

В. А. ДРИЦ, Е. И. СЕМЕНОВ

**СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ЭФЕСИТА ИЗ ЮЖНОЙ ГРЕНЛАНДИИ**

В центральной гидротермальной зоне одного из пегматитов кодалит — нефелиновых сиенитов (щелочной массив Илимауссак, Южная Гренландия) одним из авторов работы (Семенов, 1969) была обнаружена «белая слюда», которая в ассоциации с цеолитами (натролит, анальцит) образует белые гексагональные пластинки размером до $3 \times 3 \times 1$ мм. Как видно из табл. 1, химический состав и некоторые другие свойства исследуемого минерала близки к эфеситу $\text{NaLiAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$, описанному Шеллером (Sheller et al., 1967).

Рентгеновское изучение образца подтвердило его принадлежность к слоистым минералам. Вайсенбергограммы и рентгенограммы вращения монокристаллов содержали целочисленную серию базальных отражений $00l$ с $d(001) = 9,54 \text{ \AA}$ и четкие рефлексы hkl с $k = 3n$. На вайсенбергограммах большей части исследуемых монокристаллов отражения hkl с $k \neq 3n$, как правило, дискретно не наблюдались на фоне сильного диффузного рассеяния, обусловленного «размазыванием» узлов обратной решетки с данными hk ($k \neq 3n$) вдоль оси c^* . Эти результаты свидетельствуют о наличии в структуре минерала нарушений, связанных с

Таблица 1
Химический состав и свойства слоистых алюмосиликатов

Компоненты	1М-эфесит Илимауссак	2М-эфесит Постмасбург	Полилитионит Илимауссак	Компоненты	1М-эфесит Илимауссак	2М-эфесит Постмасбург	Полилитионит Илимауссак
SiO_2	34,12	30,87	61,40	a_0	5,11	5,12	5,21
Al_2O_3	49,70	51,68	12,99	b_0	8,86	8,85	8,97
Fe_2O_3	0,49	0,47	0,27	c_0	9,69	19,30	10,08
CaO	0,88	0,02	—	β	$100^\circ 12'$	$95^\circ 05'$	$100^\circ 48'$
MgO	—	0,09	0,02	D	2,86	2,96	2,80
MnO	—	0,12	0,09	$2V$	-60°	-43°	-0°
Li_2O	2,61	3,66	7,18	Ng	1,62	1,625	1,56
Na_2O	8,19	7,69	0,19	Np	1,60	1,592	1,53
K_2O	0,21	0,16	10,98				
H_2O	(4,59)	4,98	0,52				
Прочие		0,24	6,73				
Сумма	100,79	99,98	100,36	Авторы: Shaller et. al. Е. И. Семенов (1969) (1967)			

неупорядоченными разворотами последовательных слоев на углы, кратные 120° . Такого рода неупорядоченные структуры слюд принято относить к политипной разновидности $1Md$.

Среди большого числа изученных монокристаллов некоторые из них характеризуются четкими дифракционными картинками с точечными рефлексами hkl и отсутствием диффузного рассеяния. Индицирование отражений показало, что эти кристаллы относятся либо к политипной модификации $1M$ с параметрами ячейки: $a=5.11$, $b=8.86$, $c=9.69$ Å, $\beta=100^\circ 12'$, либо к политипной модификации $2M_1$ с параметрами: $a=5.11$, $b=8.86$, $c=19.14$ Å, $\beta=95^\circ$.

Анализ порошкограммы исследуемого минерала (табл. 2) подтвердил результаты рентгеновского изучения отдельных монокристаллов в том отношении, что основная часть образца представлена модификацией $1Md$. Действительно, на порошкограмме в области межплоскостных расстояний от 4.5 до 2.6 Å отсутствуют рефлексы $11l$ и $02l$, свойственные упорядоченным разновидностям слюд. Все остальные отражения порошкограммы имеют индекс $k=3n$. (табл. 2).

