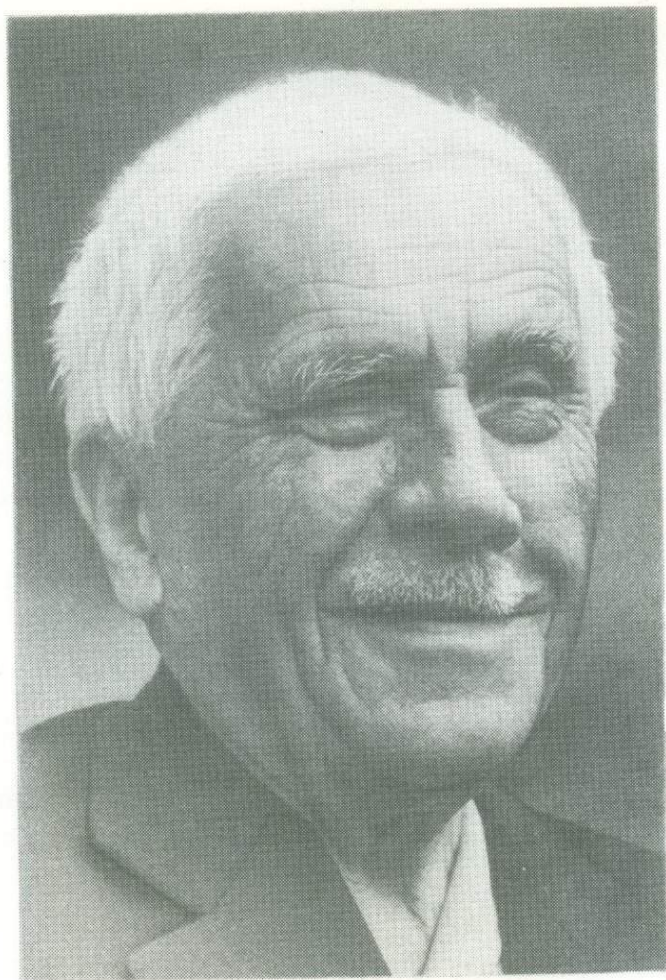


# КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРУКТУРНЫЙ ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ

---





*Академик, лауреат Ленинской премии  
Герой Социалистического Труда,  
почетный член многих иностранных академий*  
**НИКОЛАЙ ВАСИЛЬЕВИЧ БЕЛОВ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

# КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРУКТУРНЫЙ ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ

*Посвящается памяти  
крупнейшего ученого-кристаллографа  
академика Николая Васильевича Белова (1891–1982),  
почетного члена Всесоюзного минералогического общества*



ЛЕНИНГРАД  
ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1985



4364

Книга содержит новые данные по изучению кристаллических особенностей минералов и их изменчивости в связи с различиями в условиях генезиса. Приводятся результаты рентгенодифракционных и других исследований конституции минералов и данные экспериментального изучения твердофазовых изменений, происходящих в минералах при различных температурах и давлениях. Обращается особое внимание на критерии структурного типоморфизма, которые удается установить в результате осуществления структурно-генетических исследований.

Книга предназначена для широкого круга специалистов – геохимиков, минералогов, кристаллохимиков, петрологов и литологов, а также для студентов и аспирантов, специализирующихся в этих областях науки.

#### Редакционная коллегия

Проф. В.А. Франк-Каменецкий (отв. редактор), Е.М. Долово-Добровольская (отв. секретарь), Т.Н. Каминская, докт. геол.-минер. наук А.И. Комков, докт. геол.-минер. наук Г.А. Сидоренко, канд. геол.-минер. наук С.К. Филатов.

В.А. Франк-Каменецкий

## НИКОЛАЙ ВАСИЛЬЕВИЧ БЕЛОВ – ОСНОВОПОЛОЖНИК ОТЕЧЕСТВЕННОЙ СТРУКТУРНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Минералогия – древнейшая наука о каменном материале Земли – в XX столетии претерпела коренные изменения в связи с появлением и развитием (1912 г.) дифракционных методов расшифровки атомной структуры кристаллов (минералов) и прежде всего рентгеноструктурного анализа. Трудно представить теперь современную минералогию без надежных данных о кристаллической структуре ее основных объектов – минералов. На этой основе по-новому разработаны принципы классификации минералов, их идентификации, выявления кристаллохимических закономерностей их строения.

Неоценим тот вклад, который внес в создание и развитие современной структурной минералогии Николай Васильевич Белов. Еще не пришло время подводить итоги его обширным и многогранным работам в этой области, которые разбросаны по самым различным изданиям и только частично собраны в его классической книге «Очерки по структурной минералогии» (Белов, 1976). Первостепенная задача друзей и учеников Н.В. Белова – собрать и опубликовать все труды Н.В. Белова по структурной минералогии.

Ниже мы лишь кратко остановимся на некоторых чертах беловского подхода к минералогии, на его вкладе в структурную минералогия. Мне посчастливилось попасть в число первых учеников Н.В. Белова, слушать его первые лекции на кафедре кристаллографии Ленинградского университета в середине тридцатых годов, общаться с ним начиная с тех лет, когда разрабатывалась теория плотнейших упаковок, классный вывод федоровских групп, создавался музей кристаллических структур минералов. Это уникальное собрание и в настоящее время украшает экспозицию минералогического музея Ленинградского горного института. Создание музея было приурочено, по идее академика А.Е. Ферсмана и проф. А.К. Болдырева, к Международному геологическому конгрессу (1937 г.). Базой для изготовления первой в нашей стране коллекции структур минералов стали небольшие мастерские кристаллографических моделей, возникшие незадолго до этого при кафедре кристаллографии Ленинградского горного института. К работам по конструированию структурных моделей минералов и был привлечен Н.В. Белов, который в это время занимался у А.Е. Ферсмана разработкой некоторых кристаллохимических проблем, связанных с освоением Хибинских апатитовых месторождений. В сотрудничестве с галантливым мастером-самоучкой Василием Петровичем Будаевым осуществлял Николай Васильевич эту огромную по объему работу – творил трехмерные конструкции минералов из разноцветных шариков, плотнейших упаковок, полиэдров, используя структурные данные из оригинальных работ и обзоров в «Struktur Berichte».

Мне кажется, что сблизило этих двух очень различных людей – ученого и мастера-самоучку – общее дело и умение представить и изобразить по сухому табличному описанию сложную трехмерную конфигурацию, зачастую лучше, чем это мог бы сделать сам автор расшифровки структуры. Проходя в это время учебную практику в мастерских кафедры кристаллографии ЛГИ, студенты-кристаллографы из Ленинградского университета были поражены тем новым миром атомных стру-

ктур, которые перед нами раскрылись в руках Н.В. Белова и его помощников В.П. Будаева и Г.М. Доливо-Добровольской. И теперь нельзя без волнения вспомнить то счастливое время, которое мы провели в скромных помещениях кристаллографической мастерской, наблюдая за созданием уникальной коллекции структур минералов и частично участвуя в этой работе.

Следует отметить, что созданные в те годы беловские модели структур минералов разошлись по всей стране (они и до сих пор еще производятся в мастерских Ленинградского горного института) и пользуются заслуженной популярностью. Именно они обеспечили перестройку преподавания минералогии на структурной основе, их можно найти в любом вузе и не только у минералогов и кристаллографов, но и у физиков и химиков, имеющих дело с кристаллами. Позднее аналогичное явление произошло и с изображениями кристаллических структур минералов, которые со страниц беловских «Очерков...» (Белов, 1951–1981) перекочевали в минералогические учебники и справочники, часто даже без ссылок на их автора.

В эти же годы Н.В. Белов читал на кафедре кристаллографии ЛГУ по приглашению ее заведующего проф. О.М. Аншелеса лекции по кристаллохимии и пространственным группам симметрии кристаллов. Все это во многом определило для меня и моих товарищей направление дальнейших исследований, путь в науке и жизни. Классическая линия федоровской кристаллографии, которую мы впитали от О.М. Аншелеса – ученика и последователя Е.С. Федорова, перепелась с кристаллографией структурной, строящейся на совершенно новых основах и возможностях экспериментального определения структуры по дифракционным данным.

Задумываясь над триумфальным шествием Н.В. Белова к вершинам структурной кристаллографии и минералогии, общаясь с ним и слушая его выступления, читая его труды, можно понять, что несравненный талант объемного мышления, свойственный ему в равной степени, как и его гениальному предшественнику Е.С. Федорову, пронизывает все его творчество. Н.В. Белову посчастливилось включиться в работы по кристаллографии на новом этапе ее развития, о котором мог только мечтать Е.С. Федоров. Этот этап становления структурной кристаллографии и минералогии, связанный с развитием современных дифракционных методов экспериментального определения кристаллических структур, в полной мере воплотился в трудах и делах Николая Васильевича Белова. Базируясь на федоровской теории структуры кристаллов, на его выводе «230 пространственных групп симметрии, служащих математическим фундаментом, на который опирается структурный анализ и кристаллохимия» (Белов, 1982, с. 161), в послевоенные годы Н.В. Белов пришел к исключительным по значению успехам в становлении и развитии структурной кристаллографии и минералогии. Исследования Н.В. Белова обеспечили расцвет структурной минералогии в нашей стране, ее выход на передовые позиции во всем мире. Этому во многом содействовали очерки по структурной минералогии (Белов, 1949, 1951–1981), которые более 30 лет публиковались в Львовских минералогических сборниках – своеобразный и самобытный структурно-минералогический дневник Н.В. Белова, где он регулярно печатал свои впечатления о структурных расшифровках минералов, выполненных им, его учениками и другими исследователями у нас и за рубежом. Он быстро реагировал на новые структурные данные, давал собственную трактовку полученным результатам, мастерское описание структур, которое сопровождалось оригинальными изображениями, часто более наглядными, чем в первоисточнике (см., например, гранат, турмалин и многие другие). К сожалению, только частично эти очерки изданы отдельной книгой (Белов, 1976).

Как известно, Н.В. Белов, окончив Политехнический институт в Петрограде, многие годы занимался вопросами, очень далекими от минералогии и кристаллографии. Только в самом начале тридцатых годов по инициативе академика А.Е. Ферсмана он переключился на проблемы, связанные с кристаллохимией минералов, с общими вопросами кристаллографии, кристаллохимии и структурного анализа кристаллов. Все началось с многочисленных рефератов в журнале «Природа» и особенно с перевода книги «Кристаллохимия» норвежского кристаллографа О. Гаселя (1936), которая при этом была дополнена ее переводчиком примерно на одну треть и оснащена многочисленными оригинальными рисунками. Затем пере-

вод классической книги В.Л. Брэгга „Структура силикатов“ с приложением других работ по структурным расшифровкам минералов (Работы по структуре силикатов, 1937). Здесь был подведен итог деятельности знаменитой манчестерской школы структурных исследований минералов, где наряду с ее главой В.Л. Брэггом работали такие известные исследователи структуры минералов, как Л. Полинг, В. Тейлор, Э. Шибольд и другие.

Много позднее Н.В. Белов этот классический этап в расшифровке структур силикатов, когда казалось, что все уже сделано, образно назовет „первой главой кристаллохимии силикатов“ и выступит на чтениях имени В.И. Вернадского (Белов, 1961) с „кристаллохимией силикатов с крупными катионами“, назвав полученные здесь результаты „второй главой“. Как известно, во „второй главе“, или Беловской главе, на смену основных „кирпичей“ брэгговской главы – одиночных тетраэдров  $SiO_4$ , которые связаны с мелкими по размеру катионами темноокрашенных силикатных минералов (в основном  $Mg, Fe, Al$ ), приходят „кирпичи“, содержащие диортогруппы  $Si_2O_7$  и их сочленения, связанные с крупными катионами ( $Na, K, Ca$  и другие).

Но для создания „второй главы“, для выявления основных закономерностей кристаллохимии крупнокатионных, в основном светлоокрашенных силикатов, потребовалось три десятилетия труда обширного коллектива структурщиков не только беловской школы, но и ряда других центров в нашей стране и за рубежом. Следует отметить, что в сущности до Н.В. Белова серьезного рентгеноструктурного анализа у нас в стране не было. Здесь не место анализировать причины этого, но ведь всем известно, что первые „штрипсы“ были пущены в работу Н.В. Беловым, что он много труда вложил в разработку методов структурного анализа сложных структур, а главное в разработку теоретических основ кристаллохимии силикатов, общих принципов их атомного строения.

Одновременно закладывались основы беловской структурно-кристаллохимической школы, вначале в рамках Института кристаллографии АН СССР, затем в более широком плане в Горьковском и Московском университетах. Конечно, сюда следует добавить многочисленных учеников из самых различных уголков нашей страны и из-за рубежа, которые активно распространяли беловский почерк структурных исследований и во многом были связаны с разработкой „второй главы“ кристаллохимии силикатов. Сам Н.В. Белов отмечает (Белов, 1982, с. 165–166), что „провозвестником нового этапа в силикатной кристаллохимии, одним из главных его вдохновителей нужно считать Дж.Д. Бернала, который в фокусе работ своей лондонской лаборатории поставил изучение природных и синтетических  $Ca$ -силикатов и гидросиликатов в связи с их большой ролью как строительных материалов и, кроме того, был инициатором постановки аналогичных работ в Институте кристаллографии АН СССР“. Но вот из лаборатории Н.В. Белова стали выходить новые силикатные структуры, в которых, несмотря на ортосиликатную брутто-формулу, основным кремнекислородным радикалом была диортогруппа  $Si_2O_7$ , а в других структурах эти группы оказались звеньями цепей, лент, слоев, каркасов. И все это необычные, новые структурные мотивы, содержащие кальций, натрий, а иногда еще и цирконий, титан, ниобий, тантал, редкие земли. Сопоставление обширных данных о таких структурах (Белов, 1951–1981, 1961, 1976; Белов и др., 1980, 1982) привели Н.В. Белова к формулировке общих выводов о строении крупнокатионных силикатов:

1. При наличии крупных катионов строительной единицей в силикатах становится  $Si_2O_7$  вместо  $SiO_4$ , как в „брэгговских силикатах“, в которых катионами являются более мелкие ионы ( $Mg, Fe, Al$ ).

2. Основу строения силикатов составляют катионы, которые, укладываясь в стержни кислородных октаэдров, создают „архитектурный фундамент“, к которому приспосабливаются кремнекислородные радикалы.

3. Кремнекислородные радикалы – кольца, цепи, ленты, сетки, каркасы – многообразны и достаточно прочны, но не жестки. Они легко деформируются, приспосабливаясь к геометрическим условиям, создаваемым ведущими катионами.

В последних своих работах Н.В. Белов неоднократно останавливался на процессах, формирующих силикаты в природе и в технологических продуктах (цементы). Он противопоставляет тетраэдр  $SiO_4$  и его сочленения как статическую сущ-

ницу всех силикатных структур, их „кирпич“, динамическим элементам – подвижным молекулам  $\text{SiO}_2$ , которые переносят кремнезем, осуществляют процесс силификации, внедрения в более ранние структурные образования (Белов, 1974). Здесь мы видим зарождение генетического направления в изучении структурных соотношений в силикатах на кристаллохимическом уровне, которое последние годы особенно увлекало Н.В. Белова и формулировалось им как кристаллохимическая геохимия или геокристаллохимия. Но прежде чем перейти к этим вопросам, кратко остановимся на вкладе, который внесен Н.В. Беловым в структурную минералогию других минеральных групп. Здесь следует отметить большой массив расшифровок новых структур сульфатов, боратов, карбонатов, сульфидов и других групп минералов, которые были проведены Н.В. Беловым и его многочисленными учениками. Мы не будем здесь останавливаться на конкретном материале этих исследований, тем более что в трудах Н.В. Белова по структурной минералогии (Белов, 1951–1981, 1976; Белов и др., 1982) они нашли свое отражение. В каждой из отмеченных выше групп минералов Н.В. Беловым внесено много нового. Так, например, рассматривая кристаллохимию сульфидов (Белов, 1951–1981, 1975, 1976), он подходит к ним, используя самые общие закономерности менделеевской системы с привлечением коссель-льюисовских представлений о природе ковалентных связей и их роли в координационных соединениях. Каждая новая структура становилась в его руках „кирпичиком“ единого здания кристаллохимии сульфидов. Известно, как категорично он отверг из „химических соображений“ возможность заполнения в блеклых рудах тетраэдра „другой ориентации“, находящегося в начале координат, тринадцатым атомом серы. В то же время заполнение этого тетраэдра в галнахите атомом меди не вызвало у Н.В. Белова никаких возражений. Оригинально рассмотрены и смоделированы полиэдрические группировки в пирротине, мидлерите, пентландите и кубаните, где выявляются своеобразные многоатомные кластеры.

Перейдем теперь к рассмотрению общих идей Н.В. Белова, которые касаются целей и задач структурной минералогии, или геокристаллохимии, как он любил в последние годы ее именовать.

Вопросы эти затрагивались Н.В. Беловым в ряде выступлений и статей начиная с 1957 г. (Белов, 1958). Они частично освещены в более поздних публикациях (Белов, 1951–1981, 1974, 1976; Белов и др., 1980) и изложены наиболее систематично в опубликованном Н.В. Беловым обобщении „Основные этапы развития идей в кристаллографии“ (Белов, 1982), которое можно рассматривать как программу развития этого направления кристаллохимических исследований в геологии.

Отмечая, что „динамика неорганических соединений в рамках менделеевской системы особенно много получила от кристаллохимии, первые шаги которой были связаны с минералогией – хранилищем и исключительным знатоком, хозяином выдержанных, устойчивых природных соединений всех химических элементов и их изоморфных или, наоборот, распавшихся комбинаций“ (Белов, 1982, с. 169), Н.В. Белов еще раз подчеркивает неразрывную связь кристаллографии и кристаллохимии с минералогией не только в прошлом, но и в настоящем, и будущем. Это особенно актуально отметить сейчас, когда наблюдается некоторое снижение кристаллографической культуры в отечественной минералогии и смежных дисциплинах, что связано с недостаточным вниманием геологической службы и высшей школы к этому важному разделу геологических наук, от которого во многом зависят их успехи в теории и практике. Эти вопросы очень волновали в последние годы Н.В. Белова.

Уже давно Н.В. Белов выделил структурную минералогию как новое направление, которое, базируясь на экспериментально выявляемых законах архитектуры минералов, устанавливает принципы их рациональной классификации, связи между их составом, строением и свойствами и формирует правила, определяющие возникновение и длительное существование их в природе. Основными элементами структурной минералогии являются, по мнению Н.В. Белова, такие основополагающие понятия, как изоморфизм, полиморфизм и морфотропия, которые объединяются принципом плотнейшей упаковки и связанным с ним координационным принципом (Белов, 1974), понятием о размерах атомов и ионов и их закономерностях в



рамках периодической системы Д.И. Менделеева (Белов, 1975). В свете последних достижений в прецизионном структурном анализе Н.В. Белов предсказывал (Белов, 1982, с. 168) переход в структурной минералогии от „конкретного распределения атомов в пространстве“ в недалеком будущем к „конкретному распределению в пространстве электронов“, с чем связывается установление характера химической связи и размеров атомов в данной конкретной структуре.

Надо сказать, что структурная минералогия имеет „за плечами“ не одно десятилетие; с ее становлением связана целая плеяда крупных ученых во главе с Брэггами, Тейлором, Махачки, Полингом, Бургером, Либау и другими. Место Н.В. Белова как одного из крупнейших ее основоположников мы пытались отметить в данной статье.

Второе не менее важное направление собственно кристаллохимических исследований в геологии Н.В. Белов связывает с кристаллохимической геохимией или геокристаллохимией – это „ныне возникающая наука о строении кристаллических веществ, которая дает представление о процессах образования природных соединений“ (Белов, 1982, с. 167), об особенностях образования и преобразования минералов в процессе формирования земной коры.

Наиболее общие закономерности кристаллохимической сущности такого рода процессов, по мнению Н.В. Белова, состоят в следующем (Белов, 1982, с. 172): „При снижении температуры магматического очага начинает проявляться разделение катионов (магматическая дифференциация). Сравнительно крупный ионный радиус кальция позволяет ему увлечь за собой (в лейкократовые дифференциаты) лишь небольшое число катионов (натрий, стронций и другие). Иное создается положение в магниевой составляющей первых выделений (в меланократовых дифференциатах). За счет „стандартного“ радиуса двухвалентного иона магния его сразу же может подменить большое число других катионов: в первую очередь железо в двух степенях окисления, далее кобальт, никель, хром, медь, цинк, ванадий и другие“.

Связи между условиями образования кристаллического вещества (минералов) в природе, их преобразование в процессах эпигенеза, метаморфизма, различных внешних воздействий (радиоактивное, ударное, взрывное, термодинамическое, механическое и прочие) стоят сейчас в центре внимания того раздела науки, который Н.В. Белов называл кристаллохимической геохимией. Путем изучения генетически привязанного природного материала и модельного эксперимента выявляются критерии структурного типоморфизма (Франк-Каменецкий, 1980), позволяющие в конкретных и многообразных формах дефектности породообразующих минералов (распределение изоморфов по позициям, формы упорядоченности, производные структуры, полиморфизм и прочее) устанавливать связи между реальной структурой минерала и его геологическим прошлым. Особенно эффективны такого рода исследования при изучении процессов, которые протекают в основном в твердой фазе без полного разрушения первичной структуры. В этом случае топотактические преобразования осуществляются часто с наследованием структурных мотивов, что позволяет более детально выявить геологическую историю формирования минерала, породы, месторождения по данным детального структурно-кристаллохимического исследования природных образований и их модельных аналогов (Франк-Каменецкий, Котов, 1981). Отмечая, что германаты благодаря особенностям своего кристаллохимического строения дают структуры, где германий находится в тетраэдрической и в октаэдрической координации, Н.В. Белов предполагал, что их детальное изучение как модели позволит понять более глубоко процессы, которые происходят с силикатами в верхней мантии.

Проблемы генетической кристаллохимии минералов приобретают все большее значение, открывая новые возможности выявления связей между кристаллическим строением минералов и процессами их образования. Развитие техники структурного анализа, его автоматизация, расширение диапазона методов приводит к новым возможностям более широкого использования геохимической кристаллохимии.

Мы остановились на значении трудов Н.В. Белова в становлении структурной минералогии – его любимого детища. Но ведь этим не исчерпывается вся многогранная деятельность Николая Васильевича Белова как геометра, кристаллографа, рентгеноструктурщика, историка науки, естествоиспытателя, философа, человека

исключительно широко эрудированного в вопросах истории, архитектуры, искусства, литературы, свободно владевшего основными европейскими языками. Он был исключительно доступен и благожелателен ко всем. Невзирая на положение и возраст, он умел и любил помочь в трудную минуту жизни каждому, умел найти крупицу золота даже там, где ее не видел сам автор. Все, кому посчастливилось иметь Н.В. Белова в качестве оппонента (а таких очень много), помнят, как красиво он мог представить работу, найти в ней что-то важное и интересное для науки, иногда и для себя. Его оппонентские выступления никогда не были стандартны.

Незабываем Н.В. Белов как участник отечественных и зарубежных конференций и конгрессов. Он и увлеченный докладчик, и собеседник (практически на любом языке), и активный участник экскурсий, где иногда он вдруг вводил в смущение зарубежного или отечественного гида, указав на его погрешность в описании какого-то сооружения или события. Его авторитет среди зарубежных коллег был исключительно высок. Помню, как на экскурсии после Минералогического съезда в Южной Англии известный американский ученый М. Бургер попросил меня передать Н.В. Белову найденный на месторождении образец волластонита в знак уважения к новой расшифровке цепочечной структуры этого минерала „второй главы“, который, как известно, до этого рассматривался неправильно как кольцевой.

Трудно смириться с тем, что нет среди нас этого замечательного человека, который до конца своих дней не потерял творческого таланта, любознательности, свежести и молодости мысли.

В истории отечественной и мировой науки Николай Васильевич Белов займет прочное место рядом со своим великим соотечественником Е.С. Федоровым (1853–1919) как выдающийся кристаллограф и кристаллохимик середины XX в., сумевший воплотить в реальность самые смелые структурные концепции Е.С. Федорова, и как один из крупнейших основоположников мировой и отечественной структурной минералогии и геохимической кристаллохимии – двух наиболее перспективных приложений кристаллографии в геологии.

## Л и т е р а т у р а

Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1947. 237 с.

Белов Н.В. О двойниковых законах у слюд и слюдоподобных минералов.– Минер. сб. Львовск. геол. общ., 1949, № 3, с. 31–32.

Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. Т. I–XXXII. Минер. сб. Львовск. ун-та, 1951–1981, № 4–36.

Белов Н.В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы.– В кн.: Геохимия редких элементов в свете петрогенеза. М., 1958, с. 95–97.

Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., 1961. 86 с.

Белов Н.В. Силификация, ее резонансный механизм.– ЖСХ, 1974, т. 15, № 6, с. 1112–1116.

Белов Н.В. Минералогия и периодический закон.–ЗВМО, 1975, т. 104, вып. 1, с. 3–17.

Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М., 1976. 344 с.

Белов Н.В. Основные этапы развития идей в кристаллографии.–В кн.: Елисеев Э.Н., Сачков Ю.В., Белов Н.В. Потоки идей и закономерности развития естествознания. Л., 1982, с. 159–172.

Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии. М., 1982. 208 с.

Белов Н.В., Пушаровский Д.Ю., Победимская Е.А.,  
Малиновский Ю.А., Надежина Т.Н. Проблемы кристаллохимии  
силикатов: Итоги науки и техники. Т. 14. Кристаллохимия. М., 1980. 184 с.

Гассель О. Кристаллохимия. Перевод с доп. Н.В. Белова. Л., 1936.  
200 с.

Работы по структуре силикатов. Перевод и ред. Н.В. Белова.-В. кн.:  
Основные идеи геохимии. Л., 1937, вып. 3, с. 332.

Франк-Каменецкий В.А. Структурный типоморфизм минералов.-  
В кн.: Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов:  
Материалы XI съезда ММА. М., 1980, с. 35-42.

Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В. О механизме стру-  
ктурных преобразований дисперсных систем слоистых силикатов.-В кн.: Физико-  
химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1981, с. 26-35.

**Н.В. Белов**, Ю.Г. Загальская, Г.П. Литвинская,  
Ю.К. Егоров-Тисменко

## ИЗ ИСТОРИИ ГРАФИЧЕСКОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ (ФЕДОРОВСКИХ) ГРУПП СИММЕТРИИ

Графическое представление всех 230 пространственных групп впервые было дано автором их вывода Е.С. Федоровым (Fedorov, 1895).<sup>1</sup> Условные обозначения, предложенные им, оказались настолько удачными, что многие из них дошли до нашего времени почти без изменений: это и обозначения вертикальных поворотных и винтовых осей симметрии, и сплошные линии для зеркальных плоскостей, и штриховые линии для плоскостей скольжения. Графики с единым осевым комплексом Е.С. Федоров сгруппировал в своеобразные „гнезда“, выделив „главную“ – осевую – группу и показав в остальных лишь плоскости симметрии (рис. 1, а, 2, а). В группах кубической системы для наклонных элементов симметрии использованы буквенные обозначения, смысл которых приводится на отдельной стереограмме (рис. 3, а).

В 1903 г. Г. Хилтон (Hilton, 1903) попытался наложить друг на друга соответствующие графики одного федоровского „гнезда“, почти не изменив обозначения Е.С. Федорова, на которого он ссылается в своей работе. Это ему удалось лишь для тех групп, в которых обозначения осей и плоскостей симметрии не перекрывают друг друга, т.е. для групп без горизонтальных и наклонных элементов симметрии (рис. 2, б). Таким образом, группы кубической системы у Г. Хилтона вообще отсутствуют.

П. Ниггли (Niggli, 1919) также приводит графики лишь низших и средних систем (уже не упоминая Е.С. Федорова), причем по сравнению с предыдущими авторами он явно сделал шаг назад. Так, он ухудшил обозначение оси  $4_2$ , а плоскости скольжения 4-х сортов показал одинаково, поэтому графиками нельзя пользоваться без подробного словесного комментария (рис. 1, б, 2, в).

Впервые после смерти Е.С. Федорова графики всех 230 групп были приведены в работе У.Т. Астбери и К. Ярдли (К. Лонсдейл) (Astbury, Yardley, 1924). Авторы этой работы снова не различают графически трансляционные плоскости и опускают некоторые элементы симметрии – горизонтальные и наклонные плоскости, наклонные оси симметрии, центры инверсии. Однако вместо словесных пояснений и дополнений на графиках показаны асимметричные „молекулы“ в виде стрелок, снабженных буквами и цифровыми индексами (рис. 1, в, 2, г, 3, б): буквы *u* и *d* указывают на направление стрелок „вверх“ и „вниз“, а цифры 1 и 2 позволяют различить „правые“ и „левые“ стрелки.

Полный атлас пространственных групп был опубликован Э. Шибольдом (Schubold, 1929). Графики поражают искусным и тщательным исполнением (рис. 1, д, 2, д, 3, в), однако пользоваться ими (даже просто разобраться в них) неве-

---

<sup>1</sup> А. Шенфлис в 1-м издании своего труда (Schoenflies, 1891), посвященного выводу пространственных групп, совсем не привел графиков, а во 2-м издании (Schoenflies, 1923), более кристаллографичном, дал рисунки-схемы, лишь поясняющие отдельные места текста (рис. 1, г).

роятно трудно из-за обилия разных обозначений одного и того же элемента симметрии. Так, для горизонтальных осей 2 и  $2_1$  Э. Шибольд принял 50 (!) типов знаков: стрелки разной толщины (для разных уровней), сплошные и штриховые, с „наконечниками“ простыми, двойными, симметричными, асимметричными и т.п. Кроме того, Э. Шибольд повторил некоторые ошибки своих предшественников (например, он пренебрег различием между клиноплоскостями), поэтому и он не смог обойтись без изображения общей системы точек; к сожалению, энантоморфизм „точек“, показанный цифровыми индексами в работе У.Т. Астбери и К. Ярдли, Э. Шибольд игнорирует. Несомненной заслугой Э. Шибольда можно считать то, что он впервые дал специальное обозначение для оси 3-го порядка в кубической системе в виде стрелки, однако такие стрелки на его графиках всегда „привязаны“ к тройке точек и воспринимаются просто как дополнительное указание на положение этих точек. В графиках кубической системы Э. Шибольд употребил четыре цвета, соответствующие четырем уровням расположения элементов симметрии и точек.

Таким образом, пытаясь усовершенствовать предложенные в 1895 г. графики Е.С. Федорова – изящные, простые, остроумные, но не лишённые недостатков, авторы шли по пути изобретения новых знаков, графики все больше усложнялись, загромождались множеством деталей и в конечном счете, хотя и могли в какой-то степени служить справочным материалом, оказались мало пригодными как „рабочий инструмент“ для усиленно развивающегося уже тогда рентгеноструктурного анализа.

Огромным шагом вперед в графическом изображении пространственных (федоровских) групп и своеобразным возвращением к первоисточнику – графикам Е.С. Федорова (правда, без ссылок на автора!) – были опубликованные в 1935 г. Интернациональные таблицы для определения кристаллических структур (Internationale Tabellen, 1935). Каждый элемент симметрии получил четкое и логичное обозначение, легко запоминающееся, исключая постоянное обращение к „легенде“ и обязательное введение систем точек, неизбежное в графиках Ниггли, Ярдли и Шибольда. Диаграммы пространственных групп низшей и средней категорий можно считать безупречными (рис. 1, е, 2, е), что подтверждается хотя бы тем, что они воспроизводились без изменений во 2-м издании Интернациональных таблиц (International Tables, 1952) и нескольких перепечатках их и в таком же виде предлагаются для нового издания этого международного справочника.

Однако графики кубических групп оказались не столь удачными. Опасаясь перегруженности рисунка, авторы 1-го издания Интернациональных таблиц воспользовались приемом Е.С. Федорова – показывать график по частям, т.е. для получения полного графика необходимо наложить друг на друга два или три изображения (рис. 3, г). Однако если у Е.С. Федорова соответствующие диаграммы собраны в „гнезда“ вокруг центральной „осевой“ диаграммы, в Интернациональных таблицах части одного графика разделены порой несколькими страницами. Помимо явного неудобства механическое наложение графиков может привести и к недоразумениям, например появлению „лишних“ элементов симметрии. Результат этой неудачной многоступенчатости оказался неожиданным – во 2-м издании Интернациональных таблиц кубические группы симметрии вообще не имеют графиков.

В следующую четверть века со времени опубликования 1-го издания Интернациональных таблиц было предложено несколько вариантов диаграмм кубической системы, однако в большинстве своем авторы, повторяя „ошибки истории“, идут по пути изобретения принципиально новых систем обозначений (Buerger, 1956; Лонсдейл, 1956; Колпик, 1966), и снова графики оказываются перегруженными, требующими специальной серьезной расшифровки и неудобными в работе (рис. 4, а, б).

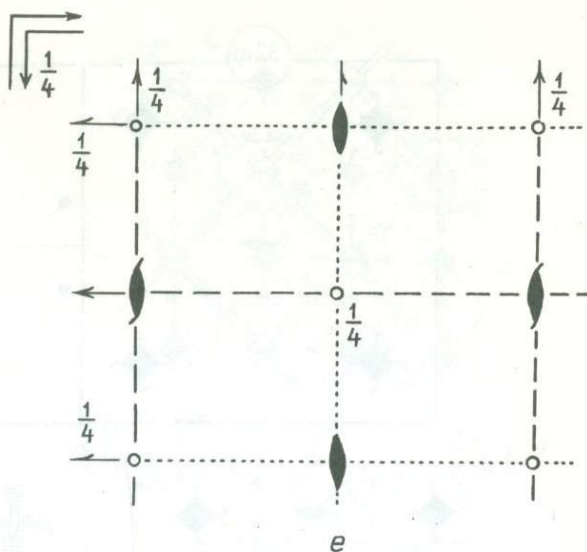
При подготовке нового издания Интернациональных таблиц комиссией по И.Т. были предложены для обсуждения два варианта графиков кубических групп (International Tables, 1972, 1977). Проект 1972 г. сразу и справедливо был забракован как крайне неудачный – график одной группы представлен 5–6 рисунками (рис. 4, в). В последнем, окончательном варианте авторы И.Т. целиком и полностью вернулись к диаграммам 1956 г. Бюргера, предложившего для изображения наклонных плоскостей симметрии использовать стереограммы в точках пере-



Рис. 1 (продолжение).

Графики пространственной группы  $I bca = D_{2h}^{27}$ .

а - по Е.С. Федорову (Fedorov, 1895); б - по П. Ниггли (Niggli, 1919); в - по У.Т. Астбери и К. Ярдли (Astbury, Yardley, 1924); г - по А. Шенфлису (Schönflies, 1923); д - по Э. Шибольду (Schiebold, 1929); е - по 1 изданию Интернациональных таблиц для определения кристаллической структуры (Internationale Tabellen..., 1935). На рис. а, б, г, д, е показана лишь часть ячейки Бравэ.



сечения максимального числа элементов симметрии, что представляется не очень удачным, так как одна и та же плоскость изображается фактически многократно, и излишне перегруженный график воспринимается не целью, а разбитым на участки. Кроме того, маскируется связь между отдельными группами кубической системы, не говоря уже о том, что такие графики трудно сопоставлять с графиками родственных младших групп - тетрагональных и ромбических. Не вполне удачно изображение особых точек инверсионных осей 4-го порядка, а в некоторых группах ( $Im\bar{3}m$ ,  $Fm\bar{3}m$ ,  $Fm\bar{3}c$ )<sup>2</sup> для них вообще не нашлось места. Полезным нововведением, на наш взгляд, можно считать символы наклонных осей 2-го порядка, выдержанные в том же стиле, что и символы для осей 3-го порядка.

В СССР в 1980 г. издан „Атлас пространственных групп кубической системы“ (Белов и др., 1980), где сделан тот „последний шаг“, который в 1935 г. (Internationale Tabellen, 1935) был осуществлен лишь для низшей и средней категорий, - наложены друг на друга графики одного „гнезда“ Е.С. Федорова, т.е. сделана попытка устранить неудобную многоступенчатость. При этом сохранены почти все обозначения, принятые в 1-м издании Интернациональных таблиц, ставшие уже привычными и, как отмечалось выше, во многом повторяющие первоначальные обозначения Е.С. Федорова; изменены лишь слишком „условные“, сугубо формальные значки, либо такие, которые в полном графике оказались неудобными. Так, авторы „Атласа...“ (Белов и др., 1980) отказались от маловыразительного значка для комплекса  $\bar{4}3m$  (перечеркнутый по диагонали квадрат), тем более что и плоскости  $m$ , и оси 3-го порядка все равно изображались, и показывают  $3L_4$  (вернее, особую точку трех взаимно перпендикулярных осей  $\bar{4}$ ). Второе изменение касается наклонных осей 2-го порядка. Вместо неудобных при вычерчивании трехгранных (!) призм со стрелками, которые плохо сочетаются с обозначениями плоскостей симметрии (особенно с плоскостями  $d$ ), авторы „Атласа...“ заимствовали изящные обозначения Бюргера (Buerger, 1956) - незачерченные (в отличие от вертикальных осей 2 и  $2_1$ ) значки „фюзоз“, нанизанные на стержень, точка на конце которого указывает место выхода оси с нулевого уровня вверх.

Эти незначительные изменения позволили даже для самых сложных групп, например  $Ia\bar{3}d$  и  $Fd\bar{3}c$ , получить хорошо читаемые и достаточно удобные в работе графики (рис. 5).

<sup>2</sup> При обозначении кубических групп следуем правилам, принятым в новом, готовящемся к переизданию, варианте Интернациональных таблиц.

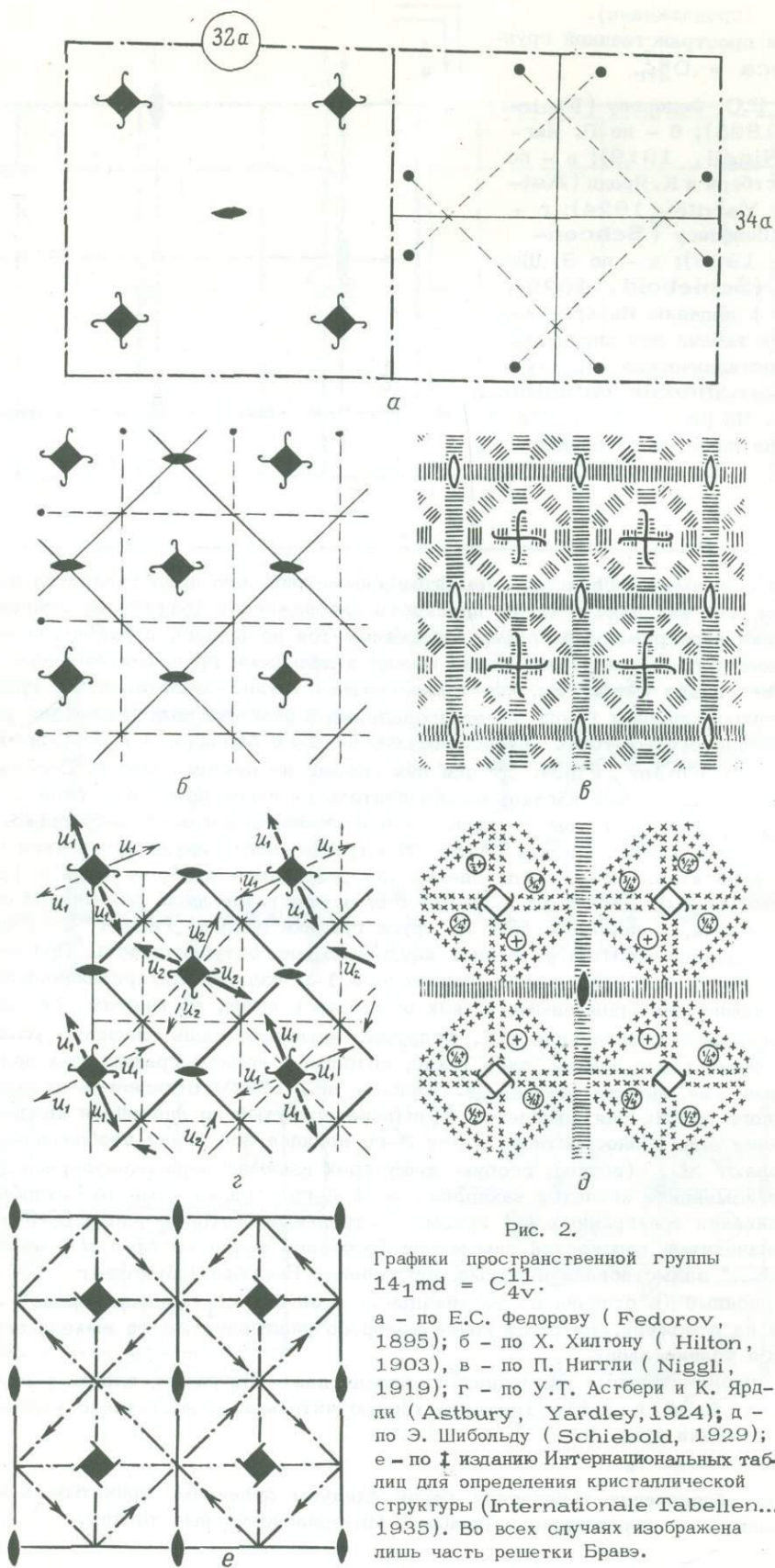


Рис. 2.

Графики пространственной группы  $14_1md = C_{4v}^{11}$ .

а - по Е.С. Федорову (Fedorov, 1895); б - по Х. Хилтону (Hilton, 1903), в - по П. Ниггли (Niggli, 1919); г - по У.Т. Астбери и К. Ярдли (Astbury, Yardley, 1924); д - по Э. Шибольду (Schiebold, 1929); е - по 4-му изданию Интернациональных таблиц для определения кристаллической структуры (Internationale Tabellen..., 1935). Во всех случаях изображена лишь часть решетки Бравэ.



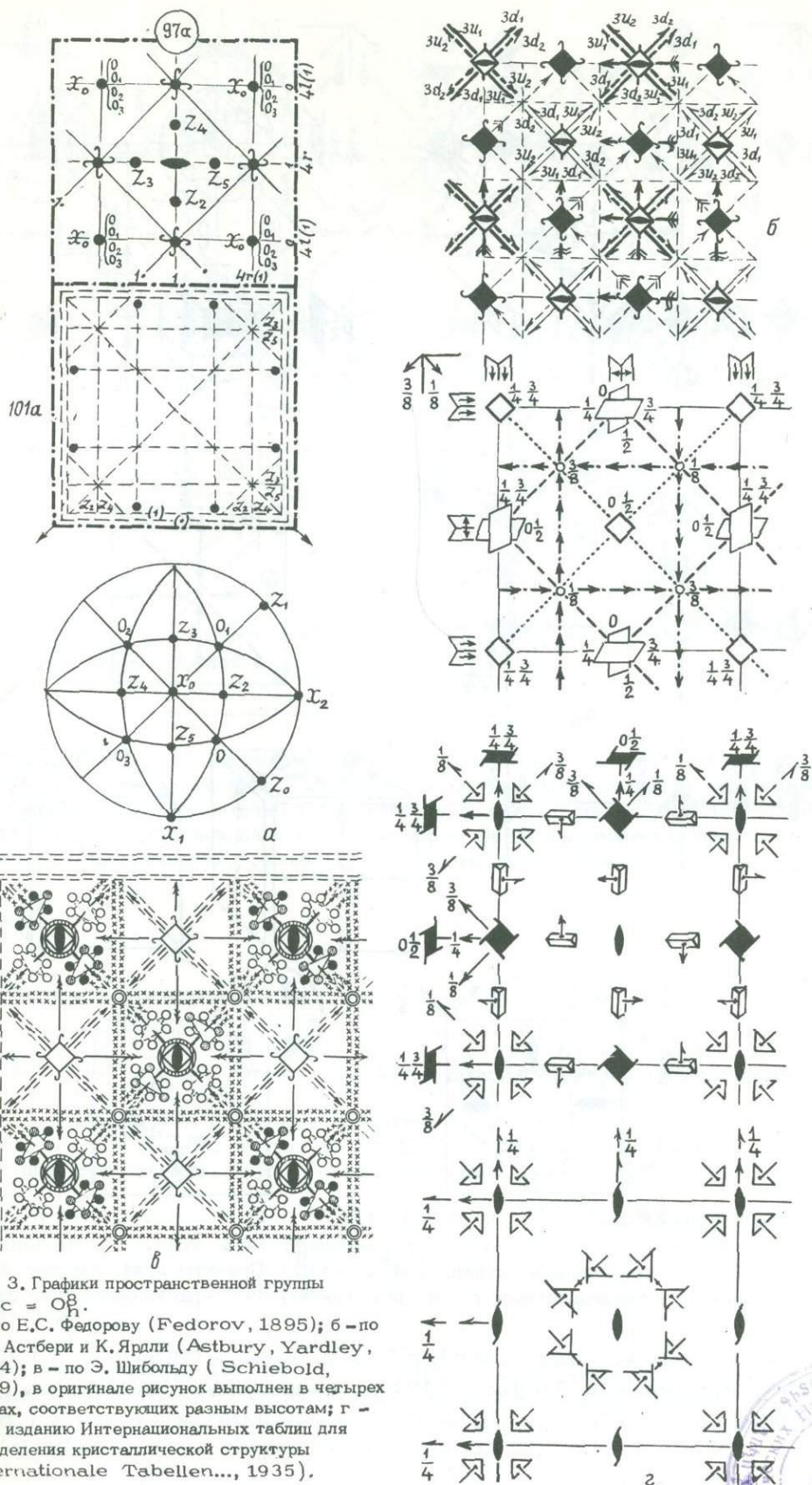


Рис. 3. Графики пространственной группы  $Fd\bar{3}c = O_8^h$ .  
 а - по Е.С. Федорову (Fedorov, 1895); б - по У.Т. Астбери и К. Ярли (Astbury, Yardley, 1924); в - по Э. Шибольду (Schiebold, 1929), в оригинале рисунок выполнен в четырех цветах, соответствующих разным высотам; г - по I изданию Интернациональных таблиц для определения кристаллической структуры (Internationale Tabellen..., 1935).



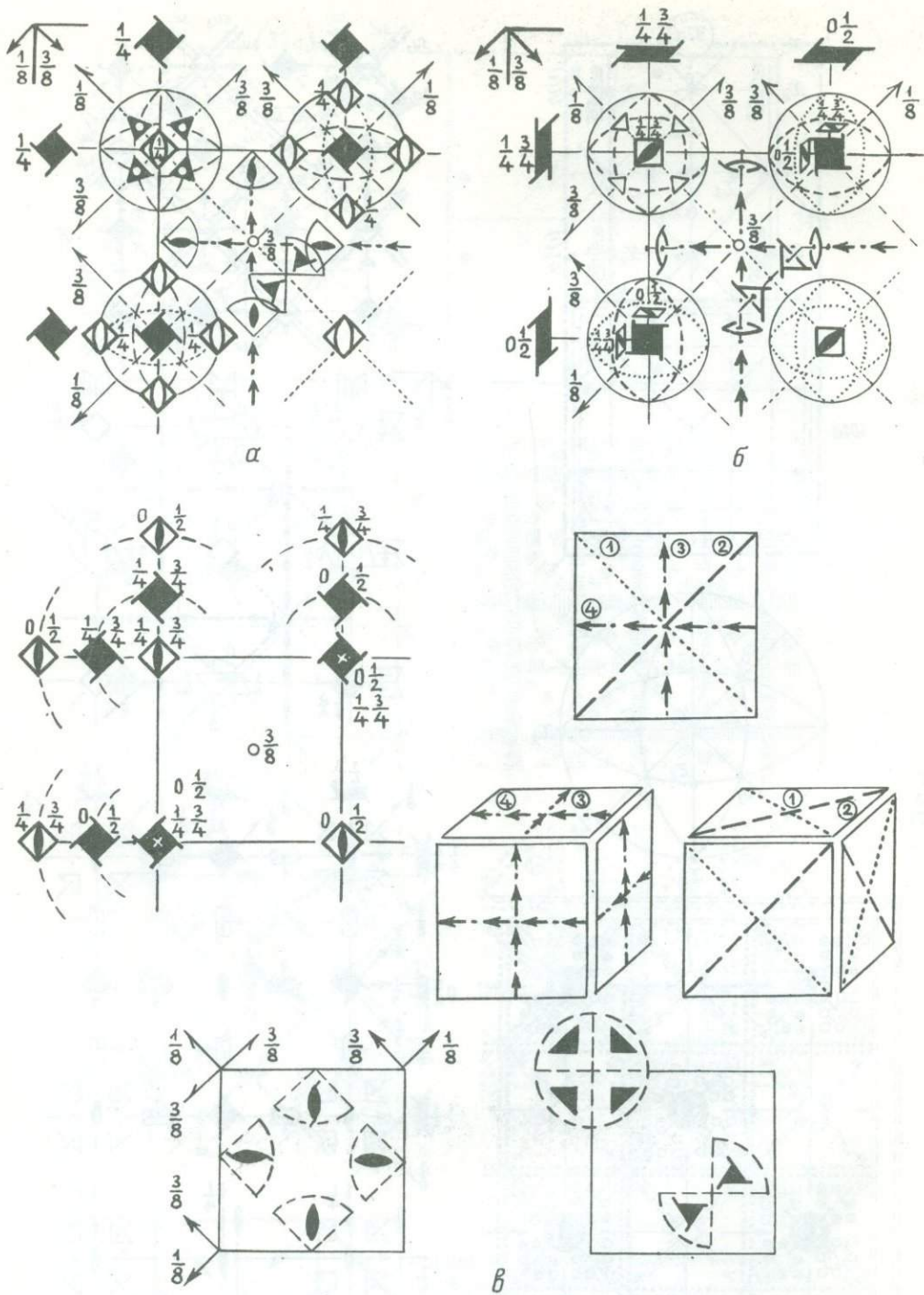


Рис. 4. Пространственная группа  $Fd\bar{3}c = O_h^8$ . Проекты графиков для нового издания Интернациональных таблиц для определения кристаллической структуры.

а - по К. Лонсдейл (Белов, 1956); б - по М. Бургеру (Buerger, 1956; проект International Tables..., 1977); в - по проекту International Tables..., (1972).

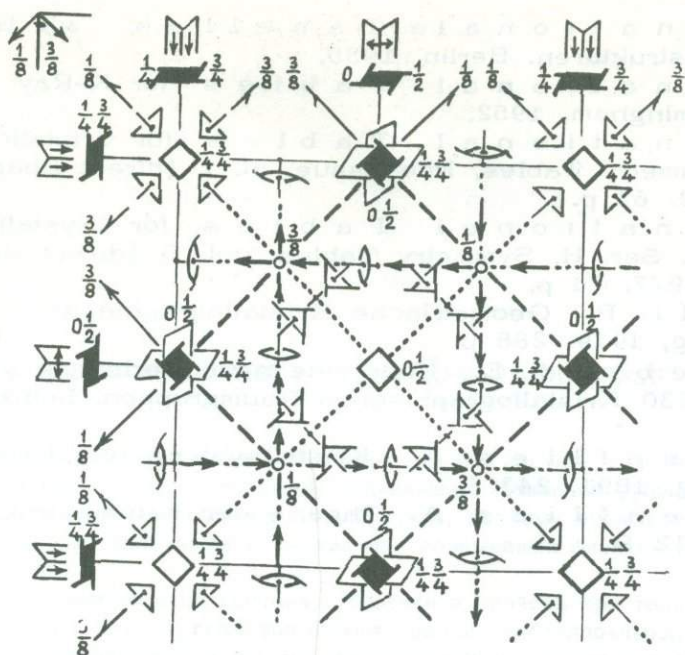


Рис. 5. График пространственной группы  $Fd\bar{3}c = O_h^8$  из „Атласа...“ авторов настоящей статьи (Белов и др., 1980).

Таким образом, к настоящему времени задачу наиболее простого и удобного графического представления 230 пространственных (федоровских) групп можно считать решенной достаточно удовлетворительно. При этом, как видим, современные диаграммы унаследовали основные черты первых федоровских рисунков — их простоту (прозрачность), четкость, логичность обозначений.

### Л и т е р а т у р а

- Белов Н.В.**, Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров-Тисменко Ю.К. Атлас пространственных групп кубической системы. М., 1980. 68 с.
- Копчик В.А. Шубниковские группы. М., 1966. 723 с.
- Лонсдейл К. В статье Н.В. Белова „О методах изображения кубических пространственных групп“. — Кристаллография, 1956, т.1, вып. 6, с.764–768.
- Astbury W.T., Yardley K. Tabulated Data for Examination of the 230 Space-groups by Homogeneous X-Rays. — Phil Trans. Roy. Soc., London, A, 1924, vol. 224. 37 p.
- Buerger M.J. Elementary Crystallography. New-York, 1956, 528 p.
- Fedorov E. Theorie der Kristallstruktur. — Z. Kristallogr. und Miner., 1895, Bd 24, S. 44. (Русский перевод Е.С. Федорова. Симметрия и структура кристаллов. М., 1949. Сер. Классики науки).
- Hilton H. Mathematical Crystallography and the Theory of Groups of Movements. Oxford, 1903. 262 p.

Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin, 1935.

International Tables for X-Ray Crystallography. Birmingham, 1952.

International Tables for Crystallography. Ser. A Symmetry Tables, Pilot Issue, pt. 1 (direct Space), Cambridge, 1972. 61 p.

International Tables for Crystallography. New Edition, Ser. H, Symmetry Tables, vol. B (direct Space), Cambridge, 1977. 74 p.

Niggli P. Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig, 1919. 288 p.

Schiebold E. Über eine neue Herleitung und Nomenklatur der 230 Kristallographischen Raumgruppen. Leipzig, 1929. 272 S.

Schoenflies A. Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig, 1891. 243 S.

Schoenflies A. Theorie der Kristallstruktur. Berlin, 1923. 212 S.

С.К. Ф и л а т о в

## ВВЕДЕНИЕ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНУЮ КРИСТАЛЛОХИМИЮ

Изменения температуры, давления и химического состава кристаллов позволяют изучать кристаллические структуры в динамике. Наиболее „управляемым“ из перечисленных параметров является температура, поэтому прежде всего с ней связаны успехи кристаллохимии вещества при переменных физико-химических параметрах.

Исследования взаимосвязи состава, строения и свойств кристаллических соединений в функции от температуры формируют раздел кристаллохимии, который можно назвать кристаллохимией вещества при переменных температурах и который для температур, превышающих „комнатную“, назван **высокотемпературной кристаллохимией** (High-temperature crystal chemistry; Cameron *et al.*, 1973, и др.). Соответственно температурам ниже комнатной отвечает низкотемпературная, или криогенная, кристаллохимия, выделение которой может быть оправдано спецификой состояния вещества при температурах, близких к абсолютному нулю. Однако в природных условиях Земли при погружении с ее дневной поверхности в глубь планеты температура возрастает, поэтому кристаллохимия природных объектов является прежде всего высокотемпературной. Значение последней возрастает в связи с происходящим в последние годы смещением интереса исследователей с относительно холодной коры Земли на ее высокотемпературную мантию. Осуществляются высокотемпературные кристаллохимические исследования главным образом методом терморентгенографии.

