.22</sub> Al <sub>1.81</sub> )(Si <sub>8.00</sub> )	0.28 Fe <sup>2+</sup> 0.72 Mg	0.10 Fe <sup>3+</sup> 0.90 Al	0.39 Fe <sup>2+</sup> 0.61 Mg	0.87 Na 0.04 Ca	–	ЯГР
11	(K <sub>0.02</sub> Na <sub>1.68</sub> Ca <sub>0.15</sub> )(Mg <sub>2.08</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.07</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.18</sub> Al <sub>1.67</sub> )(Si <sub>7.98</sub> Al <sub>0.02</sub> )	0.30 Fe <sup>2+</sup> 0.70 Mg	0.11 Fe <sup>3+</sup> 0.84 Al 0.05 Mg	0.42 Fe <sup>2+</sup> 0.58 Mg	0.01 K 0.84 Na 0.08 Ca	–	ИК, ЯГР
12	(K <sub>0.00</sub> Na <sub>1.81</sub> Ca <sub>0.00</sub> )(Mg <sub>2.00</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.03</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.5</sub> Al <sub>1.4</sub> )(Si <sub>7.9</sub> Al <sub>0.0</sub> )	0.30 Fe <sup>2+</sup> 0.70 Mg	0.27 Fe <sup>3+</sup> 0.73 Al	0.36 Fe <sup>2+</sup> 0.64 Mg	0.01 K 0.90 Na 0.01 Ca		ИК, ЯГР
13	(Na <sub>1.82</sub> Ca <sub>0.17</sub> )(Mg <sub>1.75</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.02</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.27</sub> Al <sub>1.96</sub> )(Si <sub>7.96</sub> Al <sub>0.04</sub> )	0.32 Fe <sup>2+</sup> 0.64 Mg 0.04 Al	0.06 Fe <sup>3+</sup> 0.94 Al	0.52 Fe <sup>2+</sup> 0.48 Mg	0.91 Na 0.09 Ca	870.7	ИК, ЯГР
14	(K <sub>0.04</sub> Na <sub>1.74</sub> Ca <sub>0.11</sub> )(Mg <sub>1.64</sub> Ti <sup>2+</sup> <sub>1.21</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.26</sub> Al <sub>1.88</sub> )(Si <sub>8.01</sub> )	0.36 Fe <sup>2+</sup> 0.58 Mg 0.06 Al	0.11 Fe <sup>3+</sup> 0.89 Al	0.53 Fe <sup>2+</sup> 0.47 Mg	0.02 K 0.87 Na 0.06 Ca	873.3	ИК, ЯГР
15	(Na <sub>1.67</sub> Ca <sub>0.11</sub> )(Mg <sub>1.79</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.23</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.38</sub> Al <sub>1.60</sub> )(Si <sub>7.85</sub> Al <sub>0.15</sub> )	0.37 Fe <sup>2+</sup> 0.63 Mg	0.18 Fe <sup>3+</sup> 0.80 Al 0.02 Mg	0.52 Fe <sup>2+</sup> 0.48 Mg	0.84 Na 0.06 Ca	875.4	ИК, ЯГР
0.37 Fe <sup>2+</sup> 0.54 Mg 0.09 Al		0.18 Fe <sup>3+</sup> 0.71 Al 0.11 Mg	0.52 Fe <sup>2+</sup> 0.48 Mg	0.84 Na 0.06 Ca			
16	(Na <sub>1.64</sub> Ca <sub>0.00</sub> )(Mg <sub>1.00</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.07</sub> Mn <sub>0.00</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.68</sub> Al <sub>1.3</sub> )(Si <sub>7.8</sub> Al <sub>0.1</sub> )	0.32 Fe <sup>2+</sup> 0.68 Mg	0.27 Fe <sup>3+</sup> 0.67 Al 0.06 Mg	0.36 Fe <sup>2+</sup> 0.64 Mg	0.82 Na 0.11 Ca	878.1	ИК, ЯГР
17	(Na <sub>1.73</sub> Ca <sub>0.27</sub> )(Mg <sub>1.61</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.24</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.73</sub> Al <sub>1.42</sub> )(Si <sub>7.96</sub> Al <sub>0.04</sub> )	0.41 Fe <sup>2+</sup> 0.52 Mg 0.07 Al	0.36 Fe <sup>3+</sup> 0.64 Al	0.43 Fe <sup>2+</sup> 0.57 Mg	0.86 Na 0.14 Ca		ИК, ЯГР
18	(Na <sub>1.53</sub> Ca <sub>0.03</sub> )(Mg <sub>1.55</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.32</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.69</sub> Al <sub>1.43</sub> )(Si <sub>7.97</sub> Al <sub>0.03</sub> )	0.44 Fe <sup>2+</sup> 0.52 Mg 0.04 Al	0.32 Fe <sup>3+</sup> 0.68 Al	0.49 Fe <sup>2+</sup> 0.51 Mg	0.76 Na 0.02 Ca	878.0	ИК, ЯГР
19	(Na <sub>1.80</sub> Ca <sub>0.12</sub> )(Mg <sub>1.52</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.33</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.94</sub> Al <sub>1.21</sub> )(Si <sub>7.87</sub> Al <sub>0.13</sub> )	0.47 Fe <sup>2+</sup> 0.53 Mg	0.37 Fe <sup>3+</sup> 0.61 Al 0.02 Mg	0.61 Fe <sup>2+</sup> 0.39 Mg	0.90 Na 0.06 Ca	–	ИК, ЯГР
20	(K <sub>0.00</sub> Na <sub>1.60</sub> Ca <sub>0.20</sub> )(Mg <sub>1.5</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.40</sub> Mn <sub>0.02</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.99</sub> Al <sub>1.04</sub> )(Si <sub>7.86</sub> Al <sub>0.14</sub> )	0.47 Fe <sup>2+</sup> 0.53 Mg	0.48 Fe <sup>3+</sup> 0.52 Al	0.49 Fe <sup>2+</sup> 0.51 Mg	0.03 K 0.85 Na 0.10 Ca	883.0	ИК, ЯГР
21	(K <sub>0.00</sub> Na <sub>1.70</sub> Ca <sub>0.00</sub> )(Mg <sub>1.0</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.70</sub> Mn <sub>0.01</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.70</sub> Ti <sub>0.02</sub> Al <sub>1.46</sub> )(Si <sub>8.00</sub> )	0.62 Fe <sup>2+</sup> 0.32 Mg 0.05 Al	0.32 Fe <sup>3+</sup> 0.68 Al	0.62 Fe <sup>2+</sup> 0.38 Mg	0.85 Na 0.04 Ca	881.6	ИК, ЯГР
22	(K <sub>0.02</sub> Na <sub>1.88</sub> Ca <sub>0.02</sub> )(Mg <sub>1.20</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.62</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.42</sub> Al <sub>0.75</sub> )(Si <sub>7.98</sub> Al <sub>0.02</sub> )	0.62 Fe <sup>2+</sup> 0.35 Mg 0.03 Al	0.66 Fe <sup>3+</sup> 0.34 Al	0.50 Fe <sup>2+</sup> 0.50 Mg	0.01 K 0.94 Na 0.01 Ca	893.7	ИК, ЯГР
23	(Na <sub>1.7</sub> Ca <sub>0.1</sub> )(Mg <sub>0.8</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>2.1</sub> Mn <sub>0.0</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.63</sub> Al <sub>1.3</sub> )(Si <sub>7.8</sub> Al <sub>0.1</sub> )	0.66 Fe <sup>2+</sup> 0.34 Mg	0.31 Fe <sup>3+</sup> 0.69 Al	0.81 Fe <sup>2+</sup> 0.19 Mg	0.89 Na 0.06 Ca	884.4	ЯГР
24	(Na <sub>1.6</sub> Ca <sub>0.0</sub> )(Mg <sub>0.7</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.0</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.25</sub> Al <sub>0.5</sub> )(Si <sub>7.9</sub> Al <sub>0.1</sub> )	0.50 Fe <sup>2+</sup> 0.50 Mg	0.64 Fe <sup>3+</sup> 0.28 Al 0.08 Mg	0.39 Fe <sup>2+</sup> 0.61 Mg	0.78 Na 0.22 Ca	899.5	ИК, ЯГР
25	(K <sub>0.00</sub> Na <sub>1.00</sub> Ca <sub>0.00</sub> )(Mg <sub>0.0</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.00</sub> Mn <sub>0.02</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )(Si <sub>7.9</sub> Al <sub>0.0</sub> )	0.54 Fe <sup>2+</sup> 0.46 Mg	0.71 Fe <sup>3+</sup> 0.26 Al 0.03 Mg	0.45 Fe <sup>2+</sup> 0.55 Mg	0.05 K 0.93 Na 0.09 Ca	898.3	ИК, ЯГР
26	(K <sub>0.00</sub> Na <sub>1.00</sub> Ca <sub>0.00</sub> )(Mg <sub>0.0</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.00</sub> Mn <sub>0.02</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>2.1</sub> Al <sub>0.2</sub> )(Si <sub>7.6</sub> Al <sub>0.3</sub> )	0.56 Fe <sup>2+</sup> 0.44 Mg	0.79 Fe <sup>2+</sup> 0.11 Al 0.10 Mg	0.62 Fe <sup>2+</sup> 0.38 Mg	0.02 K 0.92 Na 0.06 Ca		ЯГР