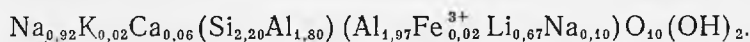
Таблица 2

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности отражений на порошкограмме эфесита

l	d	hkl	$d_{рас.}$	l	d	hkl	$d_{рас.}$
10	9,54	001	9,54	4	2,17	$20\bar{3}, 132$	2,166
5	4,78	002	4,77	5	2,08	$202, \bar{1}33$	2,077
6	4,43	020	4,43	6	1,915	$\bar{2}04, 133$	1,905
10	3,18	003	3,18	2	1,825	$203, \bar{1}34$	1,822
8	2,52	$200, \bar{1}31$	2,512	5	1,671	$\bar{2}05, \bar{1}34$	1,668
8	2,41	$\bar{2}02, \bar{1}31$	2,404	6	1,598	$204, \bar{1}35$	1,596
2	2,33	$201, \bar{1}32$	2,330	10	1,476	$060, \bar{3}31$	0,476

Изучение образца электроннографическим методом косых текстур показало, что на первом эллипсе на фоне непрерывного рассеяния присутствуют дискретные рефлексы, которые были проиндицированы в однослойной моноклинной ячейке с параметрами, близкими к значениям, определенным рентгенографически.

По данным химического анализа рассчитана следующая химическая формула минерала:



Поскольку на половину ячейки приходится лишь одна позиция для межслоевых катионов, то избыток Na пришлось поместить в октаэдрические позиции 2 : 1 слоев. Возможно, однако, что содержание Na_2O в химическом составе минерала завышено. Отсутствие необходимого количества материала не позволило провести повторный анализ химического состава образца.

Таким образом, на основании имеющегося экспериментального материала можно заключить, что изучаемый минерал является триоктаэдрической $Na-Li$ слюдой из группы эфесита. В структурном отношении образец представлен смесью модификаций $1M$, $2M_1$ и $1Md$. В этом, в сущности, и состоит основное отличие исследуемого минерала от эфесита модификации $2M_1$, описанного Шеллером с соавторами (Shaller et al., 1967).

По химическому составу $2M_1$ эфесит (Shaller et al., 1967) ближе к идеальному $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al}_2)(\text{Al}_2\text{Li})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ как в отношении степени замещения Si на Al, так и в отношении содержания Li. Это хорошо видно из сравнения данных химического анализа обоих образцов (табл. 1).

Разный характер наложения последовательных слоев в $1M$ и $2M_1$ поли типах обусловил и их разные оптические свойства. Если в $2M_1$ эфесите угол $2V = -43^\circ$, то в $1M$ поли типе значение этого угла равно -60° . Отсутствие порядка в наложении слоев (в отношении поворотов на углы, кратные 120°) обусловило оптически одноосный характер большинства кристаллов исследуемого образца.

Эфесит существенно отличается от другой литиевой однослойной слюды Илимауссака — полилитнионита составом межслоевых промежутков (Na вместо K), тетраэдров ($\text{Si}_{2.2}\text{Al}_{1.8}$ вместо Si_4) и октаэдров (Al_2Li вместо Li_2Al). По размерам ячейки в плоскости слоя и наблюдаемым значениям $d(001)$ эфесит близок к парагониту и маргариту.

Данных о составе и размерах элементарной ячейки в принципе достаточно для построения идеализированной модели реальной структуры эфесита. Рассмотрим отдельно особенности строения трех основных структурных элементов эфесита: октаэдрических и тетраэдрических сеток и межслоевых промежутков. Известно, что в Al-содержащих диоктаэдрических минералах (например, в маргарите) катионы занимают две из трех независимых октаэдрических позиций. Их распределение в плоскости слоя строго упорядоченное и каждая вакантная октаэдрическая позиция окружена шестью ближайшими катионами Al. Анионы, образующие боковые ребра каждой пары заселенных октаэдров, стремясь экранировать эффект электростатического отталкивания катионов, смещаются навстречу друг другу. Соответственно, удлиняются ребра, общие пустому и заселенному октаэдрам. В результате подобных искажений октаэдрической сетки размеры пустых октаэдров оказываются существенно больше, чем заселенных.