В настоящей работе дается краткое изложение метода и содержания высокотемпературной кристаллохимии. Положения, ставшие классическими, только упоминаются. Экспериментальные данные привлекаются лишь в качестве иллюстраций. Приводятся примеры кристаллохимического анализа высокотемпературных природных и технологических процессов.

### Терморентгенография

Терморентгенография немногим моложе обычной „комнатной“ рентгенографии. Ее традиционным содержанием является изучение фазовых превращений и термических деформаций. Фазовые превращения распространенных соединений и минералов в общих чертах изучены в широком интервале температур, исследования термических деформаций далеки от завершения (Справочник..., 1969, и др.).

Объектами терморентгеновских исследований являются поли- и монокристаллы, регистрация рентгеновских лучей осуществляется с помощью счетчиков или фотопленки, требуемые температуры создаются в высоко- и низкотемпературных камерах.

Ниже описываются приемы терморентгенографических исследований, которые используются на кафедре кристаллографии Ленинградского университета.

## 1. Аппаратурная база

Типичной аппаратурной базой терморентгенографии является рентгеновский дифрактометр для исследования поликристаллов, оснащенный температурными приставками (Хейкер, Зевин, 1963; Финкель, 1968; Руководство..., 1975, и др.) с общим интервалом температур исследования  $-190-1500^{\circ}\text{C}$ . Монокристаллическая аппаратура имеет преимущества в изучении температурных изменений структуры, но уступает порошковой в простоте регистрации фазовых превращений.

Рассмотрим наиболее ответственный узел температурной камеры — держатель образца, а также способы приготовления препарата. При традиционном способе приготовления препарата порошок исследуемого вещества набивается в кювету (рис. 1, а) или прессуется в виде таблетки и удерживается вертикально лишь в твердом состоянии, а при плавлении вещество стекает с вертикальной поверхности держателя. Если же порошок наносится тонким слоем на пластину-подложку (рис. 1, б), то при достижении температуры плавления пленка расплава практически всегда смачивает вертикальную поверхность пластины и остается на ней (Руководство..., 1975). В качестве подложки используется пластина из инертного вещества, например платины. Равномерный слой порошка на ней можно приготовить следующим образом. Пластину кладут горизонтально, насыпают на нее небольшое количество (десятки миллиграмм) порошка, добавляют несколько капель спирта, разравнивают вещество тонкой ( $\varnothing 0.1$  мм) стальной проволокой и выдерживают суспензию в течение нескольких минут до полного испарения спирта. Если вещество взаимодействует со спиртом, то он может быть заменен другой легко летучей жидкостью.

Толщина слоя порошка подбирается с условием полного использования светосилы прибора. При такой толщине дифракционные пики подложки ( $Pt$ ) не пробируются через слой порошка. Для неорганических соединений этому условию удовлетворяет слой в  $0.2-0.4$  мм. Если же предполагается использовать пики подложки ( $Pt$ ) в качестве эталонных, то порошок наносится слоем меньшей толщины.

Эталонирование по углам скольжения при всех температурах исследования необходимо по крайней мере в период становления метода терморентгенографии в данной рентгеновской лаборатории. После отработки приемов жесткого крепления препарата в камере эталонирование можно осуществлять лишь в контрольных съемках. Конструктивные особенности некоторых камер требуют обязательного эталонирования при всех температурах исследования. Это относится, в частности, к низкотемпературной камере КРН-190 производства НПО „Буревестник“, в которой держатель образца крепится к сосуду Дьюара с хладагентом и при изменении температуры испытывает значительные случайные подвижки.

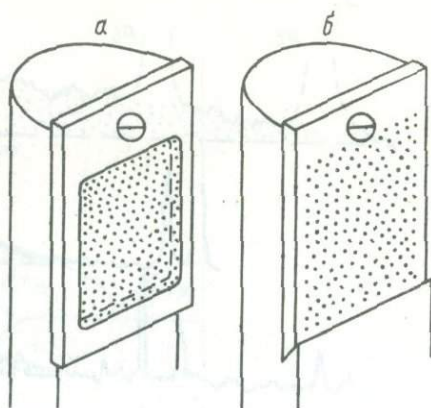
Описанный препарат требует незначительных количеств вещества, устойчив при различных температурах и позволяет изучать совместно твердую и жидкую фазы, что расширяет возможности терморентгенографических исследований (см. разделы 2 и 3). Особенности подвода слоя термопары к образцу, эталонирования показаний термопары и другие вопросы измерения температуры образца уже рассматривались (Руководство..., 1975).

## 2. Методика изучения фазовых превращений

Терморентгенография позволяет исследовать не только твердые тела и твердофазовые превращения (Руководство..., 1975, и др.), но и твердую фазу в смеси с жидкостью. Для этого оказываются пригодными стандартные дифрактометры общего назначения, имеющие вертикальную поверхность образца, например ДРОН, в том случае, когда используется препарат в виде тонкого слоя порошка на подложке, описанный в разделе 1. Приведем примеры.

Изучение процессов синтеза кристаллических фаз. Выявим оптимальные условия синтеза анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Трофимов и др., 1983). Мономинеральные каолинит и дикиит индентичного состава  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  были смешаны с  $\text{CaCl}_2$  1:1

Рис. 1. Препараты для терморентгенографии поликристаллов.



и исследованы через  $100^{\circ}\text{C}$  от комнатной температуры до  $1100^{\circ}\text{C}$  в КРВ-1100 на ДРОН-1. При достижении температур  $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$  для образца каолинита и  $700^{\circ}\text{C}$  для диккита (рис. 2) их дифракционные максимумы исчезают, что вместе с ДТА указывает на их дегидратацию и переход в рентгеноаморфный метакаолинит. При  $800^{\circ}\text{C}$  на рентгенограммах исчезают и максимумы  $\text{CaSO}_4$  ( $T_{\text{пл}} = 777^{\circ}\text{C}$ ), свидетельствуя о том, что метакаолинитовая фаза оказывается в расплаве  $\text{CaSO}_4$ .

Реакции в расплаве проходят значительно быстрее, чем в твердой фазе. При  $900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$  в продуктах опыта наблюдаются новообразования анортитов с каркасной структурой ( $d = 4.69, 4.04, 3.92, 3.79 \text{ \AA}$ ) и со слоистой структурой ( $d = 4.42, 3.80, 3.65, 2.84 \text{ \AA}$ ). При этом отмечается, что по каолиниту лучше кристаллизуется анортит, тогда как по диккиту - его слоистый аналог, который с повышением температуры до  $1100^{\circ}\text{C}$  трансформируется в более стабильную каркасную структуру.

**Изучение диаграмм состояния.** Для изучения диаграмм состояния веществ наряду с традиционным термическим анализом все шире привлекается метод терморентгенографии (Руководство..., 1975, и др.). Возможности обоих методов в

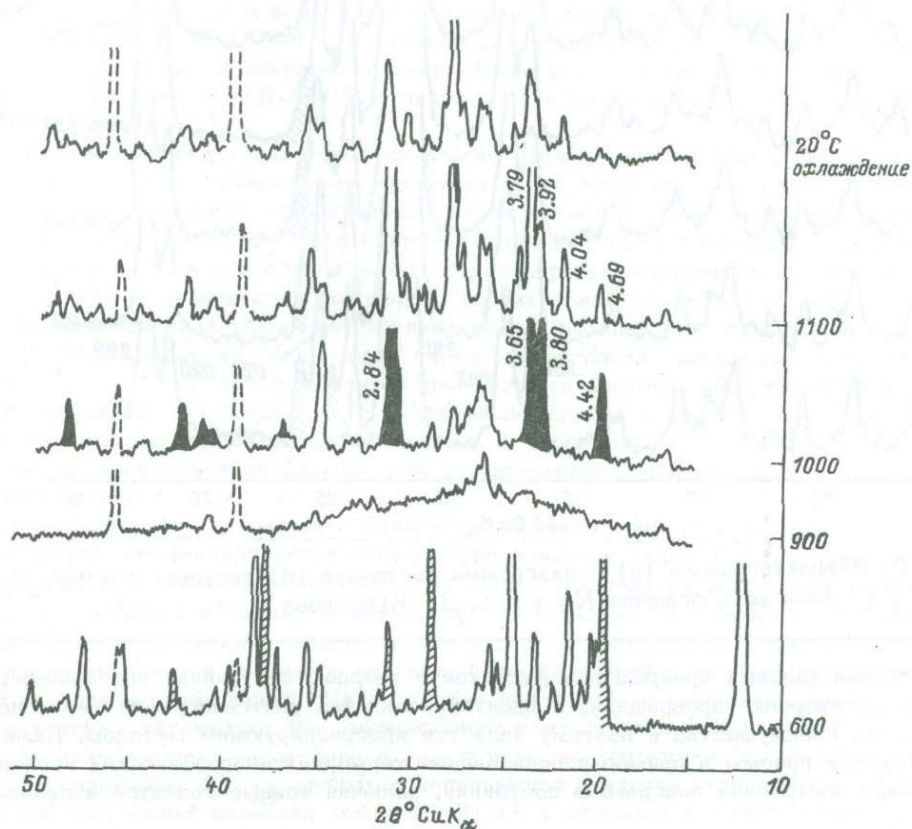


Рис. 2. Дифрактограммы диккита в смеси с  $\text{CaSO}_4$  (пики заштрихованы при  $600^{\circ}\text{C}$ ) и продуктов их нагревания (Трофимов и др., 1983).



Рис. 3. Дифрактограммы (а) и диаграмма состояния (б) системы  $\text{Na}\alpha\text{NaV}_2\text{O}_6$ - $\text{KNaV}_2\text{O}_6$ : фаза  $\alpha$  обогащена  $\text{Na}\alpha$  в  $\text{M}_2$ ,  $\beta$  - К (Бубнова и др., 1983).

регистрации фазовых превращений вещества в твердом состоянии сопоставимы, но при расшифровке превращений и идентификации фаз рентгенография имеет неоспоримые преимущества и поэтому является прогрессирующим методом. Ниже описываются приемы и пример использования терморентгенографических исследований для построения диаграммы состояния, включая кривые солидуса и ликвидуса.

Изучалась система ванадиевых аналогов пироксенов  $\text{NaVO}_3$ - $\text{KVO}_3$  (Филатов, Бубнова, 1983; Бубнова и др., 1983). На рис. 3, а в качестве примера приве-



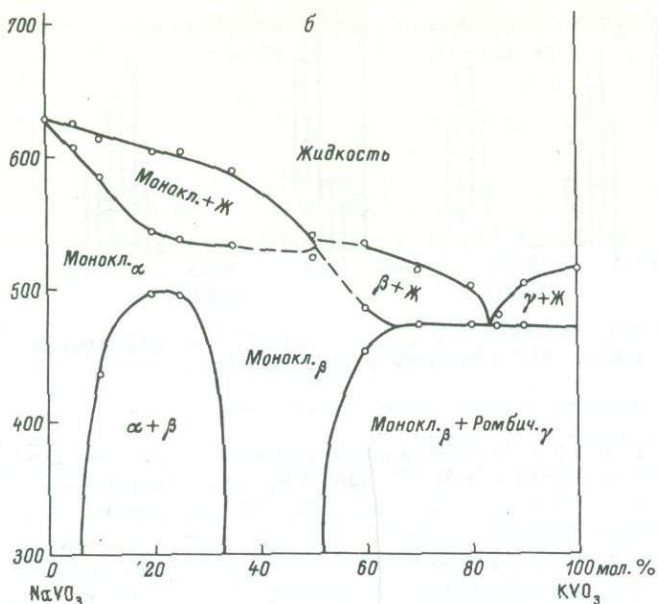


Рис. 3 (продолжение).

дены участки отдельных дифрактограмм образца, содержащего 30 ат.% К. При комнатной температуре он представлен двумя изоструктурными фазами, что обнаруживается, в частности, по раздвоению пиков 021 и 220. Пики фазы, обогащенной калием, заштрихованы. При повышении температуры одноименные пики этих фаз сближаются в результате расширения пределов изоморфного замещения Na-K. В интервале 385–435 °С (линия „а“ на рис. 3, а) пики сливаются – образуется гомогенный твердый раствор. Инконгруентное плавление вещества начинается в интервале 535–560 °С (линия „б“) и оканчивается в интервале 600–610 °С (линия „в“).

О плавлении свидетельствует появление гало аморфной фазы, покрытое на рис. 3, а точками. Признаками плавления части вещества могут быть также существенные изменения относительных интенсивностей и положения максимумов, происходящие за счет перекристаллизации твердой фазы в расплаве (с изменением химического состава и образованием текстурированного препарата (см. также раздел 3). При стекании доли расплава с вертикальной плоскости на дифрактограмме появляются (или усиливаются) пики вещества подложки (пунктир на рис. 3, а).

По результатам изучения серии образцов построена диаграмма состояния системы (рис. 3, б). В частности, в правой части системы обнаружена эвтектика. Рентгенография показывает, что в ближайшей справа к эвтектике точке в последнюю очередь плавится калиевая фаза, а в ближайшей слева – натриевая. Возможность идентификации фаз присуща терморентгенографии в отличие от метода физико-химического анализа.

Рентгенография в режиме с плавающей температурой (РПТ). Метод терморентгенографии при фиксированной температуре является таковым лишь приближенно. Фактически температура принимает случайные значения из некоторого малого интервала – „плавает“ в нем в результате нестабильности термостатирования. Метод РПТ заключается в использовании этого обстоятельства – многократном рентгенографировании в режиме с плавающей температурой и анализе статистического распределения наблюдений. Метод удобен при поиске и измерении малых скачков структурных параметров при превращениях первого рода (Филатов и др., 1982).

Межплоскостные расстояния в кристаллической структуре и, следовательно, угол скольжения  $2\theta_{hkl}$  являются непрерывной функцией температуры. Возьмем достаточно малый интервал температуры  $dt$ , в пределах которого можно пренебречь изменением угла  $d2\theta$ . Тогда в условиях РПТ значения  $2\theta$  максимума будут различаться главным образом за счет случайных ошибок измерения и пото-

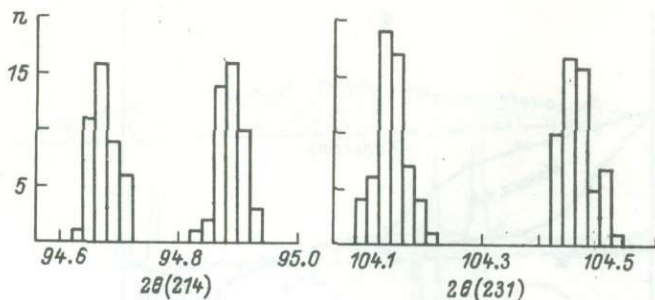


Рис. 4. Гистограммы значений  $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$  пиков 214 и 231 кварца, измеренных при  $573^\circ\text{C}$  в условиях РПТ (Филатов и др., 1982).

му окажутся распределенными практически нормально. Если же функция  $2\theta$  имеет скачок в интервале температур  $dt$  (например, при превращении первого рода), то кривая нормального распределения значений  $2\theta$  распадается на две части, которые за счет ошибок измерения окажутся близкими к нормальным.

Этим методом обнаружен и измерен скачок свойств кварца при его  $\alpha$ - $\beta$ -превращении, чего не удавалось сделать стандартными методами (Ackerman, Sorrell, 1974). Порошок кварца рентгенографировали на дифрактометре в КРВ-1100 на воздухе с эталонированием по температуре фазового превращения  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Образец нагревали до  $573^\circ\text{C}$  и термостатировали с погрешностью  $\pm 2^\circ$ , в результате чего температура изменялась от  $571$  до  $575^\circ\text{C}$ . В этом режиме записывали максимумы 214 ( $2\theta \approx 95^\circ$ ) и 231 ( $104^\circ$ ) по сто раз каждый. На гистограммах (рис. 4) значения  $2\theta$  каждого максимума распадаются на две группы, описываемые в первом приближении нормальным распределением со значениями математического ожидания  $2\theta_{214} = 94.89$  и  $94.67^\circ$  ( $\Delta\beta-\alpha = -0.22^\circ$ ) и  $2\theta_{231} = 104.46$  и  $104.14^\circ$  ( $\Delta\beta-\alpha = -0.32^\circ$ ). Скачок значений  $2\theta$  в точке инверсии  $\Delta\beta-\alpha$  (см. также рис. 6) на полпорядка превосходит погрешности измерения. Это позволило отнести  $\alpha$ - $\beta$ -инверсию кварца к фазовым превращениям первого рода.

### 3. Методика изучения термических деформаций

Уточнение индицирования дебаеграммы. Целесообразно измерить с внутренним эталоном массив значений  $2\theta_{hkl}$  (изм.) или ( $d_{hkl}$ ), по приближенным значениям параметров ячейки рассчитать величины  $2\theta_{hkl}$  (выч.) и путем сопоставления этих двух массивов проверить и при необходимости уточнить индексы максимумов. По расширенному набору максимумов уточняются параметры ячейки для следующего этапа сопоставления с целью определения индексов более высокоугловых максимумов и т.д. Однозначности индицирования способствуют интенсивности, измеренные от монокристаллов или вычисленные по координатам атомов, а также результаты терморентгенографии в случае анизотропных деформаций (Руководство..., 1975). Вычисление межплоскостных расстояний и интенсивностей дебаеграммы возможно с использованием, например, программы, описанной в работе А.В. Чичагова и Л.В. Сипавиной (1982). Вычисление межплоскостных расстояний является более простой задачей, хотя во многих случаях также достаточной (например, программа А.А. Книзеля в ВЦ ЛГУ).

Измерение положения максимумов. Приемы съемки препарата на подложке и использования подложки в качестве эталона описаны в Руководстве по рентгеновскому исследованию минералов (1975). Там же приведены значения параметра ячейки  $\alpha$  платины-эталона, вычисленные в функции от температуры по данным Д.М. Хейкера, Л.С. Зевина (1963, с. 87). Ниже даются значения этой

величины, уточненные в соответствии с зависимостями:  $\alpha_t = \alpha_0 (1 + 8.988 \times 10^{-6} t + 1.065 \times 10^{-9} \cdot t^2 + 0.126 \cdot 10^{-12} t^3)$  (Brand, Goldsmidt, 1956)

и  $\alpha_{26}^0 = 3.9231 \text{ \AA}$  (ASTM, 4-0802):  $0^\circ - 3.9222 \text{ \AA}$ ,  $200^\circ - 3.9294$ ,  $400^\circ - 3.9370$ ,  $600^\circ - 3.9449$ ,  $800^\circ - 3.9533$ ,  $1000^\circ - 3.9621$ ,  $1200^\circ - 3.9713 \text{ \AA}$ .

Измерение теплового расширения от текстурированного препарата. Получение однозначно индицируемых максимумов в области больших углов скольжения возможно от текстурированного препарата. Его можно вырастить на пластине держателя образца (Руководство..., 1975, и др.). Как правило, кристаллы покрываются гранями с простыми индексами, максимумы от которых позволяют наиболее точно измерять параметры ячейки и тепловое расширение.

Кристаллизацию можно вести из раствора, расплава или паров. Рассмотрим кристаллизацию шербинита  $V_2O_5$  из расплава. На пластину держателя наносят порошок слоем  $\approx 0.2$  мм. При нагревании в рентгеновской камере или ином нагревательном устройстве выше точки плавления вещества избыток расплава стекает с вертикальной поверхности пластины, и на ней остается смачивающая пленка. При последующем охлаждении из пленки кристаллизуется исследуемое вещество в виде дендритов, которые лежат на подложке плоскостями (001) и (100) и позволяют измерять параметры ячейки и коэффициенты теплового расширения в направлениях [001] и [100] гораздо точнее, чем по дебаеграмме.

Дифрактограмма от текстурированного препарата ромбической модификации  $KNO_3$  по (010), полученного кристаллизацией из раствора в комнатных условиях, показана на рис. 5, а в сопоставлении со стандартной дебаеграммой (рис. 5, б).

Определение параметров ячейки. Прогрессирующим методом является определение параметров ячейки „методом наименьших квадратов“ (МНК) с использованием всех однозначно индицируемых максимумов. Однако подбор на дебаеграмме низкосимметричной фазы достаточного для МНК количества максимумов затруднен. При необходимости проведения многократного и экспрессного определения параметров, например в режиме с плавающей температурой (см. раздел 2), МНК оказывается неоправданно трудоемким и длительным. По этим причинам по-прежнему широко используется традиционный „метод расчета параметров ячейки по минимальному количеству максимумов“, равному количеству определяемых параметров. При работе этим методом максимумы должны быть рационально подобраны по индексам интерференции. Параметры определяются наиболее точно в тех случаях, когда каждый максимум наиболее чувствителен к одному параметру и за каждый параметр ячейки „ответствен“ один максимум. Рекомендации по выбору рефлексов для определения параметров ячейки состоят в следующем (Филатов, Франк-Каменецкий, 1969; Афонина и др., 1972; Руководство..., 1975).

В частном случае ( $\alpha \approx b \approx c, \alpha \approx \beta \approx \gamma$ ) для точного определения длины  $\alpha$  необходим максимум, удовлетворяющий условию  $k \ll h \gg l$ , для  $b - h \ll k \gg l$ , для  $c - h \ll l \gg k$ . Для точного определения угла  $\alpha$  требуется максимум с соотношением индексов  $kl \gg h$  при  $k \approx l$ , для  $\beta - hl \gg k$  при  $h \approx l$ , для  $\gamma - hk \gg l$  при  $h \approx k$ .

В общем случае при резком различии величины параметров ячейки рекомендации по выбору максимумов усложняются. В частности, условие для наиболее точного определения длины  $\alpha$  принимает вид  $kb^* \ll h\alpha^* \gg lc^*$  и означает, что нормаль к плоскости ( $hkl$ ) должна совпадать с направлением определяемого вектора обратной решетки  $\alpha^*$  или приближаться к нему. Для точного определения угла  $\alpha$  условие выбора максимума состоит в том, что  $kl$  максимально при  $h$  минимальном и  $kb^* \approx lc^*$  и означает, в частности, что нормаль к выбранной плоскости ( $hkl$ ) должна быть биссектрисой определяемого угла или приближаться к ней. Для определения других параметров рекомендации аналогичны (Руководство..., 1975).

Для косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов выделяется третий метод определения параметров ячейки, который можно назвать „методом разностей“. Точность определения параметров косоугольных ячеек возрастает при использовании максимумов, индексы которых различаются лишь знаками (Филатов, 1979). Количество максимумов при этом превосходит количество определяемых

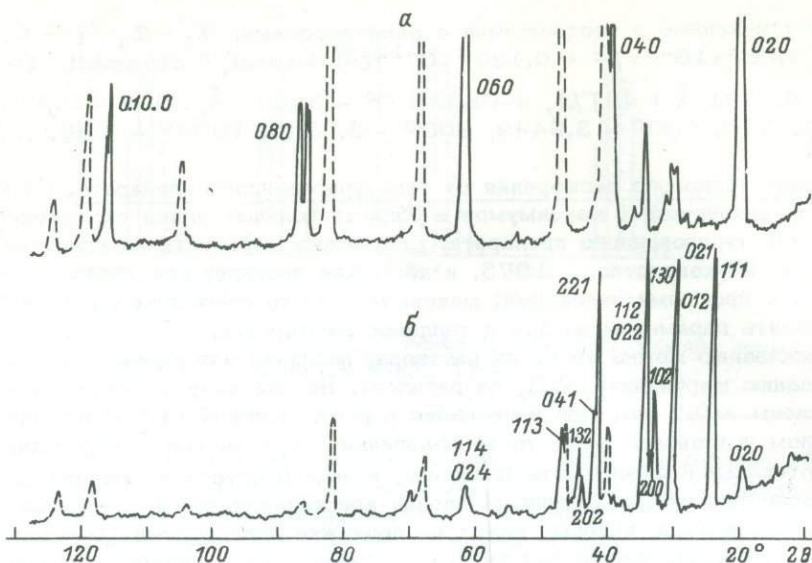


Рис. 5. Дифрактограммы ромбической  $\text{KNO}_3$  от порошкового (б) и текстурированного (а) препаратов (Руководство..., 1975).

параметров. Рассмотрим этот подход на примере моноклинной ячейки, квадратичная форма для которой имеет следующий вид:  $1/d_{hkl}^2 = h^2A + k^2B + l^2C - hlE$ . Очевидно, что для наиболее точного расчета параметров моноклинной ячейки необходимо по возможности точно определить величины  $A, B, C$  и  $E$ . Величина  $A$  наиболее точно (при прочих равных условиях) определяется по максимумам  $h00$  ( $A = 1/d_{h00}^2/h^2$ ), величина  $B$  — по  $0k0$ ,  $C$  — по  $00l$ , а для определения величины  $E$  такие максимумы на рентгенограмме отсутствуют. Действительно, равенство  $1/d_{hkl}^2 = hlE$  отвечало бы максимуму с набором индексов  $h = k = l = 0$ ,  $hl \neq 0$ , что лишено смысла. Однако такое равенство можно получить как функцию расстояния на рентгенограмме между максимумами типа  $hkl$  и  $h\bar{k}\bar{l}$ .

Величину  $E = 2\cos\beta/\alpha c \sin^2\beta$ , а в конечном итоге и угол  $\beta$  моноклинной ячейки рационально рассчитывать, используя разности  $1/d_{hkl}^2 - 1/d_{h\bar{k}\bar{l}}^2 = 2hlE$ . Такую разность можно рассматривать как условный максимум  $t$  с  $1/d_t^2 = 1/d_{hkl}^2 - 1/d_{h\bar{k}\bar{l}}^2$  и индексами  $h_t = k_t = l_t = 0$ ,  $(hl)_t = 2hl$ .

Погрешность определения величины  $E$  при этом равна  $\Delta E = (\Delta 1/d_{hkl}^2 + \Delta 1/d_{h\bar{k}\bar{l}}^2)/2hl$ . Считая в первом приближении измерения величин  $1/d^2$  равноточными,  $\Delta 1/d_{hkl}^2 \approx \Delta 1/d_{h\bar{k}\bar{l}}^2 = \Delta 1/d^2$ , получим  $\Delta E = \Delta 1/d^2/hl$ . Очевидно, что в погрешность  $\Delta E$  в данном случае не входят ошибки, связанные с неточным определением параметров моноклинной ячейки, как это имело бы место при решении системы четырех уравнений. Пример вычисления параметров моноклинной ячейки методом „разностей“, а также соответствующие разности для триклинных кристаллов приведены в работе автора (Филатов, 1979).

Аппроксимация температурной зависимости структурных параметров кристаллов. Изменение структурных параметров кристаллов с температурой принято описывать полиномами вида

$$\alpha = \sum_{n=0}^N K_n T^n, \quad (1a)$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$  — целые числа.

В случае термических полиморфных превращений такое описание не всегда оказывается удовлетворительным. Характерным примером является разворот  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров в структуре  $\alpha$ -кварца при ее превращении в  $\beta$ -кварц. Нами

совместно с И.Г. Поляковой показано, что зависимость параметров ячейки  $\alpha$  и  $\sigma$   $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца (рис. 6) разумно искать в виде следующего полинома:

$$\alpha_{\beta} - \alpha_{\alpha}(T) = K(T_{\Pi} - T)^n, \quad (16)$$

где за начало отсчета принимается температура превращения  $T_{\Pi}$ , а коэффициенты  $K$  и  $n$  могут быть найдены МНК.

Если в зависимости параметров от температуры существует разрыв, как это имеет место в случае кварца, то в формуле (16) вместо  $T_{\Pi}$  должна стоять близкая к ней величина  $T'_{\Pi}$  (рис. 6), которая определяется из условия наилучшего соответствия аналитической кривой экспериментальным данным. На рис. 6 приведены зависимости для  $n = 0.46$ ,  $T'_{\Pi} = 580^{\circ}\text{C}$ :  $\alpha_{\alpha} = 4.9978 - 0.004512(580 - T)^{0.46}$ ,  $\sigma_{\alpha} = 5.4575 - 0.003006(580 - T)^{0.46}$ .

Вычисление главных значений тензора термических деформаций. Количественной характеристикой теплового расширения является коэффициент теплового расширения

$$\alpha_{\alpha} = \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  - величина определяемого параметра,  $t$  - температура.

Общие сведения о тепловом расширении кристаллов различной симметрии приведены в ряде опубликованных работ (Най, 1967; Руководство..., 1975, и др.). Рассмотрим алгоритм вычисления главных значений расширения, которые позволяют наиболее компактно представлять тепловое расширение и характеризовать изменение размера кристалла вдоль любого направления, в частности находить направления наибольшего и наименьшего расширения.

Тепловое расширение является однородной деформацией и описывается симметрическим тензором второго ранга

$$\alpha_{ik} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Вычисление этого тензора является специальной задачей лишь для косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов. Обычно оно осуществляется на основании использования дискретных значений коэффициентов расширения вдоль определенных направлений (Ежкова и др., 1959) или значений параметров ячейки на

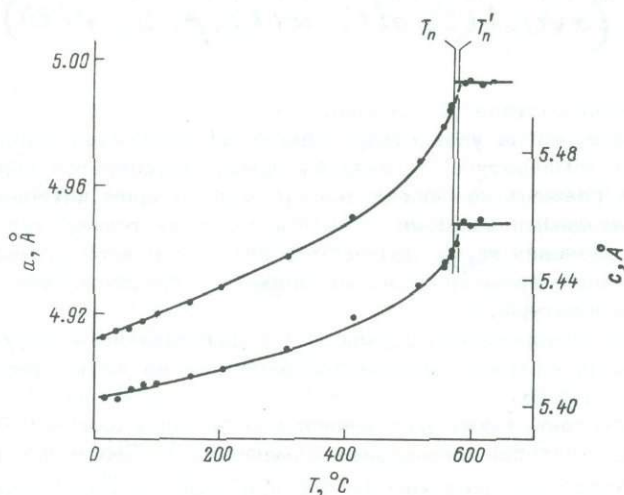


Рис. 6. Зависимость параметров ячейки кварца от температуры.

концах некоторого температурного интервала (Willaime e.a., 1974; Henderson, 1979). Рассмотрим вычисление тензора в общем виде с использованием в качестве исходных данных аналитических функций, описывающих зависимость параметров ячейки от температуры (Андреанова, Филатов, 1984).

Задача определения тензора гермических деформаций – это задача приведения квадратичной формы (4) к диагональному виду (5):

$$\alpha_i = \alpha_{11} c_{1i}^2 + \alpha_{22} c_{2i}^2 + \alpha_{33} c_{3i}^2 + 2\alpha_{12} c_{1i} c_{2i} + 2\alpha_{13} c_{1i} c_{3i} + 2\alpha_{23} c_{2i} c_{3i}, \quad (4)$$

$$\alpha_i = \alpha_{11} c_{1i}^2 + \alpha_{22} c_{2i}^2 + \alpha_{33} c_{3i}^2, \quad (5)$$

где  $c_{1i}, c_{2i}, c_{3i}$  – направляющие косинусы направления  $i$  относительно кристаллофизических осей  $XYZ$ : ось  $Z$  параллельна оси  $c$ ,  $X$  параллельна  $\alpha^*$ ,  $Y$  лежит в плоскости  $(\alpha^*, b^*)$ .

Формулы для расчета направляющих косинусов, в соответствии с определением скалярного произведения векторов, имеют следующий вид:

$$c_{1i} = \cos \left( \vec{H}_{hkl} \hat{X} \right) = \frac{h |\vec{\alpha}^*| + k |\vec{b}^*| \cos \gamma^* + l |\vec{c}^*| \cos \beta^*}{|\vec{H}_{hkl}|},$$

$$c_{2i} = \cos \left( \vec{H}_{hkl} \hat{Y} \right) = \frac{k |\vec{b}^*| \sin^2 \gamma^* + l |\vec{c}^*| (\cos \alpha^* - \cos \gamma^* \cos \beta^*)}{\sin \gamma^* |\vec{H}_{hkl}|}, \quad (6)$$

$$c_{3i} = \cos \left( \vec{H}_{hkl} \hat{Z} \right) = \frac{l |\vec{c}^*| \cos(\vec{c} \hat{c}^*)}{|\vec{H}_{hkl}|} = \frac{l |\vec{c}^*| \sin \alpha \sin \beta^*}{|\vec{H}_{hkl}|},$$

где  $H_{hkl} = h\vec{\alpha}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ .

Использование аналитической зависимости параметров ячейки от температуры позволяет вычислить мгновенные значения коэффициентов расширения по произвольному направлению, перпендикулярному плоскости  $(hkl)$ :

$$\alpha_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \frac{d}{dt} d_{hkl},$$

$$d_{hkl} = d_{hkl}(\alpha(t), b(t), c(t), \alpha(t), \beta(t), \gamma(t)).$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние.

Для тех случаев, когда удовлетворительная аппроксимация зависимости параметров ячейки от температуры не найдена, предусматривается вариант расчета средних значений главных компонент тензора в некотором интервале температур. В этих случаях входными данными являются значения температуры и параметров ячейки. Средние значения  $\alpha_{hkl}$  получаются путем линейной интерполяции от точки к точке. Значения параметров можно снимать с графиков, описывающих их зависимость от температуры.

Для приведения квадратичной формы (4) к диагональному виду (5) использованы стандартные программы. Программы написаны на языке Фортран 1V и отлажены на ЭВМ ЕС 10-30.

Программы пригодны также для вычисления главных значений барических и химических (возникающих при изоморфных замещениях) деформаций при использовании в качестве аргумента давления (в бар или кбар) и концентрации атомов (в ат. %) соответственно.

Т а б л и ц а 1

## Основные кристаллохимические явления

Характеристика химического состава	Характеристика структурного типа		
	не изменяется	изменяется „непрерывно“	изменяется „скачкообразно“
Не изменяется	Стабильное состояние и деформация	Полиморфизм II рода	Полиморфизм I рода
Изменяется непрерывно	Изоморфизм	Изодиморфизм II рода	Изодиморфизм I рода
Изменяется скачкообразно	Изоструктурность		Морфотропия I рода

## Высокотемпературная кристаллохимия

Кристаллохимия изучает закономерности, связывающие химический состав, кристаллическое строение и физические свойства вещества, т.е. устанавливает взаимосвязь состав—структура—свойства кристаллов.

На базе классической („комнатной“) кристаллохимии интенсивно развивается высокотемпературная кристаллохимия. Поскольку основной чертой этого направления является нефиксированность температуры, то из различных кристаллохимических явлений (табл. 1) первостепенное значение приобретают температурные преобразования кристаллических структур или, иначе, термические деформации кристаллов — изменения размеров решетки и строения кристаллов, происходящие при изменении температуры с сохранением структурного типа (деформации) или с его изменением (полиморфные превращения).

Термические деформации как явление сложное и многообразное представляют собой неисчерпаемый источник информации для анализа связи структура—свойства кристаллов. Время подтвердило предвидение Е.С. Федорова (1910): „Прежде всего успеха в направлении более глубокого понимания связи физических явлений в кристаллах с их структурой следует ожидать от изучения явлений термического расширения“. Задача состоит в том, чтобы, зная состав и строение кристаллов, предсказывать их свойства. Для термических деформаций она частично решена лишь применительно к высокосимметричным кристаллам. Опыт понимания и предсказания деформаций низкосимметричных кристаллов описывается в данной работе.

## 4. Тепловое движение атомов

Повышение температуры заключается в возрастании интенсивности теплового движения вещества. В кристаллах оно проявляется в виде увеличения амплитуды тепловых колебаний атомов или их жестких группировок (условно молекул) относительно положений равновесия, а нередко также в увеличении амплитуды покачивания (вращения) атомов или молекул вокруг осей, проходящих через положения равновесия. При комнатной температуре амплитуда колебаний атомов в кристаллах составляет в среднем 5–10% межатомных расстояний, а вблизи плавления — до 20–25%, вращение может достигать полного оборота.

Поскольку сжимаемость вещества конечна, то атомы при тепловых колебаниях труднее сближаются друг с другом, чем удаляются — потенциальная энергия  $E$  взаимодействия атомов меняется асимметрично с изменением межатомного расстояния  $r$  (рис. 7).

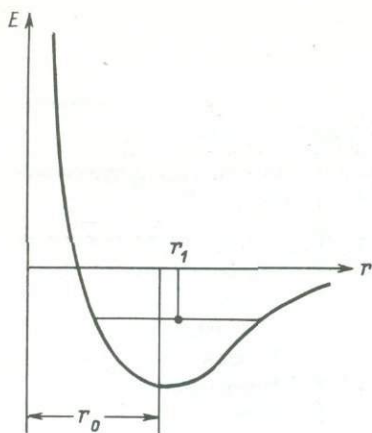


Рис. 7. График потенциальной энергии взаимодействия атомов.

Вследствие ангармоничности колебаний расстояние  $r_1$  между колеблющимися атомами увеличивается по сравнению с расстоянием  $r_0$  между атомами, находящимися в состоянии покоя, т.е. при повышении температуры происходит увеличение межатомных расстояний — тепловое или термическое расширение. Оно проявляется тем интенсивнее, чем более асимметричной является кривая  $E(r)$  и чем больше амплитуда колебаний атомов.

В приближении двухатомной модели (Ферми, 1947; Френкель, 1972) коэффициент линейного теплового расширения

$$\alpha = \frac{\bar{x}}{r_0 T} = \frac{k\gamma}{r_0 \beta^2}, \quad (7a)$$

где  $r_0$  — расстояние между атомами в случае равновесия действующих между ними электростатических сил притяжения и отталкивания;  $\bar{x}$  — среднее смещение атомов из положения равновесия;  $T$  — температура по шкале Кельвина;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\gamma$  — коэффициент ангармоничности тепловых колебаний атомов;  $\beta$  — коэффициент квазиупругости. Из (7a) видно, что  $\alpha$  пропорционален  $\gamma$  и в гармоническом приближении колебаний атомов ( $\gamma = 0$ )  $\bar{x} = 0$  и  $\alpha = 0$ , т.е. расширение отсутствует. Вычисления по (7a) дают правильный порядок величины  $\alpha$  (Френкель, 1972).

Дж. Сома и М. Ожи вывели формулу для коэффициента теплового расширения цепочки атомов:

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{k}{4A^2D} \epsilon, \quad (7b)$$

где  $A$  — некоторая постоянная, зависящая от формы кривой  $E(r)$  вблизи точки равновесия;  $D$  — энергия диссоциации;  $\epsilon$  — величина, связанная с температурой плавления  $T_{пл}$  ( $\epsilon^2 = 4A^2D/kT_{пл}$ ). Расчет по (7b) дал хорошие результаты для металлов с  $F$ -решеткой. Макдональд и Рой предложили свои формулы для расширения цепочки, которые дали хорошее согласие с экспериментом для некоторых металлов с  $F$ - и  $I$ -решетками. К настоящему времени созданы различные модели теплового расширения для двух атомов и цепочки (Новикова, 1974). На трехмерный случай реального кристалла теория не обобщена, количественного предсказания теплового расширения для сколько-нибудь сложных и низкосимметричных соединений не делается. Отметим некоторые качественные закономерности.

Тепловые колебания и вращения асимметричных атомов и молекул нивелируют индивидуальные особенности их строения в разных направлениях — повышают их симметрию (см. также раздел 6).

При изменении температуры может видоизменяться электронное строение атомов, прежде всего их внешних валентных электронных оболочек. Результатом может оказаться изменение направленности химических связей в кристаллах с ковалентной и ионно-ковалентной связью.

Амплитуды тепловых колебаний атомов разного сорта в кристаллах различны и различно увеличение с температурой размера (радиуса) атомов по линии связи. По этой причине в общем случае с температурой изменяются относительные размеры атомов — условно отношения радиусов катиона и аниона ( $R_K/R_A$ ), определяющие строение кристаллов, особенно в случае ионной связи.

Перечисленные преобразования способны инициировать перестройку кристаллов, связанную с изменением углов, — сдвиговые деформации или сдвиги. Сдвиги могут происходить как на уровне координационных полиэдров, так и на уровне решетки в целом.



## 5. Термические преобразования координационных полиэдров

Атомы определяют координационный полиэдр, а полиэдры – кристаллическую структуру. С температурой атомы изменяются, что в общем случае влечет изменение размеров, перестройку и развороты полиэдров и проявляется в виде термических деформаций кристалла.

Внутренняя энергия кристаллов возрастает с температурой. Структурно это проявляется в разрыхлении: увеличении длин связей при постоянных координационных числах атомов или в уменьшении координационных чисел (Бургер, 1971).

Способность полиэдров к перестройкам (сдвигам) определяется их симметрией или, иными словами, количеством степеней свободы, которыми они обладают (размер, нефиксированные углы, непараллельные ребра и грани и т.п.). Для высокосимметричных полиэдров (куб, кубический тетраэдр, октаэдр и др.) с одной степенью свободы возможно лишь изотропное расширение–сжатие. Чем большим количеством степеней свободы обладает полиэдр, тем более анизотропные деформации он может проявлять. Примеры дают полиэдры с „неклассическими“ координационными числами 5, 7, 9 и т.п. (Филатов, 1973).

Реализация способности полиэдров к проявлению сдвиговых деформаций зависит в значительной степени от химического элемента, заполняющего полиэдр. А.С. Поваренных (1976) отмечает, что „все элементы по их координации грубо могут быть разделены на два типа: имеющие „жесткую“ и „мягкую“ или, иначе, устойчивую или изменчивую координацию. Жесткие координационные полиэдры обладают высокой прочностью связей (от 0,7 относительных единиц и выше), постоянны в широком диапазоне термодинамических условий... К ним в первую очередь принадлежат плоские треугольные радикалы  $\text{BeO}_3$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$  с гибридизацией электронных орбит типа  $sp^2$  и хорошо известные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{ClO}_4$  и другие с  $sp^3$ -гибридизацией  $\sigma$ -связей... Для так называемых мягких координационных полиэдров характерна слабая прочность связей (0,03–0,3 относительных единиц), что приводит к относительно легкому изменению их (приспособляемости) в зависимости от формы и пространственного распределения жестких полиэдров в структуре. Атомы в этих полиэдрах могут принимать различные КЧ от 6 до 12, т.е. относительно легко изменяют свою координацию...“ Автор указывает, что такими элементами являются прежде всего  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  (для всех КЧ 6–8),  $\text{K}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  (КЧ 9–12).

Стабильность жестких координационных полиэдров не абсолютна. Примером могут служить незначительные перестройки тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в силикатах. Однако исключительные возможности для разнообразия кристаллических структур дает не перестройка, а развороты жестких полиэдров. Так, различные способы взаимного расположения тетраэдров  $\text{SiO}_4$  порождают все многообразие кремнезема, а развороты тетраэдров в пределах одной модификации обычно существенно деформируют ее кристаллическую решетку. Хорошо известные термические деформации  $\alpha$ -кварца (см. рис. 6) заключаются прежде всего в развороте тетраэдров вокруг осей второго порядка приблизительно на  $7^\circ$  до устранения гофрировки шестичленного кольца тетраэдров в  $\beta$ -кварце.

Мягкие полиэдры при изменении температуры склонны к перестройке, жесткие – к разворотам. Перестройка и разворот полиэдров могут происходить в пределах одной модификации или приводить к полиморфным превращениям.

## 6. Термические полиморфные превращения кристаллов

Учение о полиморфизме обобщено М. Бургером (1971) в его теории полиморфизма, которая в общих чертах состоит в следующем.

Общая теория полиморфизма. Полиморфные превращения сопровождаются изменением внутренней энергии модификаций: скачкообразно – превращения I рода, плавно – II рода. Превращениям I рода соответствует перестройка структуры с

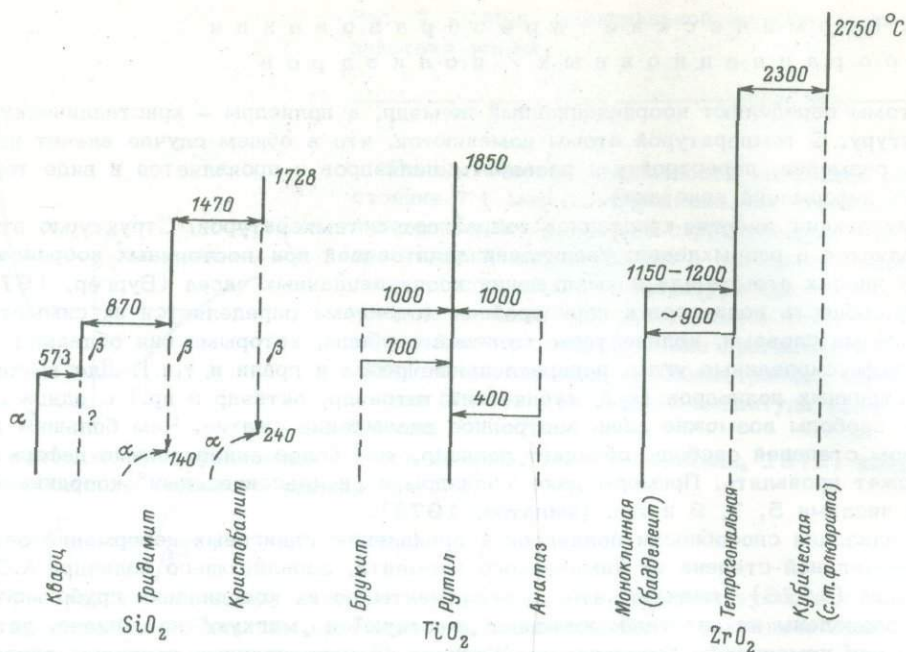


Рис. 8. Схемы полиморфизма  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .

разрывом связей – реконструктивная, превращениям II рода – перестройка без разрыва связей типа смещения. Поскольку реконструктивным превращениям предшествует преодоление энергетического барьера, связанного с разрывом связей, то они протекают замедленно и нередко приводят к образованию метастабильных фаз, что не характерно для превращений типа смещения. При повышении температуры симметрия полиморфных модификаций, как правило, возрастает. В случае превращений II рода группа симметрии низкотемпературной модификации является подгруппой симметрии высокотемпературной модификации, для превращений I рода преемственность симметрии в общем случае отсутствует.

Температурный интервал стабильности модификаций может быть изменен путем введения в соединение изоморфных примесей. Н.Л. Смирнова и Н.В. Белов (1969) предложили называть такие фазы стабилизированными полиморфными модификациями.

Термические полиморфные превращения являются частью деформаций структуры, происходящих при изменении температуры. Поэтому наблюдается преемственность перестройки структуры при деформациях в пределах одной модификации и завершающем их полиморфном превращении (Филатов, 1973).

Таким образом, со структурной точки зрения полиморфизм охватывает стабильные, метастабильные и стабилизированные полиморфные модификации и в свою очередь является составной частью деформаций кристаллической структуры, происходящих при изменении температуры.

Термодинамика, типы превращений и другие вопросы полиморфизма рассмотрены в работах М.Дж. Бургера (1971), А. Вермы, П. Кришны (1969) и др. Познакомимся с некоторыми новыми положениями.

„Обеднение“ кристаллохимии с ростом температуры. Поставим вопрос о зависимости количества и разнообразия кристаллических модификаций от температуры (Филатов, 1985). При этом будем учитывать как стабильные, так и метастабильные и стабилизированные полиморфные модификации, которые могут существовать неопределенно долго и, в частности, встречаются в природе в виде минералов.

На рис. 8 представлены схемы полиморфизма модельных соединений. Сплошными линиями обозначены области стабильности полиморфных модификаций, пунктирными – области существования метастабильных и стабилизированных (примесями) модификаций. Стрелками указаны переходы между модификациями, цифрами – тем-

пературы переходов и плавления вещества. Сопоставление количества структур и структурных типов при комнатной температуре и перед плавлением вещества (независимо от индивидуальных значений температуры плавления) для этих и других соединений свидетельствует о следующем. Повышение температуры приводит к уменьшению количества полиморфных модификаций и структурных типов, т.е. к уменьшению количества и многообразия кристаллических структур. В результате можно говорить об „обеднении“ кристаллохимии с ростом температуры и о ее „обогащении“ при понижении температуры. Причины рассматриваются ниже.

Направленность метастабильности и стабилизированности по температуре. Высокотемпературные формы часто существуют ниже точки перехода, низкотемпературные, как правило, не могут существовать выше точки перехода (Верма, Кришна, 1969, и др.) (см., например, рис. 8). Причина заключается в кинетике превращения. При „переохлаждении“ модификации уменьшается доля атомов, способных преодолеть энергетический барьер превращения, поэтому процесс полиморфного перехода может длиться долго, а фаза длительно оставаться в метастабильном состоянии. При „перегреве“ модификации увеличивается доля атомов, преодолевающих барьер, в результате чего метастабильная фаза обычно быстро исчезает.

Стабилизирующая примесь может сближать структуру как с низкотемпературной, так и с высокотемпературной модификациями. Но в силу описанной выше кинетики полиморфных переходов, для стабилизации (замораживания) при понижении температуры требуется меньшее воздействие на структуру, чем при повышении температуры. Это делает стабилизацию кристаллических структур направленной, хотя и в меньшей степени, чем метастабильность. Примеры приведены в работе С.К. Филатова (1985).

Метастабильность и в меньшей степени стабилизированность кристаллических структур оказываются направленными по температуре: они проявляются предпочтительно при понижении температуры. Следствием направленности является уменьшение количества полиморфных модификаций и структурных типов при увеличении температуры. Направленность образования метастабильных и стабилизированных кристаллических фаз способствовала аккумуляции высокотемпературных полиморфных модификаций в комнатных условиях, в результате чего их кристаллическое строение было изучено задолго до того, как в последние 10–15 лет получила распространение техника расшифровки структур при высоких температурах. Это позволило создать основы высокотемпературной кристаллохимии на базе экспериментальных структурных исследований, выполненных при комнатной температуре.

Температурная зависимость симметрии кристаллов. Возвратимся к причинам обеднения кристаллохимии с ростом температуры. Нагревание обычно вызывает повышение симметрии модификаций, что означает спуск с генеалогического древа структурных типов, а охлаждение – подъем на него, т.е. уменьшение количества структур и структурных типов. Примером может служить древо  $ZrO_2$  (рис. 8), тетрагональная и моноклинная структуры которой являются производными от структуры кубической модификации. Этот пример показывает, что само древо возникает прежде всего благодаря образованию метастабильных и стабилизированных фаз предпочтительно при понижении температуры.

Рассмотрим причины температурной зависимости симметрии кристаллов. Отмечалось, что тепловое „вращение молекул повышает симметрию решетки“ (Бокий, 1971, с. 225). Добавим к этому, что, вращаясь, молекулы прежде всего повышают собственную симметрию. К повышению симметрии атомов и молекул приводят обычно также их тепловые колебания. Колебания и вращения являются компонентами теплового движения, интенсивность которого возрастает с температурой. Таким образом, возрастание интенсивности теплового движения асимметричных атомов и молекул при повышении температуры способно нивелировать индивидуальные особенности их строения в разных направлениях – повышать их симметрию. Повышение симметрии строительных частиц создает предпосылки для повышения симметрии постройки в целом. Очевидно, этим в первую очередь объясняется тенденция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры. Известные исключения указывают на сложность процесса.

Примерами могут служить нормальные парафины  $C_{2n}H_{2n+2}$  (Бокий, 1971; Котельникова и др., 1983), в которых молекулы имеют форму плоских зигзагообразных цепей из атомов углерода, а оси молекул параллельны между собой.

Парафины с нечетными значениями  $n$  принадлежат к ромбической сингонии, с четными – к триклинной. При повышении температуры зигзагообразные молекулы раскачиваются вокруг своих осей с возрастающей амплитудой, достигая при некоторой (различной для разных  $n$ ) температуре полного вращения. Структура при этом становится плотной упаковкой цилиндров, ее симметрия повышается до гексагональной. Таким образом, вращение молекул парафина повышает симметрию как самих молекул, так и кристалла в целом. Введение представления о постепенном раскачивании молекул парафина с ростом температуры (Котельникова и др., 1983) позволило количественно предсказать термические деформации парафинов.

## 7. Термические деформации кристаллов

Компоненты термических деформаций. При изменении температуры кристаллов атомные ряды остаются прямыми, атомные плоскости – плоскими, параллельные прямые и плоскости – параллельными, т.е. термические деформации являются однородными. Они включают растяжения–сжатия, сдвиги и их комбинации.

Со структурной точки зрения при изменении температуры в кристаллах может меняться либо только метрика решетки с сохранением относительных координат атомов, либо и координаты атомов. Это позволяет условно дифференцировать термические деформации на две компоненты. Одна – собственно тепловое расширение – представляет собой однородные деформации структуры как целого. Интенсивность расширения оказывается тем большей, чем слабее связи между атомами. Другая компонента – перестройка структуры – связана с изменением относительных координат атомов. Ее причиной могут быть температурные изменения симметрии, электронного строения и относительных размеров атомов (см. раздел 4). Перестройка не коррелирует с силой связей. Зачастую именно она определяет характер анизотропных деформаций кристаллов и затрудняет их предсказание.

Сдвиговые деформации. Одним из проявлений перестройки структуры являются сдвиговые деформации (Филатов, 1982), коррелирующие с изменением не фиксированных симметрией угловых параметров элементарной ячейки. Модель таких деформаций приведена на рис. 9: увеличение острого угла  $\beta$  ромба (в общем случае параллелограмма)  $AC$  сопровождается расширением в направлении биссектрисы тупого угла (ось  $\alpha_{11}$ ) и сжатием в перпендикулярном направлении  $\alpha_{33}$  – вдоль биссектрисы острого угла. Оси тензора сдвиговых деформаций располагаются вблизи взаимно перпендикулярных биссектрис углов деформируемого параллелограмма, а величины осей не зависят от линейных параметров преобразуемой системы:

$$\begin{aligned} \mu^c &= \beta/2, \\ \alpha_{11}^c &= 0.5 \operatorname{ctg}(\beta/2)(d\beta/dt), \\ \alpha_{33}^c &= -0.5 \operatorname{tg}(\beta/2)(d\beta/dt), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\mu^c = [001] \hat{\alpha}_{33}$  (против часовой стрелки).

Анизотропия деформаций плоскости моноклинности. Наиболее благоприятными объектами для поиска закономерностей сдвиговых деформаций являются моноклин-

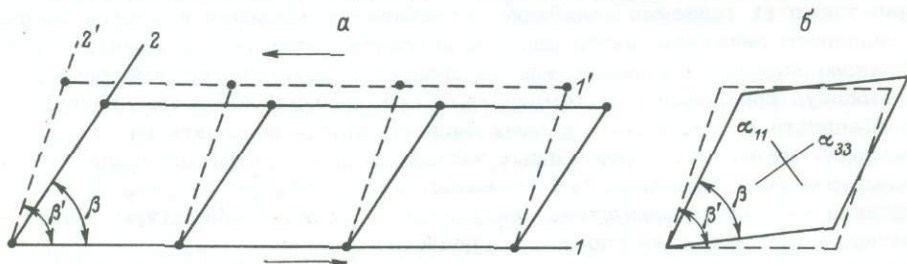


Рис. 9. Схема сдвиговой деформации.