1	2	3	4	5	6	7	8
27	(Na <sub>1.82</sub> Ca <sub>0.13</sub> )(Mg <sub>1.46</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.42</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.76</sub> Al <sub>0.36</sub> )(Si <sub>7.90</sub> Al <sub>0.10</sub> )	0.53 Fe <sup>2+</sup> 0.47 Mg	0.82 Fe <sup>3+</sup> 0.18 Al	0.48 Fe <sup>2+</sup> 0.52 Mg	0.91 Na 0.06 Ca		ЯГР
28	(K <sub>0.0</sub> Na <sub>1.1</sub> Ca <sub>0.0</sub> )(Mg <sub>0.11</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.81</sub> Mn <sub>0.0</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.5</sub> Al <sub>0.4</sub> )(Si <sub>8.0</sub> )	0.61 Fe <sup>2+</sup> 0.39 Mg	0.75 Fe <sup>3+</sup> 0.25 Al	0.59 Fe <sup>2+</sup> 0.41 Mg	0.04 K 0.93 Na 0.03 Ca	900.4	ИК, ЯГР
29	(K <sub>0.0</sub> Na <sub>0.0</sub> Ca <sub>1.0</sub> )(Mg <sub>0.21</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.67</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.2</sub> Al <sub>0.9</sub> )(Si <sub>7.2</sub> Al <sub>0.7</sub> )	0.22 Fe <sup>2+</sup> 0.78 Mg	0.07 Fe <sup>3+</sup> 0.49 Al 0.36 Mg 0.08 Fe <sup>2+</sup>	0.14 Fe <sup>2+</sup> 0.86 Mg	0.48 Na 0.52 Ca	895.3	ИК, ЯГР
30	(K <sub>0.0</sub> Na <sub>0.0</sub> Ca <sub>1.1</sub> )(Mg <sub>0.2</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.68</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.3</sub> Al <sub>0.6</sub> )(Si <sub>7.1</sub> Al <sub>0.8</sub> )	0.19 Fe <sup>2+</sup> 0.81 Mg	0.20 Fe <sup>2+</sup> 0.32 Al 0.40 Mg 0.08 Fe <sup>2+</sup>	0.14 Fe <sup>2+</sup> 0.86 Mg	0.41 Na 0.59 Ca	898.0	ИК, ЯГР
31	(Na <sub>0.5</sub> Ca <sub>1.0</sub> )(Mg <sub>0.27</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.51</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.1</sub> Al <sub>0.5</sub> )(Si <sub>7.3</sub> Al <sub>0.6</sub> )	0.18 Fe <sup>2+</sup> 0.82 Mg	0.06 Fe <sup>3+</sup> 0.26 Al 0.08 Fe <sup>2+</sup> 0.60 Mg	0.08 Fe <sup>2+</sup> 0.92 Mg	0.30 Na 0.53 Ca	–	ЯГР
32	(Na <sub>1.0</sub> Ca <sub>1.1</sub> )(Mg <sub>0.17</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.62</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.9</sub> Al <sub>0.7</sub> )(Si <sub>7.2</sub> Al <sub>0.7</sub> )	0.55 Fe <sup>2+</sup> 0.45 Mg	0.48 Fe <sup>3+</sup> 0.35 Al 0.10 Fe <sup>2+</sup> 0.07 Mg	0.32 Fe <sup>2+</sup> 0.68 Mg	0.87 Na 1.13 Ca	–	ЯГР
33	(K <sub>0.0</sub> Na <sub>1.0</sub> Ca <sub>0.0</sub> )(Mg <sub>0.2</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.60</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.3</sub> Al <sub>1.2</sub> )(Si <sub>7.5</sub> Al <sub>0.4</sub> )	0.20 Fe <sup>2+</sup> 0.80 Mg	0.06 Fe <sup>3+</sup> 0.65 Al 0.06 Fe <sup>2+</sup> 0.23 Mg	0.20 Fe <sup>2+</sup> 0.80 Mg	0.01 K 0.65 Na 0.14 Ca	–	ЯГР
34	(Na <sub>0.5</sub> Ca <sub>1.4</sub> )(Mg <sub>0.2</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.5</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.1</sub> Al <sub>1.3</sub> )(Si <sub>7.5</sub> Al <sub>0.4</sub> )	0.16 Fe <sup>2+</sup> 0.84 Mg	0.04 Fe <sup>3+</sup> 0.18 Al 0.09 Fe <sup>2+</sup> 0.69 Mg	0.08 Fe <sup>2+</sup> 0.92 Mg	0.29 Na 0.71 Ca	–	ИК, ЯГР
35	(K <sub>0.0</sub> Na <sub>0.0</sub> Ca <sub>1.1</sub> )(Mg <sub>0.1</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.90</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.1</sub> Al <sub>1.2</sub> )(Si <sub>7.5</sub> Al <sub>0.4</sub> )	0.26 Fe <sup>2+</sup> 0.74 Mg	0.04 Fe <sup>3+</sup> 0.14 Fe <sup>2+</sup> 0.82 Mg	0.13 Fe <sup>2+</sup> 0.87 Mg	0.03 K 0.10 Na 0.57 Ca	–	ИК, ЯГР
36	(Na <sub>0.2</sub> Ca <sub>1.6</sub> )(Mg <sub>0.25</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.0</sub> Mn <sub>0.0</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.2</sub> Al <sub>0.1</sub> )(Si <sub>7.8</sub> Al <sub>0.2</sub> )	0.38 Fe <sup>2+</sup> 0.62 Mg	0.05 Fe <sup>3+</sup> 0.07 Al 0.13 Fe <sup>2+</sup> 0.75 Mg	0.19 Fe <sup>2+</sup> 0.81 Mg	0.15 Na 0.82 Ca	–	ЯГР