Поскольку в случае эфесита размеры ячейки в плоскости слоя даже несколько меньше, чем a , b параметры маргарита и парагонита, то естественно предположить, что в октаэдрических сетках структуры эфесита реализуется упорядоченное распределение катионов Al и Li, при котором каждый атом Li заселяет положения, которые в случае маргарита и парагонита были вакантными.

Можно показать, что для Al-содержащих диоктаэдрических минералов, состоящих из 2:1 слоев, среднее межатомное расстояние $d(\text{Al}-\text{O})$ зависит от величины параметра следующим образом:

$$d = 0,175b + 0,358.$$

Поскольку для эфесита $b = 8,86 \text{ \AA}$, то $d(\text{Al}-\text{O}) = 1,91 \text{ \AA}$. При заданном d и b в случае упорядоченного распределения катионов можно определить все основные характеристики октаэдрической сетки на основании следующих соотношений (Дриц, 1969, 1971):

$$4d^2(\text{Al}-\text{O}) = (b/3)^2 + t_s'^2; \quad d^2(\text{Al}-\text{O}) = \frac{t_u'^2}{3} + \frac{h_0^2}{4};$$

$$b = 2\sqrt{3}t_u \cos(30 - \varepsilon)$$

$$4\sqrt{2}d(\text{Al}-\text{O}) = 2t_u + t_s' + t_s; \quad d^2(\text{Al}-\text{O}) = \frac{t_u'^2 \cos(30 + \varepsilon)}{3} + \frac{t_s'^2}{4}, \quad t_u' = 2t_u \sin(30 + \varepsilon);$$

$$d(\text{Li}-\text{O}) = \frac{t_u' + t_s'}{2\sqrt{2}}; \quad d^2(\text{Li}-\text{O}) = \frac{t_u'^2}{3} + \frac{h_0^2}{4}.$$

Здесь t_u и t'_u — длина ребер верхних и нижних крышек Al- и Li-октаэдров соответственно, t_s — длина боковых ребер, общих двум Al-октаэдрам, t'_s — длина боковых ребер, общих Al и Li-октаэдрам, ϵ — угол разворота верхних и нижних крышек Al-октаэдров относительно их геометрически правильного расположения, h_0 — высота октаэдрической сетки.

Расчеты показывают, что для эфесита $d(\text{Li—O})=2,156$ Å, $t_u=2,795$ Å, $t'_u=3,309$ Å, $t_s=2,423$ Å, $t'_s=2,787$ Å, $\epsilon=6^\circ 15'$, $h_0=2,046$ Å. Для сравнения приведем параметры ячейки и усредненные характеристики октаэдрической сетки маргарита (Takeuchi, 1965): $a=5,11$, $b=8,87$, $d(002)=9,547$ Å, $d(\text{Al—O})=1,912$ Å, $t_u=2,811$ Å, $t_s=2,421$ Å, $t'_u=2,784$ Å, $h_0=2,069$ Å. Таким образом, для октаэдров 2:1 слоя эфесита получились кристаллохимически оправданные межатомные расстояния.

При неупорядоченном распределении Si и Al по тетраэдрическим позициям структуры, которое обычно для большинства слюдястых минералов, как это следует из структурной формулы минерала, усредненный состав тетраэдра равен $\text{Si}_{0,55}\text{Al}_{0,45}$. Для слоистых силикатов среднее расстояние тетраэдрический катион-анион для Si- и Al-тетраэдров равно 1,62 и 1,77 Å соответственно. При выполнении правила аддитивности среднее расстояние тетраэдрический катион-анион в случае исследуемого эфесита равно 1,687 Å, а среднее расстояние анион — анион — 2,755 Å.