ные кристаллы, а в них — плоскость моноклинности, которая содержит три из четырех параметров тензора деформации.

Степень анизотропии деформаций плоскости моноклинности можно характеризовать разностью  $\Delta' = \alpha_{11} - \alpha_{33}$ . Для удобства сопоставления анизотропии деформаций кристаллов, обладающих различной силой связей и потому различной величиной коэффициентов теплового расширения, разности целесообразно нормировать, например, следующим образом:

$$\Delta = \frac{\alpha_{11} - \alpha_{33}}{\alpha_{11} + \alpha_{33}} \text{ или } \Delta = \frac{\alpha_{11} - \alpha_{33}}{2\alpha_{\text{ср}}}, \quad (9)$$

где  $\alpha_{\text{ср}} = (\alpha_{11} + \alpha_{33})/2$ .

На рис. 10 нанесены экспериментальные значения  $\Delta$  клинопироксенов в функции от скорости изменения с температурой угла моноклинности  $\alpha_{\beta} =$

$= (1/\beta) (d\beta/dt)$  (Filatov e.a., 1984). Номера точек на рисунке соответствуют номерам строк в табл. 2. Очевидна корреляция между величинами  $\Delta$  и  $\alpha_{\beta}$ : степень анизотропии деформаций плоскости моноклинности оказывается тем большей, чем интенсивнее изменяется угол моноклинности.

На рис. 10 проведена линия в предположении, что деформации определяются только сдвигом (ход вычисления соответствующих значений по формуле (9) описан ниже). В качестве усредненной по шести силикатам величины  $\alpha_{\text{ср}}$  (табл. 2) использовано значение 6,0. Видно, что практически все экспериментальные точки ложатся вблизи этой линии. Тот факт, что данные рис. 10, полученные для кристаллов разного состава при разных температурах, коррелируют со значениями  $\alpha_{\beta}$ , свидетельствует о существенно геометрическом характере деформаций плоскости моноклинности.

Реальная зависимость между величинами  $\Delta$  и  $\alpha_{\beta}$  (точки на рис. 10) отклоняется от идеализированной (линии). Отклонения вызваны вкладом в деформацию, вносимым собственно тепловым расширением. Линия экспериментальных точек пересекает вертикальную координатную ось ( $\alpha_{\beta} = 0$ ) на высоте  $\Delta_0 = 0.1-0.2$ . Это означает, что и при неизменном угле моноклинности плоскость моноклинности деформируется анизотропно. Такая анизотропия вызывается кристаллическим строением. В данном случае при  $\alpha_{\beta} = 0$  имеем  $\Delta_0 > 0$ , т.е.  $\alpha_{11} > \alpha_{33}$  и  $\mu \rightarrow 0$ . Наименьшее тепловое расширение  $\alpha_{33}$  вдоль оси *C* вызвано тем, что именно вдоль оси *C* ориентированы пироксеновые цепочки, сила связей в которых максимальна.

Разделение термических деформаций на компоненты. Будем исходить из допущения, что термические деформации складываются из собственно теплового расширения и сдвиговых деформаций. Попытаемся количественно оценить эти компоненты деформаций и сами деформации как их сумму (Filatov e.a., 1984).

Исходные данные и результаты вычислений для клинопироксенов приведены в табл. 2. Для вычисления параметров тензора собственно теплового расширения  $\alpha_{11}^p$ ,  $\alpha_{33}^p$  и  $\mu^p$  исходными данными являются экспериментальные значения среднего коэффициента расширения плоскости моноклинности  $\alpha_{\text{ср}}$  и оцененные по графикам рис. 10 значения  $\Delta_0$ . Вычисления велись по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \alpha_{11}^p &= \alpha_{\text{ср}} (1 + \Delta_0), \\ \alpha_{33}^p &= \alpha_{\text{ср}} (1 - \Delta_0). \end{aligned} \quad (10)$$

Угол  $\mu^p = 0$  в соответствии с допущением о том, что минимальное тепловое расширение в плоскости моноклинности происходит вдоль пироксеновых цепочек.

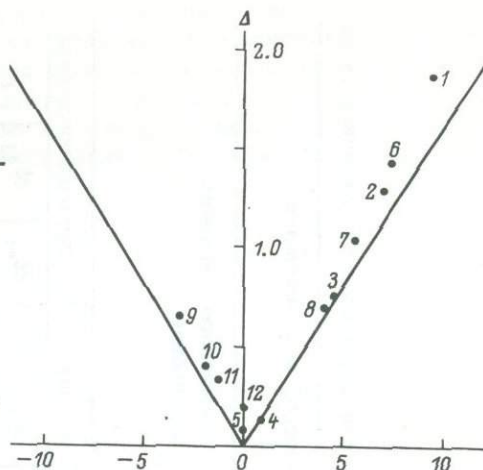


Рис. 10. Корреляция  $\Delta - \alpha_{\beta}$  клинопироксенов (Filatov e.a., 1984).

Т а б л и ц а 2

Вычисленные и экспериментальные значения параметров тензора термических деформаций плоскости моноклинности клинопироксенов

№	Фаза	Температура, °С	Исходные данные				Параметры тензора деформаций плоскости моноклинности ( $\alpha_{ii} \cdot 10^6$ , град $^{-1}$ ; $\mu$ , угл. град.)										
			$\alpha_{ср} \cdot 10^6$ , град $^{-1}$	$\Delta_0$	$\beta^0$	$\alpha_{\beta} \cdot 10^6$ , град $^{-1}$	собственно теплового расширения, $\mu^p=0$		сдвиговой деформации			суммарного теплового расширения					
							$\alpha_{11}^p$	$\alpha_{33}^p$	$\alpha_{11}^c$	$\alpha_{33}^c$	$\mu^c$	вычисленные			экспериментальные		
												$\alpha_{11}$	$\alpha_{33}$	$\mu$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{33}$	$\mu$
1	Диопсид	24	4.7		105,65	9.3	5.2	4.2	6.5	-11.3	53	11.0	-6.4	56	13.6	-4.1	52
2		200	5.2		105,81	7.0	5.7	4.7	4.9	-8.5	53	9.9	-3.1	55	12.0	-1.5	51
3		400	5.9	0.1	105,93	4.5	6.5	5.3	3.1	-5.5	53	8.8	0.6	53	10.3	1.5	50
4		700	6.8		106,01	0.8	7.5	6.1	0.6	-1.0	53	7.5	5.7	29	7.7	6.0	39
5		760-1000	7.1		105,98	0	7.8	6.4	0	0	0	7.8	6.4	0	7.5	6.7	8
6	Геденбергит	24	4.8		104,75	7.3	5.3	4.3	5.2	-8.7	52	9.9	-3.7	54	11.7	-2.0	50
7		400	5.2	0.1	105,00	5.6	5.7	4.7	3.9	-6.7	52	9.0	-1.4	54	10.5	-0.1	49
8		800-1000	5.6		105,20	4.0	6.2	5.0	2.8	-4.8	53	8.3	0.9	51	9.4	1.8	48
9	Сподумен	24-760	5.5	0.2	110,16	-3.3	6.7	4.4	4.5	-2.2	-35	10.6	2.8	-26	9.0	2.0	-39
10	Юрит	24-600	5.5	0.2	107,37	-2.0	6.7	4.4	2.6	-1.4	-36	8.2	3.5	-23	7.7	3.3	-21
11	Акмит	24-800	6.1	0.2	107,41	-1.4	6.3	4.9	1.8	-1.0	-36	7.7	4.3	-24	8.2	4.1	-14
12	Жадеит	24-800	6.9	0.2	107,57	0	8.3	5.5	0	0	0	8.3	5.5	0	8.3	5.6	9

Исходными данными для вычисления параметров тензора сдвиговых деформаций  $\alpha_{11}^c$ ,  $\alpha_{33}^c$  и  $\mu^c$  являются эмпирические значения угла моноклинности  $\beta$  и его коэффициента термических изменений  $\alpha_\beta$ . Вычисления велись по формулам (8).

В табл. 2 приведена сумма тензоров сдвиговых деформаций и собственно теплового расширения в плоскости моноклинности. Тензоры складывались по правилу  $\alpha = \alpha^c + \alpha^p$ . Оси тензора сдвиговых деформаций были приведены к осям тензора собственно теплового расширения:

$$\begin{aligned} \alpha_{11}^{rc} &= \alpha_{33}^c + \cos^2 \theta (\alpha_{11}^c - \alpha_{33}^c), \\ \alpha_{13}^{rc} &= -\sin \theta \cos \theta (\alpha_{11}^c - \alpha_{33}^c), \\ \alpha_{33}^{rc} &= \alpha_{11}^c - \cos^2 \theta (\alpha_{11}^c - \alpha_{33}^c), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\theta$  — угол между осью  $\alpha_{33}^p$  и  $\alpha_{33}^c$ , отсчитанный против часовой стрелки от оси  $\alpha_{33}^c$ . Тогда компоненты суммарного тензора

$$\alpha_{11}^r = \alpha_{11}^{rc} + \alpha_{11}^p, \quad \alpha_{13}^r = \alpha_{13}^{rc}, \quad \alpha_{33}^r = \alpha_{33}^{rc} + \alpha_{33}^p. \quad (12)$$

Далее главные значения тензора и угол, определяющий направления его осей, вычислялись следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha_{1,2} &= \frac{\alpha_{11}^r + \alpha_{33}^r}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_{11}^r - \alpha_{33}^r}{2}\right)^2 + \alpha_{13}^r{}^2}, \\ \alpha_{11} &= \max \alpha_{1,2}, \quad \alpha_{33} = \min \alpha_{1,2}, \\ \operatorname{tg} \mu &= \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{\alpha_{13}}, \end{aligned} \quad (13)$$

где угол  $\mu$  отсчитывается против часовой стрелки от оси  $c$ , так как ось  $\alpha_{33}^p$  совпадает с осью  $c$  в кристалле.

Удовлетворительная сходимость вычисленных и измеренных значений тензора деформаций клинопироксенов (табл. 2) показывает, что представление термических деформаций плоскости моноклинности как суммы двух компонент — собственно теплового расширения и сдвиговых деформаций — является хорошим приближением к реальности. Предложенный алгоритм может служить основой при проведении соответствующих вычислений для других групп соединений.

Обобщение сдвиговых деформаций на триклинные кристаллы. В триклинных кристаллах все три угла элементарной ячейки могут изменяться с температурой, поэтому сдвиговые деформации имеют более сложный характер, чем в моноклинных кристаллах. В частных случаях, если один из углов  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$  изменится с температурой значительно интенсивнее других, то вблизи координатной плоскости  $bc$ ,  $ac$  или  $ab$  соответственно можно ожидать проявления резко анизотропных деформаций и отрицательного расширения (Филатов, 1982).

Примером могут служить термические деформации высокого альбита (Черноморская и др., см. с. 76 наст. сб.), для которых получены значения осей тензора  $\alpha_{11}=46$ ,  $\alpha_{22}=14$ ,  $\alpha_{33}=-27 \cdot 10^{-6}/\text{град}$  в ориентировке, указанной на рис. 11. Угол  $\alpha$  триклинной ячейки изменяется с температурой примерно на порядок интенсивнее, чем углы  $\beta$  и  $\gamma$ . Поскольку этот угол уменьшается при повышении температуры, то в соответствии с представлениями о

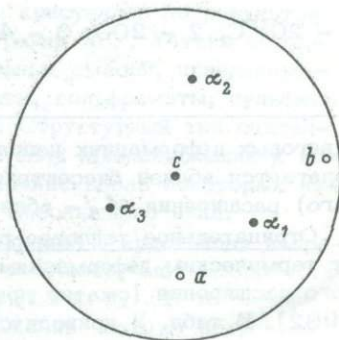


Рис. 11. Стереодиаграмма осей тензора термических деформаций высокого альбита (Черноморская и др., 1985).

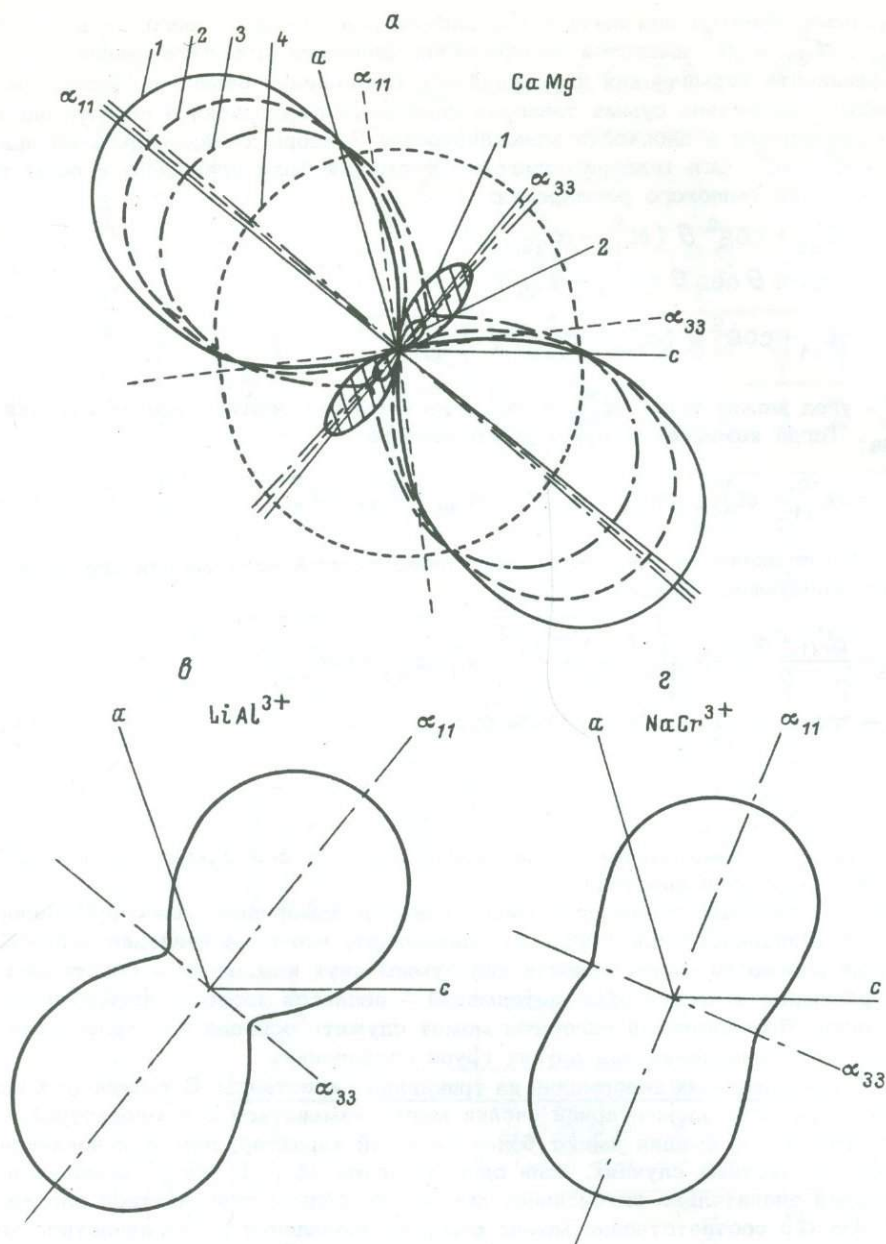


Рис. 12. Фигуры коэффициентов термических деформаций плоскости  $\alpha C$  диопсида (а), геденбергита (б), сподумена (в), зурита (г), акмита (д) и жадеита (е).

1 - 20 °С, 2 - 200, 3 - 400, 4 - 600-1000 °С.

сдвиговых деформациях направление максимального расширения структуры  $\alpha_1$ , располагается вблизи биссектрисы угла  $\alpha$ , а направление минимального (отрицательного) расширения  $\alpha_3$  - вблизи биссектрисы смежного угла  $180-\alpha$ .

Отрицательное тепловое расширение кристаллов. Сдвиговая компонента придает термическим деформациям резко анизотропный характер вплоть до отрицательного расширения (сжатие при нагревании) по отдельным направлениям (Филатов, 1982). В табл. 3 приводится статистика отрицательного или близкого к нулевому



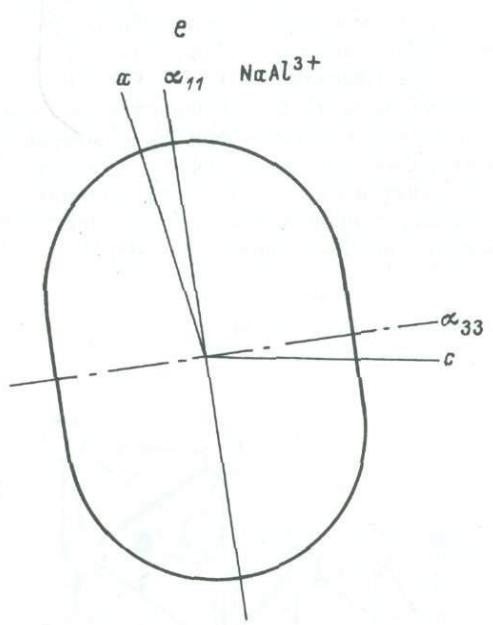
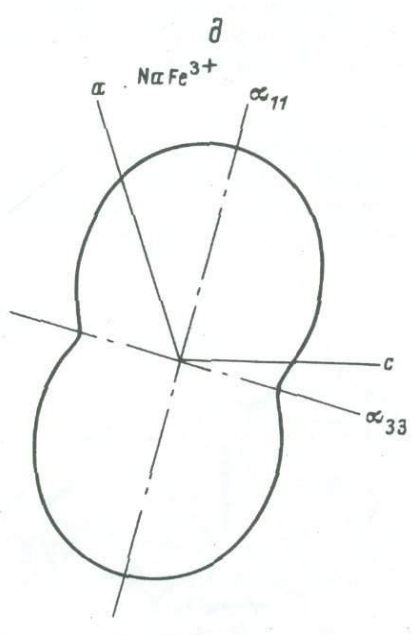
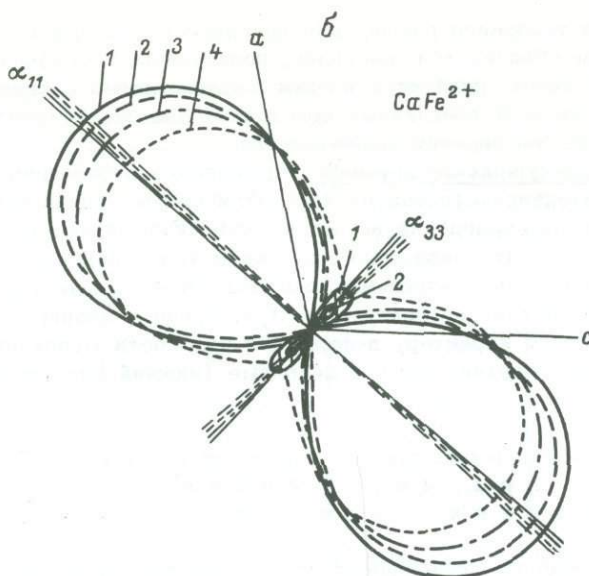


Рис. 12. (Продолжение).

(в пределах погрешности опыта) теплового расширения кристаллов по результатам исследований, выполненных на кафедре кристаллографии ЛГУ. Учтено порядка ста минералов, искусственных соединений и изоморфных смесей, принадлежащих сорока структурным типам (с.т.): окислы, силикаты, вольфраматы, сульфаты, сульфиды, хлориды, бораты и органические соединения. Структурный тип считался обладающим отрицательным тепловым расширением, если принадлежащие к нему кристаллы проявляли отрицательное линейное расширение вдоль некоторых направлений при температурах, достаточно удаленных от абсолютного нуля.

Из табл. 3 видно, что отрицательное тепловое расширение в кристаллах вопреки традиционным представлениям явление нередкое. В анализируемой выборке такое свойство присуще третьей части структурных типов (13 с. г.). В то же время объемное расширение, как правило, положительно. Скачок частоты встречае-

мости отрицательного теплового расширения при переходе от ромбических кристаллов к моноклинным объясняется, очевидно, появлением в моноклинных кристаллах нефиксированного симметрией угла ячейки и возможными в связи с этим сдвиговыми деформациями. В триклинных кристаллах частота встречаемости отрицательного теплового расширения также велика.

Деформации изоструктурных соединений. Термические деформации соединений определяются в значительной степени их кристаллическим строением, поэтому деформации изоструктурных соединений имеют обычно сходный между собой характер. Примером могут служить деформации структур типа диопсида (см. рис. 14). В то же время выявление индивидуальных особенностей позволяет разбивать группу изоструктурных соединений на подгруппы. Так, среди клинопироксенов структурного типа диопсида по характеру деформаций плоскости моноклинности (рис. 12) выделяются кальциевые (верхний ряд) и щелочные (нижний ряд) члены группы.

### 8. Преемственность перестройки структуры при деформациях и превращениях кристаллов

При превращениях второго рода перестройка структуры происходит плавно в пределах низкосимметричной модификации. При превращениях первого рода скачок свойств маскирует структурную преемственность модификаций, однако и в этом случае она нередко проявляется. Обобщим наблюдения, приведенные в работах автора (Филатов, 1973, 1984б).

Можно ожидать с вероятностью тенденции, что в случае полиморфных модификаций, между которыми при превращении существует связь симметрии, мотива и ориентировки кристаллической структуры, характерные черты превращения структуры будут проявляться в деформациях менее симметричной модификации. И тогда характер превращения и деформации этой фазы можно использовать для их взаимного предсказания и понимания.

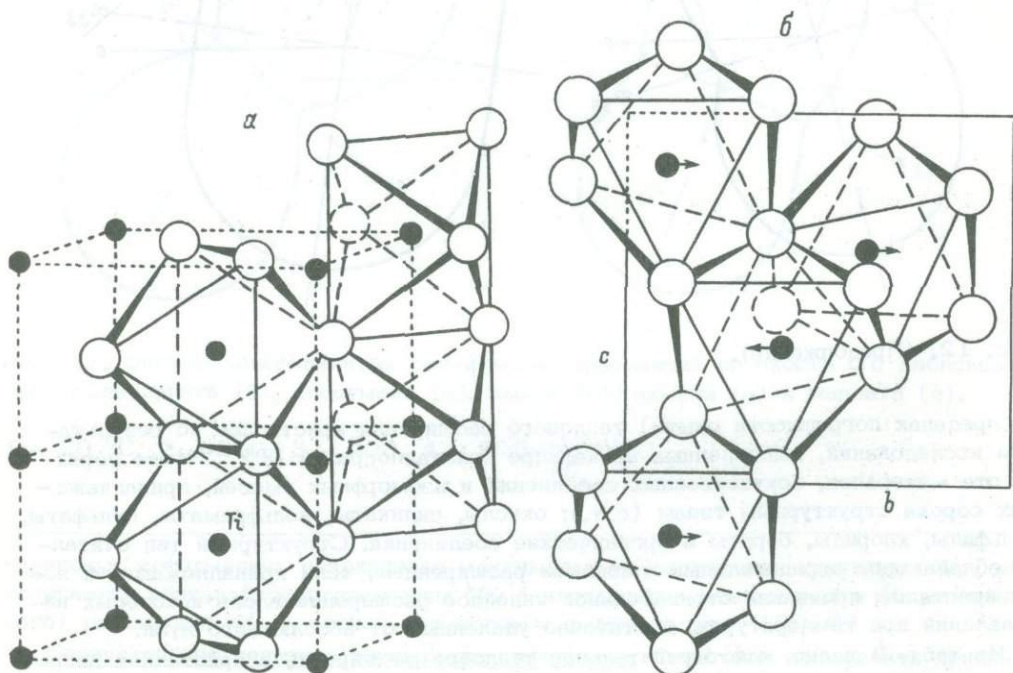


Рис. 13. Фрагменты брукитовой (а) и рутиловой (б) цепочек октаэдров  $TiO_6$  (Meagher, Lager, 1979).

Т а б л и ц а 3

Частота встречаемости отрицательного линейного теплового расширения кристаллов в частной выборке

Сингония	Количество структурных типов	Присутствие отрицательных и близких к нулевому значений, %	Близкое к нулевому объемное расширение, %
Кубическая	9	0-10	2-5
Тетрагональная	5	20	
Гексагональная и тригональная	6	20	
Ромбическая	10	20	
Моноклинная	7	60-80	
Триклинная	3	См. текст	

Причины структурной преобладанности заключаются в том, что деформации и завершающие их превращения вызываются общими факторами: изменением в кристаллах направленности связей, относительных размеров ионов и т.п.

Примеры преобладанности приведены в работе автора (Филатов, 1985). В частности, брукит ( $TiO_2$ ) при нагревании расширяется гораздо интенсивнее вдоль оси  $c$ , чем вдоль  $b$ , что становится понятным при сопоставлении с завершающим его превращением брукит-рутил. Основной чертой превращения является переход зигзагообразных цепей октаэдров  $TiO_6$  брукита (рис. 13, б) в прямые цепи рутила (рис. 13, а), что должно приводить к расширению структуры вдоль направления цепей - оси  $c$  и сжатию в перпендикулярном направлении в „плоскости зигзага“ (100) - вдоль оси  $b$ . Наложение на эти превращения общего теплового расширения при нагревании и приводит к наблюдаемым термическим деформациям. Действительно, уточнение структуры брукита при температурах до 625 °C показало (Meagher, Lager, 1979), что при повышении температуры атомы титана одной цепочки смещаются вдоль оси  $b$  к оси цепочки (рис. 13, б).

#### 9. Подобие деформаций кристаллов при изменении температуры, давления и химического состава

Примеры подобия. В природных условиях кристаллы минералов подвергаются воздействию температуры и давления. Условно к параметрам существования может быть отнесен также химический состав кристаллов, который изменяется в результате изоморфных замещений. Эти три фактора - температура, давление и химический состав - вызывают соответственно термические, барические и химические деформации структуры кристаллов. Нередко наблюдается подобие деформаций разной природы. В частности, кристаллические структуры типа диоксида при понижении давления деформируются в общих чертах так же (рис. 14, а - диоксид,  $CaMgSi_2O_6$ ), как при повышении температуры (рис. 14, а - диоксид; рис. 14, б - его ванадиевые аналоги  $Na_xLi_{2-x}V_2O_6$ ) и при изоморфном замещении ионов  $Li^+$  (радиус 0.68 Å) ионами  $Na^+$  (0.98 Å) (рис. 14, в -  $Na_xLi_{2-x}V_2O_6$ ).

Природа подобия деформаций. Температура и гидростатическое давление воздействуют на кристалл одинаково во всех направлениях. Поэтому термические и барические деформации определяются свойствами кристаллической структуры и оказываются сходными между собой.

Деформации заключаются в изменении относительных свойств атомов: их размера (главным образом за счет изменения амплитуды тепловых колебаний), направленности связей и т.п. Эти изменения можно вызвать и непосредственной заменой атомов в структуре путем изоморфных замещений. Во многих случаях кристалл при этом также подвергается в той или иной степени ненаправленному

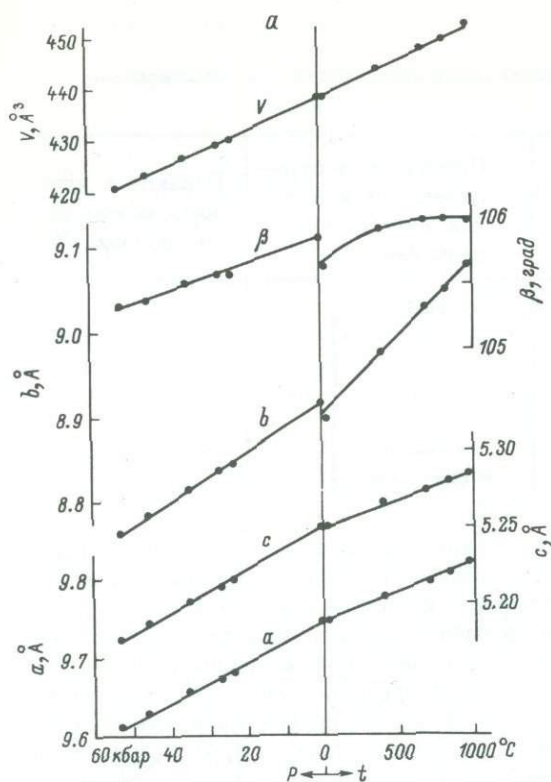


Рис. 14. Зависимость параметров ячейки диопсида (а) от давления (Levien, Prewitt, 1981) и температуры (Cameron e.a., 1973) и аналогов диопсида  $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$  от температуры (б) при  $x = 0$  (1), 0.6 (2), 1.0 (3), 1.4 (4) и 2.0 (5) и от состава (в) при 20 (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5) и 500 °C (6) (Филатов, 1984а).

воздействию и может в деформациях проявить свое строение. В сложных случаях, например при внедрении примеси в межслоевые пространства и каналы структуры, условие ненаправленности воздействия не выполняется.

Подобие структурных деформаций разной природы проявляется как устойчивая тенденция. Изоморфные замещения элементов структуры элементами большего размера деформируют структуру в общих чертах тождественно повышению температуры и пони-

жению давления; при замещениях в резко анизометричных позициях структуры подобие химических деформаций термическим и барическим может отсутствовать.

**Количественное описание деформаций.** По мере накопления сведений о структурных деформациях все актуальнее становится вопрос о способах компактного представления результатов измерения с целью их хранения, анализа и обобщения. По аналогии с коэффициентом теплового расширения (2) (например, Руководство..., 1975) можно использовать понятия коэффициентов деформаций иной природы (Филатов, 1984).

Коэффициент химической деформации  $\gamma_\alpha$  кристалла по параметру  $\alpha$  при изоморфном замещении элемента структуры А элементом В представляет собой относительное приращение параметра  $\alpha$  при увеличении концентрации  $X$  (%) замещающего элемента на один процент и измеряется в обратных процентах  $(\%)^{-1}$ :

$$\gamma_\alpha = \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dX} \quad (14)$$

Коэффициент барической деформации  $\beta_\alpha$  кристалла по параметру  $\alpha$  представляет собой относительное приращение параметра  $\alpha$  при увеличении давления  $P$  на один бар (или кбар) и измеряется в обратных барах ( $\text{бар}^{-1}$ ) или килобарах ( $\text{кбар}^{-1}$ ). При вычислении главных значений тензора барических и химических деформаций могут быть использованы формулы (3)–(6).

В табл. 4 сопоставлены коэффициенты деформаций некоторых кристаллов, происходящих при изменении температуры ( $\alpha$ ), давления ( $\beta$ ) и химического состава ( $\gamma$ ). Количественное сопоставление показывает, что деформации разной природы коррелируют между собой по характеру и различаются по интенсивности. Это объясняется тем, что характер различных деформаций определяется общим фактором – кристаллической структурой, а интенсивность деформаций – различными факторами: силой связей и т.п. для термических деформаций, компактностью

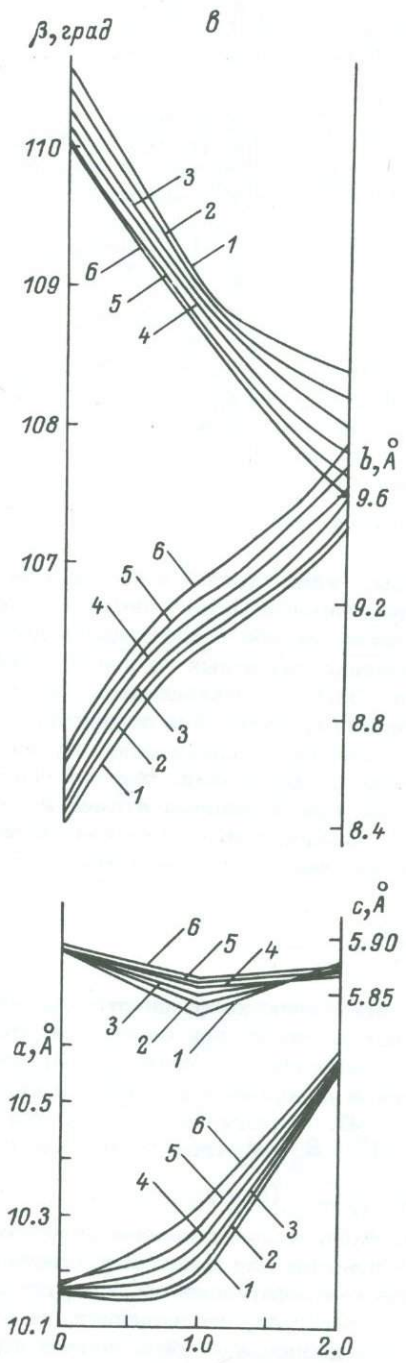
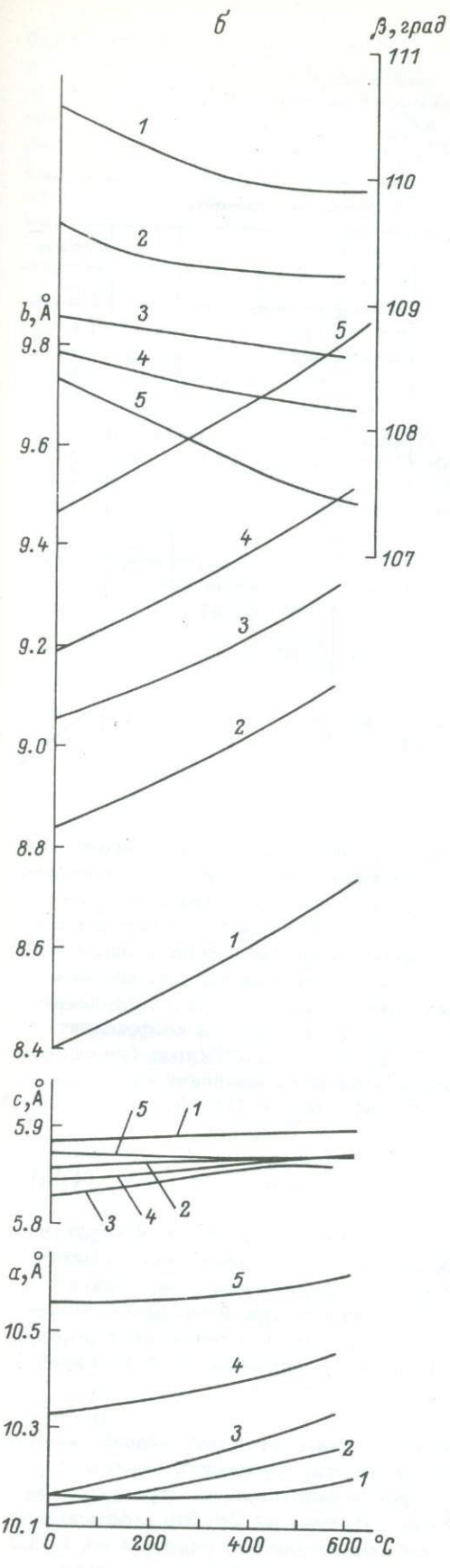


Рис. 14,б и в. (Продолжение).

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты термических  $\alpha$ , барических  $\beta$  и химических  $\gamma$  деформаций, а также термические эквиваленты химических деформаций  $\gamma^\alpha$ , барические эквиваленты термических деформаций  $\alpha^\beta$  и термические эквиваленты барических деформаций  $\beta^\alpha$  некоторых кристаллов

Минерал, соединение	Коэффициент	Изменяющийся параметр					среднее по структуре
		$\alpha$	$b$	$c$	$\beta$	$V$	
Диопсид, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$\alpha \cdot 10^{-6}/\text{град}$	8	20	7	9-0	30	10
	$\beta \cdot 10^{-6}/\text{бар}$	-0,26	-0,33	-0,25	-0,1	-0,8	-0,27
	$\alpha^\beta$ , бар/град	-31	-61	-28	ср-45	-38	-38
	$\beta^\alpha$ , град/кбар	-32	-17	-36	-22	-27	-27
Структурный тип диопсида, $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$	$\alpha \cdot 10^{-6}/\text{град}$	10-30	40-60	0-10	5-20	100	33
	$\gamma \cdot 10^{-5}/\text{ат.}\% \text{Li}^+ - \text{Na}^+$ , 20 °C	20	55	-2	10	80	27
	$\gamma^\alpha$ , град/ат.%	7-20	9-14	<-2	5-20	8	8
Бадделейт, $\text{ZrO}_2$	$\alpha \cdot 10^{-6}/\text{град}$	10	0	15	7	25	8
	$\gamma \cdot 10^{-4}/\text{ат.}\% \text{Zr}^{4+} - \text{Ce}^{4+}$ , 20 °C	8	2	8	4	20	65
	$\gamma^\alpha$ , град/ат.%	80	-	53	57	80	80
Вольфрамиты, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4$	$\alpha \cdot 10^{-6}/\text{град}$	9-13	10	8-10	5-10	30	10
	$\gamma \cdot 10^{-5}/\text{ат.}\% \text{Fe}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$ , 20 °C	20	10	8	15	40	13
	$\gamma^\alpha$ , град/ат.%	15-20	10	8-10	15-30	13	13

структуры, силой связей и т.п. для барических деформаций и относительными размерами замещающихся единиц и сложностью состава и строения для химических.

Количественное сопоставление деформаций разной природы. Количественное сопоставление различных по природе деформаций можно проводить в форме вычисления их взаимных эквивалентов. За единицу измерения удобно принять, например, деформацию структуры при изменении температуры на один градус, т.е. коэффициент термического расширения. Пусть для некоторого параметра  $\alpha$  коэффициент термического расширения  $\alpha_\alpha = 5 \cdot 10^{-6}/\text{град}$  (на один градус), а коэффициент деформации при замещении атомов А атомами В  $\gamma_\alpha = 100 \cdot 10^{-6}/\text{проц}$  (на один процент). Следовательно, введение одного процента примеси изменяет параметр  $\alpha$  так же, как повышение температуры на  $\gamma^\alpha = \gamma_\alpha / \alpha_\alpha = 100/5 = 20 \text{ град/ат.}\%$ . Величину

$$\gamma^\alpha = \frac{\gamma_\alpha}{\alpha_\alpha}, \quad (14a)$$

равную отношению коэффициента химической деформации кристаллической структуры по параметру  $\alpha$  при замещении атомов А атомами В к коэффициенту термической деформации по этому же параметру, назовем термическим эквивалентом химической деформации данной структуры по параметру  $\alpha$  при изоморфном замещении А-В. Аналогично определяются термический эквивалент барических деформаций  $\beta^\alpha = \beta_\alpha / \alpha_\alpha$  (град/кбар), барический эквивалент термических деформаций  $\alpha^\beta = \alpha_\alpha / \beta_\alpha$  (бар/град) и т.п.

В табл. 4 представлены значения взаимных эквивалентов деформаций различной природы для некоторых кристаллов. В частности, барический эквивалент термических деформаций  $\alpha^\beta$  структуры диопсида, усредненный по структуре, равен -38 бар/град, что означает, что понижение давления на 38 бар деформирует структуру диопсида в общих чертах так же, как повышение температуры на 1 °C. Для других соединений эквиваленты могут быть иными. Введение в структуру

бадделеита одного процента атомов церия вместо циркония вызывает такие же деформации структуры, как и повышение температуры на несколько десятков градусов. Для замещения Zr-Ce в бадделеите  $\gamma_{\text{ср}}^{\alpha} = 80$  град/ат.%, для замещения Fe-Mn в вольфрамитах - 13 град/ат.%, для замещения Li-Na в ванадиевых аналогах клинопироксенов - 8 град/ат.%. Степень близости индивидуальных эквивалентов к среднему значению характеризует степень подобия деформаций, происходящих при изменении температуры и химического состава кристаллов. Количественное сопоставление структурных деформаций различной природы может способствовать созданию единой теории деформаций кристаллов.

Возможности предсказания деформаций. Подобие деформаций разной природы можно использовать для предсказания неизученных деформаций до изученным как для отдельных соединений, так и для переноса закономерностей в целом. В качестве примера рассмотрим аномальные деформации кристаллов - отрицательное тепловое расширение (см. раздел 7) и положительные барические деформации (расширение при сдавливании).

Тенденция подобия термических и барических деформаций кристаллов позволяет на основании результатов исследования термических деформаций утверждать следующее. По мере расширения экспериментальных исследований барических деформаций станут частыми находки кристаллов, обладающих положительными линейными барическими деформациями по некоторым направлениям. Расширение при сдавливании не проявляется в высшей категории (поскольку удельный объем при повышении давления уменьшается), редко встречается в средней категории и является нормой среди косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов.

В моноклинных кристаллах расширение при сдавливании можно ожидать прежде всего в плоскости моноклинности вблизи биссектрисы угла моноклинности в случае его уменьшения при увеличении давления и вблизи нормали к биссектрисе - в случае увеличения угла. Причем вероятность этого события ожидается тем большей, чем в большей степени изменяется угол моноклинности при изменении давления (чем больше коэффициент  $\beta_{\beta}$ ) в кристаллах с одинаковой силой связей и возрастает при переходе от кристаллов со слабыми связями к кристаллам с сильными связями при постоянных коэффициентах  $\beta_{\beta}$ .

В триклинных кристаллах расширение при сдавливании может предпочтительно проявляться вблизи биссектрисы (или нормали к ней, аналогично моноклинным кристаллам) того угла ячейки  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$ , который при перемене давления претерпевает наибольшие изменения.

Аналогично, аномальными деформациями при изоморфных замещениях можно назвать сжатие при замене меньших элементов структуры большими и обратно и распространить на них приведенные закономерности.

Примером является также представление о жестких и мягких координационных полиэдрах, развитое А.С. Поваренных для химических деформаций и использованное в разделе 5 для термических деформаций.

## 10. Связь „структура - свойства“ и „свойство - свойство“ кристаллов

Корреляции между структурой и термическими деформациями. Кристаллическая структура обуславливает свойства кристалла. Этим определяется вовлечение физических свойств в круг интересов кристаллохимии. Расшифровка этой обусловленности позволит предсказывать свойства кристаллов по их структуре и структуру по свойствам.

Грубо говоря, интенсивность теплового расширения оказывается тем большей, чем слабее связи между атомами, а характер расширения определяется симметрией кристалла и анизотропией сил связей. Такой подход позволяет количественно предсказывать тепловое расширение высокосимметричных кристаллов, главным образом кубических кристаллов без структурных параметров, например  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaCl}$ . Для низкосимметричных кристаллов удовлетворительным оказывается лишь качественное предсказание: кристаллы, обладающие резко анизотропным строением, проявляют обычно резко анизотропный характер теплового

расширения, например в слоистых структурах расширение обычно значительно слабее в слое, чем между слоями, в цепочечных — слабее вдоль цепочек. В случаях разворота координационных полиэдров ( $\alpha$ -кварц, см. раздел 3) и их перестройки (бадделейт), а также при сдвиговых деформациях решетки (пироксены, см. раздел 7) и т.п. даже качественное предсказание нередко оказывается ошибочным. Приемы полуэмпирического предсказания термических деформаций описаны в разделе 7.

Корреляция между термическими деформациями и другими свойствами кристаллов. Анализ связи структура—свойство кристаллов приводит к поиску корреляций типа свойство—свойство. В этом смысле тензор термических деформаций оказывается интересным партнером для оптической индикатрисы и эллипсоида тепловых колебаний атомов.

В соответствии с традиционными взглядами на тепловое расширение как функции силы связей между атомами в кристаллах представляется естественным существование следующей тенденции (Филатов, 1982). Направлениям наибольшей плотности вещества в кристалле соответствуют, как правило, во-первых, наиболее сильные связи, наименьшие амплитуды колебаний атомов и наименьшие коэффициенты теплового расширения, во-вторых, наименьшие скорости распространения света и наибольшие показатели преломления. Для направлений наименьшей плотности можно ожидать обратные соотношения, а для промежуточных значений плотности — промежуточные значения рассматриваемых параметров. Таким образом, можно говорить о существовании корреляции осей тензора термических деформаций кристаллов с осями оптической индикатрисы и осями эллипсоида тепловых колебаний атомов по направлению осей и величине параметров вдоль них: коэффициенты теплового расширения в первом приближении пропорциональны амплитудам тепловых колебаний атомов и обратно пропорциональны величине показателей преломления.

Отмеченные корреляции нередко нарушаются, особенно в косоугольных кристаллах. В частности, в тех случаях, когда сила связей играет не решающую роль в формировании термических деформаций (сдвиговые деформации и т.п.), можно ожидать существенного несовпадения направлений и величин осей тензора термических деформаций с осями оптической индикатрисы и эллипсоида тепловых колебаний атомов.

Структура и свойства малахита. Яркую иллюстрацию к связи структура—свойства кристаллов дает малахит (Домнина, Филатов, 1983). В интервале 20–200 °С главные значения тензора термических деформаций его будут:  $\alpha_{11} = 40.9$ ,  $\alpha_{22} = 11.8$ ,  $\alpha_{33} = 10.4 \cdot 10^{-6}$ /град, угол  $\angle \alpha_{33} = 62.6^\circ$  (в тупом угле  $\beta$ ). Ориентация тензора выявляет особую роль плоскости  $(20\bar{1})$ : в ней лежат оси  $\alpha_{22}$  (ось симметрии) и  $\alpha_{33}$ , а самая большая ось  $\alpha_{11}$  перпендикулярна ей.

В структуре малахита (рис. 15) выделяются псевдослой, параллельные  $(20\bar{1})$ . Они включают в себя четыре из шести коротких ( $\sim 2\text{Å}$ ) связей Cu–O и плоские группы  $[\text{CO}_3]^{2-}$ , ориентированные почти параллельно  $(20\bar{1})$ . Две оставшиеся Cu–O связи ( $\sim 2.5\text{Å}$ ) соединяют соседние слои. Псевдослой  $(20\bar{1})$  в структуре малахита содержат наиболее сильные связи, наиболее плотно заполнены веществом и по этим признакам близки к изотропным, поэтому в них лежат два меньших главных коэффициента теплового расширения  $\alpha_{22} \approx \alpha_{33} \approx 11 \cdot 10^{-6}$ /град, две больших оси оптической индикатрисы  $n_g = 1.909$ ,  $n_m = 1.875$  и меньшие полуоси эллипсоидов тепловых колебаний атомов (для Cu, O и C  $\sqrt{\langle u_{11}^2 \rangle} \approx \sqrt{\langle u_{22}^2 \rangle} \approx 0.08 \text{Å}$ ) (рис. 15).

Перпендикуляр к слоям  $(20\bar{1})$  является направлением наиболее слабых связей и наименьшей плотности вещества, в связи с чем ему соответствуют наибольшее тепловое расширение  $\alpha_{11} \approx 41 \cdot 10^{-6}$ /град, наименьший показатель преломления  $n_p = 1.655$  и наибольшие амплитуды тепловых колебаний атомов (для Cu, O и C  $\sqrt{\langle u_{33}^2 \rangle} \approx 0.13 \text{Å}$ ) (рис. 15).

Таким образом, в структуре малахита направления наибольшего теплового расширения, наименьшего показателя преломления и наибольших амплитуд колебаний атомов с точностью в несколько градусов совпадают с направлением, перпендикулярным псевдослоям  $(20\bar{1})$ .



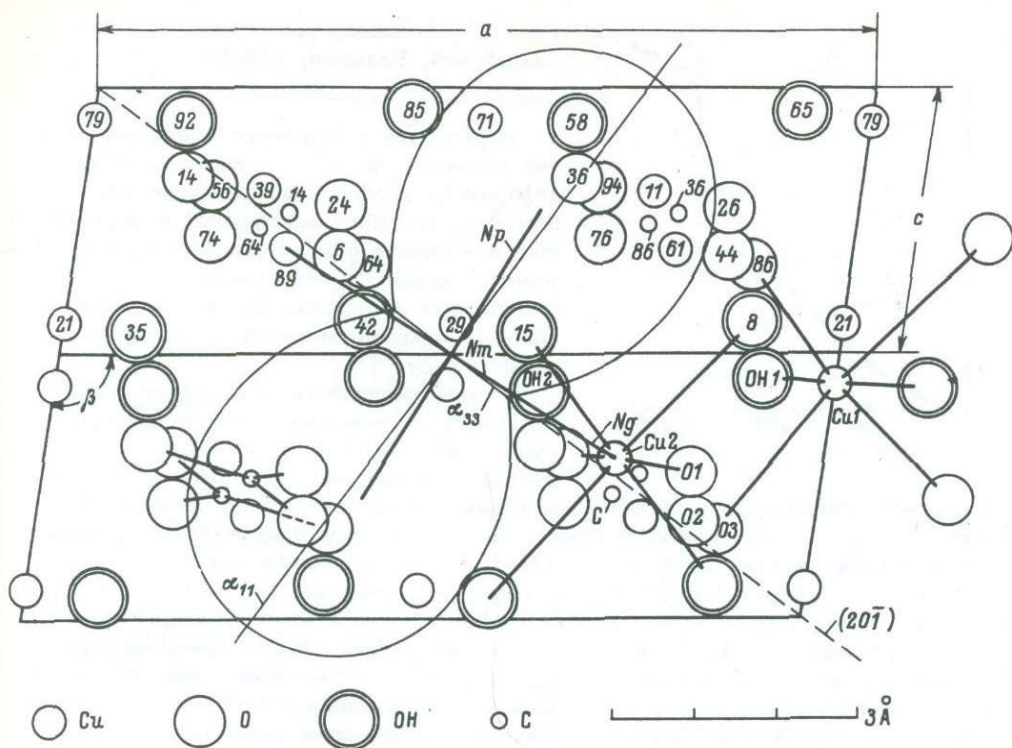


Рис. 15. Сопоставление структуры, теплового расширения и показателей преломления малахита (Домнина, Филатов, 1983).

### Кристаллохимический аспект высокотемпературных процессов

Повышенные температуры характерны для зон вулканизма и приповерхностного контактного метаморфизма, а в сочетании с повышенными давлениями — для зон регионального метаморфизма, импактных образований в кратерах метеоритов и трубках взрыва и т.п. Знание структурных деформаций минералов способствует пониманию природных процессов. Приведем примеры.

#### 11. Разу́плотнение горных пород

В работе Г.П. Зарайского и В.Н. Балашова (1981) экспериментально установлено, что анизотропный характер теплового расширения кристаллов, слагающих любую горную породу, приводит при нагревании к возникновению микросмещений по границам зерен, дополнительному увеличению объема породы за счет прироста порового пространства (тепловому разуплотнению) и возрастанию проницаемости изначально плотных пород в  $10^3$ – $10^6$  раз, а это должно оказывать определяющее влияние на локализацию эндогенных руд и развитие метасоматических и метаморфических процессов. Наиболее интенсивно разуплотняется мрамор вследствие резко анизотропного теплового расширения кальцита и породы, содержащие кварц (гранит, гранит-аплит, гранодиорит), при температурах 500–600 °C (рис. 16), т.е. в области интенсивного протекания полиморфного превращения кварца (см. рис. 6).

Результаты вычисления главных значений тензора деформаций (см. раздел 7) существенно расширяют список минералов, проявляющих резко анизотропные термические деформации. Из породообразующих минералов такими свойствами обладают многие полевые шпаты, пироксены, амфиболы, слюды и т.п. Присутствие каждого из них способствует тепловому разуплотнению породы.

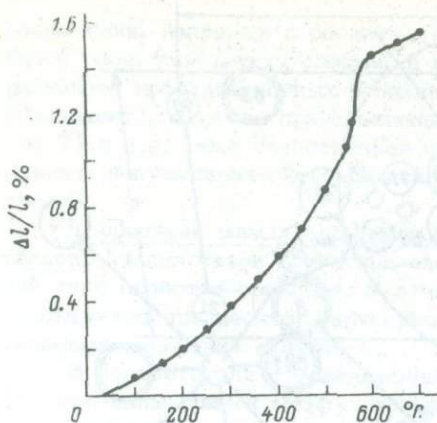


Рис. 16. Тепловое расширение гранита (Зарайский, Балашов, 1981).

Барические деформации минералов менее изучены, однако тенденция подобия деформаций разной природы позволяет ожидать, что для моноклинных и триклинных кристаллов они имеют резко анизотропный характер. Это также должно способствовать возникновению микротрещиноватости пород по мере их погружения в земную кору.

Возможно, аналогичный эффект могут оказывать деформации, происходящие при изоморфных замещениях в минералах. С ростом температуры возрастает изоморф-

ная смесимость кристаллов и может происходить перераспределение химических элементов между фазами породы. В опыте, осуществленном в высокотемпературной рентгеновской камере (Нгуй и др., 1981), смесь порошков микроклина  $KSi_3AlO_8$  и альбита  $NaSi_3AlO_8$  гомогенизировалась при 900–1000 °C за несколько часов, причем объем ячейки калиевой фазы в этом температурном интервале уменьшился на 1.3% за счет вхождения натрия. Время гомогенизации в зернистой породе будет несравненно большим, но сопоставимым с длительностью протекания геологических процессов. Деформации моноклинных и триклинных кристаллов при изоморфных замещениях сопровождаются значительными резко анизотропными изменениями размеров – размерными эффектами – и потому могут приводить к разуплотнению породы.

В статье Г.П. Зарайского и В.Н. Балашова (1981) термином „тепловое расширение“ называются разнообразные явления. Для кварца он включает как собственно тепловое расширение при низких температурах, так и полиморфное превращение вблизи 573 °C, в том числе недавно установленный (Филатов и др., 1982) скачок объема кварца на 0.6% в точке инверсии 573 °C (точке изменения симметрии) (см. рис. 6). Скачок вследствие мгновенности протекания вносит, очевидно, значительный вклад в разуплотнение кварцсодержащих пород.

Разуплотнение горных пород при их нагревании вызывается значительными размерными эффектами, сопровождающими тепловое расширение, полиморфные и иные превращения минералов породы. Анизотропия эффектов способствует разуплотнению, особенно в мономинеральных породах. В полиминеральных породах напряжения и микротрещины между зернами будут возникать даже в случае изотропных деформаций, различных для разных минералов при их значительной величине.

Таким образом, положение о тепловом разуплотнении горных пород находит дальнейшее обоснование в высокой частоте встречаемости резко анизотропных деформаций минералов, происходящих при изменении температуры, давления и химического состава. По мере погружения пород в глубь земной коры происходит залечивание их пористости и трещиноватости. Вместе с тем проявляющиеся при этом термические, барические и связанные с изменением химического состава деформации и превращения минералов сопровождаются размерными эффектами, зачастую резко анизотропными, и способствуют вскрытию сети микротрещин между зернами породы – ее разуплотнению. Разуплотнение проявляется тем в большей степени, чем больше и анизотропней размерный эффект. Значительными размерными эффектами сопровождаются обычно полиморфные превращения минералов. Поэтому минералы, претерпевающие полиморфные превращения в условиях метасоматоза, могут инициировать образование микротрещин, пригодных для прохождение по ним флюидов и образования гидротермальных руденений.