содержания Fe<sup>3+</sup> на распределение Fe<sup>2+</sup> по позициям в глаукофанах и практически отсутствие такового для кроссит-рибекитов. Дискуссионным является вопрос о вхождении R<sup>3+</sup> катионов в позиции М1 и (или) М3 [12, 14, 18—19, 22—24]. Экспериментальные данные, а именно, регистрация в ИК-спектрах ряда изученных амфиболов полос, отвечающих группировкам 2MgAl<sup>3+</sup> и MgFe<sup>2+</sup>Al<sup>3+</sup>, и некоторое уширение линий в дуплете от Fe<sup>2+</sup> в позиции М2 позволили высказать предположение о разной упорядоченности R<sup>2+</sup> и R<sup>3+</sup> катионов в октаэдрической позиции глаукофан-рибекитов (см. выше). Структурные особенности натриевых амфиболов находят отражение в величине объема элементарной ячейки и обусловлены, по-видимому, условиями их образования. Объем элементарной ячейки натриевых амфиболов определяется общими вариациями состава, типом катиона в позиции М4 и степенью заполнения позиции А [3, 11, 17—18, 23]. Связь параметров элементарной ячейки с вариацией состава для глаукофан-рибекитов детально рассмотрена нами ранее [3]. В этой работе представлены графики с линиями уравнений регрессии по Л. Унгаретти и др. [11] и наши данные (рис. 7). Наблюдается более низкая по значимости связь a<sub>0</sub>, b/c – Fe<sup>3+</sup>(M2) и почти однозначная b+c+7b/a-Feобщ, что обусловлено присутствием катиона Са в позиции М4 и другими структурными особенностями исследованных амфиболов.