Существенной характеристикой тетраэдрических сеток в структурах слоистых силикатов является параметр b_t , т. е. размер сетки в условиях, когда основания тетраэдров образуют гексагональный мотив с углом разворота тетраэдров $\alpha=0$. Можно показать, что для диоктаэдрических минералов, а также структур с упорядоченным распределением октаэдрических катионов выполняется соотношение:

$$b_t = 1,078 \cdot 24 \cdot d_t d_0 / b, \quad (1)$$

где d_t и d_0 — средние расстояния катион-анион в тетраэдрах и октаэдрах (Al-содержащих) структуры, b — наблюдаемый параметр структуры. Подставляя в выражение (1) необходимые данные ($d_t=1,687$ Å, $d_0=1,91$ Å, $b=8,86$ Å), получаем $b_t=9,473$ Å. Зная величину b_t , легко определить длину ребер оснований тетраэдров $l=b_t/2\sqrt{3}=2,752$ Å и угол разворота тетраэдров по формуле (Radoslovich, 1961):

$$\cos \alpha = b/b_t.$$

При $b_t=9,473$ Å угол $\alpha=20^\circ 42'$. Таким образом, разворот тетраэдров в структуре эфесита примерно такой же, как и в случае маргарита ($\alpha=21^\circ$), характеризующегося почти такой же степенью замещения Si на Al в тетраэдрах. В целом упаковка анионов в 2:1 слоях эфесита близка к кубической ($\alpha=30^\circ$).

Из имеющихся данных не трудно определить далее апикальные ребра ($l_a=2,758$ Å) и высоту ($h_t=2,25$ Å) тетраэдров. Сравнение базальных (2,752 Å) и апикальных (2,758 Å) длин ребер показывает, что тетраэдры имеют почти правильную форму.

Специфической особенностью эфесита является то, что положительный заряд в его структуре локализован не только в межслоевых промежутках, но и в октаэдрах 2:1 слоев. Рассчитаем валентные условия, которые получают анионы от окружающих их катионов. Валентное усилие, получаемое базальным кислородом от окружающих его двух тетраэдрических и одного межслоевого катиона в среднем равно

$$P_6 = 2 \frac{0,55 \cdot 4 + 0,45 \cdot 3}{4} + \frac{1,06}{6} = 1,95 \text{ в. е. (валентных единиц)}. \text{ Валентное}$$

усилие, получаемое апикальным анионом от трех октаэдрических и одного тетраэдрического катиона, равно

$$P_a = \frac{0,98 \cdot 3 + 0,77}{6} + \frac{0,55 \cdot 4 + 0,45 \cdot 3}{4} = 2,01 \text{ в. е.}$$

Среднее по четырем анионам $P_{\text{ср.}} = \frac{3P_o + P_a}{4} = 1,965 \text{ в. е.}$

Таким образом, в отличие от всех известных до сих пор слоистых силикатов, для которых $P_{\text{ср.}} \leq P_a$ (Дриц, 1972), в структуре эфесита $P_{\text{ср.}} > P_a$. Другими словами, в данном случае базальные кислороды более недонасыщены положительными валентностями, чем апикальные анионы. Это обстоятельство должно обусловить смещение катиона из центров тяжести тетраэдров в сторону базальных кислородов на величину порядка 0.02 Å (Дриц, 1972). Таким образом, расстояние от апикального аниона до тетраэдрического катиона должно равняться 1.707 Å, а соответствующее среднее расстояние до базальных кислородов — 1,680 Å.