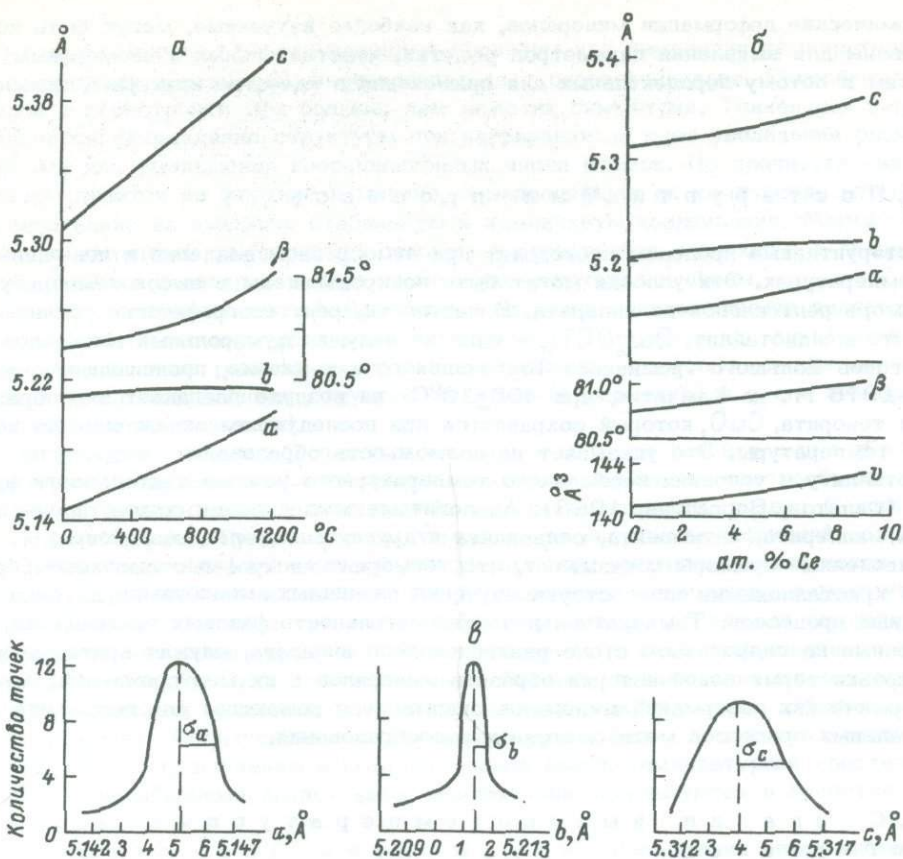


Рис. 17. Вариации параметров ячейки бадделейта,  $ZrO_2$ , при нагревании (а), замещении  $Zr-Ce$  (б) и в природных образцах (в).

## 12. К р и т е р и и с т р у к т у р н о г о т и п о м о р ф и з м а

Различные полиморфные модификации используются для определения условий образования минерального индивида, т.е. служат геологическими термометрами и барометрами (критериями структурного типоморфизма). С этой же целью используются остаточные структурные деформации минералов, происходящие в результате изоморфных замещений.

Параметры структуры минерала, чувствительные к условиям его образования и преобразования – критерии структурного типоморфизма, можно подбирать используя тенденцию подобия деформаций кристаллов при изменении температуры, давления и химического состава. Рассмотрим пример.

Основными чертами термических деформаций моноклинной структуры бадделейта ( $ZrO_2$ ) являются интенсивное расширение вдоль оси  $C$ , менее интенсивное вдоль оси  $a$  и близкое к нулевому вдоль  $b$ , угол  $\beta$  при этом стремится к прямому (рис. 17,а). Черты термических деформаций воспроизводятся в деформациях структуры бадделейта, вызванных вхождением в нее изоморфной примеси церия (рис. 17,б). Проявились они и при исследовании природных образцов бадделейта. На рис. 17,в представлены кривые распределения для линейных параметров ячейки тридцати одного образца бадделейта Ковдорского массива. Видно, что стандартное отклонение  $\sigma$  от среднего значения максимально для параметра  $C$ , меньше для  $a$  и минимально для  $b$ . Это означает, что из трех линейных параметров ячейки бадделейта в изученных образцах наиболее склонны к изменению параметры  $C$  и  $a$  и менее  $b$ . По этой причине при анализе структурных типоморфных особенностей бадделейта предпочтение отдавалось параметрам  $C$  и  $a$ .

Термические деформации минералов, как наиболее изученные, могут быть использованы для выявления параметров решетки, чувствительных к изоморфным примесям и потому перспективных для применения в качестве критериев типоморфизма.

### 13. Постэруптивные процессы

Постэруптивные процессы происходят при атмосферном давлении и повышенных температурах. Эти условия могут быть воспроизведены в высокотемпературной камере рентгеновского аппарата. В частности, рентгенографически установлено, что меланоталлит,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  — один из ведущих фумарольных минералов из возгонов Большого трещинного Толбачинского извержения, происшедшего в 1975–1976 гг. на Камчатке, при  $400 \pm 10^\circ\text{C}$  на воздухе распадается с образованием тенорита,  $\text{CuO}$ , который сохраняется при последующем охлаждении до комнатной температуры. Это указывает на возможность образования тенорита по меланоталлиту в условиях переменного температурного режима деятельности фумарол (Филатов, Вегасова, 1983). Аналогичные исследования осуществлены также для миллерита, антимонита, сивьинита и других минералов возгонов.

Приведенные примеры показывают, что терморентгенография и высокотемпературная кристаллохимия способствуют изучению различных высокотемпературных природных процессов. Температура и последовательность фазовых превращений, выявленные на оперативном столе рентгеновского аппарата, служат критериями расшифровки термической истории образцов минералов и их месторождений. Знание термических деформаций минералов оказывается решающим для понимания региональных процессов метасоматоза и рудообразования.

### 14. Создание высокотемпературных материалов

Поскольку структура определяет свойства кристаллов, то кристаллохимия оказывается колыбелью новых материалов с заданными свойствами, а высокотемпературная кристаллохимия — высокотемпературных материалов. Показательны работы по созданию циркониевых сверхжаропрочных керамик, связанные с изучением и устранением объемного эффекта полиморфного превращения при  $\approx 1000^\circ\text{C}$ . Созданы ситаллы, обладающие нулевым тепловым расширением в рабочей области температур. Выявлена корреляция пластичности парафинов с протеканием в них термического превращения в гексагональную фазу (см. раздел 6), этот критерий используется при поиске пластичных композиций парафинов для тароупаковочной промышленности и т.п.

### Заключение

Открытие рентгенографии и ее использование в широком диапазоне температур предоставило кристаллохимии метод изучения фазового состояния и кристаллического строения вещества в функции от температуры. За более чем полувековой период исследований, осуществленных главным образом этим методом, накоплен богатейший экспериментальный материал по термическим превращениям и деформациям практически всех распространенных соединений во всем температурном интервале их существования. Анализ этих данных выявляет закономерности, которые позволяют понимать и предсказывать, по меньшей мере качественно, термические преобразования соединений.

**А т о м ы.** Тепловое движение атомов в кристаллах возрастает с температурой и приводит к увеличению межатомных расстояний — тепловому расширению. Происходящие при этом изменения симметрии, строения и размеров атомов способны инициировать также перестройку (сдвиги) структуры.

**Полиэдры.** Координационные полиэдры при изменении температуры могут изменяться в размерах, перестраиваться и разворачиваться. Способность полиэдров к перестройке тем больше, чем ниже их симметрия. Тенденцией перестройки является разрушение структуры при нагревании за счет увеличения размеров полиэдров или уменьшения координационных чисел атомов. По прочности связей полиэдры делятся на жесткие и мягкие, а заполняющие их химические элементы соответственно на имеющие стабильную и изменчивую координации. Мягкие полиэдры при изменении температуры склонны к перестройке, жесткие — к разворотам. Преобразования полиэдров влекут деформации кристалла в целом.

Поскольку основной чертой высокотемпературной кристаллохимии является нефиксированность температуры, то первостепенное значение в ней приобретают изменения размеров решетки и строения кристаллов, происходящие при изменении температуры с сохранением структурного типа (деформации) и с его изменением (полиморфные превращения).

**Термические полиморфные превращения.** Превращения сопровождаются изменением внутренней энергии; скачкообразно (I рода) с разрывом связей и склонностью к метастабильности, плавно (II рода) без разрыва связей. При повышении температуры энергия модификаций возрастает за счет увеличения длин связей или уменьшения координационных чисел атомов, симметрия обычно возрастает, для II рода группа симметрии переходит в надгруппу. Модификации могут быть стабилизированы за пределами температур устойчивости введением примеси. Метастабильность и стабилизированность проявляются предпочтительно при охлаждении. Поэтому понижение температуры приводит к увеличению количества полиморфных модификаций, т.е. к „обогащению“ кристаллохимии. Аккумуляция высокотемпературных фаз в комнатных условиях способствовала их изучению и созданию основ высокотемпературной кристаллохимии. Метастабильные полиморфные модификации используются в качестве геотермометров.

**Термические деформации.** Деформации описываются симметрическим тензором второго ранга, который вычисляется по экспериментальным данным в соответствии с выражениями (3)–(6). Компонентами деформаций являются тепловое расширение и перестройка структуры, в частности сдвиги. Представление о сдвигах позволяет предложить полуэмпирический аппарат (9)–(13) предсказания деформаций и их разделения на компоненты (см. табл. 2). Сдвигами объясняется и тот факт, что в моноклинных кристаллах степень анизотропии деформаций плоскости моноклинности коррелирует со скоростью изменения с температурой угла моноклинности. Эти положения обобщаются на триклинные кристаллы. Анизотропия сдвиговых деформаций нередко доходит до отрицательного расширения, которое по этой причине является нормой в косоугольных кристаллах, в частности во многих породообразующих минералах, чем в значительной степени объясняется тепловое разуплотнение горных пород. Деформации изоструктурных соединений имеют сходный между собой характер.

**Подобие деформаций разной природы.** Изоморфное замещение элементов структуры элементами большего размера деформирует структуру в общих чертах тождественно повышению температуры и понижению давления, при замещениях в резко анизометричных позициях подобие может отсутствовать. С целью создания единой теории структурных деформаций целесообразно представление деформаций разной природы в виде коэффициентов, а также в виде эквивалентов деформации одной природы по другой (табл. 4). Подобие позволяет предсказывать неизученные деформации.

**Преемственность термических превращений и деформаций.** В случае полиморфных модификаций, между которыми при превращении существует связь симметрии, мотива и ориентировки структуры, характерные черты превращения структуры с вероятностью тенденции проявляются в деформациях менее симметричной модификации. Преемственность способствует пониманию как превращений, так и деформаций.

**Температурные зависимости изоморфизма.** Изоморфная замещаемость элементов кристаллической структуры возрастает с температурой. Следствием является гомогенизация смесей изоморфных со-

единений. Температурные критерии изоморфизма разработаны В.С. Соболевым, О.С. Соболевой (1948) и А.С. Поваренных (1964) и проанализированы В.С. Урусовым (1977). Охлаждение высокотемпературных минералов сопровождается выходом из них избытка примесей (очисткой, по А.Е. Ферсману). При недостаточно медленном охлаждении очистка затрудняется и образуются метастабильные пересыщенные твердые растворы. В связи с этим содержание изоморфных элементов в минералах, образовавшихся при различных температурах, используется как геотермометр.

Температурный эквивалент морфотропии. В результате термических полиморфных превращений координационные числа атомов обычно (но не всегда) уменьшаются с ростом температуры. В морфотропных рядах это соответствует продвижению от конца ряда к его началу, т.е. с позиций морфотропии повышение температуры оказывается эквивалентным изменению химического состава при продвижении снизу вверх вдоль групп таблицы Д.И. Менделеева.

Сопоставление „структура – свойство“. Тензор термических деформаций является интересным партнером для оптической индикатрисы и эллипсоида тепловых колебаний атомов: коэффициенты теплового расширения в первом приближении пропорциональны амплитудам тепловых колебаний атомов и обратно пропорциональны величине показателей преломления. Корреляция нарушается в тех случаях, когда сила связей не играет решающей роли в формировании термических деформаций (сдвиги и т.п.).

Высокотемпературные рентгенография и кристаллохимия способствуют изучению природных и технологических процессов и созданию материалов с заданными свойствами.

#### Л и т е р а т у р а

А н д р и а н о в а Л.В., Ф и л а т о в С.К. Алгоритм и программа вычисления главных значений тензора термических, барических и химических деформаций кристаллов. – В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1984, № 32, с. 88–93.

А ф о н и н а Г.Г., Ф и л а т о в С.К., Ф р а н к – К а м е н е ц – к. и й В.А. Выбор отражений для определения параметров ячейки кристаллов любой симметрии по дебаеграмме. – Кристаллография, 1972, т. 17, № 1, с. 214–216.

Б о к и й Г.Б. Кристаллохимия. М., 1971. 400 с.

Б у б н о в а Р.С., Ф и л а т о в С.К., Г р е б е н щ и к о в Р.Г. Терморентгеновское исследование ванадиевых аналогов пироксенов  $MV O_3$ . – Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по рентгеногр. минерал. сырья. Казань, 1983, с. 199–200.

Б у р г е р М. Дж. Фазовые переходы. – Кристаллография, 1971, т. 16, № 6, с. 1084–1096.

В е р м а А., К р и ш н а П. Полиморфизм и полиптизм в кристаллах. М., 1969. 274 с.

Д о м н и н а М.И., Ф и л а т о в С.К. Термические деформации малахита. – Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по рентгеногр. минерал. сырья. Казань, 1983, с. 198–199.

Е ж к о в а З.И., Ж д а н о в Г.С., У м а н с к и й М.М. Метод рентгенографического определения тензора термического расширения в низкосимметричных кристаллах. – Кристаллография, 1959, т. 4, № 5, с. 723–726.

З а р а й с к и й Г.П., Б а л а ш о в В.Н. Тепловое разуплотнение горных пород как фактор формирования гидротермальных месторождений. – Геол. рудн. месторожд., 1981, т. 23, № 6, с. 19–34.

К о т е л ь н и к о в а Е.Н., Ф и л а т о в С.К., А л е к с а н д р о в а Э.А. Термические деформации и превращения n-парафинов. – IX Всесоюз. совещ. по рентгенографии минер. сырья. Тез. докл., Казань, 1983, с. 193–195.

- Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., 1967. 385 с.
- Нгуи Т.Н., Каменцев И.Е., Филатов С.К. Высокотемпературное рентгеновское исследование низкого альбита, максимального микроклина и процесса их гомогенизации. - В кн.: Кристаллохимия минералов, Л., 1981, с. 57-64.
- Повикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М., 1974. 292 с.
- Поваренных А.С. О главных факторах, определяющих изоморфизм элементов. - Минер. сб. Львовск. ун-та, 1964, №18, вып. 2, с. 126-144.
- Поваренных А.С. Влияние координационного числа атомов на изоморфные замещения элементов. - В кн.: Кристаллохимические аспекты изоморфизма. Киев, 1976, с. 15-22.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л., 1975. 399 с.
- Смирнова Н.Л., Белов Н.В. Изоморфизм и близкие представления в свете кристаллохимии. - Геохимия, 1969, № 11, с. 1291-1301.
- Соболев В.С., Соболева О.С. Физико-химическая трактовка изоморфизма. - Научн. зап. Львовск. ун-та. Сер. хим., 1948, т. 9, № 1, с. 5-18.
- Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка мл. М., 1969. 543 с.
- Трофимов В.Б., Гойло Э.А., Филатов С.К. Терморентгеновское исследование каолинита и диккита в смеси  $\alpha\text{-CaSO}_4$ . Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по рентгеногр. минерал. сырья. Казань, 1983, с. 191-192.
- Урусов В.С. Теория изоморфной смеси. М., 1977. 251 с.
- Ферми Э. Молекулы и кристаллы. М., 1947. 267 с.
- Федоров Е.С. Сокращенный курс кристаллографии. СПб., Экономическая типолитография, 1910. 276 с.
- Филатов С.К. Некоторые структурно-геометрические закономерности деформаций кристаллов при изменении температуры, давления и химизма. - Уч. зап. ЛГУ. Сер. геол. наук, 1973, № 377, вып. 14, с. 5-12.
- Филатов С.К. О выборе дифракционных максимумов для определения угловых параметров ячейки по дебаеграмме. - В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л., 1979, с. 108-110.
- Филатов С.К. Отрицательное тепловое расширение кристаллов (статистика и причины). - ЗВМО, 1982, т. 111, № 6, с. 674-681.
- Филатов С.К. Подобие деформаций минералов при изменении температуры, давления и химического состава. - ЗВМО, т. 113, № 2, 1984.
- Филатов С.К. Закономерности полиморфизма. - ЗВМО, т. 114, № 1, 1985.
- Филатов С.К., Бубнова Р.С. Изучение кривых солидуса и ликвидуса методом терморентгенографии. - В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1983, № 31, с. 180-182.
- Филатов С.К., Вергасова Л.П. Фазовые превращения и термические деформации меланоталита при  $-190-400$  °С. - Минер. журн., 1983, т. 5, № 3, с. 84-89.
- Филатов С.К., Полякова И.Г., Гайковой А.Г., Каменцев И.Е. Терморентгенографическое определение скачка структурных параметров кварца при  $\alpha$ - $\beta$ -превращении. - Кристаллография, 1982, т. 27, № 3, с. 624-626.
- Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А. Погрешности определения параметров ячейки низкосимметричных кристаллов по дебаеграмме. - Кристаллография, 1969, т. 14, № 6, с. 978-984.
- Финкель В.А. Высокотемпературная рентгенография металлов. М., 1968. 264 с.
- Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л., 1972. 424 с.
- Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М., 1963. 380 с.
- Черноморская Е.М., Филатов С.К., Франк-Каменецкая О.В., Андрианова Л.В. Терморентгеновское исследование

дование превращений и деформаций альбита. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л., 1985, с. 70-78.

Чичагов А.В., Сипавина Л.В. Рентгенометрические параметры твердых растворов. М., 1982. 171 с.

Askerman R.I., Sorrell C.A. Thermal expansion and the high-low transformation in quartz. I. High-temperature X-ray studies. - J. Appl. Cryst., 1974, N 5, p. 461-467.

Brand J.A., Goldsmidt H.J. The temperature calibration of a high temperature X-ray diffraction camera. - J. Sci. Instrum., 1956, vol. 33, N 2, p. 41-45.

Cameron M., Sueno S., Prewitt C.T., Papike J.J. High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyite. - Amer. Miner., 1973, vol. 58, p. 594-618.

Filatov S.K., Andrianova L.V., Bubnova R.S. Regularities of thermal deformations in monoclinic crystals. - Cryst. Resear. and Technol., 1984, vol. 19, N 4, p. 563-569.

Henderson C.M.B. An elevated temperature X-ray study of synthetic disordered Na-K alkali feldspars. - Contrib. Miner. Petrol., 1979, vol. 70, p. 71-79.

Levien L., Prewitt C.T. High-pressure structural study of diopside - Amer. Miner., 1981, vol. 66, p. 315-323.

Meagher E.P., Lager G.A. Polyhedral thermal expansion in the  $TiO_2$  polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at the high temperature. - Canad. Miner., 1979, vol. 17, p. 77-85.

Willaime C., Brown W.L., Perucand M.C. On the orientation of the thermal and compositional strain ellipsoids in feldspars. - Amer. Miner., 1974, vol. 59, N 5-6, p. 457-464.



И.Е. Каменцев

## СТРУКТУРНЫЙ ТИПОМОРФИЗМ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Понятие „структурный типоморфизм“, введенное В.А. Франк-Каменецким (Frank-Kamenetskii, 1968), устанавливает связь между условиями кристаллизации и структурными характеристиками реальных кристаллов и широко используется для выявления таких кристаллохимических особенностей, которые могут дать ценные сведения об условиях природного минералообразования. В этом отношении щелочные полевые шпаты представляют особый интерес, так как их химический состав, Al-Si упорядоченность, структуры распада, степень дефектности являются важными типоструктурными признаками. Так, химический состав полевых шпатов часто привлекается для характеристики термической истории полевошпатовых пород (Барт, 1962), состав продуктов распада щелочных полевых шпатов и их размеры — для оценки скорости субсолидусного охлаждения (Сметанникова и др. 1982; Рентгенография..., 1983). В настоящей статье будут рассмотрены вопросы влияния условий кристаллизации на Al-Si упорядоченность щелочных полевых шпатов и возможности использования этой кристаллохимической характеристики в практике геолого-минералогических работ.

В последнее десятилетие сделаны существенные успехи в методике экспрессного определения Al-Si упорядоченности — содержания алюминия в кремнекислородных тетраэдрах. Порошковые методы дали возможность всесторонне охарактеризовать особенности изменения упорядоченности большого количества образцов разного генезиса (Каменцев, Сметанникова, 1981). Для этого обычно используются содержание алюминия в положении  $T_1$  (обозначается  $t_1$ ), которое характеризует упорядоченность в ряду санидин-максимальный микроклин, и степень рентгеновской триклинности  $\Delta p$ , что соответствует разности содержания алюминия в положениях  $T_1O$  и  $T_1m$ .

Содержание алюминия в положении  $T_1$  определяется на основании точного измерения параметров  $b$  и  $c$  и непосредственно связано с изменением расстояний Al, Si-кислород. Эта величина наиболее широко используется при сопоставлении полевых шпатов разного генезиса. С другой стороны, однозначная интерпретация степени рентгеновской триклинности вызывает определенные трудности, она может быть связана не только с характером распределения алюминия по тетраэдрам. Так, занижение степени триклинности возможно в результате микрорентгеновского двойничества триклинных доменов (Лавес, 1952). Отмечалось, что на эту величину оказывают существенное влияние напряжения, возникающие на границах доменов (Eggleton, Buseck, 1980). Кроме того, велика погрешность определения триклинности у образцов, приближающихся к моноклинной сингонии ( $\Delta p$  менее 0.2).

Для того чтобы рассмотреть особенности изменения упорядоченности и проанализировать основные факторы, влияющие на структурное состояние щелочных полевых шпатов, нами были использованы значения  $t_1$ , полученные в результате исследования большого количества образцов. Для этого по данным различных авторов (см. таблицу, рис. 1 и 2) были построены гистограммы распределения в интервале от неупорядоченного калиевого полевого шпата — санидина ( $t_1 = 0.50$ ) до максимального микроклина ( $t_1 = 1.0$ ). Были вычислены средние значения  $t_1$  и точность определения среднего как средняя квадратичная ошибка среднего арифметического при 95%-м уровне значимости. При наличии двух мак-

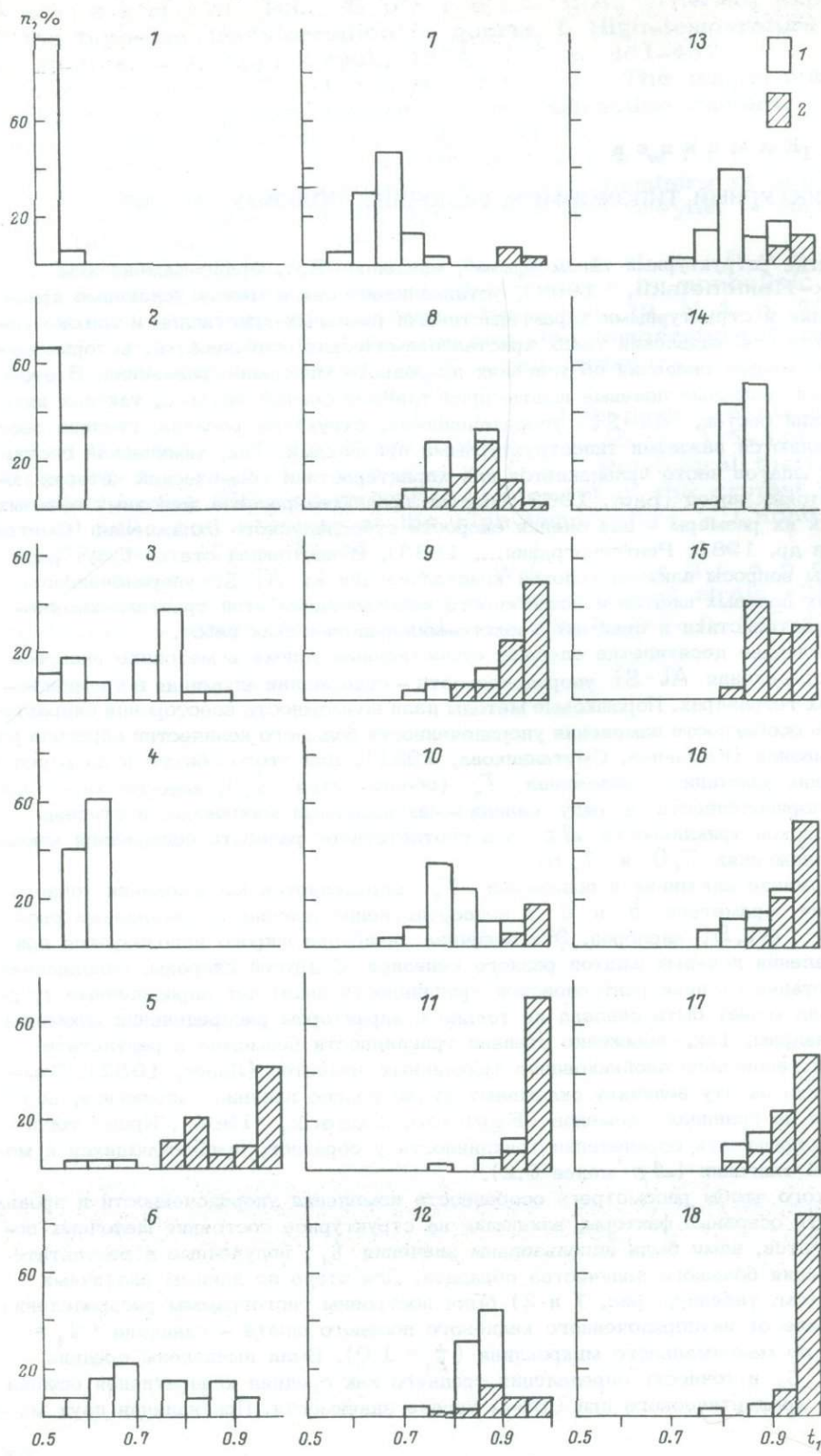
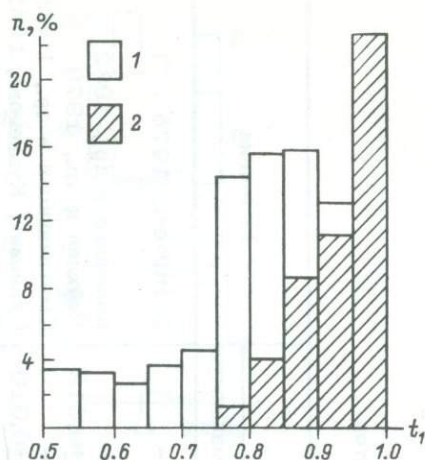


Рис. 2. Сводная гистограмма распределения  $t_1$  для 1592 образцов калиевого полевого шпата (по данным рис. 1, а также работ: Gir-dotti e.a. (1973) - 139 обр.; Ste-wart, Wright (1974) - 222 обр.; Афонина и др. (1978а) - 200 обр.).

$n$  - частота встречаемости; 1 - моноклин-ные, 2 - триклинные полевые шпаты.



симумов на гистограмме определялось среднее значение каждой совокупности и точность вычисления среднего.

Приводимые данные (рис. 1 и 2) показывают, что в природе встречаются не только полностью упорядоченные полевые шпаты, но и образцы промежуточной упорядоченности.

Отмечается несколько меньшее распространение санидина  $t_1 = 0.5-0.75$ . Это может быть связано с тем, что интервал температур кристаллизации полевых шпатов основных типов пород совпадает с полем стабильности более упорядоченных структурных модификаций.

Одновременно на гистограмме (рис. 2) показано соотношение триклинного и моноклинного полевого шпата. Видно, что переход моноклинного полевого шпата (ортоклаза) в триклинный (микроклин) происходит, как отмечалось многими исследователями (Stewart, Wright, 1974), в довольно широких значениях  $t_1$ : от 0.75 до 0.95. Так, при значении  $t_1 = 0.90$  можно встретить как триклинные полевые шпаты (Седова и др., 1982), так и моноклинные (Каменцев, Лазаренков, 1976). В последнем случае образование ортоклаза связывается с сухими условиями кристаллизации магматического расплава.

Представляет интерес проследить также характер изменения другой величины, характеризующей упорядоченность, - степени рентгеновской триклинности ( $\Delta p$ ). Для этого были использованы литературные данные и построены гистограммы распределения  $\Delta p$  для образцов полевых шпатов, имеющих значение  $t_1 > 0.8$  (рис. 3). В этом интервале все моноклинные полевые шпаты будут соответствовать значению  $\Delta p = 0$ . Полученная сводная гистограмма (рис. 4) показывает наличие двух максимумов:  $\Delta p = 0-0.2$  и  $\Delta p = 0.8-1.0$ .

Таким образом, характер распределения  $t_1$  и  $\Delta p$  существенно отличается. Если для значений  $t_1$  не наблюдается резко выраженных максимумов на гистограмме распределения в интервале  $t_1 = 0.8-1.0$ , то для степени триклинности наблюдается два максимума, отвечающих ортоклазу и максимальному микроклину. Эти данные, по всей вероятности, могут свидетельствовать об отсутствии непосредственной связи между этими величинами.

Проводимые статистические данные по рентгеновскому исследованию образцов разного генезиса позволяют оценить распространение основных структурных типов полевых шпатов: санидин ( $t_1 = 0.5-0.74$ ) - 20%, ортоклаз ( $t_1 = 0.75-1.0$ ,  $\Delta p = 0$ ) - 34%, промежуточный микроклин ( $t_1 = 0.75-1.0$ ,  $\Delta p = 0.1-0.8$ ) - 24% и максимальный микроклин ( $t_1 = 0.95-1.0$ ,  $\Delta p = 0.8-1.0$ ) - 22%. Таким образом, среди исследованных природных образцов наиболее распространенными оказались ортоклазы. Естественно, что эти данные по мере накопления нового экспериментального материала могут быть уточнены.

Рассматривая переход порядок-беспорядок в щелочных полевых шпатах как фазовый переход, который осуществляется через серию промежуточных структурных состояний (Косой, 1968), представляет интерес проследить для природных образцов зависимость упорядоченности от основного параметра фазового перехода

Рис. 1. Гистограммы распределения  $t_1$  образцов полевого шпата (см. № 1-18 в таблице) по данным различных авторов.

$n$  - частота встречаемости; 1 - моноклинные, 2 - триклинные полевые шпаты.

Средние значения ( $t_{1CP}$ ) и точность определения среднего ( $\Delta t_1$ ) для калиевых полевых шпатов разного генезиса (данные для 1031 образца)

№ п/п (рис. 1)	Краткая характеристика образцов	Количество образцов	Количество триклинных образцов	$t_{1CP} \pm \Delta t_1$		Источник
				1-й максимум	2-й максимум	
1	Высокие стадии ударно-метаморфических пород	17	0	0.501 $\pm$ 0.006	-	Lehtinen, 1976
2	Вулканические породы Монголии	49	0	0.520 $\pm$ 0.012	-	Каменцев и др., 1982
3	Ударно-метаморфические породы	24	0	0.560 $\pm$ 0.030	0.761 $\pm$ 0.018	Райхлин и др., 1979
4	Вулканические породы Камчатки	5	0	0.606 $\pm$ 0.050	-	Сметанникова и др., 1982
5	Гранитоиды Кавказа	68	61	0.611 $\pm$ 0.036	0.796 $\pm$ 0.010	Станевич, Кузнецова, 1981
6	Гранитоиды Самаргинского массива	13	0	0.623 $\pm$ 0.040	0.835 $\pm$ 0.062	Таджибаев и др., 1980
7	Эльджуртинский гранитный массив	83	6	0.657 $\pm$ 0.008	0.937 $\pm$ 0.020	Хитаров и др., 1980
8	Гранитоиды Приморья	85	42	0.750 $\pm$ 0.012	0.863 $\pm$ 0.012	Валуй, 1979
9	Редкометалльные пегматиты	78	64	0.783 $\pm$ 0.015	0.937 $\pm$ 0.010	Афонина и др., 19786
10	Мигматиты и ультраметаморфогенные гранитоиды	224	52	0.804 $\pm$ 0.080	0.952 $\pm$ 0.052	Седова и др., 1982
11	Редкометалльные пегматиты	22	17	0.832 $\pm$ 0.012	0.989 $\pm$ 0.060	Гордиенко, Каменцева, 1967
12	Гранодиоритовый массив Австралии	66	23	0.847 $\pm$ 0.010	0.956 $\pm$ 0.014	Eggleton, 1979
13	Фельдшпатовидные сиениты массива Лос (Гвинея)	34	61	0.847 $\pm$ 0.022	-	Каменцев, Лазаренков, 1976
14	Монокристаллы рапакиви и анортоклаза	25	0	0.849 $\pm$ 0.056	-	Каменцев, Сметанникова, 19796
15	Гранитоиды Западного Забайкалья	23	23	0.912 $\pm$ 0.012	-	Орлова, Соседко, 1980
16	Гранитоиды Украинского щита	125	95	0.922 $\pm$ 0.010	-	Усенко и др., 1980
17	Магматические и метаморфические породы Приазовья	24	20	0.925 $\pm$ 0.020	-	Лазаренко и др., 1981
18	Редкометалльные и керамические пегматиты США	66	64	0.957 $\pm$ 0.010	-	Shmahin, 1979

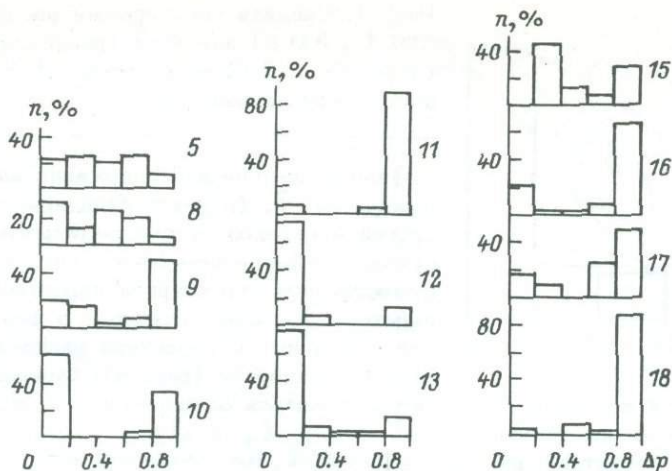


Рис. 3. Гистограммы распределения  $\Delta p$  образцов полевого шпата по данным различных авторов для  $t_1 = 0.8$  (см. № 5-18 в таблице).

температуры кристаллизации. Так, для ряда образцов полевых шпатов из гранитоидов, сиенитов, пегматитовых жил и пород различных метаморфических фаций удалось сопоставить  $t_1$  и  $\Delta p$  с температурой кристаллизации, которая была определена с привлечением других геотермометров, в основном геотермометра Т.Ф. Барта (1962). Был использован температурный интервал 400-700 °С, в пределах которого можно в первом приближении рассматривать линейное изменение  $t_1$  от температуры.

Для построения зависимости были использованы образцы, на структурное состояние которых не оказывали существенного влияния другие факторы: содержание примесей, состав среды и прочее. Для образцов, приведенных на рис. 5,а, получено уравнение регрессии

$$t_1 = 1.084 - 0.000352 T.$$

Для данного уравнения, как и для уравнений, приводимых ниже, сопоставление вычисленных и табличных значений  $F$  позволяет отвергнуть нулевую гипотезу и считать эти зависимости значимыми (Иванова и др., 1981).

Рассматривая зависимость изменения структурного состояния в более широком интервале температур (использованы данные рис. 5,а), можно предложить следующее уравнение (см. рис. 7):

$$2t_1 - 1 = \frac{1}{1 + \exp[0.0068(T - 797)]}.$$

Таким образом, открываются новые возможности для оценки термической истории полевых шпатов, если другие факторы, которые будут рассмотрены ниже, не способствовали переходу образовавшегося полевого шпата в полностью упорядоченное или неупорядоченное структурное состояние.

С другой стороны, отсутствует значимая связь между  $\Delta p$  и температурой кристаллизации (рис. 5,б). Коэффициент корреляции равен -0.207.

Следует отметить, что при нагревании наблюдается также постепенный переход упорядоченного полевого шпата в неупорядоченный через серию промежуточных структурных состояний в зависимости от времени выдержки при данной температуре (рис. 6).

Различное поведение  $t_1$  и  $\Delta p$  от температуры кристаллизации, отсутствие тесной значимой связи между ними показывает, что эти характеристики структурного состояния не всегда взаимосвязаны. Это, вероятно, может быть объяснено тем, что для калиевых полевых шпатов характерны различные типы структурных переходов. С одной стороны, это переход, при котором наблюдается по-

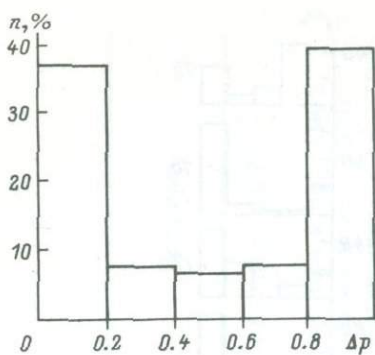


Рис. 4. Сводная гистограмма распределения  $\Delta p(t_1 > 0.8)$  для 473 триклинных образцов ( $\Delta p > 0$ ) и 227 моноклинных ( $\Delta p = 0$ ). Используются данные рис. 3.

степенное изменение содержания алюминия в положении  $T_1$  (переход санидин-ортоклаз), с другой - переход ортоклаз-микроклин, который связан с изменением симметрии, т.е. с более существенной структурной перестройкой. Этот переход происходит скачком, о чем свидетельствуют данные о характере распределения степени триклинности (рис. 4). Однако в отдель-

ных случаях эти переходы могут осуществляться одновременно и тогда может наблюдаться непосредственная связь между  $t_1$  и  $\Delta p$ .

Проведено сопоставление зависимостей  $t_1$  от температуры кристаллизации, предлагаемых различными авторами (рис. 7). Данные Томсона с соавторами (Thompson e.a., 1974) получены на основании изучения термодинамических свойств конечных членов щелочных полевых шпатов. Результаты Стюарта и Райта (Stewart, Wright, 1974) относятся к природным объектам. Ими использованы следующие точки: 375 °C - верхний предел стабильности максимального микроклина ( $t_1 = 1.0$ ), 655 °C - ортоклаза ( $t_1 = 0.77$ ) и санидина - 850 °C ( $t_1 = 0.58$ ). Э.Э. Сендеров с соавторами (1981) экспериментально показали влияние натрия на равновесное значение упорядоченности ( $t_1$  от 0.5 до 0.7). При этом получена следующая зависимость  $t_1$  от температуры и содержания альбитового компонента (Ab %):

$$t_1 = 0.907 - 0.00035T - 0.0041Ab.$$

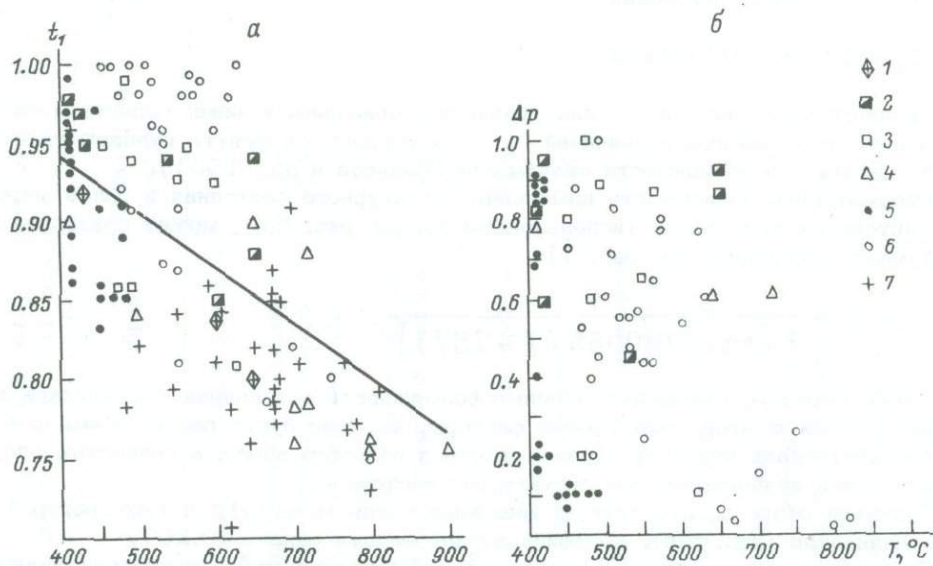


Рис. 5. Изменение структурного состояния полевых шпатов от температуры кристаллизации по данным различных авторов.

Зависимость  $t_1$  (а) и  $\Delta p$  (в) от температуры: 1 - (Каменцев, Лазаренков, 1976); 2 - (Афони́на и др., 1978а); 3 - (Кангур, Соседко, 1978); 4 - (Валуй, 1979); 5 - (Орлова, Соседко, 1980); 6 - (Станкевич, Кузнецова, 1981); 7 - (Седова и др., 1980).

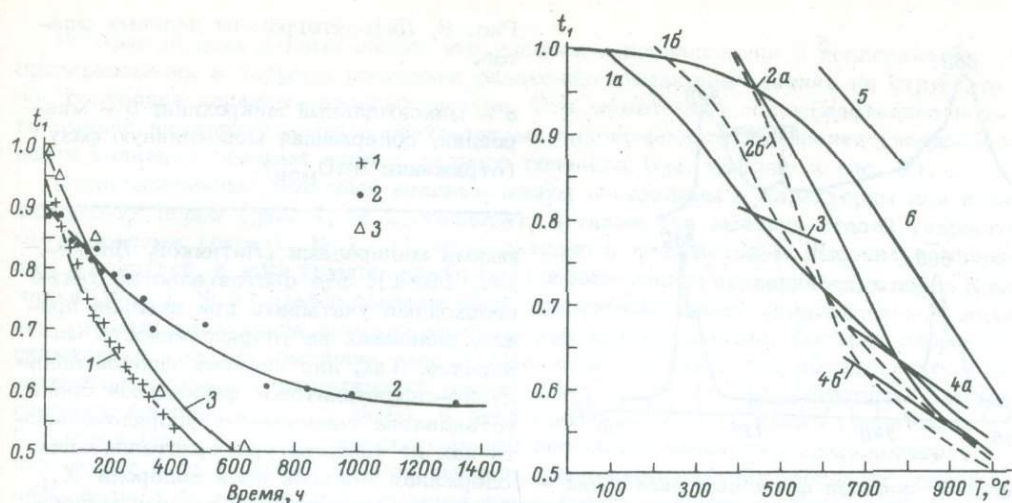


Рис. 6. Зависимость изменения  $t_1$  калиевых полевых шпатов при нагревании от времени выдержки по данным различных авторов.

1 - температура нагрева 1070 °C (Müller, 1970); 2 - температура нагрева 1025 °C (Cherry, Trembath, 1979); 3 - температура нагрева 1050 °C, монокристалл микроклина (данные автора).

Рис. 7. Зависимость  $t_1$  щелочных полевых шпатов от температуры кристаллизации по данным различных авторов.

1а - калиевый и 1б - натриевый полевые шпаты (Thompson e.a., 1974); 2а - калиевый и 2б - натриевый полевые шпаты (Stewart, Wright, 1974); 3 - калиевый полевой шпат, содержащий 15% рубидиевого компонента (Гордиенко, Каменцев, 1967); 4 - калиевый полевой шпат (4,а) и полевой шпат, содержащий 10% альбитового компонента (4,б) (Сендеров и др., 1981); 5 - калиевый полевой шпат при  $X_{H_2} = 0.2$  (Седова и др., 1982); 6 - данные автора (рис. 5,а).

Подобное влияние натрия сказывается при вхождении до 20-30%  $Ab$ . По данным упомянутых исследователей, при вхождении калия в альбит наблюдается лишь незначительное уменьшение равновесного значения  $t_1$ .

Кроме температуры кристаллизации и состава полевых шпатов существенное влияние на степень упорядоченности оказывают и другие факторы. Велика роль крупных катионов рубидия и цезия на равновесное значение  $t_1$  (Гордиенко, Каменцев, 1967). По данным В.В. Гордиенко, И.Е. Каменцева для 6 образцов вычислена следующая зависимость между  $t_1$  - температурой и содержанием рубидиевого компонента ( $Rb$ , %):

$$t_1 = 1.150 - 0.000215T - 0.0163 Rb.$$

Однако эти результаты получены на небольшом количестве образцов и требуют дальнейшего уточнения.

Необходимо учитывать также возможности последующего температурного воздействия, например термального воздействия ударного метаморфизма, которое приводит к образованию полностью неупорядоченного полевого шпата (рис. 1, № 1, 3).

В последнее время широко обсуждается вопрос о влиянии воды и концентрации летучих при кристаллизации магматического расплава. Велика роль состава флюидов на фазовые равновесия и распределение компонентов между сосуществу-

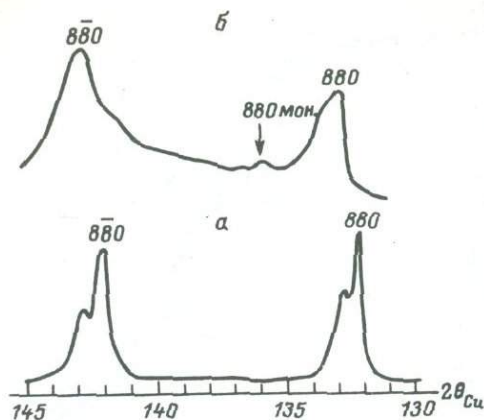


Рис. 8. Дифрактограммы полевых шпатов.

а — максимальный микроклин; б — микроклин, содержащий моноклинную фазу (отражение  $880_{\text{мон}}$ ).

так и от состава флюидных включений — содержания мольной доли водорода  $X_{\text{H}_2}$  (Седова и др., 1982), которое отражает особенности флюидного режима минералообразования:

$$t_1 = 1.268 - 0.0006T + 0.34 X_{\text{H}_2}.$$

Увеличение концентрации водорода приводит к образованию более упорядоченного калиевого полевого шпата (рис. 7).

Присутствие воды оказывает существенное влияние на структурное состояние полевых шпатов. В работе Г.А. Валуи (1979) приведены результаты исследования образцов из двух пегматитовых жил, где различное давление воды (0.3 и 2.2 кбар) вызвало существенное изменение их упорядоченности:  $t_1 = 0.70$  и  $t_1 = 0.95$ . Поэтому анализ причин кристаллохимических особенностей минералов требует более углубленного изучения состава и среды минералообразования с привлечением самых современных методов исследования.

Кроме рассмотренных факторов необходимо учитывать возможность перехода первоначально образовавшегося полевого шпата в более упорядоченное структурное состояние. Так, в работе А.Л. Косого (1968) показано влияние гидротермальной обработки на структурное состояние ранее образовавшегося полевого шпата. Изменение структурного состояния наблюдается вблизи кварцевых жил, что связано с воздействием поровых растворов. В работе Г.К. Кривоконовой (1979) приводятся данные о влиянии степени гидротермальной обработки на упорядоченность полевых шпатов. Интересные данные о метаморфизме первоначально кристаллизовавшегося полевого шпата мы встречаем в работе А.С. Руденко и М.В. Иванова (1980). Непосредственный фазовый переход в калиевом полевоом шпате исследован с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Полученные дифракционные картины показывают характер трансформационных преобразований при переходе ортоклаза в микроклин в твердом состоянии (Eggleton, Buseck, 1980).

Реликты моноклинного, первоначально кристаллизовавшегося калиевого полевого шпата, удается наблюдать во многих кристаллах микроклина, даже в том случае, если его содержание в триклинном полевоом шпате около 1%. В этом случае, используя метод монокристалльной съемки (Каменцев, Сметанникова, 1979а), можно получить отражение от моноклинной и триклинной фаз (рис. 8).

В случае процессов замещения на гистограмме распределения могут быть обнаружены максимумы, отвечающие как реликтам исходного полевого шпата, так и более упорядоченного полевого шпата, как правило, максимального микроклина, образовавшегося в результате последующего упорядочивания в твердом состоянии. Все это показывает, что в природных условиях возможен переход моноклинного полевого шпата в максимальный микроклин, что имеет принципиальное значение для характеристики условий образования данного образца и генетических особенностей месторождения.



Из приведенных данных видно, что условия кристаллизации и последующие преобразования в твердом состоянии оказывают решающее влияние на структурное состояние калиевых полевых шпатов. Это может быть непосредственно подтверждено нижеприведенными результатами закономерного изменения упорядоченности калиевых полевых шпатов разного генезиса (см. таблицу и рис. 1).

Неупорядоченные калиевые полевые шпаты — санидины — характерны для вулканических пород (рис. 1, № 2, таблица), а также для высоких стадий ударного метаморфизма (рис. 1, № 1, 3), что связано с воздействием высоких температур и давлений. К этой группе примыкают полевые шпаты вулканических пород Камчатки (рис. 1, № 4). Далее следуют калиевые полевые шпаты гипабиссальных пород, для которых характерна высокая температура кристаллизации, быстрая скорость охлаждения, сухость расплава, малое количество летучих. Это прежде всего гранитоиды Кавказа, Эльджуртинский массив (рис. 1, № 5, 7), гранитоиды Самаргинского массива (рис. 1, № 6). К этой группе относятся также гранитоиды Приморья (рис. 1, № 8), которые имеют несколько большую упорядоченность, что может быть связано с более высоким давлением летучих, большим содержанием воды и более низкими температурами кристаллизации по сравнению с ранее рассмотренными массивами (Валуи, 1979). Затем следует отметить полевые шпаты редкометалльных пегматитов (рис. 1, № 9, 11), 1-й максимум на гистограмме которых связан с вхождением крупных катионов и влиянием их на равновесное значение  $t_1$ . Можно указать также на значения, характерные для полевых шпатов мигматитов и ультраметаморфогенных гранитоидов (рис. 1, № 10), где, в частности, выделяются калиевые полевые шпаты гранулитовой фации метаморфизма ( $t_1 = 0.780$ ), высокотемпературной амфиболитовой ( $t_1 = 0.823$ ) (кианит-силлиманитовой фациальной серии) и перемещенных гранитоидов ( $t_1 = 0.796$ ) (Седова и др., 1982). Далее следуют образцы полевых шпатов из гранодиоритов Австралии (рис. 1, № 12), сиенитов массива Лос (рис. 1, № 13), кристаллизация которых проходила при более низких температурах и в условиях значительной сухости магматического расплава, гранитоиды Забайкалья (рис. 1, № 15). В заключение отметим группу абиссальных гранитоидов Украинского щита (рис. 1, № 16) и Приазовья (рис. 1, № 17), кристаллизация которых проходила в присутствии воды и повышенного давления летучих. К этой группе близки образцы полевых шпатов из редкометалльных и керамических пегматитов США (рис. 1, № 18).

Упорядоченные полевые шпаты ( $t_1$  более 0.95) встречаются в гранитах, пегматитах, а также могут являться продуктами замещения и упорядоченности в твердом состоянии первоначально кристаллизовавшегося полевого шпата. Они широко распространены в породах андалузит-силлиманитовой фациальной серии ( $t_1 = 0.948$ ) и зеленосланцевой фации ( $t_1 = 0.960$ ) (Седова и др., 1982).

Таким образом, намечается следующая последовательность в увеличении упорядоченности калиевых полевых шпатов пород различного генезиса: высокие стадии ударно-метаморфических пород → вулканические породы → гипабиссальные гранитоиды → редкометалльные пегматиты (1-й максимум на гистограмме) → породы гранулитовой и высокотемпературной амфиболитовой фации → гранодиориты, сиениты → абиссальные гранитоиды → керамические и редкометалльные пегматиты (2-й максимум) → низкотемпературные стадии кристаллизации пегматитов, гранитоидов (кристаллизация при высоком давлении воды), продукты низкотемпературного метасоматоза, низкотемпературные фации метаморфизма. Естественно, данная последовательность не отражает всех особенностей изменения упорядоченности и может быть дополнена и уточнена при получении новых экспериментальных данных.

Рассмотренные выше особенности реакции структуры калиевых полевых шпатов на условия кристаллизации могут быть использованы для решения разнообразных задач структурного типоморфизма полевых шпатов.

1. Изучение большого количества образцов полевых шпатов, построение гистограммы распределения дает возможность проанализировать влияние основных факторов на структурное состояние изученных образцов. Так, при изучении полевых шпатов метаморфических пород (Седова и др., 1982) было показано, что один из максимумов на гистограмме связан с преобладающим влиянием темпера-

туры кристаллизации, другой – с иной совокупностью причин и, в первую очередь, с особенностью флюидного режима (содержанием водорода) андалузит-силлиманитовой фациальной серии. Очевидно, можно сформулировать такое положение, что количество максимумов полимодального распределения равно или больше числа основных факторов, контролирующих структурное состояние изученных образцов.

2. Установленная зависимость упорядоченности от температуры кристаллизации позволяет оценить температуру образования сходных по генезису полевошпатовых пород. Однако при этом необходимо учитывать влияние и других факторов на структурное состояние полевых шпатов (состав полевых шпатов, присутствие примесей, наличие летучих компонентов, состав флюидов и пр.).

3. Современные методы рентгеновских исследований позволяют выделить как реликтовые моноклинные полевые шпаты, так и продукты их последующих изменений (Каменцев, Лазаренков, 1976). Это может быть использовано для характеристики процессов упорядоченности в твердом состоянии.

4. На основании изучения закономерностей изменения степени триклинности и соотношения триклинной и моноклинной фаз калиевых полевых шпатов можно оценить характер процессов замещения и гидротермальной переработки первоначально кристаллизовавшегося полевого шпата.

5. Структурное состояние калиевых полевых шпатов может быть использовано для характеристики фаций метаморфизма, а также стадий ударно-метаморфических пород, поскольку значение  $t_1$  непосредственно связано с термической историей образца.

6. Данные о структурном состоянии и химическом составе полевых шпатов могут явиться основой построения минералогических карт, выделения областей, связанных с гидротермальным изменением полевошпатовых пород. Удачное решение этого вопроса мы встречаем в работе А.Л. Косого (1968).

7. Закономерности изменения упорядоченности полевых шпатов различного генезиса могут быть привлечены для характеристики областей сноса обломочного материала.

В заключение следует указать, что нами рассматривался ряд, наиболее важных, с нашей точки зрения, факторов, влияющих на структурное состояние калиевых полевых шпатов, для которых получены количественные характеристики. Несомненна роль и других факторов – скорости роста и охлаждения, давления, деформации, кислотности-щелочности раствора, облучения и пр., значение которых неоднократно обсуждалось в литературе (Сендеров, Бычков, 1979; Рентгенография, 1983; Martin, 1974; Stewart, Wright, 1974).