Зависимость объема элементарной ячейки натриевого амфибола от заполнения позиций М4 и А катионами натрия и кальция количественно определить не удалось из-за влияния катионов Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Mg позиции М2 (рис. 8, 9). Сравнение объемов элементарной ячейки близких по составу и катионному упорядочению в октаэдрических позициях глаукофанов (№№ 6 и 9, 5 и 8 и т. д.) показывает примерное увеличение объема элементарной ячейки амфибола максимум на 1.5 Å<sup>3</sup> на 0.1 ф. е. катиона кальция в М4 и, соответственно, максимум на 1.5 Å<sup>3</sup> на 0.1 ф. е. катионов Na + Ca при заполнении позиции М4 + А.

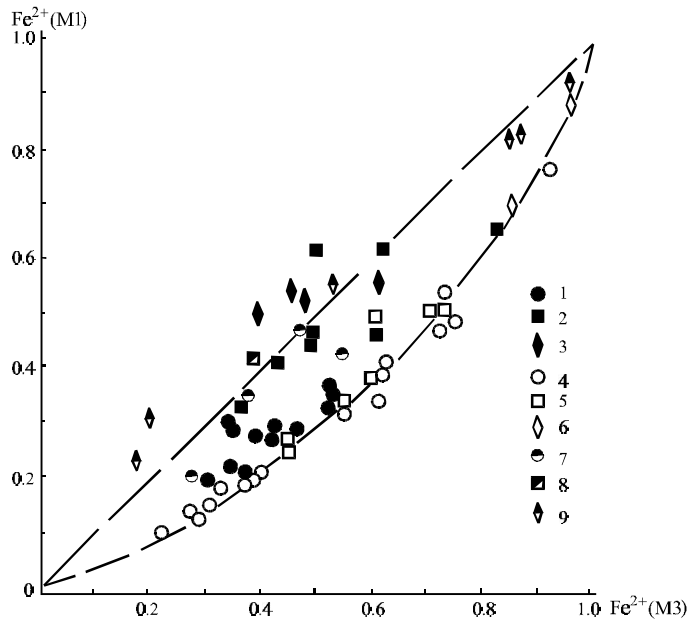


Рис. 5. Распределение  $Fe^{2+}$  по позициям М1 и М3 в натриевых амфиболах.

1—3 — амфиболы из комплексов высоких и сверхвысоких давлений Урала: 1 — глаукофаны, 2 — кросситы, 3 — рибекиты, 4—6 — данные [11]: 4 — глаукофаны, 5 — кросситы, 6 — рибекиты, 7—9 — данные [13]: 7 — глаукофаны, 8 — кросситы, 9 — рибекиты