Из полученных выше данных очевидно, что высота 2:1 слоя равна $h_o = 2h_i = 6 \cdot 54 \text{ Å}$ и, следовательно, высота межслоевого промежутка $\eta = 3 \text{ Å}$. Для того чтобы оценить среднее расстояние межслоевой катион-базальные кислороды, рассчитаем расстояние от центра тетраэдрической петли до ближайших трех анионов по формуле (Дриц, 1971):

$$r = \frac{1}{6} [\sqrt{3b} - (b_i^2 - b^2)^{1/2}] = 2 \text{ Å.}$$

Очевидно, что расстояние от межслоевого катиона до ближайших шести базальных кислородов равно:

$$r(\text{Na—O}) = (r^2 + \frac{\eta^2}{4})^{1/2} = 2,50 \text{ Å.}$$

Эта величина близка к ожидаемой (2,45 Å), особенно если учесть присутствие в межслоевых промежутках примеси катионов К.

Небольшие размеры межслоевого катиона обусловили не только максимально возможное закручивание тетраэдров относительно нормали к их основаниям, но и способствовали очень тесному сближению соседних 2:1 слоев ($\eta = 3,0 \text{ Å}$). Это обстоятельство в значительной степени объясняет (наряду с упорядоченностью в распределении Al и Li-катионов) столь небольшие значения a , b и $c \sin \beta$ параметров ячейки эфесита.

Из приведенных выше данных следует, что расстояние между апикальными кислородами тетраэдров, образующих дитригональную петлю, неодинаковы: четыре расстояния равны $t_u = 2,795 \text{ Å}$ и два — $t'_u = 3,309 \text{ Å}$. Как показал Такеучи (Takeuchi, 1965), в этих условиях осуществляется наклон тетраэдров, при котором базальные кислороды, лежащие в плоскости симметрии 2:1 слоев, «смещены» «внутрь» слоя. В результате поверхность, образуемая базальными кислородами, является «гофрированной». В случае 1M политипной модификации эфесита с пр. гр. C2/m наложение слоев осуществляется таким образом, что плоскости симметрии слоя совпадают с плоскостью симметрии структуры в целом. В этих условиях «впадины» поверхности одного слоя располагаются над (или под) «выступами» поверхности другого слоя. Возможно, что по этой причине столь часто в структуре эфесита происходит нарушение порядка чередования слоев, приводящее к образованию неупорядоченных 1Md политипов. В структуре 2M₁ эфесита в связи с относительно разворотом слоев на $\pm 120^\circ$ возникают уже более когерентно «гофрированные» поверхности смежных слоев, когда «впадины» поверхности одного слоя располагаются над «выступами» поверхности другого слоя.

В заключение отметим, что эфесит может быть продуктом гидротермальной переработки полилитионита, который широко распространен в щелочных пегматитах Илимауссака. Как и в случае обычного процесса цеолитизации нефелина и содалита (с образованием гидроокиси алюминия), при этом происходит существенная концентрация алюминия.

Весьма любопытно, что все три политипные модификации эфесита обнаружены в одном и том же образце размером 5×5 см. Резко преобладает ($\sim 70\%$ всех случаев), особенно в крупных пластинках модификация 1Md. Остальные модификации (особенно 2M₁) встречаются в мелких чешуйках.

ЛИТЕРАТУРА

- Дриц В. А.* О соотношении средних меж-атомных расстояний катион — анион и анион — анион в простейших элементах кристаллической структуры — тетраэдрах и октаэдрах. — Кристаллография, 1969, № 00.
- Дриц В. А.* Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд. — Сб. «Эпигенез и его минеральные индикаторы». «Наука», 1971.
- Семенов Е. И.* Минералогия щелочного массива Илияусак», «Наука», 1969.
- Bailey S. W.* Status of clay minerals. — In: Clays and Clay minerals. 1966.
- Drits V. A.* Some structural and crystall-chemical features of layer silicates. — Proc. Internat. Clay Conf. Madrid, 1972.
- Takeuchi Y.* Structures of brittle micas. — Proc. 13th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals. N. Y., 1—25. 1965.
- Shaller W. T., Carron M. K., Fleisher M.* Ephesite, a trioctahedral member of margarite group and related brittle micas. — Amer. Mineralogist, 52, N 11/12, 1967.