Таким образом, в работе на основании анализа данных рентгеновских исследований образцов калиевого полевого шпата различного генезиса показано, что в природных условиях широко распространены их разновидности промежуточной упорядоченности. Рассмотрена частота встречаемости различных полевых шпатов (санидина, ортоклаза, промежуточного микроклина, максимального микроклина). На основании анализа зависимости  $t_1$  от температуры кристаллизации делается вывод о возможности использования структурного состояния полевых шпатов для характеристики термической истории. В результате последующих изменений возможен переход образовавшегося полевого шпата в более упорядоченное структурное состояние. Реликты образовавшегося полевого шпата могут быть обнаружены при использовании современных методов рентгеновских исследований. На упорядоченность полевых шпатов наряду с температурой кристаллизации может оказывать существенное влияние состав растворов-расплавов. Общие закономерности могут быть сформулированы следующим образом: присутствие катионов натрия, рубидия приводит к снижению равновесного значения  $t_1$  при данной температуре, с другой стороны, наличие воды, водорода, летучих компонентов содействует образованию более упорядоченного полевого шпата.

Таким образом, калиевый полевой шпат является уникальным минералом, кристаллохимические особенности которого: Al-Si упорядоченность, соотношения моноклинной и триклинной фаз, а также валовой состав и состав отдельных расплавленных фаз являются важными типоструктурными признаками и могут быть широко использованы для характеристики условий реального минералообразования.

Афонина Г.Г., Макагон В.М., Шмакин Б.М. Барий- и рубидийсодержащие калиевые полевые шпаты. Новосибирск, 1978а. 110 с.

Афонина Г.Г., Макагон В.М., Шмакин Б.М., Глебов М.П., Макрыгин А.И. О влиянии рубидия и цезия на структурное состояние калиевых полевых шпатов редкометалльных пегматитов. - ЗВМО, 1978б, т. 107, вып. 1, с. 34-41.

Барт Т.Ф. Измерение палеотемператур гранитных пород. М., 1962. 19 с.

Валуи Г.А. Полевые шпаты и условия кристаллизации гранитоидов (Прибрежная зона Приморья). М., 1979. 147 с.

Гордиенко В.В., Каменцев И.Е. Влияние крупных катионов рубидия и цезия на процесс упорядочивания структуры калиевого полевого шпата. - В кн.: Минералогия и геохимия. Л., 1967, вып. 2, с. 52-70.

Иванова В.М., Калинина В.Н., Нешумова Л.А., Решетникова И.О. Математическая статистика. М., 1981. 371 с.

Каменцев И.Е., Лазаренков В.Г. Рентгеновское и оптическое исследование калиево-натриевых полевых шпатов фельдшпатоидных сиенитов массива Лос (Гвинея). - В кн.: Физика минералов и проблемы типоморфизма. М., 1976, с. 65-75.

Каменцев И.Е., Салтыковский А.Я., Каминский Ф.Е. Сандомирская С.М. Состав и структурное состояние мегакристаллов K-Na полевых шпатов из кайнозойских щелочных базальтоидов Монголии. - В кн.: Физико-химические исследования продуктов глубинного магматизма. М., 1982, с. 117-142.

Каменцев И.Е., Сметанникова О.Г. Определение Al-Si упорядоченности и состава в монокристаллах K-Na полевых шпатах. - ЗВМО, 1979а, т. 108, вып. 4, с. 476-486.

Каменцев И.Е., Сметанникова О.Г. Определение Al-Si упорядоченности и состава в зональных монокристаллах K-Na полевых шпатах. - В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л., 1979б, с. 42-48.

Каменцев И.Е., Сметанникова О.Г. Сопоставление рентгеновских методов определения Al-Si упорядоченности в K-Na полевых шпатах. - ЗВМО, 1981, т. 110, вып. 6, с. 721-730.

Кангур М.А., Соседко Т.А. Калиевые полевые шпаты из гранитоидов Бурейнского массива. - В кн.: Минералы и парагенезисы минералов. Л., 1978, с. 14-21.

Косой А.Л. Возможный механизм образования калиевого полевого шпата промежуточной упорядоченности. - В кн.: Материалы по петрографии и геологии месторождений полезных ископаемых. Л., 1968, вып. 1, с. 153-167.

Кривоконова Г.К. Возможности получения генетической информации по данным о структурном состоянии натрий-калиевых полевых шпатов. - В кн.: Рентгенография минерального сырья и кристаллохимия минералов. М., 1979, с. 6-21.

Лавес Ф. Решетка и двойникование микроклина и других калиевых полевых шпатов. - В кн.: Полевые шпаты. М., 1952, с. 77-113.

Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И. и др. Минералогия Приазовья. Киев, 1981. 432 с.

Летников Ф.А., Лашкевич В.В. Флюидный режим эндогенных процессов и проблема геотермометрии. - В кн.: Геотермометры и палеотемпературные градиенты. М., 1981, с. 53-60.

Орлова Ж.В., Соседко Т.А. О полевых шпатах интрузий разной глубинности (западное Забайкалье). - ЗВМО, 1980, т. 109, вып. 4, с. 453-464.

Райхлин А.И., Каменцев И.Е., Кузнецова Л.Г., Орлова Ж.В., Самусина И.А. Изменение структурного состояния щелочных полевых шпатов при ударном метаморфизме. - ЗВМО, 1979, т. 108, вып. 4, с. 466-471.

Рентгенография основных типов породообразующих минералов. Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л., 1983. 359 с.

Руденко С.А., Иванов М.В. Метаморфизм породообразующих минералов - важный типоморфный признак. - В кн.: Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов: Материалы XI съезда ММА, Новосибирск, 1978. М. 1980, с. 29-35.

Седова И.С., Нгуй Т.Н., Каменцев И.Е. Структурное состояние K-Na полевых шпатов мигматитов и ультраметаморфогенных гранитоидов в связи с условиями их образования. - ЗВМО, 1982, т. 111, вып. 5, с. 214-228.

Сендеров Э.Э., Бычков А.М. Физико-химические условия образования структурных модификаций щелочных полевых шпатов при петрогенезисе. - Сов. геол., 1979, № 9, с. 33-44.

Сендеров Э.Э., Бычков А.М., Лебедев Е.Б., Дорфман А.М. Влияние вхождения натрия на равновесную степень порядка моноклиных калиевых полевых шпатов. - Геохимия, 1981, № 2, с. 195-207.

Сметанникова О.Г., Хисина Н.Р., Волынец О.Н., Патока М.Г. Состав и структурные особенности щелочных полевых шпатов из вкрапленников в позднекайнозойских лавах Камчатки. - Геохимия, 1982, № 6, с. 830-838.

Станкевич Е.К., Кузнецова Л.Г. Петрогенетическое значение исследования состава и структурного состояния калиевых полевых шпатов на примере гранитоидов Кавказа. - Минер. журн., 1981, № 3, с. 25-36.

Таджибаев Г.Т., Иванов В.П., Власова Е.В., Борущкий Б.Е. Рентгеновское и ИК-спектроскопическое исследование щелочных полевых шпатов Самгарского массива (Срединный Тянь-Шань). - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, № 5, с. 74-84.

Усенко И.С., Рокачук Т.А., Крамаренко Н.К., Ораса В.И., Щербаков И.Б., Беспалько Н.Б. Щелочные полевые шпаты гранитоидов Украинского щита. Киев, 1980. 196 с.

Хитаров Н.И., Сендеров Э.Э., Бычков А.М., Учайшев И.Н., Попов А.А. Особенности условий становления Эльджуртинского гранитного массива. М., 1980. 120 с.

Cherry M.E., Trembath L.T. The disordering of alkali feldspars. I. Dry heating of a microcline perthite. - Canad. Miner., 1979, vol. 17, N 3, p. 527-535.

Eggleton R.A. The ordering path for igneous K-feldspar megacrysts. - Amer. Miner., 1979, vol. 64, N 7-8, p. 906-911.

Eggleton R.A., Buseck P.R. The orthoclase-microcline inversion: a high-resolution electron microscope study and strain analysis. - Contr. Miner. and Petrol., 1980, vol. 74, N 2, p. 123-133.

Frank-Kamenetskii V.A. Strukturtypomorphismus und moderne Mineralogie. - Ber. Deutsch. Ges. geol. Wiss. B. Miner. Lagerstätten. Berlin, 1968, Bd 13, S. 3.

Girdotti C.V., Herd H.H., Tuttle C.L. Composition and structural state of K-feldspars from K-feldspar+sillimanite grade rocks in northwestern Maine. - Amer. Miner., 1973, vol. 58, N 7-8, p. 705-716.

Lehtinen M. Lake Lappajarvi, a meteorite impact site in western Finland. - Geol. Surv. Finl. Bull., 1976, vol. 282, p. 92.

Martin R.F. Controls of ordering and subsolidus phase relations in the alkali feldspars. - In: The Feldspars (eds. W.S. Mackenzie, Zussman). Manchester, 1974, p. 313-336.

Müller G. Der Ordnungs-Unordnungs - Übergang in getemperten Mikroklinen und Albiten. - Z. Kristallogr., 1970, Bd 132, N 3, S. 212-227.

S h m a k i n B.M. Composition and structural state of K-feldspars from some U.S. pegmatites. - Amer. Miner., 1979, vol. 64, N 1-2, p. 49-56.

S t e w a r t D.B., W r i g h t T.L. Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. - Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1974, vol. 97, N 2-5, p. 356-377.

T h o m p s o n J.B., W a l d b a u m D.R., H o - w i s G.L. Thermodynamic properties related to ordering in end-member feldspars. - In: W.S. Mackenzie, J. Zussman, eds. The Feldspars. Manchester, 1974, p. 218-248.

Е.М. Черноморская, С.К. Филатов,  
О.В. Франк-Каменецкая, Л.В. Андрианова

## ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ АЛЬБИТА

На основании данных (McKie, McConnell, 1963; Франк-Каменецкая и др., 1981) можно предположить, что упорядоченные (низкие) альбиты из разных месторождений по-разному переходят в неупорядоченную (высокую) модификацию. В данной работе в продолжение изучения возможности использования особенностей перехода „порядок-беспорядок“ в натриевых полевых шпатах в качестве типоморфного признака (Франк-Каменецкая и др., 1981) проведено терморентгеновское исследование альбитов, подвергнутых воздействию (обр. 1, 2, табл. 1) или облучению протонами (обр. 3, табл. 1). Исходным материалом служил природный полностью упорядоченный (Вараксина и др., 1979) низкий альбит  $\text{Na}_{0.98}(\text{K}, \text{Ca})_{0.01}\{\text{Al}_{0.96} \text{Si}_{3.03} \text{O}_8\}$  из пегматитов Северо-Байкальской мусковитовой провинции.<sup>1</sup>

**Методика.** Высокотемпературную съемку проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН-1, оснащенный приставкой КРВ-1100, в атмосфере воздуха (Руководство..., 1975). При этом тонкий слой порошка ( $\approx 0.2$  мм) осаждался из спиртовой суспензии на платиновую пластину, которая служила внутренним эталоном. Температуру образцов измеряли платино-платинородиевой термопарой с погрешностью не более  $\pm 10$  °С. Съемку вели при температурах от 20 до 1000 °С. Исходный альбит и обр. 1: скорость вращения счетчика  $1^\circ/\text{мин.}$ ,  $2\theta_{\text{Сок}\alpha} = 25-61^\circ$ ; обр. 2 и 3:  $1/2^\circ/\text{мин.}$ ,  $2\theta_{\text{Сок}\alpha} = 20-52^\circ$ . Для обр. 2 и 3 параметры элементарной ячейки при температурах от 20 до 1000 °С рассчитывали на основании 10-15 отражений методом наименьших квадратов по программе (Stewart e.a., 1972), коэффициенты тепловых деформаций в том же температурном интервале - по программе (Андрианова, Филатов, 1982), где входными данными являются коэффициенты полиномов, описывающих изменение параметров с температурой. Принятая ориентация осей тензора теплового расширения:  $x_3 \parallel c$ ,  $x_1 \parallel \alpha^*$ ,  $x_2 \perp \alpha^*$  и  $c$ . В результате выдаются коэффициенты теплового расширения вдоль кристаллографических осей  $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ , объемного расширения  $\alpha_V$ , главные коэффициенты теплового расширения  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  и ориентировка главных осей тензора относительно кристаллографических осей. Следует отметить, что из-за достаточно больших ошибок определения параметров элементарной ячейки преимущество отдавали линейной аппроксимации температурной зависимости, что дало удовлетворительные приближения во всех случаях, за исключением параметра  $\alpha$  в высоком альбите (обр. 2).

**Результаты.** Анализ изменения с температурой дифракционных картин двухфазовой смеси, образовавшейся при отжиге в течение 11 сут (обр. 1, табл. 1), показал (рис. 1), что начиная с 400 °С соотношение интенсивностей пиков  $1\bar{3}1$  и  $1\bar{3}1$  упорядоченной и неупорядоченной фаз меняется; количество низкого альбита уменьшается, высокого увеличивается. При температуре  $\geq 700$  °С

<sup>1</sup> Микрорзондовый химический анализ выполнен в ИГ СО АН СССР (аналитик Ю.Г. Лаврентьев); проверено отсутствие микропримесей Ti, Cr, Fe, Mn, Mg.

Т а б л и ц а 1

Характеристика исследованных образцов

Образец	Предварительная обработка	$\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}^0$	Al-Si распределение
Исходный альбит		1.05	Максимально упорядоченное (Вараксина и др., 1979)
1	Отжиг при 1030± ±5 °С 11 сут	1.23; 1.80	Для одной фазы близко к упорядоченному, для второй – к статистическому (Франк-Каменецкая и др., 1981)
2	Отжиг при 1030± ±5 °С 27 сут	1.92	Близко к статистическому (Франк-Каменецкая и др., 1981)
3	Облучение протонами дозой 4.6·10 <sup>17</sup> прот./см <sup>2</sup> , E=5МэВ	1.22	Слабая разупорядоченность на фоне нарушения дальнего порядка (Сметанникова и др., 1979)

на дифрактограмме остаются только пики высокого альбита. При последующем охлаждении до комнатной температуры упорядоченная фаза восстанавливается. Так как изменение  $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$  (рис. 2) упорядоченной фазы обр. 1 с температурой происходит таким же образом, как и в исходном низком альбите (кривая 1а в первом приближении параллельна кривой "О"), можно предположить, что сближение рефлексов 131 и  $1\bar{3}1$  упорядоченной фазы в обр. 1 происходит, как и в природных альбитах (Grundy, Brown, 1969), только за счет теплового расширения. Уменьшение с температурой  $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$  неупорядоченной фазы обр. 1 (кривая 1б) подобно соответствующему для высокого альбита (обр. 2, кривая 2). Следовательно, данные о возникновении промежуточных по упорядоченности форм отсутствуют и, по-видимому, переход "порядок-беспорядок" в этом образце происходит при температурах 400–700 °С скачком. Отметим, что при высокотемпературной дифрактометрии низких альбитов ранее фазовых переходов не наблюдали (Grundy, Brown, 1969; Stewart, Limbach, 1967). В данном эксперименте низкий альбит, предварительно нагретый 11 сут, перешел в высокий, причем фазовый переход произошел, вероятно, скачкообразно в течение 6–7 ч. Можно предположить, что выявленное ускорение перехода вызвано небольшими изменениями, происшедшими (Франк-Каменецкая и др., 1981) в результате отжига в кристаллической структуре природного альбита на фоне возрастающего совершенства структуры в целом.

По данным терморентгеновского исследования высокого альбита, полученного отжигом в течение 27 сут (обр. 2, табл. 1), при 1000 °С по метрике он становится практически моноклинным (табл. 2; рис. 2, кривая 2). Отметим, что экстраполяция температурной зависимости  $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$  (рис. 2, кривая 1б) для высокого альбита в обр. 1 (отжиг 11 сут) позволяет предположить, что при 1000 °С он останется триклинным и может перейти в моноальбит лишь выше 1050 °С. На основании результатов структурного анализа этих двух альбитов (Франк-Каменецкая и др., 1981) можно предположить, что температура перехода триклинных неупорядоченных альбитов в моноальбиты уменьшается с возрастанием совершенства их кристаллической структуры, которое повышается с увеличением времени предварительного отжига.

В результате высокотемпературной съемки альбита, облученного протонами (обр. 3, табл. 1), оказалось, что, несмотря на равенство  $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$  этого образца и упорядоченного альбита в обр. 1, поведение этих двух альбитов при нагревании различно: обр. 3 испытывал только тепловое расширение (табл. 3; рис. 2, кривая 1а), фазового превращения, как в обр. 1, зафиксировано не было. Интересно отметить, что точки, характеризующие изменение с температурой

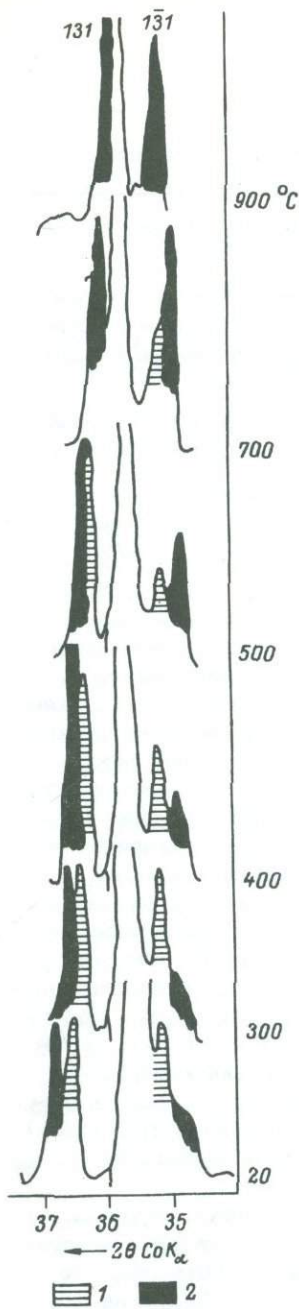


Рис. 1. Участок дифрактограммы смеси низкого и высокого альбитов (обр. 1) в интервале температур от 20 до 900 °С.

1 - низкий альбит; 2 - высокий альбит.

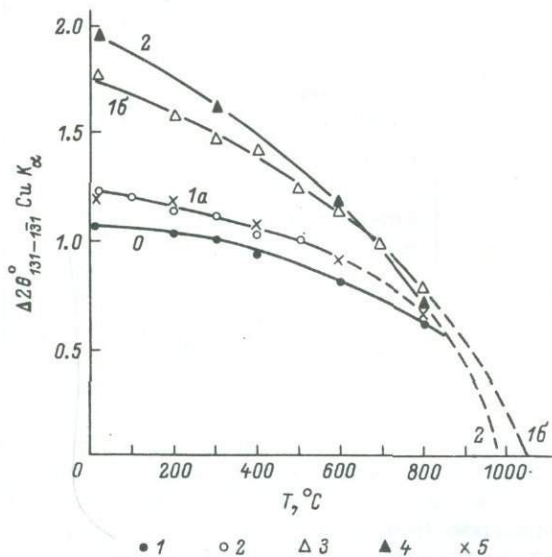


Рис. 2. Зависимость  $\Delta 2\theta_{131-131\bar{1}} \text{ CoK}\alpha$  исследованных альбитов от температуры.

1 - исходный низкий альбит; 2 - упорядоченная и 3 - неупорядоченная фазы (обр. 1); 4 - неупорядоченный (обр. 2) и 5 - упорядоченный (обр. 3) альбиты.

$\Delta 2\theta_{131-131\bar{1}}$  обр. 3 и упорядоченного альбита в обр. 1, практически ложатся на одну кривую, что свидетельствует в пользу того, что исходная Al-Si упорядоченность не является решающим фактором, влияющим на особенности перехода „порядок-беспорядок” в альбитах. Возможно, что замедление перехода в неупорядоченную фазу в обр. 3 произошло из-за нарушения в этом альбите дальнего порядка (Сметаникова и др., 1979) в результате воздействия проникающего излучения. В целом полученные

данные свидетельствуют о том, что дефектность кристаллической структуры, в частности степень аморфизации, существенно влияет на особенности фазовых переходов (температуру, скорость и др.) в натриевых полевых шпатах.

Характер изменения всех параметров с температурой для исследованного высокого альбита (обр. 2, табл. 2, 4; рис. 3) практически совпадает с таковым для неупорядоченного альбита, полученного синтезом при 1000 °С (обр. 307; Mackenzie, 1957), который становится моноклинным при 950 °С (Grundy, Brown, 1969). Изменение с температурой параметров элементарной ячейки упорядоченного альбита (обр. 3, табл. 3, 4; рис. 3) в целом близко к данным для исходного альбита (Нгуй и др., 1981), за исключением слабых различий, выходящих за рамки погрешностей, для параметра  $a$ , скорость изменения которого с температурой меньше, чем в исходном образце, и для угла  $\beta$ , несколько



Т а б л и ц а 2

Параметры элементарной ячейки высокого альбита (обр. 2) в интервале температур от 20 до 1000 °С

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha^\circ$	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$n^{**}$
20	8.167(4)	12.874(4)	7.117(3)	93.55(6)	116.44(4)	90.16(7)	668.4(6)	13
300	8.222(9)	12.883(6)	7.128(3)	92.88(8)	116.30(8)	90.15(10)	675.8(10)	12
600	8.211(12)	12.924(8)	7.133(3)	92.20(10)	116.16(8)	89.98(11)	678.8(12)	13
800	8.271(9)	12.933(8)	7.137(3)	91.26(6)	116.18(8)	90.18(7)	684.9(10)	13
1000	8.285(5)	12.950(4)	7.145(3)	89.91(5)	116.08(5)	89.96(4)	688.5(7)	12
20*	8.161(4)	12.861(6)	7.115(3)	93.47(7)	116.38(4)	90.20(8)	667.4(6)	15

\* После охлаждения.

\*\* Количество рефлексов, использованных для расчета параметров.

Т а б л и ц а 3

Параметры элементарной ячейки низкого альбита, облученного протонами (обр. 3), в интервале температур от 20 до 1000 °С

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha^\circ$	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$n^{**}$
20	8.155(6)	12.806(11)	7.147(3)	94.17(7)	116.54(3)	88.24(8)	666.0(9)	11
200	8.195(4)	12.814(7)	7.149(3)	93.89(5)	116.41(3)	88.20(7)	675.2(8)	10
400	8.218(6)	12.832(9)	7.157(3)	93.77(7)	116.28(4)	88.20(7)	675.2(8)	10
600	8.247(12)	12.856(11)	7.163(5)	93.47(12)	116.01(11)	88.18(14)	681.3(14)	11
800	8.253(13)	12.885(11)	7.169(6)	93.22(14)	116.09(12)	88.05(15)	683.6(15)	12
1000	8.270(8)	12.872(6)	7.165(3)	93.06(7)	116.11(6)	87.89(9)	689.1(9)	14
20*	8.158(8)	12.807(14)	7.146(3)	94.08(9)	116.56(6)	88.07(11)	666.1(11)	11

\* После охлаждения.

\*\* Количество рефлексов, использованных для расчета параметров.

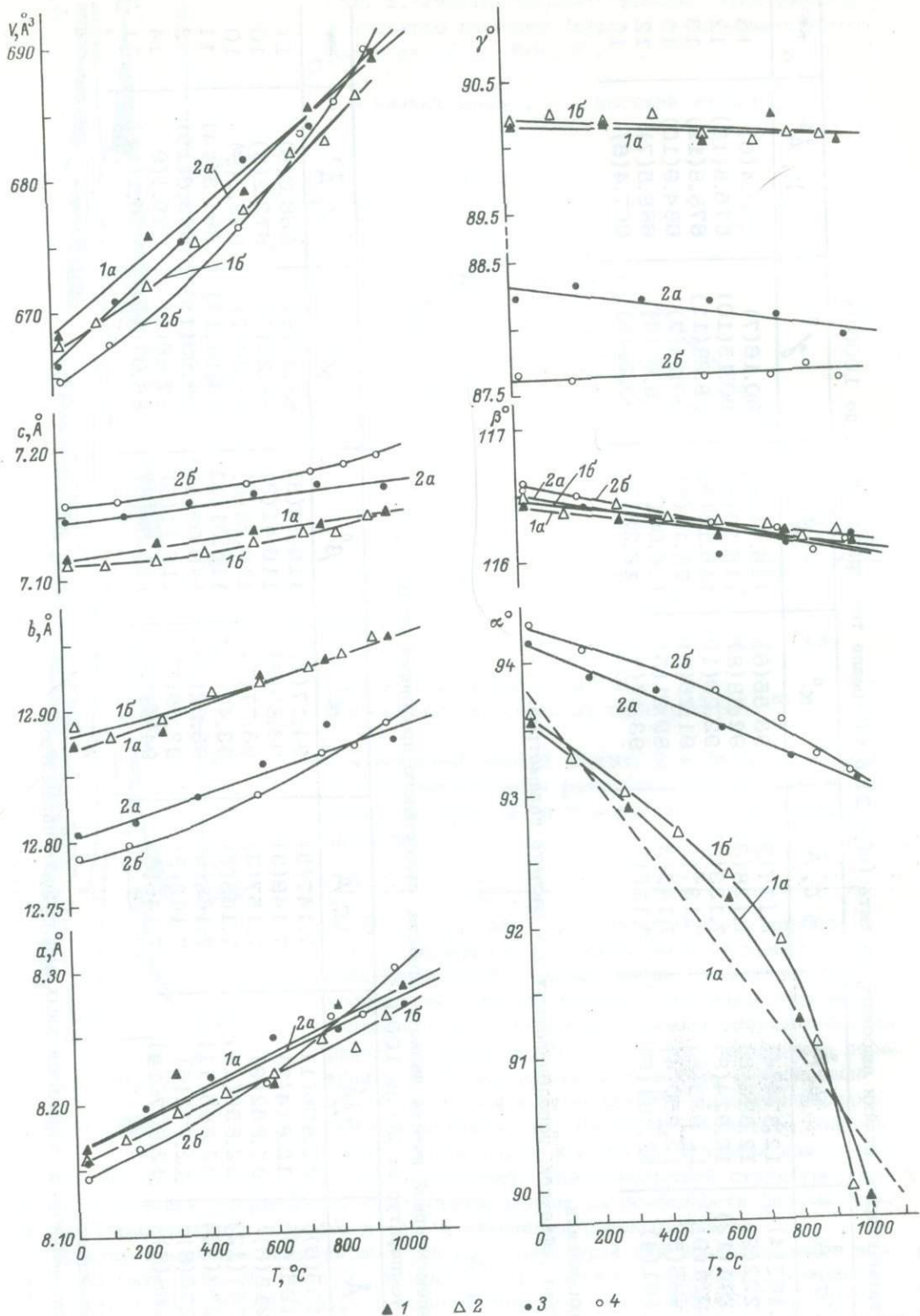


Рис. 3. Изменение параметров элементарной ячейки альбитов в интервале температур от 20 до 1000  $^{\circ}\text{C}$ .

1 - неупорядоченный альбит (обр. 2, кривая 1a); 2 - высокий альбит (обр. 307; Grundy, Brown, 1969; кривая 1b); 3 - упорядоченный альбит (обр. 3, кривая 2a); 4 - низкий исходный альбит (Нгуй и др., 1981; кривая 2b).

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты температурной зависимости параметров элементарной ячейки

 $Y = A + BT$  исследованных альбитов

Коэффициенты	Параметры ячейки						
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha^\circ$	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$	$V, \text{Å}^3$
Обр. 2							
$A$	8.166	12.803	7.146	94.16	116.51	88.34	666.0
$B \cdot 10^{-3}$	0.113	0.078	0.023	-1.12	-0.49	-0.39	23.2
Обр. 3							
$A$	8.167	12.869	7.117	93.86	116.43	90.18	668.3
$B \cdot 10^{-3}$	0.118	0.081	0.027	-3.59	-0.36	-0.17	20.1

уменьшающегося с температурой, в то время как в исходном образце он остается постоянным. В целом и в низком, и в высоком альбитах изменение параметров ячейки с температурой носит резко анизотропный характер (табл. 4; рис. 3), что отмечалось и ранее (Grundy, Brown, 1969; Stewart, Limbach, 1967). Сильнее всего с температурой меняются параметр  $a$  и угол  $\alpha$ , причем угол  $\alpha$  в высоком альбите изменяется значительно больше, чем в низком.

Неожиданная для каркасных силикатов анизотропия теплового расширения альбитов подтверждается значениями коэффициентов теплового расширения вдоль кристаллографических осей (табл. 5), где  $\alpha_a \gg \alpha_b > \alpha_c$ , что связано, по-видимому, с эластичностью волнистых цепочек из четырехчленных колец алюмосиликатных тетраэдров, проходящих вдоль [100], которые при нагревании могут распрямляться. Сравнение значений  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  и  $\alpha_c$  исследованного упорядоченного альбита (обр. 3) и исходного природного (Нгуй и др., 1981) показало, что соотношение между коэффициентами сохраняется, но для обр. 3 средние значения коэффициентов несколько ниже. Поскольку изменения параметров с температурой для обр. 3 удовлетворительно аппроксимировались прямыми, то коэффициенты  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  и  $\alpha_c$  постоянны во всем температурном интервале в отличие от данных (Нгуй и др., 1981), где зависимость значений параметров от температуры выражалась кривыми второго порядка и коэффициенты теплового расширения вдоль кристаллографических осей с температурой сильно менялись.

Еще нагляднее анизотропия теплового расширения альбитов проявилась, как видно из табл. 5, в значениях главных коэффициентов тензора теплового расширения:  $\alpha_1$  значительно выше  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ ;  $\alpha_3$  всегда отрицателен. Значения  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  и ориентировка тензора хорошо согласуются с литературными данными для упорядоченных (обр. 101) и неупорядоченных (обр. 307) альбитов (Wil-laime e.a., 1974) (рис. 4) и триклинного  $Or_{19}$  (Henderson, 1979). Направления экстремального теплового расширения существенно не совпадают с кристаллографическими осями (табл. 5; рис. 4).

Резко анизотропный характер термических деформаций высокого альбита вызван, очевидно, значительным вкладом в них сдвиговых деформаций, обусловленных изменением угловых параметров ячейки (Филатов, 1982). При нагревании высокого альбита угол  $\alpha$  изменяется (уменьшается) почти на порядок интенсивнее углов  $\beta$  и  $\gamma$  (рис. 3). В связи с этим направление наибольшего теплового расширения  $\alpha_1$  лежит вблизи биссектрисы угла  $\alpha$ , наименьшего  $\alpha_3$  — перпендикулярно биссектрисе, вблизи плоскости  $bc$  (рис. 4, б). Рассмотренный пример может служить иллюстрацией к положению, высказанному в статье С.К. Филатова (1982, с. 679): «Если в триклинном кристалле один из углов  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$  изменяется с температурой значительно интенсивнее других, то вблизи координатной плоскости  $bc$ ,  $ac$  или  $ab$  соответственно можно ожидать

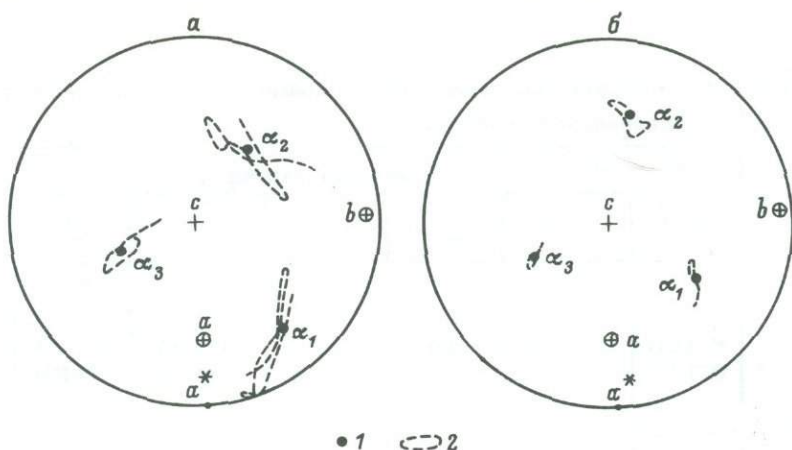


Рис. 4. Стереиграфические проекции главных осей тензора теплового расширения для упорядоченных (а) и неупорядоченных (б) альбитов (табл. 5) в интервале температур от 20 до 1000 °С.

1 - обр. 2 и 3; 2 - обр. 101 и 307 (Willaime e.a., 1974). Проекции кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  даны для комнатной температуры,  $\alpha$  и  $\beta$  спроектированы на заднюю часть сферы проекций.

Т а б л и ц а 5

Характеристика тензора теплового расширения ( $\alpha_i \times 10^6$  град $^{-1}$ ) неупорядоченного (обр. 2) и упорядоченного (обр. 3) альбитов в сопоставлении с данными (Willaime e.a., 1974) по высокому (обр. 307) и низкому (обр. 101) альбитам

№ обр.	$t, ^\circ\text{C}$	Главные коэффициенты	Ориентировка главных осей (в град)			Коэффициенты вдоль кристаллографических осей, 20-1000 °С	Willaime e.a., 1974				
			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		№ обр.	$t, ^\circ\text{C}$	главные коэффициенты		
2	20	$\alpha_1$	46	79	48	58		307	300	$\alpha_1$	31
		$\alpha_2$	14	167	76	61				$\alpha_2$	13
		$\alpha_3$	-27	87	135	47				$\alpha_3$	-12
		$\alpha_V$	33							$\alpha_V$	32
	1000	$\alpha_1$	43	62	46	57	$\alpha_a$ 14 $\alpha_b$ 6 $\alpha_c$ 4	600	$\alpha_1$	45	
		$\alpha_2$	14	148	78	60			$\alpha_2$	12	
		$\alpha_3$	-29	76	132	48			$\alpha_3$	-24	
		$\alpha_V$	28						$\alpha_V$	33	
3	20	$\alpha_1$	25	56	56	72	$\alpha_a$ 14 $\alpha_b$ 6 $\alpha_c$ 3	101	300	$\alpha_1$	20
		$\alpha_2$	9	145	116	51				$\alpha_2$	5
		$\alpha_3$	-5	94	136	45				$\alpha_3$	-1
		$\alpha_V$	29							$\alpha_V$	24
	1000	$\alpha_1$	25	56	56	72		600	$\alpha_1$	25	
		$\alpha_2$	9	145	116	50			$\alpha_2$	11	
		$\alpha_3$	-6	94	136	45			$\alpha_3$	-6	
		$\alpha_V$	28						$\alpha_V$	30	

проявления резко анизотропных деформаций и отрицательного расширения". Для низкого альбита (рис. 3) интенсивность изменения угла  $\alpha$  с температурой лишь примерно в два раза превосходит интенсивность изменения углов  $\beta$  и  $\gamma$ , поэтому деформации оказываются менее анизотропными (табл. 5), а направление наибольшего расширения  $\alpha_1$  в меньшей степени тяготеет к биссектрисе угла  $\alpha$  (рис. 4,а).

Еще менее анизотропно тепловое расширение в моноальбите (Willaime e.a., 1974) и в моноклинных K-Na полевых шпатах (Henderson, 1979), в которых угол  $\beta$  лишь незначительно изменяется с температурой ( $\approx 0.3$  на  $1000^\circ\text{C}$ ). Учет вклада сдвиговых деформаций, по-видимому, объясняет также резкое различие ориентировки главных осей тензора моноклинных и триклинных полевых шпатов одного и того же состава (альбит, обр. 307, Willaime e.a., 1974;  $\text{Or}_{19}$ , Henderson, 1979).

## Л и т е р а т у р а

А н д р и а н о в а Л.В., Ф и л а т о в С.К. Тензоры термических и химических деформаций кристаллических структур: алгоритм и программа вычисления, закономерности в моноклинных кристаллах. - Тез. докл. XIII Всесоюз. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. Черногловка, 1982, с. 55.

В а р а к с и н а Т.В., Ф р а н к - К а м е н е ц к а я О.В., Р о ж д е с т в е н с к а я И.В., Ч е р н о м о р с к а я Е.М. Уточнение кристаллической структуры низкого альбита. - В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л., 1979, с. 37-42.

Н г у й Т.Н., К а м е н ц е в И.Е., Ф и л а т о в С.К. Высокотемпературное рентгеновское исследование низкого альбита, максимального микроклина и процесса их гомогенизации. - В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., 1981, с. 57-64.

Р у к о в о д с т в о по рентгеновскому исследованию минералов. Л., 1975. 400 с.

С м е т а н н и к о в а О.Г., Ф р а н к - К а м е н е ц к а я О.В., С о к о л о в М.М., Ф р а н к - К а м е н е ц к и й В.А. Воздействие проникающего излучения на кристаллические структуры ряда породообразующих минералов. - В кн.: Рентгенография минерального сырья. Воронеж, 1979, с. 16-31.

Ф и л а т о в С.К. Отрицательное тепловое расширение кристаллов (статистика и причины). - ЗВМО, 1982, т. 111, № 6, с. 674-681.

Ф р а н к - К а м е н е ц к а я О.В., В а р а к с и н а Т.В., Ч е р н о м о р с к а я Е.М., Р о ж д е с т в е н с к а я И.В., Ф р а н к - К а м е н е ц к и й В.А. Рентгеновское исследование влияния термической истории на кристаллическую структуру низкого альбита. - Минер. журн., 1981, № 6, с. 77-88.

G r u n d y H.D., B r o w n W.L. A high-temperature X-ray study of the equilibrium form of albite. - Miner. Mag., 1969, vol. 37, N 286, p. 156.

H e n d e r s o n C.M.B. An Elevated Temperature X-ray study of Synthetic Disordered Na-K Alkali Feldspars. - Contrib. Miner. and Petrol., 1979, vol. 70, p. 71-79.

M a s k e u z i e W.S. The crystalline modifications of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . - Amer. J. Sci., 1957, vol. 255, p. 481-516.

M s k i e D., M c C o n n e l l I.D.C. The kinetics of the low-high transformation in albite. 1. Ametia albite under dry conditions. - Miner. Mag., 1963, vol. 33, N 262, p. 581-588.

Stewart D.B., Kruger G.I., Ammon H.L.,  
Dickinson C., Halls R. x-ray system, Cheeh.  
Rep. TR-192. - Computer Sci. Center, Univ. Maryland,  
1972.

Stewart D.W., Limbach D. Thermal ex-  
pansion of low and high albite. - Amer. Miner., 1967,  
vol. 52, N 3, p. 389-413.

Willaime C., Brown W.L., Perucan and M.C  
On the orientation of the thermal and compositional strain  
ellipsoids in feldspars. - Amer. Miner., 1974, vol. 59,  
p. 457-464.

Ю.С. Дьяконов

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕСЛАИВАНИЯ СЛОЕВ В СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛАХ ТИПА ПАРАГОНИТ-МОНТМОРИЛЛОНИТ

Из смешанослойных парагонит-монтмориллонитов уже давно известна упорядоченная разновидность с попеременным чередованием равных количеств парагонитовых (А) и монтмориллонитовых (В) слоев в порядке АВ АВ... Она была описана под названиями ректорит (Bradley, 1950) и аллевардит (Caillere, Hènin, 1950) и первоначально, до проведения детальных рентгеновских исследований, считалось, что это два разных минерала. Позднее была доказана их идентичность (Brown, Weir, 1963) и предложено предпочесть название „ректорит“ как имеющее приоритет (Kodama, 1966).

Другим известным минералом из этой серии является тарасовит (Лазаренко, Королев, 1970) с чередованием слоев, близким к упорядоченному по типу  $BA^3BA^3...$  с содержанием монтмориллонитовых слоев  $W(B) = 0,25$ . Слои А в тарасовите не чисто парагонитовые, а имеют смешанный парагонит-мусковитовый, т.е. натрий-калиевый состав. Смешанный состав слоев А свойствен и многим природным ректоритам, но среди них установлены и почти чисто натриевые и калиевые разновидности, которые в настоящее время обозначаются при помощи приставок: К-ректорит, Nα-ректорит. Так же можно обозначать и крайние по составу разновидности тарасовита, если они будут установлены.

Смесимость между парагонитом и мусковитом ограничена: в мусковите растворяется не более 24 мол.% парагонита, а в парагоните - не более 20 мол.% мусковита (Дир и др., 1966). Благодаря этому и смешанослойные парагонит-и мусковит (илилит)-монтмориллониты представляют собой довольно резко разграниченные группы минералов.

Исследование синтетических парагонит-монтмориллонитов, синтезированных в гидротермальных условиях, выявило существование среди них разновидностей практически с любыми соотношениями слоев А и В и сильно выраженной тенденцией к упорядоченности даже при  $W(B) = 50-90\%$  (Eberl, Hower, 1977).

В настоящей работе приведены результаты исследования двух природных недавно обнаруженных разновидностей парагонит-монтмориллонитов - с малым (0,12) и большим (0,85) содержанием слоев В. Их характеристика и дифракционные данные совместно с данными для чисто натриевых ректорита и тарасовита приведены в табл. 1.

Расшифровка закономерностей переслаивания в исследуемых образцах производилась прямым методом по ранее описанной методике (Дьяконов, 1974, 1978) при помощи обобщенной одномерной функции Патерсона  $\varphi'(Z)$ , которая вычислялась по формуле

$$\varphi'(Z) = \sum_n J_n \cos 2\pi \frac{Z}{d_n},$$

где  $J_n$  - интегральная интенсивность  $n$ -го базального отражения, деленная на лоренц-поляризационный фактор для порошков;  $d_n$  - межплоскостное расстоя-

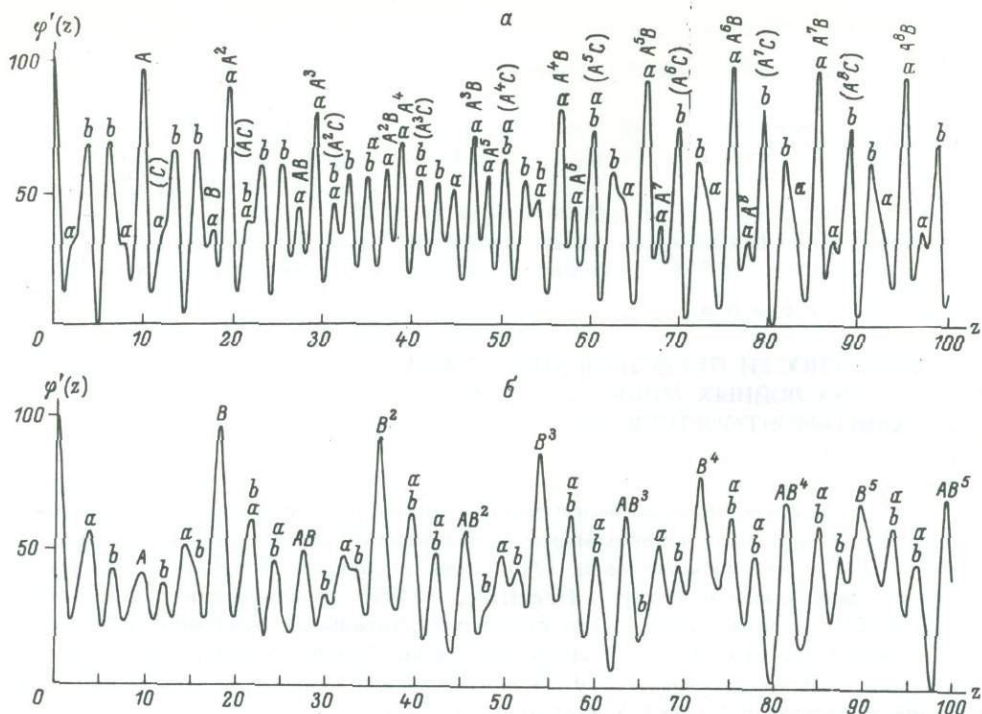


Рис. 1. Графики  $\varphi'(Z)$  для обр. 1 (а) и обр. 2 (б).

ние  $n$ -го базального отражения;  $Z$  - текущая координата по перпендикулярно слоям смешанослойного минерала.

Графики  $\varphi'(Z)$  приведены на рис. 1. На этих графиках выделены главные пики  $A$ ,  $B$ ,  $AB$  и др., относящиеся соответственно к элементарным парагонитовым и монтмориллонитовым слоям и их различным комбинациям. Дополнительные побочные максимумы обозначены буквами  $\alpha$  и  $\beta$ . По положениям главных максимумов (пиков) определялись значения  $d_A$  и  $d_B$  (базальные расстояния или высоты) элементарных слоев. Относительные содержания различных комбинаций слоев определялись по формуле

$$W_{mn}^{\alpha} = h_{mn} / H,$$

где  $h_{mn}$  - высота главного пика  $A^m B^n$  на графике  $\varphi'(Z)$  при  $Z = m d_A + n d_B$ ;  $H$  - сумма высот всех главных пиков для данного значения  $q = m + n$ . Для каждого  $q$  определялось относительное содержание слоев  $B$  по формуле

$$W(B) = \frac{1}{q} \sum_{n=1}^q n W_{q-n, n}^{\alpha},$$

затем определялось среднее значение  $\overline{W(B)}$  и стандартное отклонение  $\Delta W(B)$ . Наконец, по набору  $W_{mn}^{\alpha}$  выводилась модель переслаивания, для которой вычислялся соответствующий набор  $W_{mn}^{\beta}$ . Сходство (или расхождение)  $W_{mn}^{\alpha}$  и  $W_{mn}^{\beta}$  служит мерой адекватности выводимой модели.

Для исследуемых образцов получены следующие характеристики. Обр. 1:  $\overline{W(B)} = 0.12$ ;  $\Delta W(B) = 0.02$ ;  $d_A = 9.67 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d_A = 0.02 \text{ \AA}$ ;  $d_B = 17.63 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d_B = 0.05 \text{ \AA}$ . Обр. 2:  $\overline{W(B)} = 0.85$ ,  $\Delta W(B) = 0.03$ ;  $d_A = 9.62 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d_A = 0.06 \text{ \AA}$ ;  $d_B = 17.93 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d_B = 0.03 \text{ \AA}$ . Высота слоев  $A$  в обоих образцах с учетом погрешностей соответствует практически чисто парагонитовым слоям. Переслаивание близко к упорядоченному, при котором слои, содержащиеся в меньшем количестве, равномерно распределены среди преобладающих слоев. Как видно



Таблица 1

Межплоскостные расстояния ( $d$ ) и относительные интегральные интенсивности ( $J$ ) базальных отражений смешанослойных парагонит-монтмориллонитов (с глицерином) при различном содержании  $W(B)$  монтмориллонитовых слоев

Обр. 1 $W(B) = 0.12$			Na-тарасовит $W(B) = 0.25$			Na-ректорит $W(B) = 0.5$			Обр. 2 $W(B) = 0.85$		
$00l_M/00l_P$	$d$	$J$	$00l$	$d$	$J$	$00l$	$d$	$J$	$00l_M/00l_P$	$d$	$J$
-	-	-	001	46.73	100	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	001	27.31	100	-	-	-
-	-	-	002	23.36	74	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	001/-	18.00	100
-	-	-	003	15.58	19	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	002	13.65	23	-	-	-
-	-	-	004	11.68	15	-	-	-	-	-	-
001/003	9.53	100	005	9.35	44	003	9.10	5.9	002/003	9.09	10
-	-	-	007	6.68	3	004	6.83	1	-	-	-
-	-	-	009	5.19	7	005	5.46	1	003/005	5.90	1.8
002/006	4.75	42	00.10	4.67	16	006	4.55	2.9	004/006	4.50	4.5
-	-	-	-	-	-	007	3.90	0.7	-	-	-
003/008	3.29	50	00.14	3.34	24	008	3.41	3	005/008	3.55	3.7
003/009	3.16	61	00.15	3.12	15	009	3.04	3.1	006/009	3.01	2.9
-	-	-	-	-	-	00.10	2.73	0.1	-	-	-
-	-	-	-	-	-	00.11	2.48	0.1	-	-	-
-	-	-	-	-	-	00.12	2.28	0.1	008/0012	2.24	0.3
-	-	-	-	-	-	00.13	2.10	0.1	-	-	-
005/00.14	1.938	19	00.24	1.947	-	00.14	1.952	-	009/00.14	1.98	0.4
006/00.17	1.613	2.6	-	-	-	00.17	1.608	-	-	-	-
007/00.20	1.377	1.2	-	-	-	00.20	1.366	-	-	-	-

Примечание. Обр. 1 - из гидротермальных метасоматитов Яно-Колымского пояса (Бергер и др., 1977); обр. 2 - из аргиллитов Восточного Забайкалья (обр. 1978/4, коп. Г.Т. Волостных); Na-тарасовит - по данным Е.К. Лазаренко и Ю.М. Королева (1970), для  $d$  приведены теоретические значения; Na-ректорит - данные Х. Кодамы (Kodama, 1966). Условия съемки (для обр. 1 и 2): дифрактометр УРС-50ИМ, фильтрованное  $CoK_{\alpha}$ -излучение;  $d$  определены без применения внутреннего стандарта с погрешностью измерения углов  $2\theta \pm \pm 0.04-0.05^\circ$  при  $t = 19^\circ$ ;  $J$  измерены с относительной погрешностью  $\approx 10\%$ ; образцы - ориентированные агрегаты, полученные осаждением суспензии на предметные стекла.

из табл. 2,  $W_{mn}^a$  находится в удовлетворительном согласии с  $W_{mn}^b$ , вычисленными для упорядоченной модели (Дьяконов, 1974). В обр. 1 характер чередования можно представить в виде  $BA^7BA^7BA^8\dots$ , в обр. 2 -  $AB^6AB^6AB^5\dots$ .

По графику  $\varphi'(Z)$  для обр. 1 можно также допустить, что в этом образце имеется незначительная доля слоев  $C$  с  $d_c = 12 \text{ \AA}$ , так как некоторые побочные пики имеют несколько завышенную высоту по сравнению с максимально возможной для них высотой вблизи нулевого главного пика (рис. 1). Возможно, что  $C$  - это слои монтмориллонита с одинарными прослойками воды, не прореагировавшего с глицерином. Если провести расчет исходя из допущения слоев  $C$ , то получаются значения  $W(B) = 0.09$  и  $W(C) = 0.03$ , причем упорядоченность переслаивания  $A$  и  $B(C)$  сохранится, т.е. получатся почти те же самые результаты.

Приведенные в табл. 1 базальные отражения для строго упорядоченных разновидностей - ректорита и тарасовита - проиндексированы целочисленными индексами, а для упорядоченных разновидностей, в которых слои  $A(B)$  разделены неодинаковыми блоками преобладающих слоев  $B(A)$ , - отношениями индексов конечных компонентов. Ввиду того что парагонит-монтмориллониты при  $0 < W(B) < 0.5$  представляют собой по существу ректориты, "разбавленные" слоями  $A$ , а при  $0.5 < W(B) < 1$  их можно рассматривать как ректориты, "разбавленные" слоями  $B$ , для первых конечных компонентами являются парагонит и ректорит, для вторых - монтмориллонит и ректорит. Несмотря на изменчивость всей последовательности базальных отражений при изменении состава,

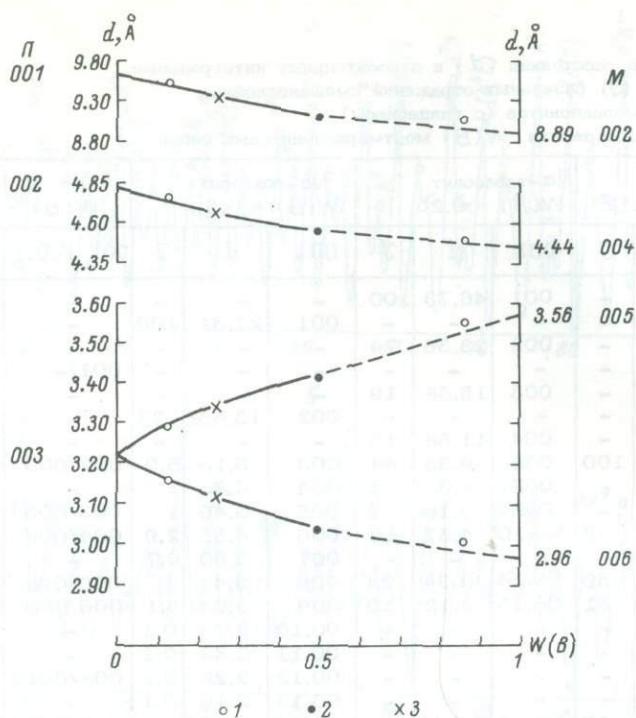


Рис. 2. График зависимости  $d$  основных базальных отражений смешанослойных парагонит-монтмориллонитов (с глицерином) от содержания в структуре монтмориллонитовых слоев  $W(B)$ .

1 - экспериментальные данные для обр. 1 и 2; 2 - экспериментальные данные для Na-ректораита (Kodama, 1966); 3 - теоретические данные для Na-тарсовита.

Таблица 2

Сопоставление экспериментальных ( $W_{mn}^a$ ) и вычисленных ( $W_{mn}^b$ ) значений относительного содержания группировок из парагонитовых (A) и монтмориллонитовых (B) слоев в структуре исследуемых смешанослойных минералов

Обр. 1				Обр. 2			
$\varphi$	пик	$W_{mn}^a$	$W_{mn}^b$	$\varphi$	пик	$W_{mn}^a$	$W_{mn}^b$
1	A	0.91	0.88	1	A	0.20	0.15
	B	0.09	0.12		B	0.80	0.85
2	$A^2$	0.79	0.76	2	AB	0.31	0.30
	AB	0.21	0.24		$B^2$	0.69	0.70
3	$A^3$	0.64	0.64	3	$AB^2$	0.43	0.45
	$A^2B$	0.36	0.36		$B^3$	0.57	0.55
4	$A^4$	0.48	0.52	4	$AB^3$	0.56	0.60
	$A^3B$	0.52	0.48		$B^4$	0.44	0.40
5	$A^5$	0.34	0.40	5	$AB^4$	0.67	0.75
	$A^4B$	0.66	0.60		$B^5$	0.33	0.25
6	$A^5B$	0.20	0.28				
7	$A^7$	0.08	0.16				
	$A^6B$	0.92	0.84				
8	$A^8$	0.02	0.04				
	$A^7B$	0.98	0.96				

некоторые из них, как видно из табл. 1, присутствуют на рентгенограммах образцов любого состава, закономерно изменяясь по положению и интенсивности, являются как бы „сквозными“. Для них были построены графики изменения  $d$  от  $W(B)$ , приведенные на рис. 2, причем штриховыми линиями изображены менее достоверные участки графиков в области  $W(B) > 0.5$ , для построения которых было мало экспериментальных точек. Пользуясь табл. 1 и графиком на рис. 2, можно производить быструю идентификацию смешанослойных парагонит-монтмориллонитов при массовых определениях и количественно оценивать содержание переслаивающихся слоев.

Таким образом, в смешанослойных парагонит-монтмориллонитах возможны любые соотношения между переслаивающимися слоями и переслаивание близко к упорядоченному, по-видимому, во всем интервале изменения состава. Второе свойство отличает парагонит-монтмориллониты от смешанослойных иллит (мусковит)-монтмориллонитов, для которых упорядоченность при  $W(B) > 0.5$  вообще не характерна, а при  $W(B) < 0.5$  не всегда строго выдерживается (Дьяконов, 1979).

### Л и т е р а т у р а

Бергер В.И., Дьяконов Ю.С., Мамонов С.В., Розикова Е.Л. Смешанослойный парагонит-монтмориллонит из золото-сурьмяных месторождений Яно-Кольмского пояса. - ДАН СССР, 1977, т. 234, № 5, с. 1183-1185.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 3. М., 1966. 318 с.