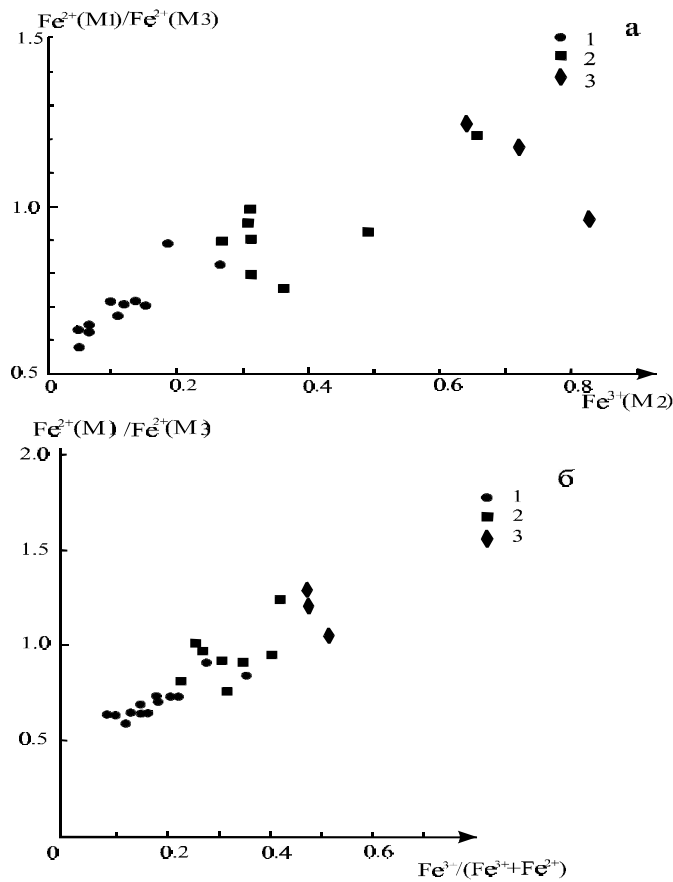
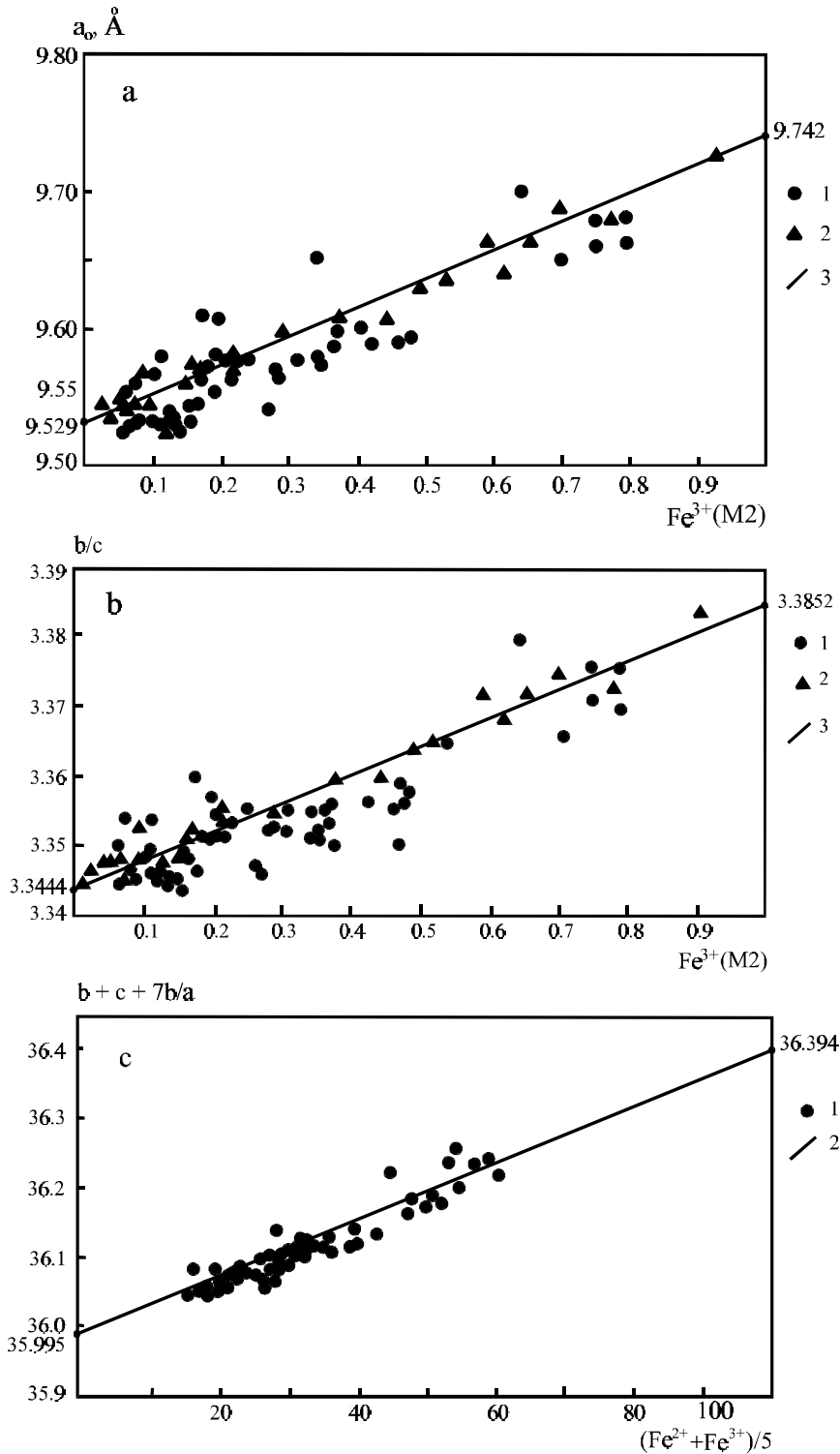


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения  $Fe^{2+}$  в натриевых амфиболах между позициями М1 и М3 от содержания  $Fe^{3+}$  в позиции М2 (а) или от степени окисленности железа в амфиболе (б).