Дьяконов Ю.С. Развитие прямого метода расшифровки смешанослойных структур. - В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., 1974, с. 33-43.

Дьяконов Ю.С. К методике интерпретации кривых распределения слоев в прямом методе расшифровки смешанослойных структур. - В кн.: Рентгенография минерального сырья и реальное строение минералов. М., 1978, с. 7-13.

Дьяконов Ю.С. Рентгенографическое определение смешанослойных иллит-монтмориллонитов. - В кн.: Рентгенография минерального сырья. Воронеж, 1979, с. 32-41.

Лазаренко Е.К., Королев Ю.М. Тарасовит - новый диоктаэдрический упорядоченный смешанослойный минерал. - ЗВМО, 1970, ч. 99, вып. 2, с. 214-224.

Bradley W.F. The alternating layer sequence of rectorite. - Amer. Miner., 1950, vol. 35, N 7-8, p. 590-595.

Brown G., Weir A.H. The identity of rectorite and allevardite. - Proc. Int. clay Conf., Stockholm. New York, 1963, p. 27-35.

Caillere S., Henin S. Sur un nouveau silicate phylliteux: la allevardite. - Compt. Rend. Acad. Sci., 1950, vol. 230, N 7, p. 668-669.

Eberl D., Hower J. The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. - Clays and clay Miner., 1977, vol. 25, N 3, p. 215-227.

Kodama H. The nature of the component layers of rectorite. - Amer. Miner., 1966, vol. 51, N 7, p. 1035-1055.

Ю.С. Дьяконов, И.А. Львова

### СМЕШАНОСЛОЙНЫЙ МИНЕРАЛ ТИПА КАОЛИНИТ-СЛЮДА-СМЕКТИТ, ВОЗНИКАЮЩИЙ ПРИ ГИПЕРГЕННОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ БИОТИТА

Смешанослойный минерал типа каолинит-слюда-сметит был обнаружен в продуктах вермикулитизации магнезиально-железистых слюд на Каратасском месторождении вермикулита в Западном Казахстане.

Исходные слюды состоят из пластинок зеленовато-коричневого цвета, размером до 1 см в поперечнике. Если ввести показатель железистости слюд, определяемый как  $f = (2\Pi_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \Pi_{\text{FeO}}) : (2\Pi_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \Pi_{\text{FeO}} + \Pi_{\text{MgO}})$ , где  $\Pi$  - процентное содержание соответствующего окисла, то для исходных слюд значения  $f$  лежат в пределах от 0.25 до 0.34 (Львова, 1974).

Измененные выветриванием слюды представлены светло-коричневыми или медово-желтыми пластинками с тускло-перламутровым отблеском, размером не более 5 мм в поперечнике. Регистрируемые от этих пластинок на дифрактометре базальные отражения указывают на то, что они состоят в основном из N $\alpha$ -вермикулита (серия отражений от 12.2 Å для природного и от 9.7 Å для прокаленного до 400° образца), но на дифрактограмме, кроме того, присутствует ряд отражений, не относящихся к N $\alpha$ -вермикулиту (рис. 1). Эти отражения близки, но не идентичны отражениям каолинита, не составляют строго целочисленной серии и слегка изменяются после прокалывания образца до 400° (табл. 1).

Для их расшифровки был применен прямой метод (Дьяконов, 1974), основанный на интерпретации обобщенной одномерной функции Патерсона, которая вычислялась по формуле

$$\varphi'(z) = \sum_n J_n \cos 2\pi \frac{z}{d_n},$$

где  $J_n$  - интегральная интенсивность  $n$ -го базального отражения, деленная на лоренц-поляризационный фактор для порошков;  $d_n$  - межплоскостное расстояние  $n$ -го базального отражения;  $z$  - текущая координата по перпендикуляру к слоям смешанослойного минерала.

Графики  $\varphi'(z)$  для природного и прокаленного образцов приведены на рис. 2 и 3. На этих графиках выделены главные пики  $A$ ,  $B$ ,  $AB$ ,  $A^2B$  и др., относящиеся соответственно к элементарным каолинитовым ( $d_A = 7.11 \text{ \AA}$ ) и слюдяным слоям ( $d_B = 9.98 \text{ \AA}$ ) и различным их группировкам, существующим в исследуемом минерале. Главные пики  $A^bC$ ,  $A^3C$  и др. на графике  $\varphi'(z)$  природного образца (рис. 2) относятся к группировкам из каолинитовых ( $A$ ) и слоев  $C$  ( $d_C = 12.82 \text{ \AA}$ ) монтмориллонита. Побочные максимумы  $\varphi'(z)$  обозначены буквами  $\alpha$  и  $\beta$ . Значения  $d$  элементарных слоев определялись как средние по положениям всех главных максимумов.

Расчет относительного содержания элементарных слоев, их комбинаций и других параметров переслаивания производился в соответствии с ранее описанной методикой (Дьяконов, 1974, 1978). Из высот главных пиков определялись доли комбинаций из  $m$  слоев  $A$  и  $n$  слоев  $B(C)$ :

$$W_{mn}^3 = h_{mn} / H,$$

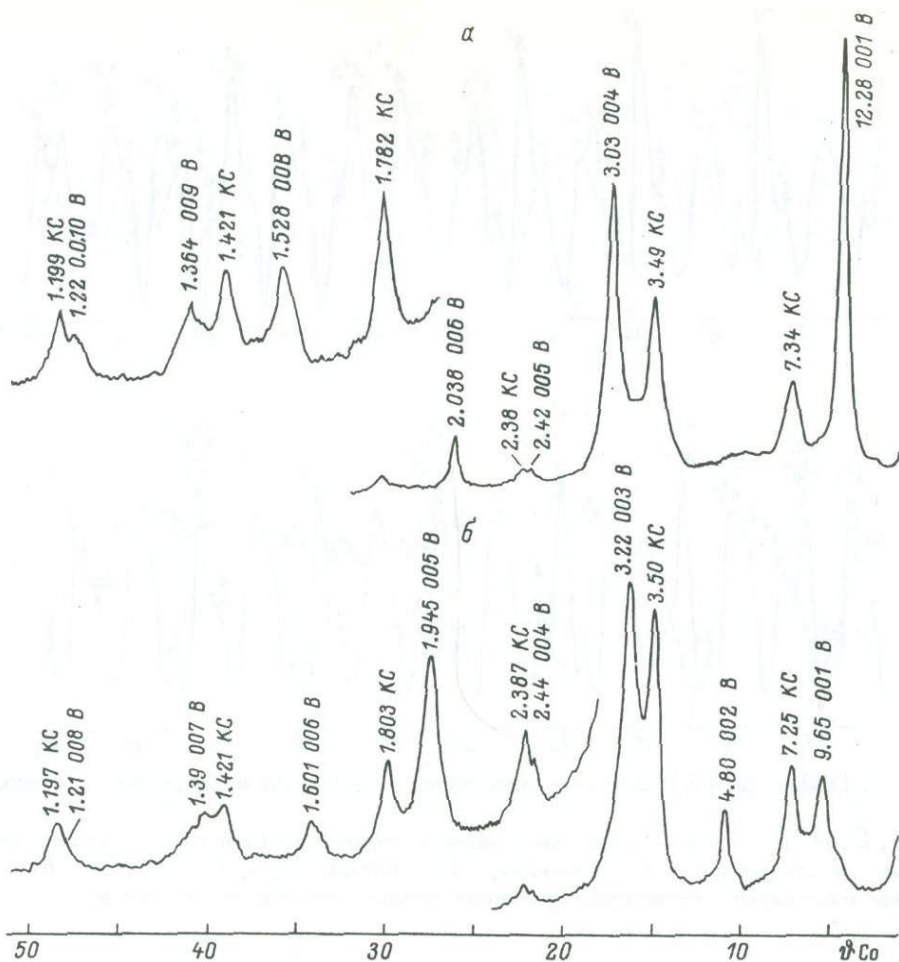


Рис. 1. Базальные отражения природного (а) и прокаленного до 400°(б) образца преобразованного биотита.

КС - смешанослойный каолинит-слюда-сметтит; В -  $N\alpha$ -вермикулит. Условия съемки см. в примечании к табл. 1.

где  $h_{mn}$  - высота главного пика  $A^m B^n$  на графике  $\varphi'(z)$  при  $z = md_A + nd_B$ ;  $H$  - сумма высот всех главных пиков для данного значения  $q = m + n$ .

Далее для каждого  $q$  вычислялась величина  $W_{01} = W(B)$  по формуле

$$W(B) = \frac{1}{q} \sum_{n=1}^q n W_{q-n, n}^3$$

Затем определялось среднее (по всем  $q$ ) значение  $\bar{W}(B)$  (или  $\bar{W}(C)$ ) и стандартное отклонение  $\Delta W(B)$ . Исходя из набора экспериментально определенных значений  $W_{mn}^3$  (табл. 2), выводилась модель переслаивания, т.е. подбирались такие независимые параметры, как фактор ближнего порядка  $S$  и значения условных вероятностей переслаивания, при помощи которых можно было вычислить набор всех значений  $W_{mn}^b$ , близких к  $W_{mn}^3$ .

Определение относительного содержания слоев  $A$ ,  $B$  и  $C$  в данном случае было затруднено тем, что на графике  $\varphi'(z)$  природного образца налагались друг на друга пики  $A^n B^2$  и  $A^{n+1} C$  ( $n = 3, 4, \dots$ ), а на графике  $\varphi'(z)$  прокаленного образца пики  $A^n B$  и  $A^n C$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), так как естественно, что после прокалывания до 400° слой  $C$  сокращались до размера слоев  $B$  из-за уда-

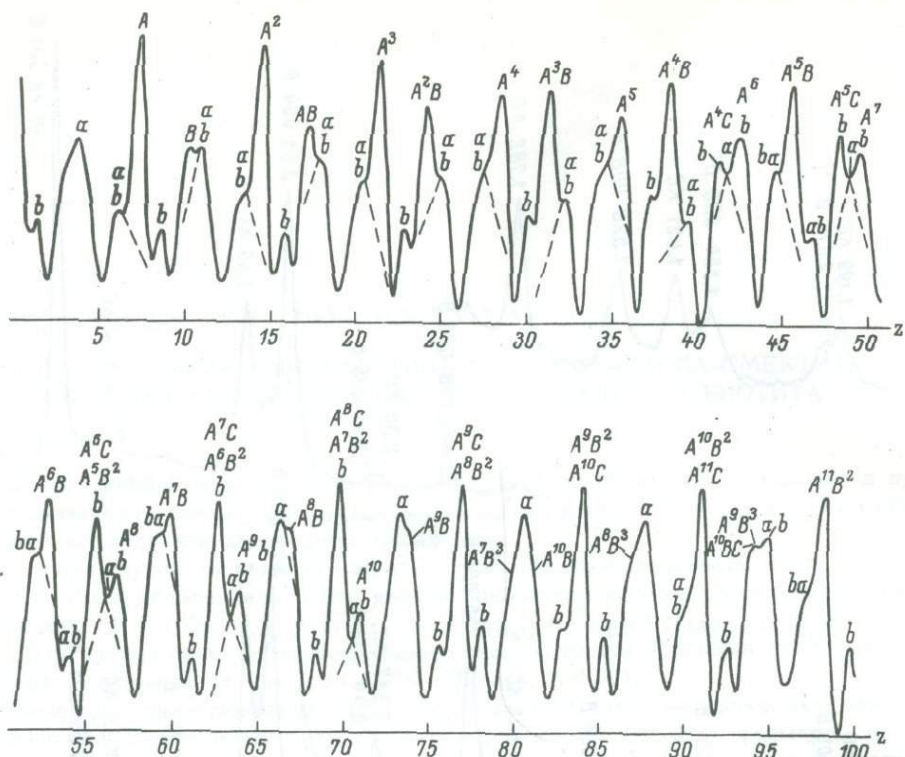


Рис. 2. График  $\varphi'(z)$  для смешанослойного минерала в природном состоянии.

$A, B, C, A^2B$  и т.п. — пики, вызываемые элементарными слоями или их комбинациями в структуре;  $A$  — каолинит,  $B$  — слюда,  $C$  — смектит,  $\alpha, \beta$  — побочные максимумы. Пунктиром отмечено начало отсчета высот пиков.

Т а б л и ц а 1

Межплоскостные расстояния ( $d$ ) и относительные интегральные интенсивности ( $J$ ) базальных отражений смешанослойного минерала

$00l_k / 00l_c$	Природный		Прокален до $400^\circ$	
	$d, \text{Å}$	$J$	$d, \text{Å}$	$J$
001/001	7.34	85	7.25	100
002/003	3.49	100	3.50	98
003/004	2.380	6.2	2.387	4.5
004/005	1.782	4.7	1.803	5.6
005/007	1.421	4.3	1.421	3.4
006/008	1.199	2.1	1.197	3.2

Примечание. Условия съемки: Дифрактометр УРС-50ИМ, фильтрованное  $\text{CoK}\alpha$ -излучение, отражения от слюдоподобной пластинки размером  $\approx 5$  мм;  $d$  измерены без внутреннего стандарта с погрешностью определения углов  $2\theta \approx 0.05^\circ$ ;  $J$  измерены с поправкой на ограниченную длину образца с относительной погрешностью  $\approx 20\%$ ; К — каолинит, С — слюда.

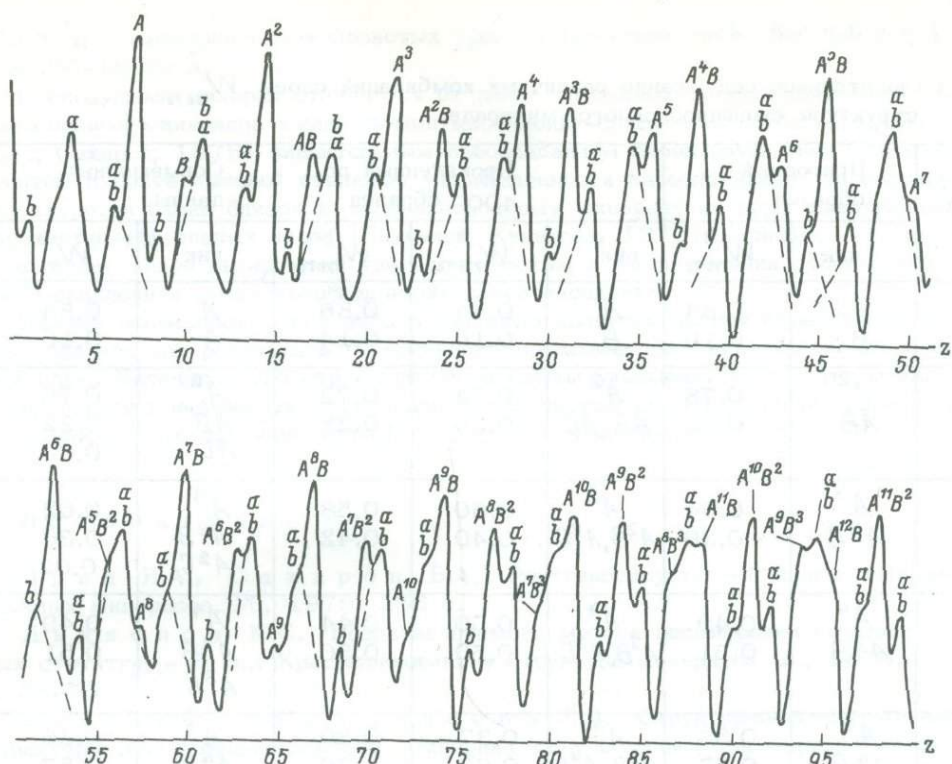


Рис. 3. График  $\varphi'(z)$  для смешанослойного минерала, прокаленного до  $400^\circ$ .

Обозначения те же, что на рис. 2.

ления межслоевой воды и становились неотличимыми от них. Однако совмещение данных для природного и прокаленного образцов позволило установить доли группировок со слоями  $B$  и  $C$  по отдельности. Покажем, как это делалось, например, для группировок из 7 слоев. Из табл. 2 видно, что для  $\varphi = 7$  экспериментальные данные следующие: для природного образца:  $W_{A^7} = 0.22$ ,  $W_{A^6B} = 0.35$ ,  $W_{A^6C} + W_{A^5B^2} = 0.43$ ; для прокаленного образца:  $W_{A^7} = 0.14$ ,  $W_{A^6B} + W_{A^6C} = 0.78$ ,  $W_{A^5B^2} = 0.08$ . Учитывая, что все эти данные определены с погрешностями и  $W_{A^7}$  в обоих случаях должно быть одно и то же, так как количество слоев  $A$  не изменяется при прокаливании, в качестве  $W_{A^7}$  берем среднее из обоих определений —  $0.18$ , а доли остальных группировок, которые в сумме должны составлять  $1 - 0.18 = 0.82$ , определяем по методу наименьших квадратов, используя все связующие их соотношения как условные уравнения. Окончательные результаты этих расчетов представлены в последнем столбце табл. 2. Из них было вычислено содержание слоев слюды  $W(B) = 0.11$  ( $\Delta W(B) = 0.03$ ) и смектита  $W(C) = 0.03$  ( $\Delta W(C) = 0.02$ ).

Расчетные величины  $W_{mn}^b$ , приведенные в табл. 2, были получены для двухкомпонентной модели структуры из слоев  $A$  и  $B$  ( $C$ ), т.е. слои  $B$  и  $C$  считались идентичными, что соответствует структуре прокаленного образца. В расчете были использованы следующие параметры:  $W(B, C) = 0.14$ ,  $S = 4$ ;  $P(BB) = P(BAB) = P(BA^2B) = P(BA^3B) = 0$ ,  $P(A^5) = 0.682$ . ( $P$  — условные вероятности существования в структуре указанных в скобках комбинаций слоев). Выведенная модель, которая хорошо согласуется с  $W_{mn}^b$ , состоит из фрагментов  $BA^4B$ ,  $BA^5B$ ,  $BA^6B$  и т.д., причем доля каждого из этих фрагментов тем меньше, чем больше каолинитовых слоев между слюдяными. Если бы переслаивание было полностью упорядоченным, то структура состояла бы только из фрагментов  $BA^6B$  и при этом достиглось бы наиболее равномерное

Таблица 2

Относительное содержание различных комбинаций слоев  $W_{mn}$  в структуре смешанослойного минерала

$q$	Природный образец		Прокаленный до 400° образец			Совмещенные данные	
	пик	$W_{mn}^a$	пик	$W_{mn}^a$	$W_{mn}^b$	пик	$W_{mn}^a$
1	A	0.84	A	0.84	0.86	A	0.84
	B	0.16	B	0.16	0.14	B	0.16
2	$A^2$	0.78	$A^2$	0.74	0.72	$A^2$	0.76
	AB	0.22	AB, AC	0.26	0.28	AB	0.22
						AC	0.02
3	$A^3$	0.64	$A^3$	0.60	0.58	$A^3$	0.62
	$A^2B$	0.36	$A^2B, A^2C$	0.40	0.42	$A^2B$	0.36
						$A^2C$	0.02
4	$A^4$	0.49	$A^4$	0.50	0.44	$A^4$	0.49
	$A^3B$	0.51	$A^3B, A^3C$	0.50	0.56	$A^3B$	0.51
						$A^3C$	-
5	$A^5$	0.35	$A^5$	0.37	0.30	$A^5$	0.36
	$A^4B$	0.57	$A^4B, A^4C$	0.63	0.70	$A^4B$	0.57
	$A^4C, A^3B^2$	0.08				$A^4C$	0.06
						$A^3B^2$	0.01
6	$A^6$	0.25	$A^6$	0.24	0.20	$A^6$	0.24
	$A^5B$	0.51	$A^5B, A^5C$	0.76	0.75	$A^5B$	0.51
	$A^5C, A^4B^2$	0.24	$A^4B^2$	-	0.04	$A^5C$	0.25
						$A^4B^2$	-
7	$A^7$	0.22	$A^7$	0.14	0.14	$A^7$	0.18
	$A^6B$	0.35	$A^6B, A^6C$	0.78	0.74	$A^6B$	0.37
	$A^6C, A^5B^2$	0.43	$A^5B^2$	0.08	0.12	$A^6C$	0.39
						$A^5B^2$	0.06
8	$A^8$	0.11	$A^8$	0.06	0.09	$A^8$	0.08
	$A^7B$	0.24	$A^7B, A^7C$	0.72	0.69	$A^7B$	0.25
	$A^7C, A^6B^2$	0.65	$A^6B^2$	0.22	0.22	$A^7C$	0.46
						$A^6B^2$	0.21
9	$A^9$	0.06	$A^9$	0.04	0.06	$A^9$	0.05
	$A^8B$	0.16	$A^8B, A^8C$	0.66	0.61	$A^8B$	0.16
	$A^8C, A^7B^2$	0.78	$A^7B^2$	0.30	0.33	$A^8C$	0.49
						$A^7B^2$	0.30

распределение B среди преобладающих слоев A с образованием максимально однородной структуры.

Таким образом, в исследуемом смешанослойном минерале наряду со слоями каолинита установлено 0.11 слоев слюды и 0.03 слоев монтмориллонита. Их распределение среди преобладающих слоев каолинита хотя и отклоняется от упорядоченного, равномерного, но это отклонение значительно меньше, чем от статистически беспорядочного распределения. Слои слюды в исследуемом минерале, по-видимому, диоктаэдрические, близкие к мусковиту, судя по величине  $d_B =$



$=9,98 \text{ \AA}$ ; у магнезиально-железистых триоктаэдрических слюд, как правило,  $d_B = 10,04-10,05 \text{ \AA}$ .

Исследуемый минерал отличается от ранее описанных трехкомпонентных смешанослойных минералов каолинит-монтмориллонит-слюда (Schultz e.a., 1971; Дриц, Сахаров, 1976) значительным преобладанием слоев слюды над монтмориллонитом и более высокой степенью упорядоченности переслаивания. По составу и структуре он очень близок к смешанослойному минералу из коры выветривания карбонатно-эффузивных пород (Дьяконов, Куликова, 1975), отличаясь от него в основном менее выраженной упорядоченностью в распределении слоев слюды и монтмориллонита среди преобладающих слоев каолинита.

Важной особенностью описанного минерала является полная определенность его генезиса как результата гипергенного метасоматоза магнезиально-железистых слюд. Наличие в его структуре слоев слюды указывает на то, что механизм гипергенного превращения магнезиально-железистых слюд в каолинит носит, если не полностью, то частично трансформационный характер.

## Л и т е р а т у р а

Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М., 1976. 256 с.

Дьяконов Ю.С. Развитие прямого метода расшифровки смешанослойных структур. - В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., 1974, с. 33-43.

Дьяконов Ю.С., Куликова Г.В. Структурно-генетическая характеристика смешанослойного минерала типа каолинит-монтмориллонит из коры выветривания карбонатно-эффузивных пород (Северный Казахстан). - Литол. и полезн. ископ., 1975, № 3, с. 32-43.

Дьяконов Ю.С. К методике интерпретации кривых распределения слоев в прямом методе расшифровки смешанослойных структур. - В кн.: Рентгенография минерального сырья и реальное строение минералов. М., 1978, с. 7-13.

Львова И.А. Месторождения вермикулита СССР. Л., 1974. 231 с.  
Schultz L.G., Shepard A.O., Blackmon P.D., Starkey H.C. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan Peninsula, Mexico. - Clays and clay miner., 1971, vol. 19, N 3, p. 137-150.

Е.М. Доливо-Добровольская,  
Е.М. Подклетнова

## ОБ УПОРЯДОЧЕННОСТИ, ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЕ СИММЕТРИИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МУЛЛИТА

Муллит на всех стадиях изучения доставляет много затруднений, касается ли это температуры образования, химического состава, кристаллической структуры, области существования на фазовой диаграмме и т.д. Сложности эти объясняются переменностью состава, дефектностью и различной упорядоченностью кристаллической структуры муллита, а также зависимостью всех этих параметров от происхождения и термической истории.

Состав муллита варьирует в пределах  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (в дальнейшем обозначается как  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1.5/1-2/1$ ) и не является стехиометрическим. Имеется ряд работ, в которых раздвигаются границы изменения состава и дискутируется вопрос о существовании изоморфного ряда от силлиманита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  через муллиты к муллитоподобной фазе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Барта, Барта, 1956; Aramaki, 1961; Durovič, 1962, 1963; Saalfeld, 1962; Cameron, 1977).

В основе кристаллической структуры муллита лежит ромбическая структура силлиманита  $\text{Al}_{\text{VI}}[\text{Al}_{\text{IV}}\text{SiO}_5]$ . Для структуры силлиманита характерны октаэдрические колонки, состоящие из  $\text{Al}_{\text{VI}}\text{O}_6$  и тянущиеся в направлении оси *C*, переслаиваемые вдвоенными по вершинам алюмокремнекислородными цепочками, в которых атомы *Si* и  $\text{Al}_{\text{IV}}$  чередуются в шахматном порядке.

В муллите, более богатом алюминием, атомы алюминия статистически замещают атомы кремния. При этом для компенсации заряда при замещении  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  удаляется по статистическому закону от 12.5 до 20% (соответственно составам 1.5/1-2/1) атомов кислорода. Чтобы тетраэдры не остались „открытыми“, соответствующее количество катионов из центров тетраэдров сдвигается, занимая другую тетраэдрическую позицию, в силлиманите свободную. Такие кислородные вакансии делают структуру муллита дефектной. Кроме того, как будет показано в дальнейшем, ей свойственна также разная степень упорядоченности в размещении атомов *Si*,  $\text{Al}_{\text{IV}}$  и вакансий кислорода, зависящая от термоистории и состава.

В свете изложенного становится ясным, что при изучении различных закономерностей в муллитовых фазах необходима максимальная стандартизация всех условий эксперимента. Особенно это касается условий образования муллита.

Целью нашей работы было изучение влияния состава и степени упорядоченности муллита на изменение параметров ячейки. Образцы были синтезированы С.П. Шмитт-Фогелевичем (Всесоюзный институт огнеупоров) из окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  методом индукционной плавки при температуре до 1900 °C. Составы полученных муллитов, определенные химическим путем, практически покрывают всю область существования муллитов (табл. 1).

Синтезированные образцы муллитов были быстро охлаждены на воздухе (в течение нескольких минут), так что можно было считать, что предоставленные нам образцы обладают наиболее разупорядоченной структурой.

Нами была предпринята попытка получить муллит с более упорядоченной структурой. Для этого половина каждого образца была выдержана при температуре

Т а б л и ц а 1

Химический состав муллитов

	Номера образцов						
	1	2	3	4	5	6	7
$Al_2O_3/SiO_2$	1.59	1.66	1.73	1.80	1.83	1.92	2.06

П р и м е ч а н и е. В обр. № 7 кроме муллита было некоторое количество свободного корунда.

1500° в течение 4 ч, а затем медленно охлаждена. До  $\approx 700^\circ$  скорость охлаждения составляла 20 град/ч, а затем охлаждение шло вместе с печью.

Обе партии образцов (исходные и отожженные) были исследованы на дифрактометрах ДРОН с излучением  $Cu K\alpha$ , со скоростью вращения счетчика 0.5 и 0.25 град/мин. В качестве внутреннего эталона был использован Ge ( $\alpha = 5.6568(2)$ ). Расчет параметров производился по отражениям 331 ( $2\theta_{Cu} \approx 60.9^\circ$ ), 002 ( $\approx 64.6^\circ$ ), 151 ( $\approx 70.4^\circ$ ).

Дифрактограммы показали значительно лучшую окристаллизованность образцов после отжига, более четкое разрешение максимумов и меньший разброс экспериментальных данных.

Закономерности изменения параметров ромбической ячейки муллитов приведены на рис. 1 и в табл. 2. С увеличением содержания Al наиболее сильно изменяется параметр  $a$ , менее всего — параметр  $c$ . Обращает на себя внимание, что до состава приблизительно 1.8/1 параметры меняются мало, но после этого критического состава параметр  $a$  резко возрастает, параметр  $b$  несколько уменьшается, незначительно увеличивается параметр  $c$ .

Графики показывают, что изменение параметров ячейки происходит не по линейному закону в противоположность данным предыдущих исследований (Trömel и др., 1957, Gelsdorf и др., 1958, 1961; Aramaki, Roy, 1962; Durovič, 1962). Этот вывод не кажется странным, так как одновременно с обычным замещением кремния алюминием в одной и той же позиции происходит частичное заселение новой позиции, занятость которой увеличивается по мере возрастания содержания алюминия, а соответственно повышается и степень дефектности структуры.

Характер изменения параметров ячейки для разупорядоченной и более упорядоченной структуры сохраняется.

Одновременное увеличение параметра  $a$  и уменьшение параметра  $b$  с увеличением содержания Al приближает ячейку к тетрагональной. Мерой такого эффекта может служить степень сближения характерных пиков дублета 120 и 210 (соответственно  $2\theta_{Cu}$  25.9 и  $26.2^\circ$ ) (Доливо-Добровольская, Подклетнова, 1979). На рис. 2 показана зависимость величины  $\Delta 2\theta_{Cu} = 2\theta_{210} - 2\theta_{120}$  от состава муллита. Действительно, наблюдается закономерное сближение пиков с увеличением содержания Al. Для более разупорядоченной структуры тетрагонализация проявляется более сильно (рис. 1).

Отсюда следует, что величина  $\Delta 2\theta$  зависит от состава муллита, но она может дать правильную информацию о составе, если будет учтена степень упорядоченности структуры. Эта чрезвычайно информативная для муллитов величина может быть использована для выявления и других структурных зависимостей. Параллельно плоскостям (120) и (210) расположены важнейшие атомные плоскости в структуре, в которых группируются тетраэдрические позиции (рис. 6, б), т.е. позиции, реагирующие на изменение состава и тесно связанные с дефектностью и упорядоченностью структуры. Этим плоскостям соответствуют и самые интенсивные отражения.

Вместе с тем нужно сказать, что из этих двух отражений отражение 210 является более чувствительным к изменению состава и степени упорядоченности

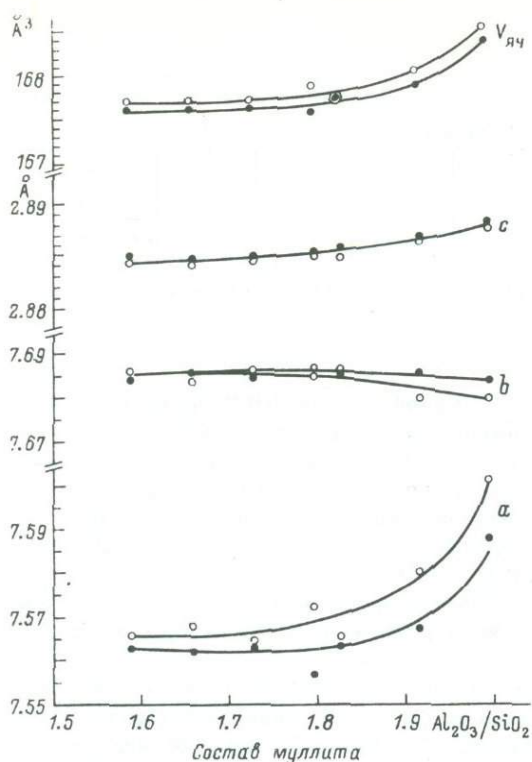


Рис. 1. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки муллита от состава.

○ — разупорядоченная структура;  
● — более упорядоченная структура.

(рис. 3), что следует также и из упомянутой выше зависимости изменения параметров ячейки (большее изменение параметра  $a$ , меньшее —  $b$ ).

Здесь уместно отметить, что отражения 120 и 210, очень чувствительные к структурным изменениям, не рекомендуется использовать в рентгенографическом количественном анализе муллита. Однако именно эти отражения как наиболее интенсивные повсеместно используются для анализа. Более пригодными являются вторые по интенсивности отражения 110 и 220 (Доливо-Добровольская, Дашенко, 1979).

Сопоставление приводимых нами данных и всех имеющихся в литературе структурных данных по муллитам заставляют более критически отнестись к устоявшемуся мнению о пространственной группе симметрии. До настоящего времени расшифрованы структуры муллитов пяти составов: 1.56/1 (Saalfeld, Guse, 1981), 1.71/1 и 1.83/1 (Дюрович, 1962; Durovič, 1969), 1.92/1 (Burnham, 1963–1964), 2/1 (Sadanaga e.a., 1962). Во всех этих работах для муллита дается пространственная группа  $Pbam$  и параметр  $c = 2.88 \text{ Å}$ .

Еще в первой расшифровке структуры силлиманита Тейлор (Taylor, 1928), давая пространственную группу  $Pbnm$  ( $D_{2h}^{16}$ ) и параметр  $c = 5.76 \text{ Å}$ , указывал, что если учитывать интенсивности, то в силлиманите можно выделить псевдоячейку с параметром  $c' = c/2$  и пространственной группой  $Pbam$  ( $D_{2h}^9$ ). Это связано с близкой рассеивающей способностью  $Si$  и  $Al$ . На рентгенограммах псевдопериодичность выявляется по наличию слабых по интенсивности нечетных слоевых линий, полученных с кристалла при вращении вокруг оси  $c$ .

В структуре муллита размещение атомов  $Si$  и  $Al_{IV}$  в тетраэдрах статистическое в отличие от упорядоченного в силлиманите. И если бы разница между структурами силлиманита и муллита была бы только в этом, то, конечно, у муллита была бы ячейка с параметром  $c$  в два раза меньшим, и группа была бы  $Pbam$ . Однако избыток атомов  $Al_{IV}$  в муллитах по сравнению с силлиманитом меняет картину. Происходит замещение  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$  по статистическому закону и одновременно некоторое заселение новой тетраэдрической позиции, не занятой в силлиманите.

Как уже говорилось выше, для компенсации заряда требуется соответствующее удаление атомов кислорода. Во всех структурных работах было показано, что удаление атомов кислорода происходит из определенного положения (позиция  $O_{III}$ ) (рис. 6). Для этих атомов кислорода характерно аномально большое тепловое колебание, почти в два раза большее, чем для остальных (Burnham, 1963, 1963–1964). Чтобы два тетраэдра, прежде связанные этим кислородом, не остались «открытыми», катионы из центра тетраэдра смещаются в новое тетраэдрическое положение, обозначаемое  $Al_{IV}^*$ . В этом случае один из атомов кислоро-

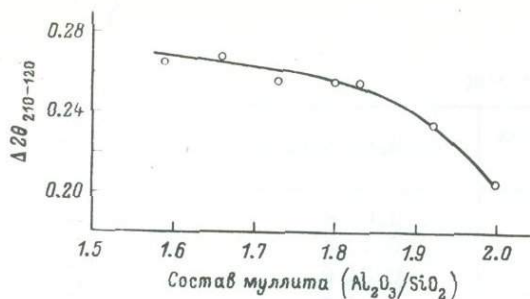


Рис. 2. Зависимость величины  $\Delta 2\theta_{Cu} = 2\theta_{210} - 2\theta_{120}$  от состава муллита.

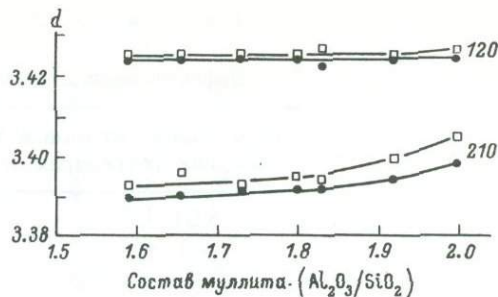


Рис. 3. Влияние состава муллита и упорядоченности на положение отражений 210 и 120.

□ - разупорядоченный; ● - упорядоченный.

да, окружающий новое тетраэдрическое положение и обозначаемый как  $O_{III}^*$ , немного смещается и оказывается в тройной координации вместо обычной двойной. Эти перемещения выявляются на картине электронной плотности во всех структурных работах по муллитам.

Какие же атомы, Si или Al, попадают в новое тетраэдрическое положение? По данным табл. 3 можно судить о дефиците заряда на  $O_{III}^*$  при разных вариантах размещения тетраэдрических катионов. Наименьший избыточный положительный заряд будет в том случае, если во всех трех тетраэдрах будут атомы Al: один - в положении  $Al_{IV}^*$ , два - в положении (Si, Al). Во всяком случае в тщательно выполненной структурной работе по муллиту 1.92/1 (Burnham, 1963-1964) для  $Al_{IV}^* - O$  указаны большие межатомные расстояния.

Наличие такого комплекса из трех  $AlO_4$ -тетраэдров неизбежно влияет на ближайшие сферы координации, усиливая степень упорядоченности в распределении атомов Si и Al по тетраэдрическим положениям, а соответственно - и дефектов в позициях  $O_{III}^*$ . Законно предположить, что при увеличении содержания Al (соответственно увеличению занятости позиции  $Al_{IV}^*$ ) упорядоченность должна усиливаться. Сказанное можно сопоставить с результатами эксперимента (рис. 1), которые показывают, что в ряду муллитов 1.5/1-2/1 кривые изменения параметров для более упорядоченных муллитов все больше отклоняются от кривой менее упорядоченных.

Есть основание предположить, что полностью неупорядоченных муллитов не должно быть. Такое же мнение высказывалось и Бернхемом (Burnham,

Т а б л и ц а 2

Параметры решетки муллитов

Химический состав муллита $Al_2O_3 / SiO_2$	Неупорядоченная структура			Упорядоченная структура		
	$a \pm \Delta a, \text{ \AA}$	b	c	a	b	c
1.59/1	7.566(3)	7.686(1)	2.8845(5)	7.563(3)	7.6840(5)	2.8846(2)
1.66/1	7.568(7)	7.683(1)	2.8841(2)	7.562(2)	7.6842(5)	2.8846(2)
1.73/1	7.564(2)	7.686(1)	2.8845(2)	7.563(3)	7.6839(2)	2.8847(2)
1.80/1	7.572(4)	7.684(1)	2.8849(2)	7.556(2)	7.6862(3)	2.8850(2)
1.83/1	7.565(3)	7.686(1)	2.8847(2)	7.563(1)	7.6854(7)	2.8858(2)
1.92/1	7.580(3)	7.679(1)	2.8862(2)	7.567(3)	7.6850(6)	2.8866(2)
2/1	7.601(4)	7.679(4)	2.8875(2)	7.588(2)	7.6837(3)	2.8876(2)

Т а б л и ц а 3

Дефицит заряда атома $O_{III}$	
Размещение атомов в трех соседних тетраэдрах	Дефицит заряда
3 Si	1.00 e
1 Al + 2 Si	0.75 e
2 Al + 1 Si	0.50 e
3 Al	0.25 e

1963–1964). Этот факт подтверждает и эксперимент. Во всех вышеуказанных работах отмечалось, что исследованные муллиты при увеличении времени экспозиции выявляли слабые нечетные слоевые линии или диффузные пятна, а в одной из работ (Agrell, Smith, 1960) сообщалось о получении муллита с яркими пятнами на нечетных слоевых линиях, т.е. муллита, упорядоченного в высокой степени, названного  $S$ -муллитом в отличие от обычного диффузного  $D$ -муллита. Наличие же упорядоченности исключает группу  $Pbam$ .

В пользу силлиманитовой пространственной группы  $Pbnm$  и удвоенного параметра ячейки  $c$  (5,76 Å) говорит также и сравнительный анализ двух групп  $Pbam$  и  $Pbnm$  (рис. 4). В группе  $Pbam$  атомы  $O_{III}$  с координатами  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$  и  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  жестко закреплены в позиции центром инверсии, плоскостью  $m$  и осью 2. Смещение атома кислорода в положение  $O_{III}^*$  противоречит этим симметрическим операциям. В то же время, если принять группу  $Pbnm$ , то атом  $O_{III}$  оказывается расположенным только в плоскости  $m$  с двумя степенями свободы —  $x$  и  $y$ . Смещение  $O_{III}$  в положение  $O_{III}^*$  происходит в самой плоскости и вполне закономерно: центр инверсии отстоит от плоскости  $m$  на  $1/4$  трансляции по оси  $Z$ , а вместо простой оси 2 здесь проходит винтовая ось  $2_1$ . Из такой позиции естественнее и удаление „лишних“ атомов кислорода. А самое главное, в группе  $Pbnm$  с параметром  $c = 5,76$  Å могут быть описаны все явления, свойственные дефектной структуре муллита: изменение состава и степени упорядоченности муллитов. В рамках группы  $Pbam$  эти явления описать нельзя. Отметим также, что атомы  $O_{III}$  по сравнению с атомами кислорода других позиций характеризуются аномально высокими тепловыми колебаниями, а это более естественно для позиции группы  $Pbnm$ .

На ранней стадии изучения, когда нужно было разобраться в принципиальных чертах структуры муллита, псевдоячейка была оправдана, тем более, что все структурные определения в то время проводились на ярких рефлексах. Сейчас исследуются более тонкие структурные соотношения в муллитах, привлекаются и диффузные отражения. Так, снимки, полученные в высокоразрешающем электронном микроскопе (Nakajima e.a., 1975) указывают на период  $c$ , в два раза больший, чем для псевдоячейки, а это неизбежно приводит к группе  $Pbnm$ . Принципиальный интерес будет представлять расшифровка структуры  $S$ -муллита.

Сильное изменение параметра  $a$  в зависимости от состава, по сравнению с параметрами  $b$  и  $c$  (рис. 1), отмечаемое и другими авторами, должно найти объяснение в особенностях структуры муллитов. При близости значений параметров  $a$  и  $b$  ( $\Delta \approx 0,10-0,13$  Å) происходит резкое увеличение параметра  $a$  и небольшое уменьшение параметра  $b$ . Если привлечь наши данные по изменениям параметров, а также литературные данные по расшифровке структур муллитов разных составов, то можно дать следующую трактовку этого явления.

Атом  $O_{III}$ , сочленяющий две кремнекислородные цепочки, может быть удален при компенсации заряда из двух симметрично связанных положений — с оси  $a$  и с оси  $b$  (см. рис. 6). При этом могут быть два варианта изменений в структуре: 1) статистическое удаление  $O_{III}$  с оси  $b$  — смещение  $Al_{IV}^*$  в сторону оси  $a$ , смещение  $O_{III}^*$  с оси  $a$ ; 2) удаление  $O_{III}$  с оси  $a$  — смещение  $Al_{IV}^*$  в сторону оси  $b$ , смещение  $O_{III}^*$  с оси  $b$ .

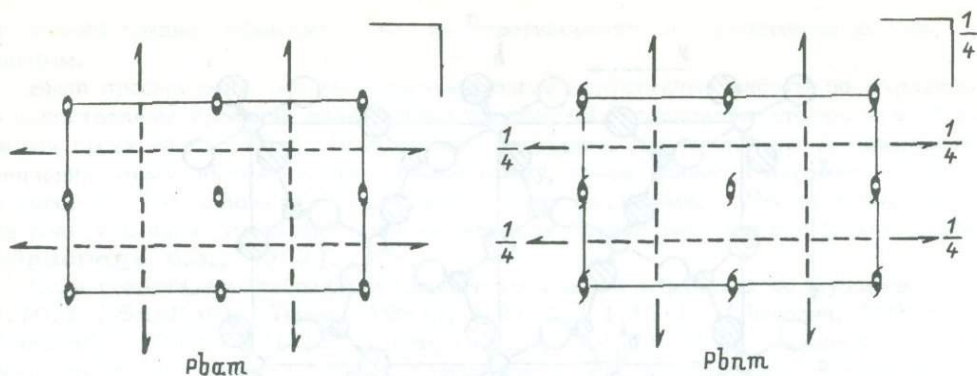


Рис. 4. Пространственные группы симметрии  $Pbam(D_{2h}^9)$  и  $Pbnm(D_{2h}^{16})$ .

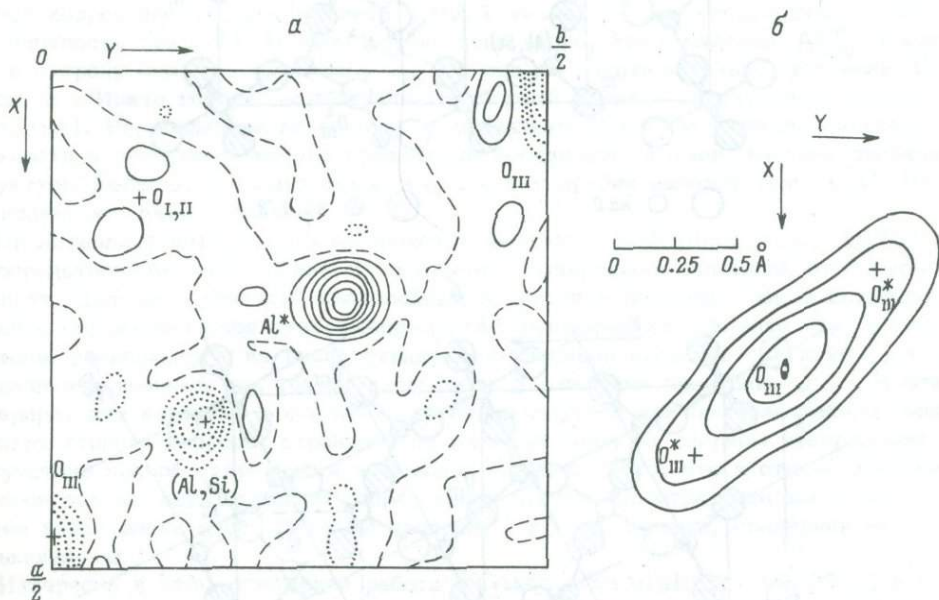


Рис. 5. Сечение  $Z = 1/2$  трехмерного разностного синтеза Фурье (а), рассчитанного с использованием  $F_{obs}$  для муллита,  $F_{calc}$  для силлиманита; начало координат соответствует точке  $1/2 \cdot 1/2 \cdot 0$  на рис. 6; крестиками обозначены атомные позиции в силлиманите (Burnham, 1962-1963). На рис. 5, 6 - распределение электронной плотности в плоскости, параллельной (001) на  $Z=1/2$  для области, окружающей центр симметрии на  $1/2 \cdot 0 \cdot 1/2$  (Burnham, 1963-1964).

При удалении атома из структуры естественно ожидать, что образовавшаяся пустота будет стремиться уменьшиться. С другой стороны, замещение  $Si^{4+}$  ( $r = 0.40 \text{ \AA}$ ) на более крупный катион  $Al^{3+}$  ( $r = 0.49$ ) должно сказываться на увеличении соответствующего параметра. Если сопоставить наши экспериментальные данные; которые в общих чертах соответствуют данным других авторов (увеличение параметра  $a$  и уменьшение  $b$  с увеличением содержания  $Al$ ), с вышеизложенным рассуждением, то в структуре должен реализоваться первый вариант. В пользу этого аргумента говорит также то, что параметр  $b$  больше  $a$  и удаление  $O_{III}$  с оси  $b$  представляется более вероятным. Второй вариант

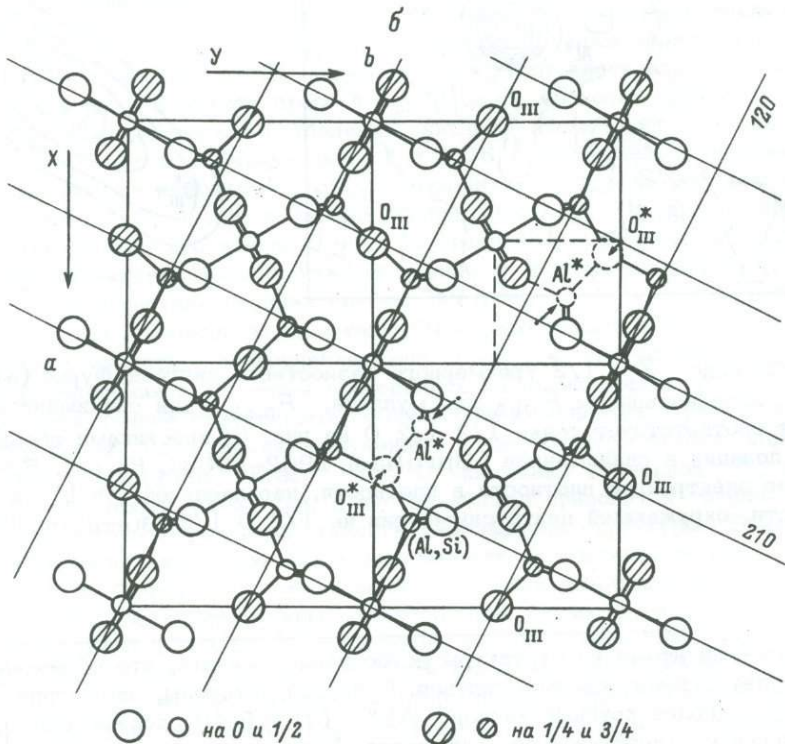
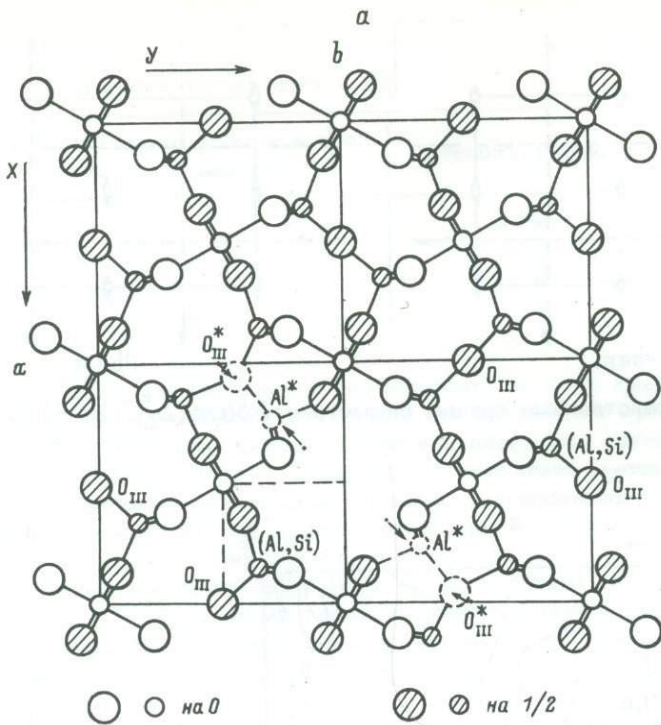


Рис. 6. Проекция структуры муллита (четыре элементарные ячейки).

а - общепринятый в литературе вариант проекции: пространственная группа  $P6am$ , удаление кислорода  $O_{III}$  с оси  $a$ , смещение  $Al^*$  в сторону оси  $b$ ; б - предлагаемый вариант: пространственная группа  $P6m$ , удаление  $O_{III}$  с оси  $b$ , смещение  $Al^*$  в сторону оси  $a$ . Выделенные штриховой линией области в ячей-



не только трудно объяснить, но он противоречит и экспериментальным данным.

Были просмотрены все вышеперечисленные структурные работы по муллитам и сопоставлены проекции электронных плотностей, координаты атомов и изображения проекций структур. Выяснилось следующее. Исследователи не придавали значения этому обстоятельству, по-видимому, из-за близости параметров  $\alpha$  и  $\beta$  и того, что оба положения  $O_{III}$  симметрично связанные. Может быть, сыграла роль традиция, установившаяся со времени первой расшифровки 2/1-муллита (Sadanaga e.a., 1962).

Если сопоставить таблицы координат атомов, то в работах по муллитам 1.56/1 (Saalfeld, Guse, 1981), 1.71/1 и 1.83/1 (Дюрович, 1962; Durovič, 1969), 2/1 (Sadanaga e.a., 1962)  $Al_{IV}^*$  смещается в сторону оси  $b$ , по муллиту 1.92/1 (Burnham, 1963-1964) — в сторону оси  $\alpha$ .

В работах по муллитам 1.71/1, 1.83/1 и 2/1 проекции электронной плотности даны без точной координатной привязки, поэтому судить о смещениях не представляется возможным. Для муллита 1.56/1 электронная плотность не приведена в статье вообще. Бернхем, работы которого и изложение их отличаются особой корректностью, для муллита 1.92/1 указал точные координаты электронной плотности (рис. 5). В этом случае ясно видно, что смещение  $Al_{IV}^*$  происходит в сторону оси  $\alpha$ , смещение  $O_{III}^*$  — с оси  $\alpha$ , следовательно, удаление  $O_{III}^*$  с оси  $b$ . Иначе говоря, осуществляется первый вариант структурных изменений (рис. 6,б). Но, несмотря на точную координатную привязку проекции электронной плотности и следующие из нее правильные координаты атомов, рисунок проекции структуры Бернхем приводит такой же, как и у других авторов (рис. 6,а). Несомненно, это дань традиции.

Представляет интерес работа японских авторов (Nakajima e.a., 1975) по непосредственному наблюдению в электронном микроскопе доменной структуры в муллите. Пытаясь «увидеть» кислородные вакансии в доменах, они, к сожалению, заранее ограничили себя утверждением, что маловероятно удаление  $O_{III}$  с оси  $b$  (исходя, по-видимому, из распространенных рисунков проекции структуры), и направили электронный луч только вдоль оси  $b$ , получив проекцию  $\alpha c$ . И вся интерпретация картины, в общем-то довольно смутной для решения такого тонкого структурного вопроса, строилась по меньшей мере на спорном утверждении. Отсутствие полной уверенности в выводах видно из того, что в статье японских авторов все же есть фраза об «образовании пустого пространства вдоль оси  $b$ ». Более убедительна здесь была бы проекция  $\alpha b$  и, конечно, сравнение ее с проекцией  $\alpha c$ .

Интересна в этом отношении работа (Guse, Saalfeld, 1976) об изучении диффузного рассеяния методом электронной дифракции. Четко наблюдается удвоенный параметр  $c = 2c' = 5.76 \text{ \AA}$ . Диффузные рефлексы на электронограммах  $0kl$  и  $h0l$  сильно отличаются. И если рефлексы плоскости  $h0l$  указывают на сверхструктурность, то рефлексы на  $0kl$  авторы объясняют напряженностью решетки. Не связана ли такая напряженность с наличием пустот (кислородных вакансий) по оси  $b$ ?<sup>1</sup>

И последнее. Желательно унифицировать координаты атомов в структурах всех многочисленных составов муллитов, подчеркнув родство со структурой силлиманита. В настоящее время в литературе наблюдается разнობой. За образец следовало

<sup>1</sup> Уже после сдачи статьи в печать авторы познакомились с рефератом работы (Ylä-Jääski, Nissen, 1983; Реферат. журн. «Геология», 1984, №4, 4B213), в которой на основании экспериментальных данных было показано, что кислородные вакансии образуются в каналах, параллельных оси  $b$ .

Рис. 6 (продолжение).

ке показывают полное соответствие с проекцией электронной плотности (см. рис. 5) в случае (б) и отсутствие его в случае (а). Стрелками указаны направления смещений атомов.

бы взять координаты атомов для структуры муллита 1.92/1, в которой связь со структурой силлиманита соблюдена. На рис. 6,  $\delta'$  изображена проекция структуры муллита 1.92/1, построенная по координатам атомов, взятым из работы (Burnham, 1963-1964), которая соответствует защищаемому нами варианту структуры.

## В ы в о д ы

1. Параметры решетки муллитов в ряду  $1.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , синтезированных в одних и тех же условиях, изменяются нелинейно. Нелинейность заметно проявляется при составах, больших 1.80/1. Параметры  $a$  и  $c$  возрастают ( $a$  - сильно,  $c$  - незначительно),  $b$  - немного уменьшается.

2. Характер изменения параметров решетки для разупорядоченных и более упорядоченных структур сохраняется. Упорядочение приводит к уменьшению параметра  $a$  во всем интервале составов, а также к уменьшению объема элементарной ячейки. На параметры  $b$  и  $c$  упорядоченность почти не влияет.

3. Полностью разупорядоченных структур муллитов не должно быть из-за наличия комплекса из трех  $\text{AlO}_4$ -тетраэдров с сопутствующей ему кислородной вакансией. Это способствует появлению в структуре доменов. За счет кислородных вакансий структура муллита всегда дефектна.

4. С увеличением содержания  $\text{Al}$  упорядоченность в структуре возрастает.

5. С увеличением содержания  $\text{Al}$  усиливается эффект тетрагонализации (сближение параметров  $a$  и  $b$ ). Мерой эффекта служит расстояние между интенсивными пиками дублета 120 и 210 ( $\Delta 2\theta_{210-120}$ ) - с увеличением содержания  $\text{Al}$  пики сближаются. Тетрагонализация проявляется сильнее в разупорядоченных структурах.

6. Величина  $\Delta 2\theta_{210-120}$  может быть использована для определения состава муллита, но только при учете степени упорядоченности.

7. Не рекомендуется для количественного рентгеновского анализа на муллит использовать интенсивности структурно чувствительных отражений 210 и 120. Более пригодны вторые по интенсивности отражения 110 и 220.

8. Структура муллита может быть описана только в пространственной группе симметрии  $Pbnm (D_{2h}^{16})$  с параметром  $c = 5,76 \text{ \AA}$ .

9. При замещении атома  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  возникают вакансии за счет удаления того атома кислорода  $\text{O}_{III}$ , который расположен на оси  $b$ . Соответственно тетраэдрические катионы перемещаются в позицию  $\text{Al}^*$  в сторону оси  $a$ .

Авторы выражают глубокую благодарность С.П. Шмитт-Фогелевичу за любезно предоставленные образцы муллитов.

## Л и т е р а т у р а

Барта Р., Барта Ч. К вопросу изучения системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . - ЖПХ, 1956, т. 29, с. 341-353.

Доливо-Добровольская Е.М., Дащенко Т.И. Количественный рентгеновский анализ фаз в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . - В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л., 1979, с. 101-105.

Доливо-Добровольская Е.М., Подклетнова Е.М. Рентгеновское исследование ряда твердых растворов муллита с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . - Тез. VIII Всесоюз. совещ. по рентгенографии минерального сырья. М., 1979, с. 83.

Дюрович С. Статистическая модель кристаллической структуры муллита. - Кристаллография, 1962, т. 7, № 3, 339-349.

Agrell S.O., Smith J.V. Cell dimensions, solid solution, polymorphism and identification of mullite and sillimanite. - Amer. Ceram. Soc., 1960, vol. 43, p. 69-76.

Aramaki S. Sillimanite and cordierite from volcanic xenoliths. - Amer. Miner., 1961, vol. 46, p. 1154-1165.

- A r a m a k i S., R o y R. Revised phase diagram for the system  $Al_2O_3-SiO_2$ . - J. Amer. Ceram. Soc., 1962, vol. 45, p. 229-242.
- B u r n h a m C.W. The crystal structure of mullite. - Carneg. Inst., Y.B., 1962-1963, vol. 62, p. 158-165.
- B u r n h a m C.W. Refinement of the crystal structure of sillimanite. - Z. Kristallogr., 1963, vol. 118, p. 127-148.
- B u r n h a m C.W. Crystal structure of mullite. - Carneg. Inst., Y.B., 1963-1964, vol. 63, p. 223-228.
- C a m e r o n W.E. Mullite: a substituted alumina. - Amer. Miner., 1977, vol. 62, p. 747-755.
- D u r o v i č S. Isomorphism between sillimanite and mullite. - J. Amer. Ceram. Soc., 1962, vol. 45, N 4, p. 157-161.
- D u r o v i č S. Die Kristallstruktur der Mullitmischkristallreihe und ihre Beziehung zur Struktur des Sillimanits. - Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1963, Bd 40, Hf 5, S. 287-293.
- D u r o v i č S. Refinement of the crystal structure of mullite. - Slovak Acad. Sci., Chemicke Zvesti, 1969, vol. 23, p. 113-128.
- G e l s d o r f G., M ü l l e r - H e s s e H., S c h w i e t e H.E. Einlagerungsversuche an synthetischen Mullit und substitutionsversuche mit Galliumoxyd und Germaniumdioxid. Teil II. - Arch. Eisenhüttenwes., 1958, Bd 29, S. 513-519.
- G e l s d o r f G., M ü l l e r - H e s s e H., S c h w i e t e H.E. Untersuchungen zur Frage der Mischkristallbildung in Mulliten und mullitähnlichen Verbindungen. - Sprechs., 1961, Bd 94, S. 502-508.
- G u s e W., S a a l f e l d H. Das diffuse Beugungsbild von Mullit  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . - Z. Kristallogr., 1976, Bd 143, S. 177-187.
- Y l ä - J ä ä s k i J., N i s s e n H.-U. Investigation of superstructures in mullite by high resolution electron microscopy and electron diffraction. - Phys. and Chem. Miner., 1983, vol. 10, N 2, p. 47-54. Реферат. журн. „Геология“, 1984, № 4, 4B213.
- N a k a j i m a Y., M o r i m o t o N., W a t a n a b e E. Direct observation of oxygen vacancy in mullite,  $1,86Al_2O_3 \cdot SiO_2$  by high resolution electron microscopy. - Proc. Japan. Acad., 1975, vol. 51, p. 173-178.
- S a a l f e l d H. A modification of  $Al_2O_3$  with sillimanite structure: Abh. VIII - Intern. Keram. Kongr., Kopenhagen, 1962, p. 71-74.
- S a a l f e l d H., G u s e W. Structure refinement of 3:2-mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). - Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1981, Hf 4, S. 145-150.
- S a d a n a g a R., T o k o n a m i M., T a k e u c h i Y. The structure of mullite  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$  and relationship with the structure of sillimanite and andalusite. - Acta Crystallogr., 1962, vol. 15, p. 65-68.
- T r ö m e l G., O b s t K.U., K o n o p i c k y K., B a u e r H., P a t z a k I. Untersuchungen in system  $SiO_2-Al_2O_3$ . - Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1957, Bd 34, S. 397-402.
- T a y l o r W.H. The structure of sillimanite and mullite. - Z. Kristallogr., 1928, vol. 68, p. 503-521.

Л.В. Никишова, К.А. Лазебник,  
Ю.Д. Лазебник

## О КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЕ ЧАРОИТА

В статьях, посвященных недавно открытому минералу — чароиту, приводятся различные формулы этого минерала (табл. 1). Использование предложенных формул, учитывая, что объем элементарной ячейки чароита очень велик ( $V = 19.6 \times 32.05 \times 7.25 \times \sin 94^\circ 15' = 4537.7 \text{ \AA}^3$ ), дает „странные“ для моноклинной сингонии значения числа формульных единиц: 18, 7, 6.

Из рентгеновской кристаллографии известно, что если число формульных единиц в моноклинной ячейке равно 3, 5, 6, 7..., то, вероятно, установка координатной системы не соответствует третьему условию Браве (Бокий, Порай-Кошиц, 1964; Мильбурн, 1975). Тщательная проверка данных рентгеновской и электронной дифракции как для чароита, так и для чароит-асбеста показала, что установка, предложенная для чароита первооткрывателями (Рогова и др., 1978), не позволяет интерпретировать большой набор микродифракционных картин, полученных нами в электронном микроскопе. Дело в том, что если направление удлинения кристаллов с периодом  $\approx 7 \text{ \AA}$  принять за уникальное и обозначить  $b_0$ , то экспериментально получить косоугольные электронограммы можно только в том случае, если кристалл лежит на подложке гранью, перпендикулярной удлинению. Однако картины микродифракции монокристаллов (свыше 40 для чароита и более 50 для чароит-асбеста) оказались в большинстве косоугольными. Только в электронограммах с периодами вдоль рядов отражений  $\approx 7 \text{ \AA}$  и  $\approx 32 \text{ \AA}$  угол между этими направлениями был равен  $90^\circ$ , как и в вышеупомянутой работе (Рогова и др., 1978).

Поэтому для сохранения второй стандартной кристаллографической установки с учетом морфологии кристаллов мы вынуждены были принять период  $\approx 7 \text{ \AA}$  вдоль удлинения за ось  $C$  кристаллической решетки чароита, тогда период  $\approx 32 \text{ \AA}$  автоматически принимается за ось  $b$ . При этом симметричное расположение рефлексов равной интенсивности на электронограммах не противоречит предположению, что эта ось является уникальным направлением.

Подробное описание определения параметров элементарной ячейки по сериям электронограмм с общим узловым рядом дано нами ранее (Никишова, Лазебник, 1982). Однако даже предлагаемая нами новая установка не позволяет существенно уменьшить объем элементарной ячейки чароита, так как произвольный выбор можно допустить только в отношении угла моноклинности и периода  $\alpha_0$ , как, например, показано на рисунке.

Следовательно, „странные“ значения числа формульных единиц в ячейке чароита зависят только от написания его формулы и соответственно все ранее предложенные варианты вызывают сомнение. Решая вопрос о формуле чароита, первооткрыватели (Рогова и др., 1978) основывались на близости химических составов чароита и канасита, считая эти минералы очень близкими не только по составу, но и по структуре. Предложенный позднее вариант написания формулы чароита (Борнеман-Старынкевич, 1982) только уточняет коэффициенты при катионах и соотношение кремния и алюминия.

Т а б л и ц а 1

## Кристаллохимические формулы чароита

Формула	Число формульных единиц в элементарной ячейке	Литература
$(Ca_{4.57}Na_{0.51}K_{0.93}Ba_{0.07})_{3.11}Si_4O_{10} \times (OH_{0.58}F_{0.20})_{0.78} \cdot 0.72H_2O$	18	Рогова и др., 1978
$(Ca_{1.6}Na_{0.4})_2(K_{0.8}Sr, Ba_{0.2})_{1.0}(Si_{3.9}Al_{0.1}) \times (O_{9.7}OH_{0.3})_{10} \cdot n H_2O$	18	Борнеман-Старинкевич, 1982
$(K, Na)_3(Ca, Ba, Mn)_4Si_{10}O_{25}(OH, F) \cdot n H_2O$	7	Лазебник и др., 1977
$(K, Na)_{3-4}(Ca, Ba, Sr)_5Si_{12}O_{30}(OH, F)_{2-1} \cdot n H_2O$	6	Минералы, 1981
$(K, Na)_5(Ca, Ba, Sr)_8(Si_6O_{15})_2(Si_2O_7)(Si_4O_9)(OH, F) \times n H_2O$ или $R_5^{+1}R_8^{+2}(Si_{12}O_{30})(Si_6O_{16})(OH, F) \cdot n H_2O$	4	Данные авторов

С нашей точки зрения, более близок чароиту по текстурно-структурным особенностям и положению, занимаемому в породе, не канасит, а мизерит (майзерит), хотя, являясь чисто калиевым минералом, по химизму он больше отличается от чароита, чем канасит. Для мизерита, как и для чароита, характерно тонковолокнистое строение, наличие радиально-лучистых и войлокоподобных сростков, никогда не наблюдаемых у канасита; близость оптической ориентировки, дебаеграмм (Лазебник и др., 1981; Лазебник, Лазебник, 1981) и другие минералогические признаки.

Структура мизерита известна (Scott, 1976). При сравнении кристаллографических характеристик оказывается, что параметры  $c_0$  мизерита и чароита почти равны, а параметры  $a_0$  и  $b_0$  мизерита вдвое меньше таковых для чароита в предложенной нами установке (табл. 2). Кроме того, один из возможных вариантов уменьшения объема элементарной ячейки чароита за счет изменения угла моноклинности и параметра  $a_0$  приводит к значениям  $\beta' \approx 113^\circ$  и  $\alpha'_0 \approx 10.7 \text{ \AA}$ . При условиях сохранения двух оставшихся параметров без изменения на рисунке заштрихована новая ячейка, полученная исходя из  $Z = 6$  и  $2\vec{\alpha}'_0 = \vec{\alpha}_0 - \vec{c}_0$ . В табл. 2 значения  $\alpha'_0$  и  $\beta'$  даны в скобках как возможный вариант для чароита. При этом сходство с мизеритом становится особенно наглядным. Интересной особенностью структуры мизерита является наличие в ячейке трех независимых вакантных позиций, которые могут быть заполнены крупными катионами, например редкоземельными элементами или водой. Соответственно формула мизерита имеет вид:  $KCa_5(Si_2O_7)(Si_6O_{15})(OH, F)$ .

Исходя из близости чароита и мизерита, нами при поисках варианта кристаллохимической формулы чароита были использованы те же радикалы, какие характерны для мизерита. Кроме того, принималось обязательное условие, чтобы число формульных единиц в ячейке чароита было бы „нормальным“ для моноклинной сингонии, т.е. 2 или 4. Учитывая непостоянное содержание в минерале воды, расчет формулы выполнялся катионным методом. Наилучшим образом химический анализ чароита пересчитывается при числе катионов, равном 31 ( $30 \pm 1$ ) (табл. 3). Используя полученные при этом расчете коэффициенты и кремнекислородные радикалы, аналогичные мизеритовым, мы получаем следующую формулу чароита:

Т а б л и ц а 2 Кристаллографические характеристики мизерита и чароита (параметры в Å)

Минерал	$a_0(a'_0)$	$b_0$	$c_0$	$\alpha$	$\beta(\beta')$	$\gamma$	Федоровская группа	Литература
Мизерит	10.1	16.0	7.31	96°20'	111°10'	76°30'	$P\bar{1}$	Scott, 1976; Минералы, 1981
Чароит	19.6 9.8·2	32.02 16.0·2	7.25	90°	94°20'	90°	$P2_1, Pm$ $P2_1/m$	Никишова, Лазебник, 1982
	(10.7)	32	7.25	90°	(113°)	90°		Наст. статья, рисунок

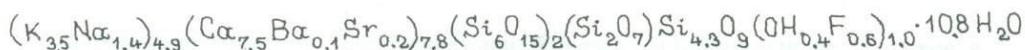
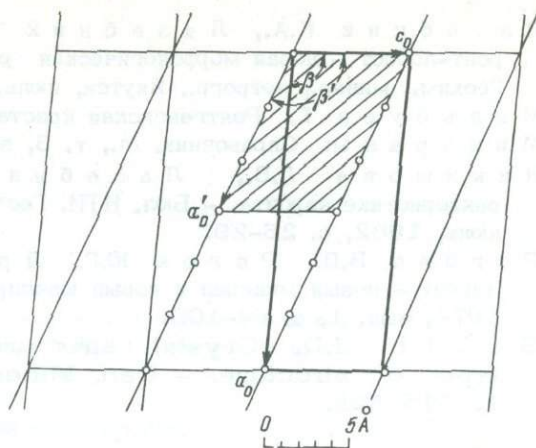
Т а б л и ц а 3 Расчет и проверка кристаллохимической формулы чароита (на 31 катион)

Окислы	Химический состав		Атомные количества		Количество катионов		Заряды	
	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO <sub>2</sub>	57.49	57.72	9567	9605	18.3	18.2	73.2	72.8
CaO	22.00	21.30	3923	3798	7.5	7.2	15.0	14.4
BaO	0.95	2.47	62	161	0.1	0.3	0.2	0.6
SrO	1.04	0.56	100	54	0.2	0.1	0.4	0.2
Na <sub>2</sub> O	2.28	2.68	736	865	1.4	1.6	1.4	1.6
K <sub>2</sub> O	8.65	9.03	1836	1917	3.5	3.6	3.5	3.6
Сумма			16224	16400	31.0	31.0	+93.7	+93.2
Общий делитель			523.35	529.03				
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5.12	4.83	5682	5361	10.86	10.10		
F	0.42	0.54	221	284	0.4	0.5	0.4	0.5
OH					0.6	0.5	0.6	0.5
O					46.0	46.0	92.0	92.0
H <sub>2</sub> O					9.1	4.8		
Баланс							+(0.7)	+(0.2)

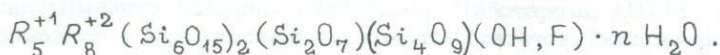
П р и м е ч а н и е. Анализ 1 - соответствует образцу чароита, для которого были определены параметры элементарной ячейки (Никишова, Лазебник, 1982); анализ 2 - среднестатистический анализ чароита, полученный как среднее по 7 анализам (Лазебник и др., 1981).

Схематическое изображение одного из возможных вариантов расположения узлов в решетке чароита при  $Z = 6$ .

Выделена ячейка  $a_0 = 19.6 \text{ \AA}$ ,  
 $c_0 = 7.25 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94^\circ 20'$ . За-  
 штрихована новая ячейка  $a'_0 =$   
 $= 10.7 \text{ \AA}$ ,  $\beta' = 113^\circ$ .



или в общем виде



Проверка данной формулы на электронейтральность показывает незначительный избыток положительных зарядов, вероятно, за счет переопределения кремния. Содержание фтора в отдельных анализах чароита настолько велико, что группа  $(OH, F)$  почти полностью оказывается представленной фтором, в связи с чем вся  $H_2O^+$ , входящая в анализ, рассматривается как цеолитная, причем количество ее в отдельных анализах может достигать достаточно больших значений до  $n > 10$ . Рассчитанная плотность чароита по предлагаемой формуле при  $Z = 4$  равна  $2.58 \text{ г/см}^3$  против  $\rho_{изм}$ , колеблющегося в интервале  $2.54 - 2.59 \text{ г/см}^3$

Предложенную нами формулу чароита можно записать и немного иначе:  $R_5^{+1}R_8^{+2}(Si_{12}O_{30})(Si_6O_{16})(OH, F) \cdot n H_2O$ . При этом теряется явная связь с мизеритом, но интересен радикал  $[Si_6O_{16}]$  как представитель возможных многорядных кремнекислородных лент в силикатах с крупными анионами (Белов, 1976). Однозначный ответ на вопрос о кристаллохимической формуле чароита будет получен только после расшифровки кристаллической структуры этого минерала. Отправной точкой для такой расшифровки может явиться отмеченное сходство чароита и мизерита.

## Л и т е р а т у р а

- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М., 1976. 344 с.  
 Бокий Г.В., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М., МГУ, 1964. 490 с.  
 Борнеман-Старынкевич И.Д. К уточнению формулы чароита. - ЗВМО, 1982, вып. 3, с. 344-345.  
 Лазебник К.А., Заякина Н.В., Лазебник Ю.Д., Сукнев В.С. Новые данные о чароите из метасоматических пород района Мурунского массива. - В кн.: Минералогия эндогенных образований Якутии. Якутск, 1977, с. 123-135.  
 Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д. Редкие силикаты - мизерит, канасит и федорит в чароитовых породах. - В кн.: Минералогия и геохимия ультраосновных и базитовых пород Якутии. Якутск, 1981, с. 32-50.

- Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д., Кулагина Д.А. Чароит-асбест - новая морфологическая разновидность чароита. - Бюл. НТИ. Геохим., минер., петрогр., Якутск, июль, 1981, с. 23-27.
- Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография. М., 1975. 256 с.
- Минералы: Справочник. М., т. 3, вып. 3, 1981. 615 с.
- Никишова Л.В., Лазебник Ю.Д. О кристаллографической характеристике чароита. - Бюл. НТИ. Геол. и полезн. ископ. Якутии. Якутск, июнь, 1982, с. 26-29.
- Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А., Кузнецова Н.И. Чароит - новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень. - ЗВМО, 1978, вып. 1, с. 94-100.
- Scott J.D. Crystal structure of miserite, a Zoltai type 5 structure. - Can. Miner., 1976, vol. 14, pt 4, p. 515-528.



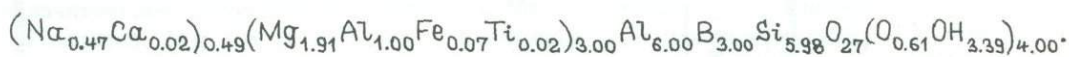
М.Г. Горская, О.В. Франк-Каменецкая,  
И.В. Рождественская, П.Б. Соколов,  
В.А. Франк-Каменецкий.

### УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БОГАТОГО $Al$ -ДРАВИТА; СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ $Mg$ - $Al$ -ТУРМАЛИНОВ

В развитие изучения кристаллохимии богатых  $Al$ -турмалинов (Горская и др., 1982) проведен анализ структурных особенностей богатых алюминием дравитов. Пределы изоморфной смесимости  $Mg$ - $Al$ -турмалинов до сих пор не ясны. Имеются указания (Чеботарев, Чеботарева, 1971; Takeshi, 1953) на возможность существования в природе дравитов, содержащих до 50%  $Al$  в позиции "Y", но рентгеноструктурные исследования (Schmetzer e.a., 1979) проведены для дравита, содержащего только 12%  $Al$  в этой позиции.

Нами уточнена кристаллическая структура дравита из пегматитовой жилы "Музейная", расположенной в пределах месторождения благородной шпинели Куги-Ляль на Юго-Западном Памире. Минеральный состав этой жилы (Россовский, 1963) свидетельствует о том, что кристаллизация минералов в ней происходила при необычно высоких для пегматитов химических потенциалах  $Al$  и  $Mg$ , что и привело к образованию дравитов, значительно обогащенных  $Al$ . Дравиты встречаются в виде кристаллов призматического и конусовидного габитуса длиной до 35 см и размером до 4 см в поперечном сечении. Цвет кристаллов, отличающихся по составу незначительными колебаниями содержания  $Fe$  и  $Ti$ , коричневый, медово-желтый и желтовато-белый.

Для структурного исследования выбран кристалл, микронзондовый химический анализ<sup>1</sup> которого в пересчете на 16 катионов соответствует формуле



Параметры элементарной ячейки, рассчитанные МНК по 12 однозначно индицируемым порошковым рефлексам, меньше, чем у других структурно изученных дравитов (табл. 1), что, вероятно, связано со значительной обогащенностью исследуемого образца алюминием. В связи со сложностью химического состава дравитов (табл. 1) показатели преломления не могут быть использованы для оценки степени  $Mg \rightarrow Al$  замещения.

Определение структуры проведено по 1072 независимым отражениям с  $|F| \geq 4\sigma_F$ , полученным на дифрактометре  $P2_1$  методом  $\theta/2\theta$  сканирования от образца размером  $0.28 \times 0.28 \times 0.35$  мм<sup>3</sup> ( $MoK\alpha$ ). Значение  $\mu r = 0.14$  позволило пренебречь поглощением. Расчет структурных характеристик проведен в рамках обычной для турмалинов пространственной группы симметрии  $R3m$  с факторами атомного рассеяния для неионизированных атомов. Для октаэдрических позиций использованы  $f_{Mg}$  и  $f_{Al}$ , для позиции "X" —  $f_{Na}$ . Исходные координаты атомов взяты для  $Al$ -эльбайта (Горская и др., 1982).

<sup>1</sup> Количественные микронзондовые анализы выполнены во ВСЕГПИ на микроанализаторе "Самбах" в автоматическом режиме PDP-11 на ППД Н.С. Рудачевским.

Таблица 1

Состав, физические и структурные характеристики исследованных дравитов

Параметры	Дравит (D) (Buerger e.a., 1962)	Увит (U) (Schmetzer e.a., 1979)	Al-дравит (A-D) (Schmetzer e.a., 1979)	Al-дравит (D-A) Данные авторов	
Состав	полиэдра "X"	$\text{Na}_{0.39}\text{Ca}_{0.50}\text{K}_{0.01}$	$\text{Na}_{0.35}\text{Ca}_{0.63}\text{K}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}$	$\text{Na}_{0.63}\text{Ca}_{0.27}\text{K}_{0.02}\square_{0.08}$	$\text{Na}_{0.47}\text{Ca}_{0.02}\square_{0.51}\text{Ti}_{0.007}$
	октаэдра "Y"	$\text{Mg}_{1.00}$	$\text{Mg}_{1.00}$	$\text{Mg}_{0.84}\text{Al}_{0.12}\text{Ti}_{0.02}$	$\text{Mg}_{0.64}\text{Al}_{0.33}\text{Fe}_{0.03}\text{Ti}_{0.007}$
	октаэдра "Z"	$\text{Al}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}_{0.005}$	$\text{Al}_{0.91}\text{Mg}_{0.07}\text{Ti}_{0.02}$	$\text{Al}_{1.00}$	$\text{Al}_{1.00}$
	тетраэдра	$\text{Si}_{0.97}\text{Al}_{0.03}$	$\text{Si}_{0.92}\text{Al}_{0.06}$	$\text{Si}_{0.99}\text{Al}_{0.01}$	$\text{Si}_{1.00}$
	$a, \text{Å}$	15.951(1)	15.967(3)	15.923(4)	15.898(2)
	$c, \text{Å}$	7.24(1)	7.213(2)	7.201(1)	7.154(2)
	$d_{0Y}, \text{Å}$	2.048(10)	2.043(3)	2.023(3)	1.988(2)
	$d_{0Z}, \text{Å}$	1.932(9)	1.929(3)	1.927(4)	1.929(2)
	$d_t, \text{Å}$	1.621(3)	1.623(2)	1.615(2)	1.621(1)
	$(X-O)_{\text{CP}}, \text{Å}$	2.665(3)	2.647(2)	2.674(1)	2.707(2)
$\psi_Y^{\text{OX}}$	59°23'(3)	59°32'(1)	59°49'(1)	60°08'(1)	
$\psi_Z^{\text{OX}}$	54°28'(3)	54°30'(1)	54°29'(1)	54°23'(1)	
$\delta$	0.032(4)	0.029(3)	0.019(3)	0.014(2)	
$\Delta Z, \text{Å}^*$	0.088(14)	0.105(9)	0.111(9)	0.147(8)	
$n_o$		1.6374(3)	1.642(1)	1.6388(2)	
$n_e$		1.6171(3)	1.621(1)	1.6164(2)	
Плотность, г/см <sup>3</sup>		3.08(1)	3.04(1)	3.024(2)	
$O_6 - O_6^{\text{I}*}$	2.846(19)	2.826(3)	2.801(3)	2.745(2)	
$O_6^{\text{I}} - O_6^{\text{II}*}$	3.244(20)	3.276(3)	3.279(3)	3.272(2)	

\* Рассчитаны по координатам атомов из оригинальных работ.

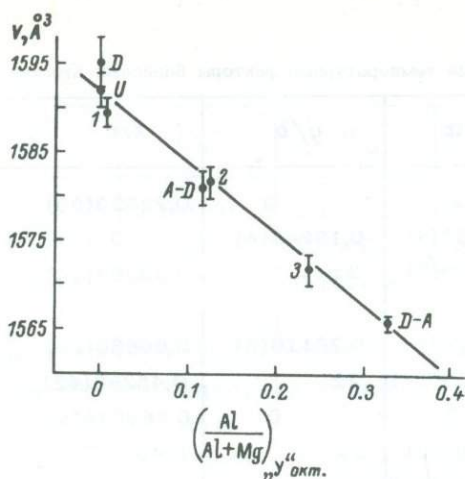


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки дравитов от содержания  $Al$  в октаэдре „Y”.

1, 2, 3 – данные Н.В. Владыкина (Афонина и др., 1980).

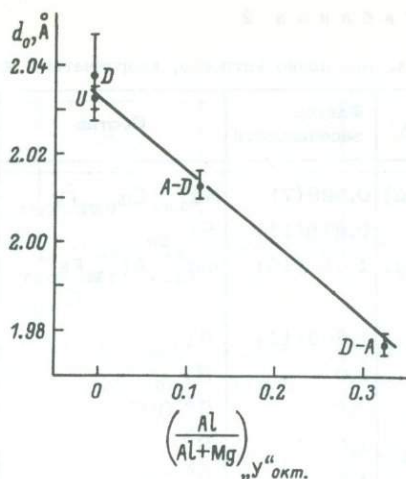


Рис. 2. Зависимость среднего расстояния октаэдрический катион-кислород  $d_{OY}$  от содержания  $Al$  в октаэдре „Y” дравитов.

Полноматричное уточнение структурных параметров МНК с учетом заселенности полиэдров и анизотропии тепловых колебаний неводородных атомов проведено по программам „XTL” до  $R$ -фактора 0,027. Рассчитанный на этом этапе разностный Фурье-синтез выявил положение атома водорода гидроксильной группы на расстоянии  $H-O_3 = 1.16(8) \text{ Å}$ . После уточнения его координат и изотропного температурного фактора,  $R$ -фактор не изменился. Полученные на заключительном этапе пространственные и тепловые параметры для всех атомов приведены в табл. 2.

Распределение катионов по позициям с учетом факторов заселенности (табл. 2) и длин связей (табл. 3–6) приводит к результатам, представленным в табл. 2. Тетраэдр, безусловно, занят  $Si$ , октаэдр „Z” –  $Al$ , куда, возможно, в очень незначительных количествах входит и  $Mg$ ; октаэдр „Y” фактически на  $2/3$  заселен  $Mg$  и на  $1/3$   $Al$ , а полиэдр „X” заселен на  $1/2$ .

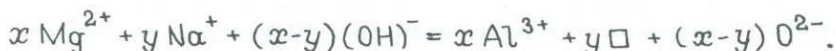
Анализ локального баланса валентностей (Пятенко, 1972) с учетом экспериментальных длин связей (табл. 3–6) подтвердил (табл. 7) данное распределение катионов по кристаллографическим позициям и показал, что атомы водорода размещены не только у  $O_3$ , но и у  $O_1$ . Атом водорода гидроксильной группы у  $O_1$  (на тройной оси между „антигоритовыми” элементами структуры турмалина) не выявлен на разностном Фурье-синтезе, вероятно, вследствие его сильных тепловых колебаний. Геометрические параметры водородной связи между тетраэдрическим кольцом и слоем октаэдров ( $O_3 \dots O_5 = 3.133(3)$ ,  $H \dots O_5 = 2.08(8) \text{ Å}$ ,  $O_3-H \dots O_5 = 148.6(8)^\circ$ ) близки к соответствующим в  $V$ -турмалине (Foit and Rosenberg, 1979), бюргерите (Tippe and Hamilton, 1971) и  $Al$ -эльбаите (Горская и др., 1982).

Таким образом, рентгеноструктурный анализ дравита из месторождения Кути-Ляль надежно доказал, что при специфических петрогенетических условиях возможно образование дравитов с „Y” октаэдрами до  $1/3$ , заполненными  $Al$ . В данном случае, как и в структуре  $Al$ -эльбаита, дополнительное вхождение  $Al$  в октаэдры „Y” компенсируется образованием дефицита катионов в позиции „X” и замещением части гидроксильных групп на  $O^{2-}$ :

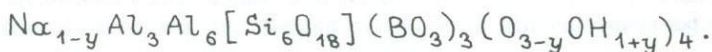
Т а б л и ц а 2

Распределение катионов, координаты и изотропные температурные факторы базисных атомов

Атом	Фактор заселенности	Состав	$x/a$	$y/b$	$z/c$
X(Na)	0.528(7)	$Na_{0.47} Ca_{0.02} \square_{0.51}$	0	0	0.22523(89)
Si	0.979(11)	$Si_{1.00}$	0.19150(4)	0.18945(4)	0
Y(Mg)	1.016(10)	$Mg_{0.64}^{2+} Al_{0.33}^{3+} Fe_{0.03}^{3+}$ $Ti_{0.007}$	0.12259(7)	2x	0.63303(16)
Z(Al)	1.003(11)	$Al_{1.00}$	0.2972(5)	0.26110(5)	0.60866(12)
B	1.0	$B_{1.00}$	0.10953(11)	2x	0.45280(42)
O <sub>1</sub>	1.0	$O^{2-} OH^-$	0	0	0.76904(59)
O <sub>2</sub>	1.0	$O^{2-}$	0.06093(9)	2x	0.49185(33)
O <sub>3</sub>	1.0	$O^{2-} OH^-$	0.25943(22)	x/2	0.50737(33)
O <sub>4</sub>	1.0	$O^{2-}$	0.09457(9)	2x	0.07004(34)
O <sub>5</sub>	1.0	$O^{2-}$	0.18654(18)	x/2	0.09355(32)
O <sub>6</sub>	1.0	$O^{2-}$	0.19442(11)	0.18338(11)	0.77529(22)
O <sub>7</sub>	1.0	$O^{2-}$	0.28582(11)	0.28552(11)	0.07601(21)
O <sub>8</sub>	1.0	$O^{2-}$	0.20924(11)	0.27001(12)	0.43723(24)
H[O <sub>3</sub> ]	1.0		0.2617(47)	x/2	0.346(11)



Полученные данные подтверждают схему изоморфизма (Foit and Rosenberg, 1977) в направлении обедненного протоном и щелочами конечного члена с идеальной формулой



Для экспрессного определения соотношения Mg/Al в "Y" октаэдрах с точностью  $\pm 0.05$  ат.ед. целесообразно использовать объем элементарной ячейки:

$X = 19.59 - 0.0123 V_0$  (рис. 1), где  $x$  - доля Al в "Y" октаэдре  $[Al_x Mg_{1-x}]$ .

На основании полученных длин связей и валентных углов (табл. 3-6) можно заключить, что геометрические особенности полиэдров в исследованном дравите аналогичны детально обсужденным для богатого Al-эльбайта (Горская и др., 1982). Эти данные позволяют оценить влияние вхождения алюминия в октаэдры "Y" на структурные особенности дравитов (табл. 1).

Вхождение меньшего по сравнению с Mg иона Al в октаэдр "Y" в первую очередь, естественно, приводит к уменьшению размера этого октаэдра. В исследованном турмалине среднее расстояние катион-кислород  $d_{Oy}$  меньше, чем в других дравитах. Как и следовало ожидать (Donnay e.a., 1964),  $d_{Oy}$  линейно уменьшается с увеличением содержания Al (рис. 2), что позволяет рассчитывать этот параметр из соотношения  $d_o (\text{Å}) = 2.045 - 0.17x$ .

Октаэдры "Y" в исследованном дравите характеризуются также максимальным углом  $\Psi_y$  между телесной диагональю и нормалью к поверхности грани, т.е. максимальным сжатием вдоль оси  $c$  (Gorskaya e.a., 1982). Как видно из рис. 3а, сжатие "Y" октаэдров закономерно возрастает с увеличением содержания Al.

В Si-тетраэдре среднее расстояние катион-кислород  $d_t$  не чувствительно к изменению состава "Y" октаэдра. Интересно отметить, что в исследованном дравите катион (табл. 4) расположен ближе к центру полиэдра:  $d_t^0 - d_t^t = 0.007 \text{ Å}$  по сравнению с  $0.029 - 0.030 \text{ Å}$  (рассчитано по координатам атомов из оригинальных работ, см. табл. 1) для других Mg-Al-турмалинов, где он

$B_j^*$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
2,31(31)	2,18(20)	2,18	1,66(28)	1,09		
0,379(14)	0,331(20)	2,330(20)	0,435(16)	0,181(16)	-0,040(18)	-0,050(18)
0,359(13)	0,303(31)	0,162(28)	0,607(30)	0,151	0,214(30)	0,107
0,465(18)	0,400(24)	0,449(24)	0,537(20)	0,192(21)	-0,038(20)	0,000(20)
0,514(40)	0,459(60)	0,404(89)	0,580(85)	0,202	0,017	0,033(74)
0,860(135)	1,14(11)	1,14	0,78(16)	0,57	0	0
0,929(31)	1,108(65)	0,592(73)	0,978(76)	0,296	-0,017	-0,035(67)
0,959(30)	2,333(14)	0,992(65)	0,600(77)	1,16	0,056(87)	0,028
0,871(35)	0,707(53)	1,237(91)	0,893(74)	0,618	-0,038	-0,076(70)
0,811(73)	1,32(11)	0,581(54)	0,809(83)	0,658	0,073(76)	0,036
0,715(22)	0,835(52)	0,843(53)	0,563(40)	0,462(43)	-0,104(40)	-0,100(46)
0,706(46)	0,629(58)	0,560(55)	0,668(52)	0,135(49)	-0,128(48)	-0,096(45)
0,761(22)	0,408(44)	0,754(52)	1,014(49)	-0,230(42)	0,085(41)	0,215(43)
4,75(1,52)						

смещен в сторону вершинного кислорода  $O_6$ . Для всех дравитов характерно заметное увеличение расстояния  $Si-O_5$ , вероятно, как и в структуре  $Al$ -эльбаита, связанное с наличием водородной связи между  $O_3$  и  $O_5$ .

Искаженность кольца тетраэдров изменяется при вхождении  $Al$  в "Y" октаэдр, что является следствием уменьшения размеров этих октаэдров. Дитригональный разворот тетраэдрического кольца  $\delta$  (Barton, 1969) связан с тем, что размер идеального  $Si$  кольца тетраэдров ( $l_{ug}^t = 2.645 \text{ \AA}$ ) не соответствует гексагону в слое октаэдров "Y", к которому примыкают вершинные кислороды тетраэдров. С увеличением содержания  $Al$  уменьшается среднее ребро этого гексагона от  $3.051 \text{ \AA}$  (рассчитано по координатам атомов из оригинальных работ, см. табл. 1) в структуре увита до  $3.009 \text{ \AA}$  в структуре  $Al$ -дравита, что приводит к закономерному уменьшению  $\delta$  (рис. 3,б).

Гофрировка тетраэдрического кольца  $\Delta Z$  (Горская и др., 1982) закономерно возрастает с увеличением содержания  $Al$  (рис. 3,в), что связано с увеличением различия между ребрами  $O_6-O'_6$  октаэдров "Y" и  $O'_6-O''_6$  псевдооктаэдра бора (рис. 4).

Размер октаэдра "Z" во всех исследованных дравитах совпадает, а угол  $\psi'_Z$  колеблется очень незначительно. Это позволяет считать, что замещение  $Mg$  на  $Al$  в "Y" октаэдре в рассматриваемом ряду практически не влияет на геометрию сопряженного с ним октаэдра "Z".

$B$ -треугольник в исследованном турмалине, так же как и в  $Al$ -дравите (Schmetzer e.a., 1979) и дравите (Buerger e.a., 1962), имеет почти правильную форму, но в  $Al$ -дравитах в отличие от дравита катион смещен в сторону вершинного кислорода  $O_2$ .

Уточненные структуры  $Mg-Al$ -турмалинов имеют различный состав позиции "X", что не позволяет корректно оценить влияние состава "Y" октаэдра на конфигурацию этого полиэдра. Следует отметить, что в связи с малой заселенностью (табл. 1) среднее расстояние  $X-O$  в изученной структуре ( $2.707 \text{ \AA}$ ) значительно больше, чем можно было бы ожидать по данным Фойта и Розенберга (Foit and Rosenberg, 1979).

Линейный характер зависимости ряда структурных особенностей дравитов от содержания  $Al$  в "Y" октаэдре (рис. 1-3) свидетельствует в пользу отсутствия структурных "запретов" на изоморфизм в ряду  $Mg-Al$ -турмалинов. Эти

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния и валентные углы O-Y-O  
в октаэдре „Y” алюминиевого дравита

Атомы	Расстояния, Å	Атомы	Расстояния, Å	Углы, град
Верхнее основание				
Y-O <sub>1</sub>	1.952(—)	O <sub>6</sub> -O <sub>6</sub>	2.745(2)	87.97(8)
Y-O <sub>6</sub> [2]	1.976(2)	O <sub>1</sub> -O <sub>6</sub> [2]	3.012(2)	100.16(10)
Среднее	1.968(1)	Среднее	2.923(1)	96.10(7)
Нижнее основание				
Y-O <sub>2</sub> [2]	1.966(2)	O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> [2]	3.102(4)	99.71(9)
Y-O <sub>3</sub>	2.091(3)	O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	2.911(1)	95.80(9)
Среднее	2.008(1)	Среднее	3.038(2)	98.41(7)
Среднее $d_0$	1.988(1)	Боковые ребра		
		O <sub>3</sub> -O <sub>6</sub> [2]	2.525(3)	76.70(9)
		O <sub>2</sub> -O <sub>6</sub> [2]	2.743(3)	88.20(8)
		O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> [2]	2.603(4)	83.25(8)
		Среднее	2.624(2)	82.72(6)
		Среднее $l_0$	2.802(2)	92.41(5)

П р и м е ч а н и е. В табл. 3-6 в круглых скобках приведены стандартные отклонения, в квадратных - кратность длины или угла связи.

Т а б л и ц а 4

Межатомные расстояния и валентные углы O-Si-O  
в Si-тетраэдре алюминиевого дравита

Атомы	Расстояния, Å	Атомы	Расстояния, Å	Углы, град
Si-O <sub>4</sub>	1.621(2)	Боковые ребра		
Si-O <sub>5</sub>	1.637(2)	O <sub>4</sub> -O <sub>6</sub>	2.674(3)	111.37(9)
Si-O <sub>7</sub>	1.611(2)	O <sub>5</sub> -O <sub>6</sub>	2.665(3)	109.99(10)
Среднее	1.623(1)	O <sub>7</sub> -O <sub>6</sub>	2.654(2)	110.67(9)
		Среднее	2.664(2)	110.68(6)
Si-O <sub>6</sub>	1.616(2)	Базальные ребра		
Среднее $d_t$	1.621(1)	O <sub>4</sub> -O <sub>5</sub>	2.596(3)	105.65(10)
		O <sub>4</sub> -O <sub>7</sub>	2.638(2)	109.41(9)
		O <sub>5</sub> -O <sub>7</sub>	2.655(1)	109.62(10)
		Среднее	2.630(1)	108.23(6)
		Среднее $l_t$	2.647(1)	109.45(5)

Т а б л и ц а 5

Межатомные расстояния и валентные углы O-Z-O  
в октаэдре „Z” алюминиевого дривита

Атомы	Расстояния, Å	Атомы	Расстояния, Å	Углы, град.
Верхнее основание				
Z-O <sub>6</sub>	1.901(2)	O <sub>6</sub> -O <sub>7</sub> <sup>1</sup>	2.806(2)	93.60(8)
Z-O <sub>8</sub> <sup>2</sup>	1.897(2)	O <sub>6</sub> -O <sub>7</sub> <sup>2</sup>	2.796(3)	94.81(8)
Z-O <sub>7</sub> <sup>1</sup>	1.949(2)	O <sub>7</sub> -O <sub>8</sub> <sup>2</sup>	2.406(3)	77.42(8)
Среднее	1.916(1)	Среднее	2.669(2)	88.61(7)
Нижнее основание				
Z-O <sub>3</sub>	2.002(1)	O <sub>3</sub> -O <sub>7</sub> <sup>2</sup>	2.916(2)	96.59(9)
Z-O <sub>8</sub> <sup>2</sup>	1.921(2)	O <sub>3</sub> -O <sub>8</sub> <sup>2</sup>	2.769(3)	89.76(9)
Z-O <sub>7</sub> <sup>1</sup>	1.902(2)	O <sub>8</sub> -O <sub>7</sub> <sup>2</sup>	2.406(3)	77.97(8)
Среднее	1.942(1)	Среднее	2.697(2)	88.11(7)
Среднее d <sub>0</sub>	1.929(1)			
Боковые ребра				
		O <sub>6</sub> -O <sub>8</sub>	2.740(2)	91.59(8)
		O <sub>6</sub> -O <sub>3</sub>	2.525(3)	80.59(9)
		O <sub>7</sub> -O <sub>8</sub>	2.820(2)	95.85(8)
		O <sub>7</sub> -O <sub>7</sub> <sup>1</sup>	2.728(2)	90.18(8)
		O <sub>8</sub> -O <sub>7</sub> <sup>1</sup>	2.884(2)	96.36(8)
		O <sub>3</sub> -O <sub>8</sub> <sup>2</sup>	2.922(3)	97.05(10)
		Среднее	2.770(2)	91.94(6)
		Среднее l <sub>0</sub>	2.712(2)	89.55(5)

<sup>1</sup> 1/3 - x+y, 2/3 - x, 2/3 + z.

<sup>2</sup> 2/3 - y, 1/3 + x - y, 1/3 + z - трансформация координат относительно указанных в табл. 2.

Т а б л и ц а 6

Межатомные расстояния и валентные углы O-X-O, O-B-O  
в „X” полиэдре и B-треугольнике алюминиевого дривита

Атомы	Расстояния, Å	Атомы	Расстояния, Å	Углы, град
X-O <sub>2</sub> [3]	2.545(5)	O <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> [6]	3.643(3)	87.04(10)
X-O <sub>4</sub> [3]	2.836(5)	O <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> [3]	3.163(3)	71.78(11)
X-O <sub>5</sub> [3]	2.740(3)	O <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> [6]	2.596(3)	55.47(11)
Среднее	2.707(2)	O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> <sup>1</sup> [3]	2.911(1)	69.75(13)
X-O <sub>1</sub>	3.271(8)	O <sub>4</sub> -O <sub>4</sub> <sup>1</sup> [3]	4.518(2)	105.61(11)
X-O <sub>1</sub>	3.899(8)	Среднее	3.296(2)	76.02(9)
B-O <sub>2</sub>	1.370(1)	O <sub>8</sub> -O <sub>8</sub> <sup>2</sup>	2.365(3)	117.93(18)
B-O <sub>8</sub> [2]	1.380(2)	O <sub>2</sub> -O <sub>8</sub> [2]	2.393(2)	120.99(18)
Среднее	1.377(1)	Среднее	2.384(2)	119.97(17)

<sup>1</sup> -y, x-y, z.

<sup>2</sup> y-x, y, z - трансформация координат относительно указанных в табл. 2.

Т а б л и ц а 7

Локальный баланс валентностей  
в структуре алюминиевого драгита ( $D = 0.028$ )

Анионы	Катионы					$\sum v_{ij}$	$\Delta$	Заселенность анионов
	X	Y	Z	Si	B			
$O_1$	1* 1** 0,03 1 1 0,02	3* 1** 0,42	-	-	-	1,31	0,02	$O_{0,33}^{2-} OH_{0,67}^-$
$O_2$	1 3 0,06	2 2 0,41	-	-	1* 1** 1,03	1,91	0,09	$O^{2-}$
$O_3$	-	1 1 0,32	2* 1** 0,41	-	-	1,14	0,05	$O_{0,09}^{2-} OH_{0,91}^-$
$O_4$	1 3 0,05	-	-	2* 1** 1,00	-	2,05	0,05	$O^{2-}$
$O_5$	1 3 0,05	-	-	2 1 0,94	-	1,93	0,07	$O^{2-}$
$O_6$	-	1 2 0,40	1 1 0,53	1 1 1,04	-	1,97	0,03	$O^{2-}$
$O_7$	-	-	1 1 0,47 1 1 0,53	1 1 1,02	-	2,02	0,02	$O^{2-}$
$O_8$	-	-	1 1 0,54 1 1 0,51	-	1 2 0,98	2,03	0,03	$O^{2-}$
$\Sigma$	0,53	2,36	2,99	4,00	2,99			

\* число связей к аниону.

\*\* число связей от катиона.

данные наряду со специфическими петрогенетическими условиями подтверждают правомерность выводов (Agnayo and Gallego, 1979) о том, что разрывы смесимости в сериях твердых растворов Mg-Al-турмалинов объясняются не кристаллохимическими особенностями этого минерала, а нереализуемостью или редкостью (например, жила „Музейная“) существования в природе геологических условий, способных „вызвать к жизни“ подобные разновидности этой обширной и легко поддающейся изоморфным замещениям минеральной группы.



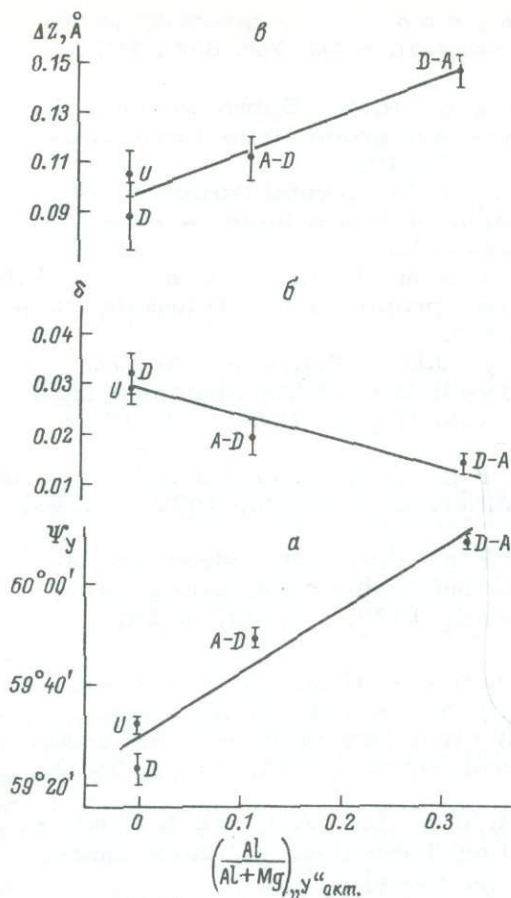


Рис. 3. Изменение угла  $\Psi$  в октаэдре „Y“ (а), степени сжатия  $\delta^c$  (б) и гофрировки  $\Delta Z$  (в) тетраэдрического кольца дравинов от содержания Al в октаэдре „Y“.

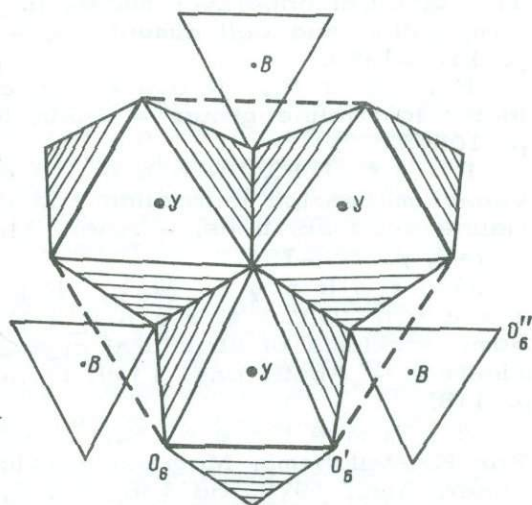


Рис. 4. Фрагмент структуры турмалина. Проекция на плоскость (001).

### Л и т е р а т у р а

Афолина Г.Г., Макагон В.М., Богданова Л.А., Владыкин Н.В. Параметры элементарных ячеек турмалинов разного состава. - ЗВМО, 1980, вып. 1, с. 105-112.

Гоская М.Г., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А. Уточнение кристаллической структуры богатого Al эльбаита и некоторые вопросы кристаллохимии турмалинов. - Кристаллография, 1982, т. 27, вып. 1, с. 107-112.

Пятенко Ю.А. О едином подходе к анализу локального баланса валентностей в неорганических структурах. - Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4, с. 773-779.

Россовский Л.Н. Пегматиты в магнезиальных мраморах из района месторождения благородной шпинели Куги-Ляль на Юго-Западном Памире. - Тр. Мин. музея им. А.Е. Ферсмана, 1963, вып. 14, с. 166-181.

Чеботарев Г.М., Чеботарева Г.П. О дравитовой разновидности турмалина из Мурунтау (Зап. Узбекистан). - Зап. Узб. ВМО, 1971, вып. 24, с. 112-115.

Aguaño L.F., Gallego R.M. Sobre la inmiscibilidad entre algunos de los terminos del grupo della turmalina.- *Estud. geol.*, 1979, vol. 35, N 1-6, 505-510.

Barton R., Jr. Refinement of the crystal structure of buergerite and the absolute orientation of tourmalines. - *Acta Cryst.*, 1969, vol. B25, N 8, p. 1524-1532.

Buerger M.J., Burnham C.W., Peacor D.R. Assessment of the Several Structures proposed for Tourmalines. - *Acta Cryst.*, 1962, vol. 15, p. 583-590.

Donnay G., Donnay J.D., Takeda H. Trioctahedral one-layer micas. II. Prediction of the structure from composition and cell dimentions. - *Acta Cryst.*, 1964, vol. 17, p. 1374-1379.

Foite F.F., Rosenberg P.E. Coupled substitutions in the tourmaline group. - *Contr. Miner. and Petrol.*, 1977, vol. 62, p. 109-127.

Foite F.F., Rosenberg P.E. The structure of vanadium-bearing tourmaline and its implications regarding tourmaline solid solutions. - *Amer. Miner.*, 1979, vol. 64, N 64, N 7-8, p. 788-799.

Gorskaya M.G., Frank-Kamenetskaya O.V., Frank-Kamenetskii V.A. Some problems of structural crystal chemistry of tourmaline group minerals. - *Abstr. pap. 13-th General Meeting IMA, Varna, 1982*, p. 118.

Schmetzer K., Nuber B., Abraham K. Zur Kristallchemie Magnesium-reicher Turmaline. - *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, 1979, Bd 136, vol. 1, S. 93-112.

Takeshi H. White tourmaline from Kanakura Mine, Nagano, Prefecture, Japan. - *J. Miner.*, 1953, vol. 1, p. 105-112.

Tippe A., Hamilton W.C. A neutron-diffraction study of the ferric tourmaline, buergerite. - *Amer. Miner.*, 1971, vol. 56, p. 101-113.

Н.Г. Б а т а л и е в а

## ЕДИНСТВО ПРИНЦИПОВ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ И МИНЕРАЛОВ СОСТАВА $TR_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Природные и синтетические соединения  $TR_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ( $TR = Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu$  и  $Y$ ) представлены относительным многообразием структурных типов. В этом интервале в ряду  $TR$  установлены 4 полиморфные модификации, обозначенные как  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  (рис. 1). Как видно из рисунка, лишь только  $Ho$ - и  $Y$ -фазы проходят через все 4 состояния. К ним непосредственно примыкают таленит и высокотемпературный  $\gamma$ -иттриалит (Баталиева и др., 1967; Баталиева и др., 1969).

Известно, что синтетические формы  $Y_2Si_2O_7$  и  $Ho_2Si_2O_7$  испытывают структурные превращения по схеме  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ , а продукты прокаливания таленита ( $\beta, \gamma$ ) и „низкотемпературного“ иттриалита ( $\alpha$ ) являются структурными аналогами этих фаз. Атомная постройка „высокотемпературного“ иттриалита ( $\gamma$ -фаза), так же как и таленита, представляет собой индивидуальный структурный тип (Баталиева, Пятенко, 1971).

Благодаря тому, что структуры всех 6 фаз уже расшифрованы, появилась возможность провести анализ имеющихся данных с кристаллохимических позиций, а именно сначала выявить общие и типичные элементы в строении мотивов из  $TR$ -полиэдров и взаимосвязь последних с кремнекислородными комплексами, затем на основе сравнения теоретических моделей с реальными аналогами перейти к выявлению структурного единства указанных полиморфных модификаций.

Остановимся кратко на характеристике структур согласно предложенному приему с акцентом на геометрическую взаимосвязь составляющих элементов (форма  $TR$ -полиэдров, мотив ими образуемый, связь с  $Si$ -группировками). С этой точки зрения сведения о структурах четырех из шести фаз ( $\beta, \gamma, \delta$  и  $\gamma$ ) представляли собой готовый для анализа материал.