Усл. обозн. см. на рис. 5

Для глаукофанов рассмотрена связь объема элементарной ячейки от содержания  $R^{2+}$   $R^{3+}$  катионов и тенденций их распределения по октаэдрическим позициям (рис. 10). Плотный объем элементарной ячейки, отвечающий рассчитанному по экспериментальным данным [13], имеют глаукофаны с упорядоченным распределением катионов по позициям M1, M2 и M3. Глаукофаны с «рыхлым» объемом элементарной ячейки характеризуются содержанием магния в позиции M2. Объем элементарной ячейки глаукофанов с неупорядоченным распределением  $R^{2+}$  и  $R^{3+}$  в позициях M1 и M3 определяется количеством Mg в M2 и  $Al^{3+}$  в M1.



Исследованиями [7—8, 14, 18—19, 28] отмечены факторы — давление и температура, фугитивность кислорода и содержание малых элементов, которые могут влиять на распределение катионов по позициям в амфиболах при их образовании (преобразовании).

Структурные особенности изученных глаукофан-рибекитов, вероятно, обусловлены условиями их образования. Как отмечено ранее (рис. 6) наблюдается связь (от средней до слабой) между распределением железа по позициям и степенью окисления образца амфибола. Определение упорядочения катионов в структуре натриевого амфибола в зависимости от термодинамических условий его образования является сложной задачей, так как общее давление при его образовании чаще всего является суммой давления нагрузки и флюидного давления, при разном их соотношении как в пределах толщи, так и в геологическом теле,

Рис. 7. Зависимость параметров элементарной ячейки от количества  $Fe^{3+}$  и  $Fe_{общ}$ , в изученных глаукофан-рибекитах:

a —  $a_0-Fe^{3+}(M2)$ ; b —  $b/c-Fe^{3+}(M2)$ ; c —  $b+c+7b/a-(Fe^{2+}+Fe^{3+})/5$ . 1 — глаукофан-

рибекиты [3], 2—3 — глаукофан-рибекиты [11]

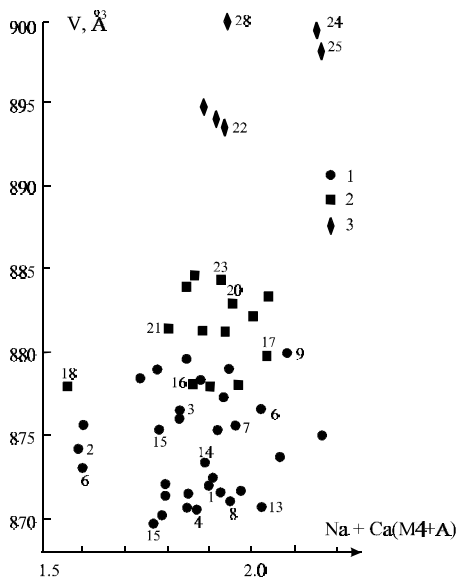


Рис. 8. Зависимость объема элементарной ячейки глаукофан-рибекитов от величины (M4+A).  
Усл. обозначения см. на рис. 5

Рис. 9. Вариации  $V-\langle rM2 \rangle$  для глаукофан-рибекитов:

1—4 — глаукофан-рибекиты Урала: 1 — M1+M3 заполнены  $R^{2+}$ , M2- $R^{3+}$ ; 2 — M1+M3- $R^{3+}$ ; M2- $R^{3+}$ +Mg; 3 — M1+M3- $R^{2+}$ +  $Al^{3+}$ , M2- $R^{3+}$ ; 4 — M1+M3- $R^{2+}$ + $Al^{3+}$ , M2- $R^{3+}$ +Mg; 5—6 — [11]: 5 — M1+M3- $R^{2+}$ , M2- $R^{3+}$ ; 6 — M1+M3- $R^2$ , M2- $R^{3+}$ +Mg; 7—8 — [13]: аналогично 5, 6

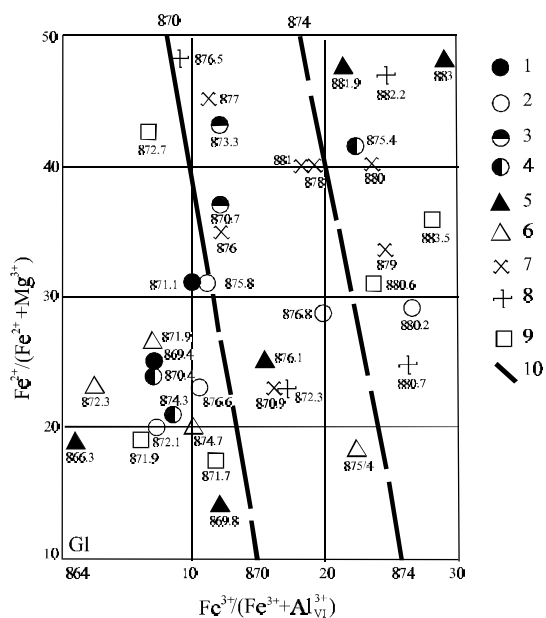
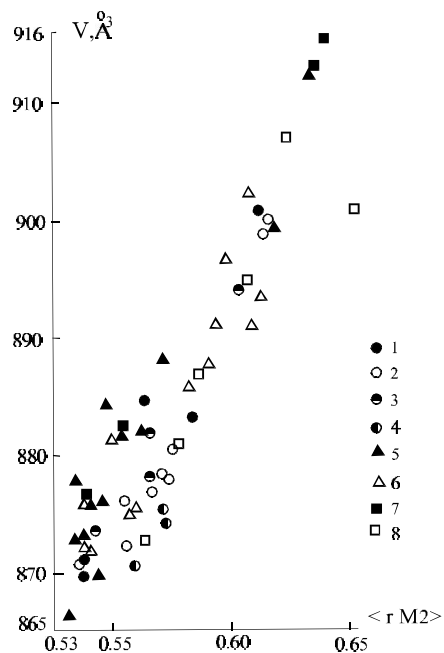


Рис. 10. Вариации объема элементарных ячеек от состава и упорядочения катионов в структуре глаукофанов.

1—4 — глаукофаны глаукофансодержащих комплексов Урала: 1 — M1+M3 заполнены  $R^{2+}$ , M2- $R^{3+}$ ; 2 — M1+M3- $R^{2+}$ ; M2- $R^{3+}$ +Mg; 3 — M1+M3- $R^{2+}$ +  $Al^{3+}$ , M2- $R^{3+}$ ; 4 — M1+M3- $R^{2+}$ + $Al^{3+}$ , M2- $R^{3+}$ +Mg; 5—6 — [11]: 5 — M1+M3- $R^{2+}$ , M2- $R^{3+}$ ; 6 — M1+M3- $R^{2+}$ ; M2- $R^{3+}$ +Mg; 7 — [15]; 8 — [19]; 9 — [13]; 10 — объем элементарной ячейки глаукофанов, рассчитанный по данным [3, 13, 24].

которое в каждом конкретном случае определить невозможно. Нередко натриевый амфибол образуется на «регрессивном» пути эволюции метаморфических процессов (понижение температуры при увеличении давления) на месте высокотемпературных кальциевых и натриево-кальциевых амфиболов, наследуя их структуру.

Рассмотрение связи катионного упорядочения в структуре амфибола с его положением в объеме породы, геологическом теле или разрезе толщи позволило отметить следующие особенности:

— амфиболы с упорядоченной структурой присутствуют в полосчатых или рассланцованных кварцито-сланцах и сланцах («бластомилонитах»), при образовании которых значительную роль имело давление нагрузки;

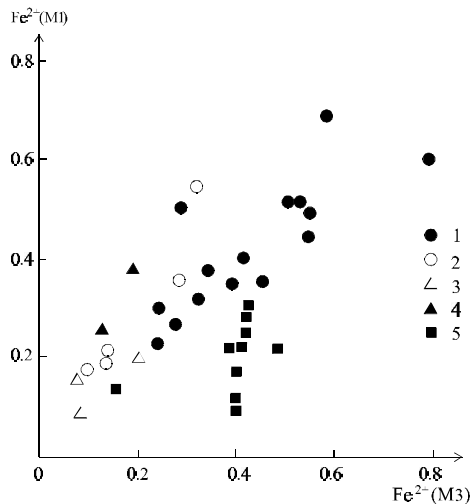
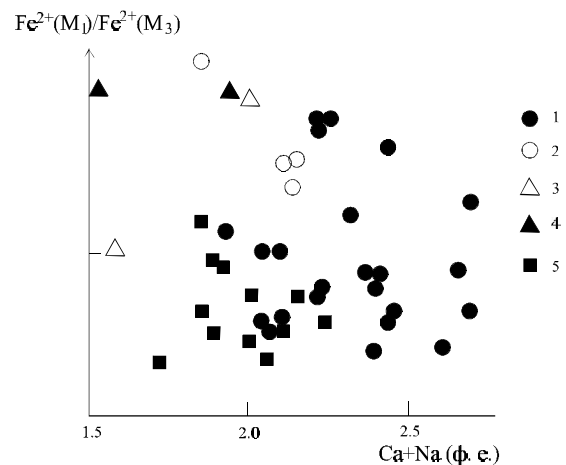


Рис. 11. Распределение  $Fe^{2+}$  между позициями M1 и M3 в натриево-кальциевых и кальциевых амфиболах:

1 — роговых обманках-паргаситах [7]; 2 — баррузитах; 3 — винчитах; 4 — актинолитах; 5 — актинолитах [7].

Рис. 12. Зависимость коэффициента распределения  $Fe^{2+}$  между позициями M1 и M3 от содержания Ca+Na в амфиболах.

Усл. обозначения. см. на рис. 11



— амфиболы с неупорядоченным распределением  $R^{2+}$  и  $R^{3+}$  катионов по октаэдрическим позициям занимают самое различное положение в геологических телах или толще пород, образование которых, по-видимому, происходило в «замкнутой» системе (?) при вариации флюидного давления.

Натриево-кальциевые и кальциевые амфиболы имеют тенденцию заселенности  $Fe^{2+}(M1) > Fe^{2+}(M3)$ , при этом для баррузитов  $Fe^{2+}(M2) \approx Fe^{2+}(M3)$ , а для винчит-актинолитов  $Fe^{2+}(M2) > Fe^{2+}(M3)$ , т. е. характеризуют возможность заселенности позиции в зависимости от состава (рис. 11).

Рассмотрение заселенности железа по позициям (рис. 11) в различных кальциевых и натриево-кальциевых амфиболах указывает на различные тенденции распределения железа. И как

отмечалось ранее, заселенность обусловлена степенью заполнения позиции М4 и А катионами Са – На (рис. 12) и условиями образования.

Уточнение этого вопроса требует дальнейших экспериментальных исследований.

### Литература

1. *Борнеман-Старынкевич И. Д.* Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука, 1964. 224 с.
2. *Вализер П. М.* Рибекиты глаукофансланцевых комплексов Урала // Минералогические исследования эндогенных месторождений Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. С. 124—131.
3. *Вализер П. М., Ленных В. И.* Амфиболы голубых сланцев Урала. М: Наука, 1988. 203 с.
4. *Вализер П. М., Еремяшев В. Е.* Катионное упорядочение в натриевых и натриево-кальциевых амфиболах высокобарических комплексов Урала // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Тез. докл. Междунар. конфер. Казань. 1997. С. 47—49.
5. *Коваленко В. И., Владыкин Н. В., Лapidес И. Л., Горегляд А. В.* Щелочные амфиболы редкометалльных гранитоидов. Новосибирск: Наука, 1977. 232 с.
6. *Куковский Е. Г., Литвин А. Л.* Инфракрасные спектры амфиболов // Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка, 1970. № 4. С. 81—85.
7. *Лapidес И. Л., Валетов Т. А.* Упорядоченность катионов в амфиболах. М.: Наука, 1986. 123 с.
8. *Литвин А. Л.* Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. Киев: Наукова думка, 1977. 236 с.
9. *Литвин А.Л., Петрунина А.А.* Влияние состава роговых обманок на размеры параметров их элементарной ячейки // Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1970. № 7. С. 69—76.
10. Номенклатура амфиболов: доклад оргкомитета по амфиболам комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (кнмнм ММА). Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва. № 4. 1997. С. 82—102.
11. *Унгаретти Л., Маззи Ф., Росси Г., Даль Негро А.* Кристаллохимическая характеристика голубых амфиболов // Породообразующие минералы (Материалы XI съезда ММА). М: Наука, 1981. С. 82—110.
12. *Bancroft G. M., Burns R. G.* Mossbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles. Miner. Soc. Amer. Pap. 1969. № 2. P. 137—148.
13. *Borg J. Y.* Optical properties and cell parameteres in the glaucophane-ribeckite series // Contrib. Mineral. and Petrol. 1967. Vol. 15, № 1. P. 67—93.
14. *Burns R. G. and Greaves C. J.* Correlations of infrared and Mossbauer site population measurements of actinolites // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, № 11—12. P. 2010—2034.
15. *Colemah R. G., Papike J. J.* Alkali amphiboles from the blueschistes of Cazadero, California // J. Petrol. 1968. Vol. 9, № 1. P. 105—122.
16. *Ernst W. G.* Stability relations of glaucophane // Amer. J. Sci. Vol. 259. P. 735—765.
17. *Ernst W. G.* Polymorphism in alkali amphiboles // Amer. Miner. 1963. Vol. 48. P. 241—260.
18. *Ernst W. G.* Amphiboles. N. Y., 1968. 115 p.
19. *Ernst W. G., Wai C. M.* Mossbauer, infrared, X-ray and optical study of cation ordering and dehydrogenation in natural and heat treated sodic amphiboles // Amer. Miner. 1970. Vol. 55. № 7—8. P. 1226—1258.
20. *Ghose S.* A schemic of cation distribution in the amphiboles. Miner. Mag., 1965. № 35. P. 46—53.
21. *Hawthorne F. C.* The crystal chemistry of the amphiboles. IX. Polyvalentcaution ordering in clinoamphiboles // Canad. Miner. 1978. Vol. 16, № 4. P. 521—525.
22. *Hawthorne F. C.* The crystal chemistry of the amphiboles. X. Refinement of the crystal structure of ferroglaucophane and an ideal polyhedral model clinoamphiboles // Ibid. 1979. Vol. 17, № 1. P. 1—10.
23. *Hawthorne F. C.* The crystal chemistry of the amphiboles. Canad. Miner. 1983, № 21. P. 173—480.
24. *Hoffman C. H.* Natural and synthetic ferroglaucophane // Ibid. 1972. Vol. 34. P. 135—149.
25. *Leake B. E.* Nomenclature of amphiboles // Canad. Miner. 1978. Vol. 16. P. 501—520.



26. *Miyashiro A.* The chemistry, optics and genesis of alkali amphiboles // *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo. Sec. 11.* 1957. Vol. 11. P. 1—57.
27. *Papike J. J., Clarc J. R.* The crystal structure and cation distribution of glaucophane // *Amer. Miner.* 1968. Vol. 53, № 1. P. 1156—1173.
28. *Sueno Sh., Cameron M., Papike J. J.* Temperature crystal chemistry of tremolite // *Amer. Miner.* 1973. Vol. 58, № 7/8. P. 649—664.