Основу структур  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз составляют псевдогексагональные слои „корундового“ типа из  $TR$ -октаэдров. Слои связаны между собой  $Si_2O_7$ -группами, вписанными в октаэдрические пустоты. Различное взаимное расположение диортогрупп создает в итоге различие кристаллических построек, одна из которых ( $\beta$ ) соответствует известному типу тортвейтита (рис. 2) (Баталиева, Пятенко, 1967).

Основные элементы строения высокотемпературной  $\gamma$ -фазы — слои, составленные из соединенных по вершинам колонок  $TR$ -октаэдров и примыкающих к ним  $Si$ -диортогрупп. Структура  $\delta$ -фазы состоит из спаренных по ребрам  $TR$ -октаэдров, объединенных свободными вершинами по „эшинитовому“ типу в каркас. Способ соединения октаэдров в структурах  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз одинаков: каждая  $Si_2O_7$  группа стягивает ребро октаэдра и вписывается в тригональную призму (рис. 3) (Баталиева, Пятенко, 1971; Смолин, Шепелев, 1967).

Как показали исследования (Корнев и др., 1972; Felsche, 1972), структурный тип  $\alpha$ -фазы характеризуется радикалами  $[Si_3O_{10}]$  и  $[SiO_4]$ , а в структуре минерала таленита установлены триортогруппы  $[Si_3O_{10}]$ . Описание структур таленита и  $\alpha$ -иттриалита казалось нам все же недостаточно исчерпывающим, чтобы полностью отказаться от попыток выявить их структурное родство с описанными выше четырьмя фазами. Оба соединения до структурной расшиф-

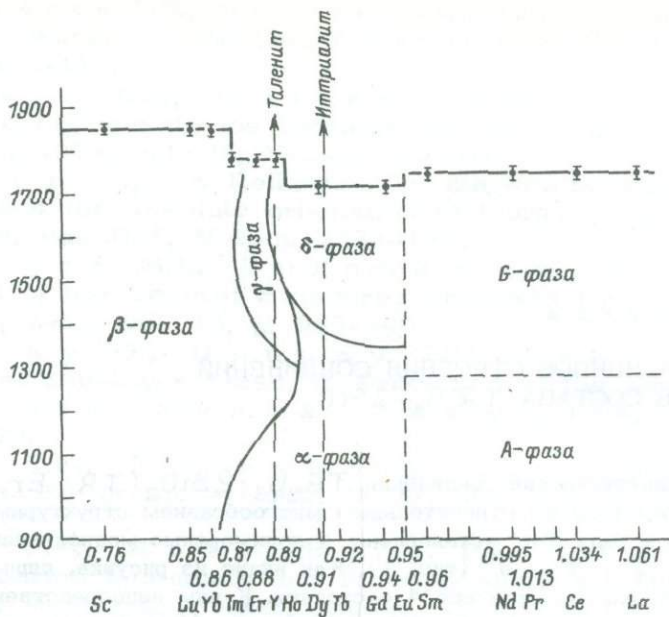


Рис. 1. Фазовая диаграмма-схема различных форм соединений  $TR_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . (по данным Jto, Johnson, 1968; Felsche, 1969).

ровки по валовому составу были отнесены к диортосиликатам. Это формально основывается на преобразовании в первом случае кристаллохимической формулы  $TR_4[Si_3O_{10}]SiO_4 \rightarrow 2TR_2Si_2O_7$ , во втором  $2[TR_3(Si_3O_{10})(OH)] \rightarrow 3TR_2Si_2O_7 + H_2O \uparrow$ . Приведенные схемы отражают структурные превращения „недиортосиликатов“ таленита и  $\alpha$ -фазы в истинные диортосиликаты  $TR_2Si_2O_7$ .

Сходство стехиометрических соотношений основных компонентов послужило первым условием предлагаемого кристаллохимического анализа. Однако если комплекс  $[Si_3O_{10} + SiO_4]$  в  $\alpha$ -фазе можно еще представить как  $2[Si_2O_7]$ , то присутствие групп (OH) в структуре таленита нарушает строгость подхода при анализе. Забегая вперед, укажем, что именно кристаллохимический анализ помог выяснить непростую взаимосвязь этих структур, хотя первоначально в сферу рассмотрения нами были вовлечены только такие TR-силикаты, которые подчинялись трем условиям: валовый состав  $TR_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , координационный полиэдр TR-катионов в форме октаэдра, группы  $Si_2O_7$ , соизмеримые с ребрами TR-октаэдров, — общая черта для всех силикатов „второй главы“, по Н.В. Белову.

Формула любого из таких соединений может быть записана в виде  $TR_2O_6 \cdot Si_2O_7$ , где  $TR_2O_6$  — два октаэдра, а  $Si_2O_7$  — два стягивающих их Si-тетраэдра с одним мостиковым атомом O. На одну диортогруппу приходится два октаэдра, так что  $TR_2O_6$  — обязательная единица — блок мотива из TR-октаэдров, соответствующего вследствие принятых выше условий слою или каркасу типа  $[TRO_3]^{3-}$ . Минимально такой слой может быть построен из октаэдров, связанных между собой исключительно вершинами, что также соответствует  $TR_2O_6 \rightarrow TR_2O_3$ . Однако этот вариант не удовлетворяет требованиям соизмеримости и геометрического соответствия длины диортогруппы, стягивающей ребро октаэдра. Следовательно, блок  $TR_2O_6$  — это два октаэдра, объединенные ребрами.

Диапазон различных взаимных ориентировок октаэдров, образующих слой или каркас  $TR_2O_6$ , ограничен, так как теоретически возможны лишь четные комбинации из TR-октаэдров, начиная с  $TR_2O_6$  и далее  $TR_4O_{12}$ ,  $TR_6O_{18}$ ,  $TR_8O_{24}$  в сочетании с соответствующим целочисленным значением  $Si_2O_7$  от 1 до 4. Выведенные радикалы характеризуют мотивы взаимного расположения полиэдров в реальных структурах (см. таблицу). Их модели — схематическое изображение

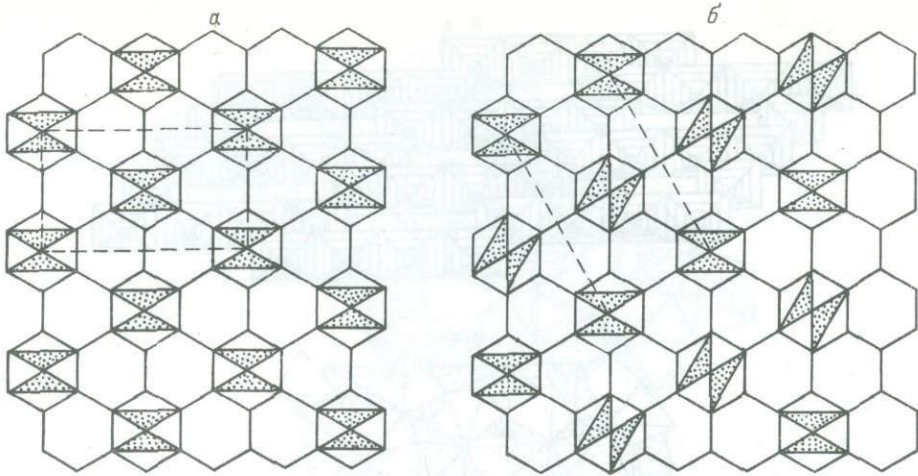


Рис. 2. Схематическое изображение TR-октаэдрических слоев с различной взаимной ориентировкой  $Si_2O_7$ -групп в  $TR_2Si_2O_7$ .

а -  $\beta$ -фаза, б -  $\gamma$ -фаза. Пустые гексагоны - TR-октаэдры.

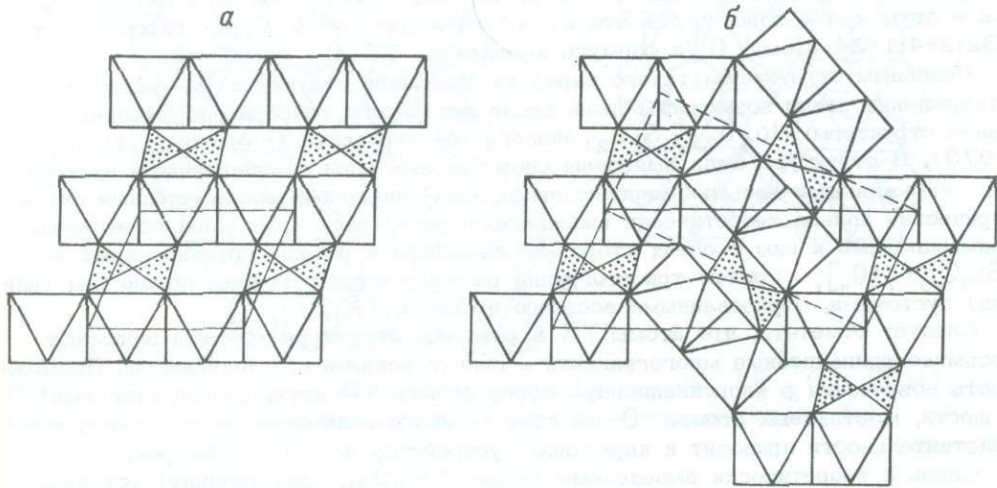


Рис. 3. Идеализированное изображение.

а -  $y$ -иттриалита, б -  $\delta$ -фазы. Показано примыкание  $Si_2O_7$ -групп к TR-октаэдрам (Баталиева, Пятенко, 1971).

ряда последовательных вариантов сочетаний исходных блоков по «восходящей» схеме от обобщения вершин до ребер.

Так, пара связанных по ребрам октаэдров - инкремент реальной структуры  $\delta$ -фазы (см. рис. 3,б). Обобщение октаэдров по двум ребрам в колонки и далее по свободным вершинам в слой  $[TR_2O_3]^{3-}$  демонстрирует структура высокотемпературного  $y$ -иттриалита (см. рис. 3,а). Объединение октаэдра с тремя аналогичными по ребрам приводит к слою гексагонального типа в структуре тортвейтита  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз (рис. 2). Простой подсчет обнаруживает, что каждый атом O в шестичленной ячейке (кольце) принадлежит двум октаэдрам, т.е. формула слоя  $TR_6O_{18} \rightarrow TR_3O_3$ . Комбинация обобщения октаэдров по 3 и 4 ребрам приводит к модели с восьмичленным кольцом (рис. 4,а). В ячейке  $8 \times 6 = 48$  пер-

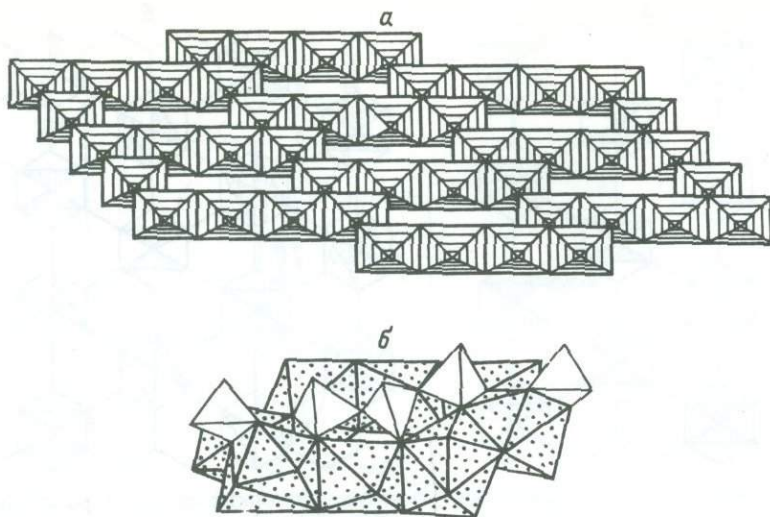


Рис. 4. Модель слоя из 8-членных колец (а) и  $\alpha$ -иттриалит (б). Проекция (010). 8-членное кольцо с примыкающими ( $\text{Si}_3\text{O}_{10} + \text{SiO}_4$ )-группировками.

шин делятся следующим образом: 12 принадлежит одновременно 3 октаэдрам, 32 - двум и 4 - одному, так что на восьмичленную ячейку приходится  $12:3 + 32:2 + 4:1 = 24$  атома O и формула комплекса  $\text{TR}_8\text{O}_{24} \rightarrow \text{TR}_2\text{O}_3$ .

Реальным отражением такого варианта оказалась структура  $\alpha$ -фазы. Это утверждение стало возможным лишь после детального разбора расшифрованной ранее структуры  $\text{H}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , аналога  $\alpha$ -иттриалита (Felsche, 1972, 1973). В структуре были выявлены своеобразные слои со спаренными пустотами, окруженными восьмью заполненными, напоминающими восьмичленные октаэдрические кольца теоретически выведенного ряда (рис. 4, б). Слои объединены примыкающими к ним с обеих сторон по вершинам и ребрам группировками из  $[\text{Si}_3\text{O}_{10} + \text{SiO}_4]$ , причем триортогруппа располагается непосредственно над (или под) пустотами, образованными восьмью атомами TR.

Следует отметить, что атомы TR в реальной структуре  $\alpha$ -фазы занимают восьмикоординационные многогранники - сильно искаженные додекаэдры. Возможность вовлечения в координационную сферу атомов TR двух, „дополнительных“ к шести, мостиковых атомов O за счет их иного взаимного расположения в действительности приводит к каркасному устройству из TR-полиэдров.

Связь с теоретически выведенным слоем  $\text{TR}_8\text{O}_{24}$  (см. таблицу) устанавливается следующим образом:  $2[\text{TR}_4(\text{Si}_3\text{O}_{10})\text{SiO}_4] \rightarrow \text{TR}_8\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{Si}_2\text{O}_8 - 2(\text{Si}_3\text{O}_2 + \text{Si}) \rightarrow \text{TR}_8\text{O}_{24} + \text{Si}_8\text{O}_4 \rightarrow 8\text{TR}_2\text{O}_3 + 4\text{Si}_2\text{O}$ . На 8 атомов TR в восьмичленном кольце приходится соответствующее удвоенное (относительно реальной структурной формулы) число атомов Si и O за минусом двух триортогрупп  $\text{Si}_3\text{O}_2$  и двух изолированных атомов Si. Совпадение формулы  $\text{TR}_8\text{O}_{24}$  каркаса и слоя дает возможность представить структуру  $\alpha$ -фазы гораздо проще из слоев TR-октаэдров, чередующихся с „прослойкой“ кремнекислородных комплексов (см. рис. 4).

Логическое продолжение этого ряда - мотивы  $\text{TR}_{10}\text{O}_{30}$ ,  $\text{TR}_{12}\text{O}_{36}$  и т.д. Однако подсчет формул слоев моделей из громоздких 10- и 12-членных колец с 3 и 4 „октаэдрическими“ пустотами в виде вытянутых петель приводит к мотивам  $\text{TR}_{10}\text{O}_{32}$  и  $\text{TR}_{12}\text{O}_{40}$  (рис. 5, б). Отсюда следует, что ряд как будто завершается мотивом  $\text{TR}_8\text{O}_{24}$ . Если это так, то триортосиликат таленит, оказавшийся после структурной расшифровки неким исключением, не может вписаться в этот ряд, и связь минерала с продуктами его прокалывания состава  $\text{TR}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  остается необъясненной.

Внимательный разбор кристаллической постройки таленита, не включенного в первый этап анализа, помог, однако, выявить интересные детали. В частности,

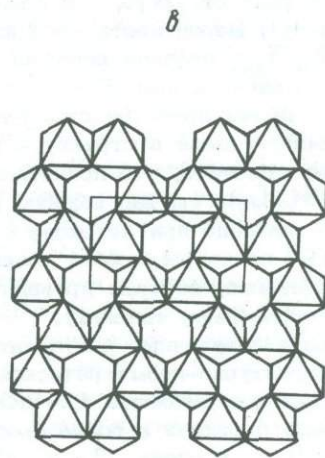
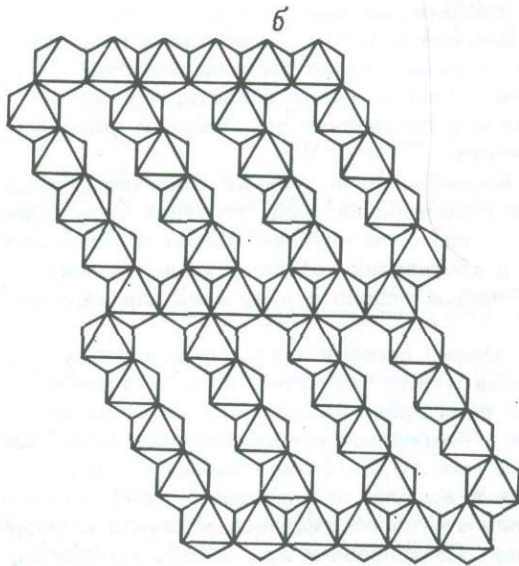
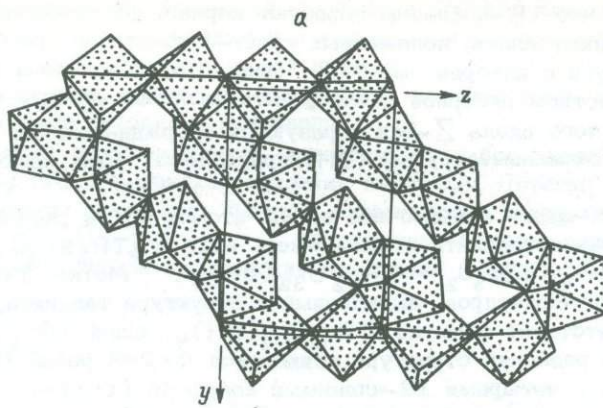


Рис. 5. Таленит, слой из 12-членных „колец“ в каркасе  $TR_{12}O_{32}(OH)_4$  (а), модели слоев из 12-членных „колец“ (б) и из 6-членных „колец“ (в).

Образование мотивов  $[TR_3O_3]^{3-}$  в соединениях состава  $TR_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Теоретический ряд	Формула радикала модели	Реальный мотив	Тип комплекса	Реальная структура	Формула соединения
$2n[TR_3O_3]^{3-}$	$n[Si_2O]^{6+}$				
2	1	$TR_2O_6$	Каркас	$\delta$ -фаза	$TR_2Si_2O_7$
4	2	$TR_4O_{12}$	Слой	$y$ -иттрилит	$TR_2Si_2O_7$
6	3	$TR_6O_{18}$	Слой	$\beta, \gamma$ -фазы	$TR_2Si_2O_7$
8	4	$TR_8O_{24}$	Слой	$\alpha$ -иттрилит	$TR_4[Si_3O_{10}]SiO_4$
10	5	-	-	-	-
12	6	$TR_{12}O_{32}(OH)_4 + 4[Si_3O_2]$	Каркас	Таленит	$TR_3[Si_3O_{10}](OH)$

было установлено, что TR-полиэдры образуют каркас, составленный из двух одинаковых 12-членных слоев, положенных крест-накрест под прямым углом относительно друг друга с интервалом  $c/2$  (рис. 5,а). Слои конденсируются между собой посредством реберной связи „пентагональных дипирамид“ с „додекаэдрами“, за счет чего вдоль Z-оси образуются стержни-колонки из разноименных полиэдров. Гидроксильные группы (ОН) принадлежат трем неэквивалентным атомам TR в слое.

По аналогии с  $\alpha$ -фазой в пересчете на 12 атомов TR в „кольце“ формула полиэдрического каркаса таленита должна иметь вид:  $4 [TR_3Si_3O_{10}(OH)] \rightarrow TR_{12}Si_{12}O_{40}(OH)_4 - 4Si_3O_2 \rightarrow TR_{12}O_{32}(OH)_4$ . Мотив  $TR_{12}O_{36}$  характеризует каркас из TR-полиэдров, выявленный в структуре таленита, который в свою очередь соответствует формуле  $TR_{12}O_{32}(OH)_4$ . Слой  $TR_{12}O_{40}$  — вырезка из этого каркаса. В реальной структуре появляется  $4 \times 2 = 8$  ребер или 16 атомов O, контактирующих с четырьмя 12-членными кольцами ( $16:4=4$ ), и тогда  $TR_{12}O_{40} - O_4 = TR_{12}O_{36}$ , что в итоге соответствует  $TRO_3$ -каркасу в талените.

Предложенный кристаллохимический анализ позволил установить принадлежность таленита к ряду структур, в основе которых заложен слой или каркас  $[TRO_3]^{3-}$  (см. таблицу). Вероятность слоя из 12-членных колец, равно как и варианта из слоев  $TR_{10}O_{30}$ , сначала казалась сомнительной из-за больших полостей и трудности примыкания к ним Si-группировок. Теперь можно сказать, что мотив  $TR_{12}O_{36}$  имеет право на существование и составляет двухэтажную конструкцию, описанную выше в структуре таленита.

Следует отметить, что принятые в начале анализа условия (наличие октаэдров и групп  $Si_2O_7$ ), сыграв важную роль в построении ряда, утратили свое первоначальное значение при переходе к более сложным случаям. Главным становится то, что TR-полиэдры любой формы и координации создают такие мотивы из четных сочетаний, которые приводят к единой основе в виде слоя или каркаса  $[TRO_3]^{3-}$  ( $\alpha$ -фаза, таленит).

Используя полученные результаты, можно перейти к весьма понятному объяснению структурно-геометрической связи между таленитом и продуктами его прокаливания: двухэтажные 12-членные слои претерпевают реконструктивные превращения, переходя в более простое и стабильное образование из 6-членных колец  $TR_6O_{18}$  в слоях  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз (рис. 5,б,в). Качественные переходы сопровождаются изменениями симметрии и величин элементарных ячеек, соизмеримость и сопоставимость которых неоднократно обсуждалась в начале изучения этих фаз, а теперь становится очевидной (Баталиева и др., 1967; Баталиева, Пятенко, 1971; Корнев и др., 1972).

Структурно-геометрический переход от низкотемпературной  $\gamma$ -фазы к высокотемпературной  $\alpha$ -фазе иттриалита относительно прост и может быть осуществлен путем сдвига четырех связанных по ребрам полиэдров (октаэдров) и выстраивания их в непрерывные ряды. При этом один тетраэдр из триортогруппы может „подтянуться“ к ближайшему одиночному тетраэдру, что приведет к формированию двух изолированных групп  $Si_2O_7$  (см. рис. 3,а и 4).

Симметрия  $\alpha$ -фазы  $P\bar{1}$  ниже симметрии  $\gamma$ -фазы ( $P2_1/m$ ). За счет образования ступенчатых четырехчленных рядов в структуре  $\alpha$ -фазы происходит потеря плоскости  $m$  и осей  $2_1$  при сохранении центров симметрии. Ряды TR-октаэдров перестраиваются в слои из восьмичленных колец вытянутой формы (см. рис. 4,б).

Кратко заметим, что мотивы из TR-полиэдров рассмотренных структур соединений образуют внутри ряда сопряженные, структурно-переходящие друг в друга, пары:  $TR_2O_6 - TR_4O_{12}(\delta - \gamma)^1$ ,  $TR_4O_{12} - TR_8O_{24}(\gamma - \alpha)$ ,  $TR_6O_{18} - TR_{12}O_{36}(\beta, \gamma - \text{таленит})$  от высокотемпературных фаз к низкотемпературным, от TR-октаэдров — к 7- и 8-вершинникам трудно квалифицируемых форм.

<sup>1</sup> Сравнение структур  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз подробно дано в работе (Баталиева, Пятенко, 1967), а приведенные на рисунке 3,а,б схематические варианты изображений служат достаточно убедительным доказательством их близости.



Эти простые факты могут оказаться полезными при решении ряда других проблем, связанных с TR-соединениями и минералами (морфотропия, изоморфизм, полиморфизм и проч.). Гипотетический вариант  $TR_{10}O_{30} + 5Si_2O$  не находит себе пары и, вероятно, просто не реализуется подобно тому, как не реальна симметрия оси 5-го порядка в кристаллах.

Автор выражает признательность заведующему лабораторией кристаллохимии ИМГРЭ доктору геолого-минералогических наук Ю.А. Пятенко за любезно предоставленные расчеты локального баланса валентностей в структурах таленита и  $\alpha$ -фазы,  $Ho_4[Si_3O_{10}](SiO_4)$ , облегчившие решение поставленной задачи, а также за весьма ценные критические замечания в процессе работы.

## Л и т е р а т у р а

Баталиева Н.Г., Кривоконев Г.К., Бондарь И.А., Сидоренко Г.А. О природном иттриалите и его синтетических аналогах. - ДАН СССР, 1969, т. 189, № 3, с. 615-618.

Баталиева Н.Г., Кривоконев Г.К., Пятенко Ю.А. О талените и других природных фазах состава  $TR_2Si_2O_7$ . - ДАН СССР, 1967, т. 176, № 5, с. 1146-1148.

Баталиева Н.Г., Пятенко Ю.А. Об атомной структуре кристаллов  $Y_2Si_2O_7$ . - Журн. структ. хим., 1967, т. 8, № 3, с. 548-549.

Баталиева Н.Г., Пятенко Ю.А. Искусственный иттриалит („у-фаза“) - представитель нового структурного типа в ряду редкоземельных диортосиликатов. - Кристаллография, 1971, т. 16, № 5, с. 905-910.

Корнев А.Н., Баталиева Н.Г., Максимов Б.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура таленита,  $Y_3[Si_3O_{10}](OH)$ . - ДАН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1324-1327.

Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф. Определение структуры пиросиликата гадолиния. - Журн. неорг. матер., 1967, т. 3, № 6, с. 1034-1038.

F e i l s c h e J. Polymorphs of the rare-earth pyrosilicates  $TR_2Si_2O_7$ , TR: La, Ce, Pr, Nd, Sm. - J. Less-Common Metals, 1969, vol. 18, N 2, p. 131-137.

F e i l s c h e J. A new silicate structure containing linear  $Si_3O_{10}$  groups. - Naturwissenschaften, 1972, vol. 59, N 1, p. 35-36.

F e i l s c h e J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. - Structure and bonding, 1973, vol. 13, Berlin, Heidelberg, New York, p. 156-158.

I t o J., J o h n s o n H. Synthesis and study of yttria-lite. - Amer. Miner., 1968, vol. 53, N 11/12, p. 1940-1952.

А.А. Р ю м и н, В.А. Ф р а н к - К а м е н е ц к и й,  
Н.В. К о т о в

### ИЗОМОРФИЗМ $Ca \leftarrow Mg$ В КАЛЬЦИТАХ И УСЛОВИЯХ ИХ СИНТЕЗА

Исследование изоморфных замещений в кальцитах проводилось обычно в целях геотермобарометрии на природных образцах или в чистых системах с достижением термодинамического равновесия (Graf, Goldsmith, 1958; Таланцев, 1981). В наших экспериментах кальциты синтезировались как побочные продукты при гидротермальном преобразовании смесей полевых шпатов и мусковита с доломитом при  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кгс/см}^2$ ,  $T = 300-500 \text{ }^\circ\text{C}$ , экспозиция 6-72 ч, термодинамическое равновесие при этом не достигалось (Котов и др., 1976; Франк-Каменецкий и др., 1977). Исследование степени изоморфного замещения  $Ca \leftarrow Mg$  в синтетических кальцитах проводилось с целью получения новых данных о влиянии температуры, экспозиции и химизма среды на скорость достижения равновесия, что важно для использования кальцит-доломитового геотермобарометра.

Исходные смеси альбита, ортоклаза, лабрадора и мусковита с доломитом в весовых соотношениях 4:1, 3:2, 2:3 и 1:4 помещались в реакторы с холодным затвором (Котов, Копейкин, 1972). Продукты гидротермального синтеза исследовались при помощи дифрактометра ДРОН-1 ( $Cu K\alpha$  35 кВ, 18 мА, Ni-фильтр, щели  $0.5 \times 1 \times 0.25 \text{ мм}$ , 200/20 имп/с, 1 град/мин, скорость ленты 1200 мм/ч, вращение в плоскости образца). Поскольку кальциты синтезировались в смесях с несколькими минералами, содержание в их структурах Mg определялось по положению наиболее интенсивного рефлекса 112 с внутренним эталоном - германием. Полученные зависимости содержания Mg в структурах кальцитов от условий их синтеза приведены на рис. 1-4.

Влияние температуры синтеза на степень изоморфизма  $Ca \leftarrow Mg$  выразилось в том, что при  $300^\circ-400^\circ$  кальциты, синтезированные по всем смесям, содержали 2-4 мол.%  $MgCO_3$  (рис. 1), что примерно на 1% выше определяемых температурой и давлением равновесных значений (Таланцев, 1981). При  $T = 500^\circ$  в большинстве синтезированных кальцитов содержания Mg не превышали равновесные более чем на 0,5%. Возрастание температуры синтеза привело к образованию кальцитов с содержаниями Mg, не достигающими равновесных и примерно равными наблюдавшимся при  $T = 300^\circ$ .

Влияние минерального состава исходной смеси изучалось при  $400^\circ$ . Как видно из рис. 2, содержание Mg в кальцитах возрастало при увеличении добавки доломита в исходную смесь, что и можно было ожидать. Вместе с тем при прочих равных условиях количество Mg возрастало в зависимости от вида добавленного силиката в последовательности лабрадор  $\rightarrow$  ортоклаз  $\rightarrow$  мусковит.

Кинетические особенности синтезов не были однозначны. Как видно из рис. 3, наблюдалось линейное уменьшение содержания Mg с ростом экспозиции синтеза от 6 до 72 ч для смеси мусковит: доломит=1:4,  $T = 500^\circ$ . Синтезы по ортоклазу привели к возрастанию содержания Mg в структурах кальцитов при возрастании экспозиции от 24 до 72 ч при  $T = 400^\circ$  (рис. 4), при этом с ростом содержания доломита в исходной смеси различие в содержаниях Mg снижалось.

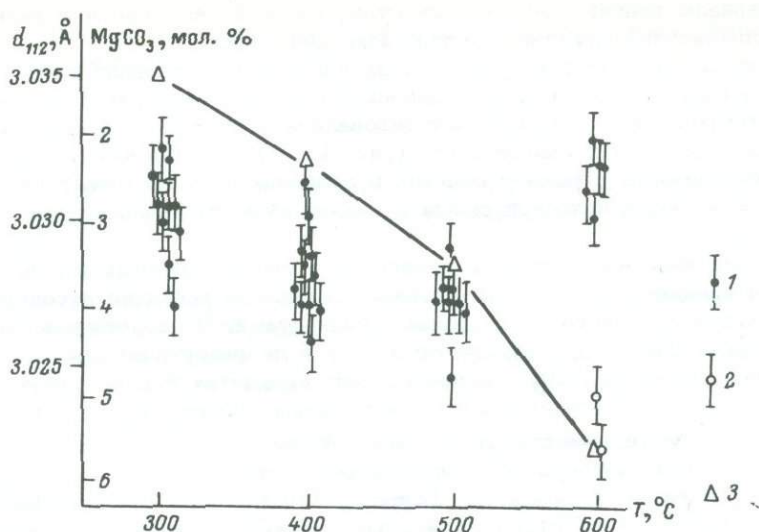


Рис. 1. Зависимость  $d_{112}$  кальцитов от температуры синтеза ( $P_{H_2O} = 1000$  кгс/см<sup>2</sup>, экспозиция 72 ч.).

Системы: 1 - альбит-лабрадор-ортоклаз-мусковит-доломит- $H_2O$ ; 2 - маргарит-магнезит- $H_2O$ ; 3 - равновесные содержания  $MgCO_3$  (по Таланцеву, 1981).

Обсуждение результатов. Обнаруженные зависимости степени изоморфизма  $Ca \leftarrow Mg$  в кальцитах в значительной степени определялись последовательностью протекания реакций в исходных смесях. При  $T = 200-400^\circ$  карбонатная и силикатная части исходной смеси преобразовывались, главным образом автономно. Во всех опытах проходил процесс разложения доломита и выхода  $Mg$  в паровую фазу начиная с  $200^\circ$  (Котов и др., 1976). При этих температурах ис-

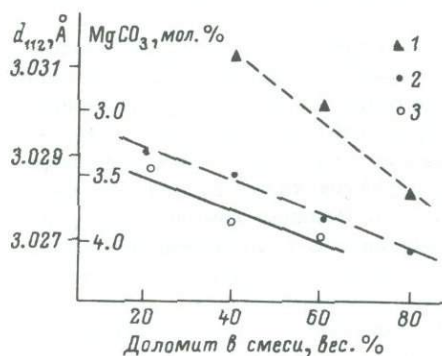


Рис. 2. Зависимость  $d_{112}$  кальцитов от типа исходной смеси ( $P_{H_2O} = 1000$  кгс/см<sup>2</sup>,  $T = 400^\circ C$ , экспозиция 72 ч.).

Системы: 1 - лабрадор-доломит- $H_2O$ ; 2 - ортоклаз-доломит- $H_2O$ ; 3 - мусковит-доломит- $H_2O$ .

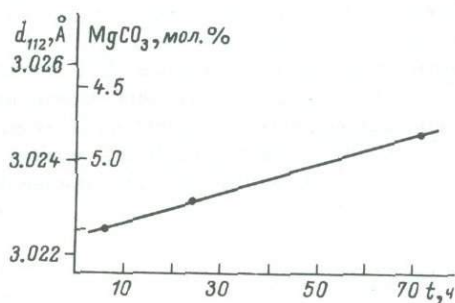


Рис. 3. Зависимость  $d_{112}$  кальцитов от экспозиции ( $P_{H_2O} = 1000$  кгс/см<sup>2</sup>,  $T = 500^\circ C$ , исходная смесь мусковит: доломит=1:4).

ходные материалы реагировали не полностью, кальций связывался в кальцит, а магний реагировал с силикатной частью исходной смеси.

Однако возможен и другой путь синтеза кальцита: в условиях избытка магния и недостатка кальция, как это наблюдалось в системе маргарит + магнезит +  $H_2O$ , в которой при  $T = 600^\circ$  синтезировались кальциты с содержаниями Mg в структурах, близкими к равновесным (рис. 1). Таким образом, приведенная на рис. 1 зависимость отражает степень протекания реакции между силикатной и карбонатной частями исходной смеси в зависимости от температуры при экспозиции 72 ч.

Большое значение имеет при этом наличие в среде щелочных ионов. Наиболее интересными являются результаты опытов, показавшие различия в содержаниях Mg в кальцитах для синтезов с разными силикатами. По содержанию магния в исходных смесях близки синтезы по ортоклазу и лабрадору, однако, как видно из рис. 2, по содержанию Mg в синтетических кальцитах близки опыты по ортоклазу и мусковиту. Отмеченную особенность можно объяснить, исходя из общих закономерностей растворимости многокомпонентных систем. Известно, что при добавлении в раствор катиона В соли сильного катиона А с тем же анионом, растворимость катиона В возрастет (Курс..., 1969). Данные о растворимости в системах  $Na_2CO_3 + MgCO_3 + H_2O$ ,  $K_2CO_3 + MgCO_3 + H_2O$  свидетельствуют о существенном увеличении растворимости Mg с добавлением калия и натрия в особенности при повышении температуры (Экспериментальные данные..., 1973). Растворимость  $CaCO_3$  с добавлением щелочных катионов менялась незначительно. В связи с этим в опытах с мусковитом при прочих равных условиях возрастало содержание K и Na в среде, за счет этого возрастало содержание в среде Mg, что приводило к вхождению магния в кальциты в большем количестве, чем в опытах с полевыми шпатами.

Различным содержанием K в среде можно объяснить и неоднозначные закономерности для синтезов с разными исходными силикатами (рис. 3). По-видимому, в процессе преобразования ортоклаза за 24 ч при  $T = 400^\circ$  K выходил в паровую фазу в меньших количествах, чем в опытах с мусковитом при  $T = 500^\circ$ , а наличие K в паровой фазе способствовало изоморфному вхождению Mg в структуру кальцита. В опытах по смеси ортоклаз:доломит=1:4 по весу, где ортоклаз реагировал полностью за 24 ч, содержания Mg не менялись при возрастании экспозиции. В опытах с мусковитом (рис. 3) основные преобразования проходили также за первые 24 ч, и в дальнейшем снижение содержания магния в кальцитах определялось P-T условиями.

Таким образом, проведенные синтезы кальцита в процессе разложения доломита при  $P_{H_2O} = 100$  кгс/см<sup>2</sup>,  $T = 300-600^\circ$  и экспозиции 6-72 ч позволили выявить факторы изоморфизма  $Ca \leftarrow Mg$  в процессах достижения равновесия. При  $300-400^\circ$  синтезировались кальциты, в которых количество Mg превышало равновесные величины на 1 мол.% независимо от присутствия доломита. При  $T = 600^\circ$  количество Mg, вошедшего в структуру кальцита при той же экспозиции 72 ч, не достигало равновесных величин. Влияние химического окру-

жения выразилось в возрастании структурного магния в кальцитах с увеличением добавки доломита в исходную смесь, а также с возрастанием количества K и Na в среде. С увеличением экспозиции степень замещения  $Ca \leftarrow Mg$  в кальцитах снижалась. Полученные данные о путях достижения равновесного содержания Mg в кальцитах при формировании слож-

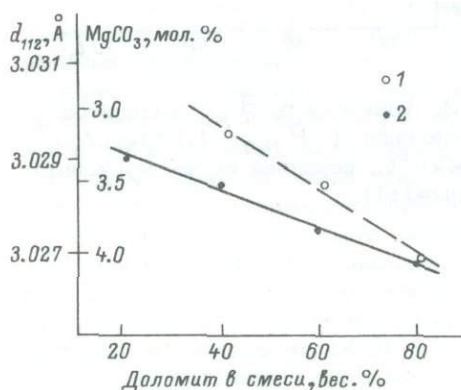


Рис. 4. Зависимость  $d_{112}^\circ$  кальцитов от экспозиции ( $P_{H_2O} = 1000$  кгс/см<sup>2</sup>,  $T = 400^\circ$ С, система ортоклаз-доломит- $H_2O$ ). Экспозиции: 1 - 24 ч, 2 - 72 ч.

ных минеральных ансамблей важны для использования кальцит-доломитового геотермометра.

### Л и т е р а т у р а

Котлов Н.В., Копейкин Н.Н. Аппаратура и некоторые приемы исследований при высоких температурах и давлениях. II. - Вестн. ЛГУ, 1972, № 12, с. 139-143.

Котлов Н.В., Рюмин А.А., Франк-Каменецкий В.А. Фазовые и структурные преобразования полевых шпатов в гидротермальных условиях. - ЗВМО, 1976, т. 105, вып. 6, с. 618-622.

Курс физической химии. Под ред. Я.И. Герасимова, 1969, 223 с.

Таланцев А.С. Геотермометрия по доломит-кальцитовым парагенезисам. М., 1981. 120 с.

Франк-Каменецкий В.А., Рюмин А.А., Котлов Н.В. Преобразования полевых шпатов и мусковита в (Ca, Mg)-карбонатных гидротермальных средах. - ДАН СССР, 1977, т. 234, № 5, с. 1193-1196.

Экспериментальные данные по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Л., 1973. 411 с.

Graf D.L., Goldsmith J.R. The solid solubility of  $MgCO_3$  in  $CaCO_3$  a revision. - Geochim. et cosmochim. acta, 1958, vol. 13, N 2/3, p. 218-219.

Г.А. Сидоренко, А.А. Валужева,  
В.Т. Дубинчук, И.С. Наумова,  
Р.Н. Юдин

## К КРИСТАЛЛОХИМИИ ГИДРООКИСЛОВ УРАНИЛА

Среди гидроокислов урана и прежде всего урана в высшем валентном состоянии  $U^{6+}$  выделяют как самостоятельные кристаллохимические группы собственно гидроокислы и уранаты. Первую группу при всем многообразии минеральных видов характеризует: 1) однотипность основного строительного фрагмента их идеализированной кристаллической структуры — электронейтрального уранил-гидроксильного слоя, состав которого отражает формула  $UO_2(OH)_2$ , 2) аморфизация при нагревании и 3) раскристаллизация, как правило, окисла  $U_3O_8$  при дальнейшем повышении температуры. Электронейтральные слои связывают в трехмерную постройку только молекулы воды или молекулы воды и межслоевые катионы, количество последних на элементарную ячейку определяет степень упорядоченности кристаллической структуры.

Уранаты — сложные окислы  $U^{6+}$  и какого-либо катиона ( $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$ ,  $Pb$ ,  $Bi$  и др.) — содержат лишь слабосвязанную молекулярную воду, потеря которой при прокаливании не изменяет кристаллической структуры минералов.

Кристаллохимия минералов этих групп рассмотрена ранее (Сидоренко, 1978). Однако в этом относительно четком рассмотрении оставались не вполне ясными следующие факты: 1) прокалывание сильноокисленных уранинитов (Сидоренко, 1958) и урановых смолк Канады (Brooker, Nuffield, 1952) ведет к кристаллизации не  $U_3O_8$ , а новых фаз, обозначенных в первом случае „фаза Y”, во втором — „фаза X”; 2) при термическом анализе гидроокислы четко разделяются на два типа: гидроокислы одного типа отдают „воду” в два этапа (при 50–100° низкотемпературную межслоевую  $H_2O$  и при  $\approx 200$  °С более высокотемпературную, связанную с потерей гидроксильного слоя); гидроокислы второго типа отдают воду постепенно от комнатной температуры до 150–200°. Различие в поведении при нагревании объяснялось вариациями степени трехмерной упорядоченности кристаллической структуры гидроокислов, различиями характера межслоевой связи.

В ИК спектрах отдельных гидроокислов уранила не удается четко идентифицировать типичные полосы поглощения  $OH$ -групп — одной из основных строительных единиц структуры.

Иногда диагностика гидроокислов уранила и уранатов методами ИК спектроскопии и рентгенографии не совпадает, что, возможно, связано со спецификой каждого метода. ИК спектроскопия отражает ближайший порядок в структуре, тип координации и симметрию координационного полиэдра, в то время как рентгендифракционная картина дает усредненное по объему монокристалла или совокупности монокристаллов представление о кристаллической структуре и ее упорядоченности. Именно это различие уровня информации вызывает необходимость комплексирования методов.

С целью проверки принятых ранее положений о строении гидроокисных соединений уранила было проведено комплексное изучение природных гидроокислов уранила и их синтетических аналогов методами рентгенографии, термического

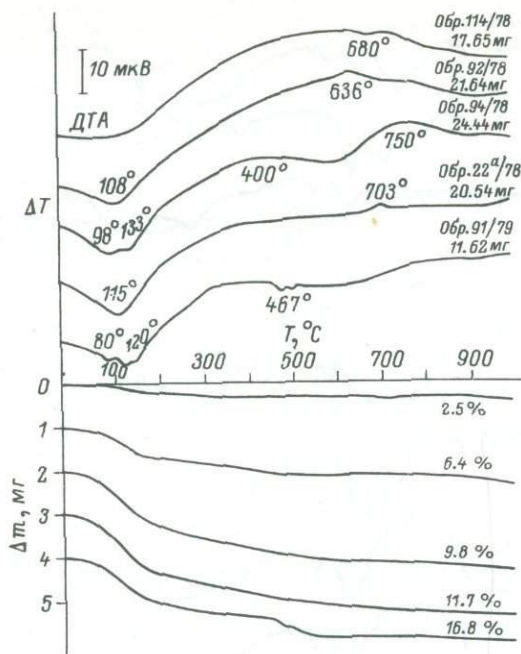


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ гидроокислов уранила.

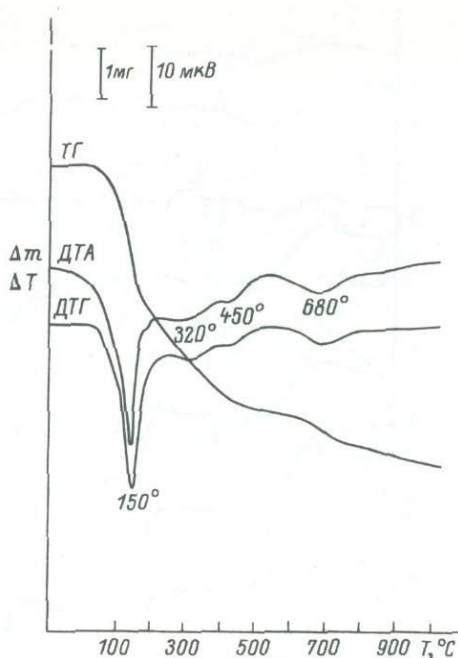


Рис. 2. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ скупита (обр. 89/78).

анализа, ИК спектроскопии и электронной микроскопии с микродифракционной диагностикой строения и микрорентгеноспектральной оценкой состава.

Объектами исследования являлись разноокрашенные (разных оттенков желтые и оранжевые) гидроокислы нескольких гидротермальных и одного метасоматического месторождения и синтетические соединения, полученные двумя способами: 1) обработкой искусственного водородного отенита растворами едкого калия или натрия и 2) путем сливания растворов азотнокислого уранила, щелочей и азотнокислых солей различных катионов. Минералогически охарактеризованные природные образцы любезно предоставлены К.В. Скворцовой, В.Г. Кругловой, Е.В. Копченовой, Г.А. Тархановой, а синтетические соединения – И.Г. Жильцовой.

Были изучены бескатионные гидроокислы уранила, гидроокислы с  $Ca$ ,  $Ba$ ,  $Sr$  и уранаты  $K$ ,  $Na$ ,  $Ca$  при комнатной температуре и в процессе нагревания.

Рентгенографическое изучение природных образований выявило лишь два типа кристаллических структур: 1) типично гидроокисную с наиболее интенсивным рефлексом, соответствующим межплоскостному расстоянию  $d \approx 7 \text{ \AA}$  („7-ангстремный“ тип), и 2) типично кларкеитовый с наиболее интенсивным рефлексом, соответствующим  $d \approx 5.9 \text{ \AA}$  („6-ангстремный“ тип).

По данным термического анализа среди исследованных образцов природных гидроокислов можно выделить следующие типы.

1. Слабогидратированные объекты типа „гидронастурана“ (Дубинчук и др., 1981), характеризующиеся незначительным изменением массы при нагревании до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  и экзотермическим эффектом (окисление  $U^{4+}$ ) выше  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Гидратированные объекты типа „ургита“, отличающиеся значительным содержанием сорбированной и более высокотемпературной молекулярной воды (рис. 1), которая выделяется из образца в основном до температуры  $200\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$  (иногда в 2 этапа).

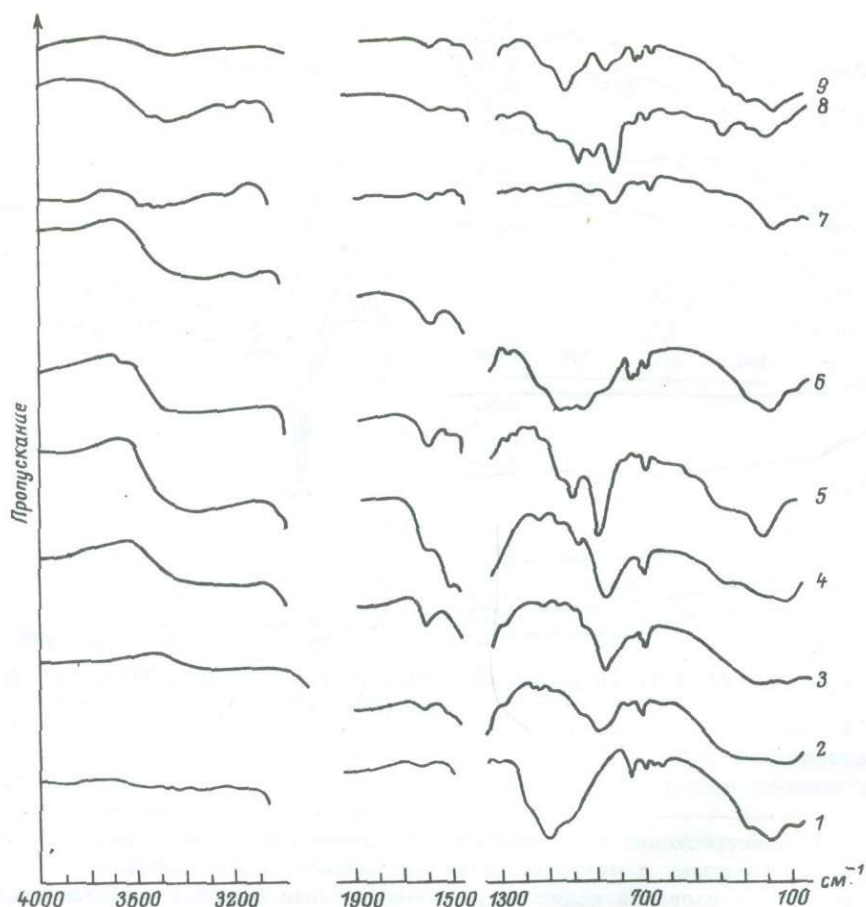


Рис. 3. ИК спектры природных гидроокислов.

1 - настуран с „ургитом“ и силикатами (обр. 114/78); 2, 3, 4 - „ургиты“ с примесью раскристаллизованных гидроокислов (обр. 92/78, 94/78, 91/78); 5 - скупит с примесью фурмарьерита (обр. 89/78); 6 - „ургит“ с примесью кварца, силикатов и  $Ca$ -ураната (обр. 22а/78); 7 -  $Sr$ -гидроокисел (обр.12/78) 8, 9 - темный и желтый настуран с „ургитом“ и уранофаном (обр. 88/78).

3. Гидроокислы уранила типа скупита, на кривых ДТА которых, кроме эндотермических эффектов, связанных с выделением низкотемпературной воды, фиксируются эндотермические эффекты при температуре выше  $300^{\circ}C$ , обусловленные удалением гидроксильных групп. При этом минерал переходит в аморфный  $UO_3$  с последующей кристаллизацией  $U_3O_8$  (рис. 2).

ИК спектры поглощения позволяют различать три типа образований:

- гидроокисные, спектры которых отражают содержание в объекте как гидроксила, так и молекулярной (межслоевой) воды (рис. 3, 5);

- уранатные - кларкеитовые (рис. 4);

- гидратированные окислы, которые не содержат гидроксила, а молекулярная вода которых, судя по положению полос в спектре, - межслоевого типа; полосы, соответствующие колебаниям  $U-O$ , несколько сдвинуты в сторону меньших частот (рис. 3, 5). Ион оксония по спектрам также не фиксируется. ИК спектры этих образований позволяют относить их к фазам типа  $UO_3 \cdot nH_2O$ , отличая от известных синтетических гидроокислов с кристаллохимической формулой  $UO_2(OH_2) \cdot nH_2O$  (Hoekstra, Siegel, 1973).



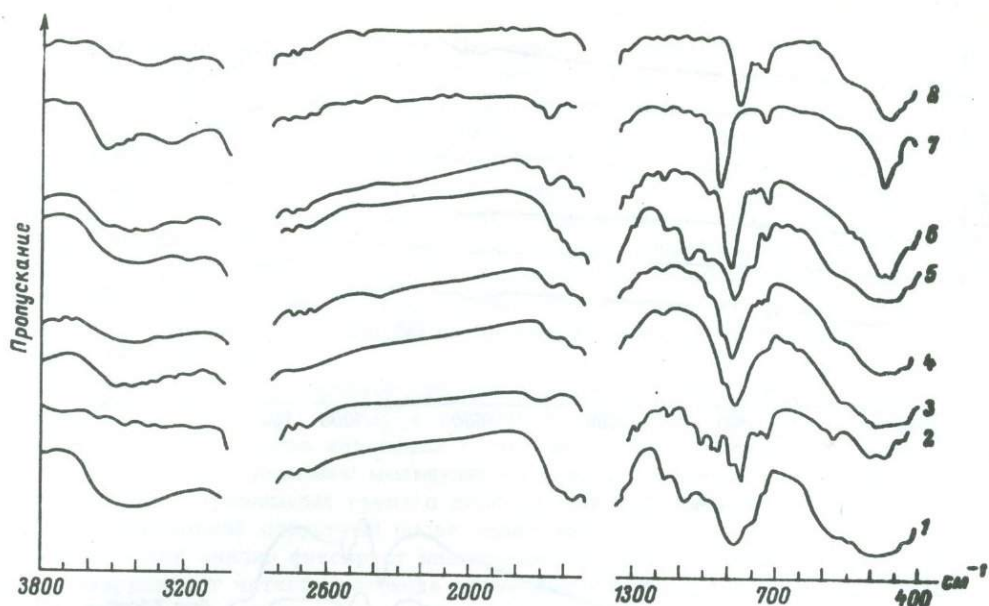


Рис. 4. ИК спектры синтетических уранатов.

1, 2 -  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  (получен при действии растворов щелочей на синтетический водородный отенит); 3 -  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  (получен при одновременном сливании растворов); 4 -  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ; 5 - тот же образец, выдержан в маточном растворе в течение 2-х месяцев; 6 -  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  (получен при одновременном сливании растворов); 7 -  $\text{CaU}_2\text{O}_7$ ; 8 -  $\text{PbU}_2\text{O}_7$ .

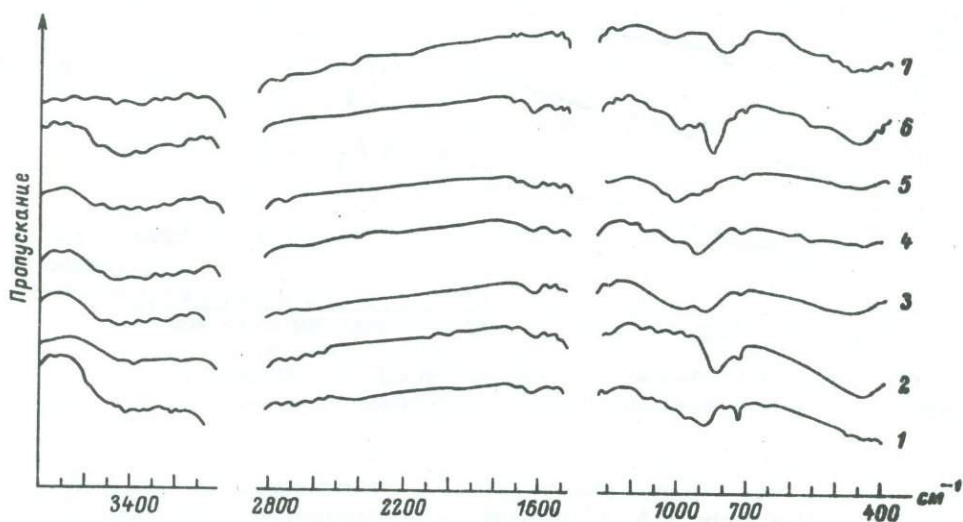


Рис. 5. ИК спектры природных гидроокислов уранила.

1 -  $\text{Ca}$ -ураноит; 2 - мета- $\text{Ca}$ -ураноит; 3 -  $\text{Ba}$ -ураноит; 4, 5 - черный и коричневый бескатионный гидроокисел; 6 - велсендорфит; 7 - кюрит.

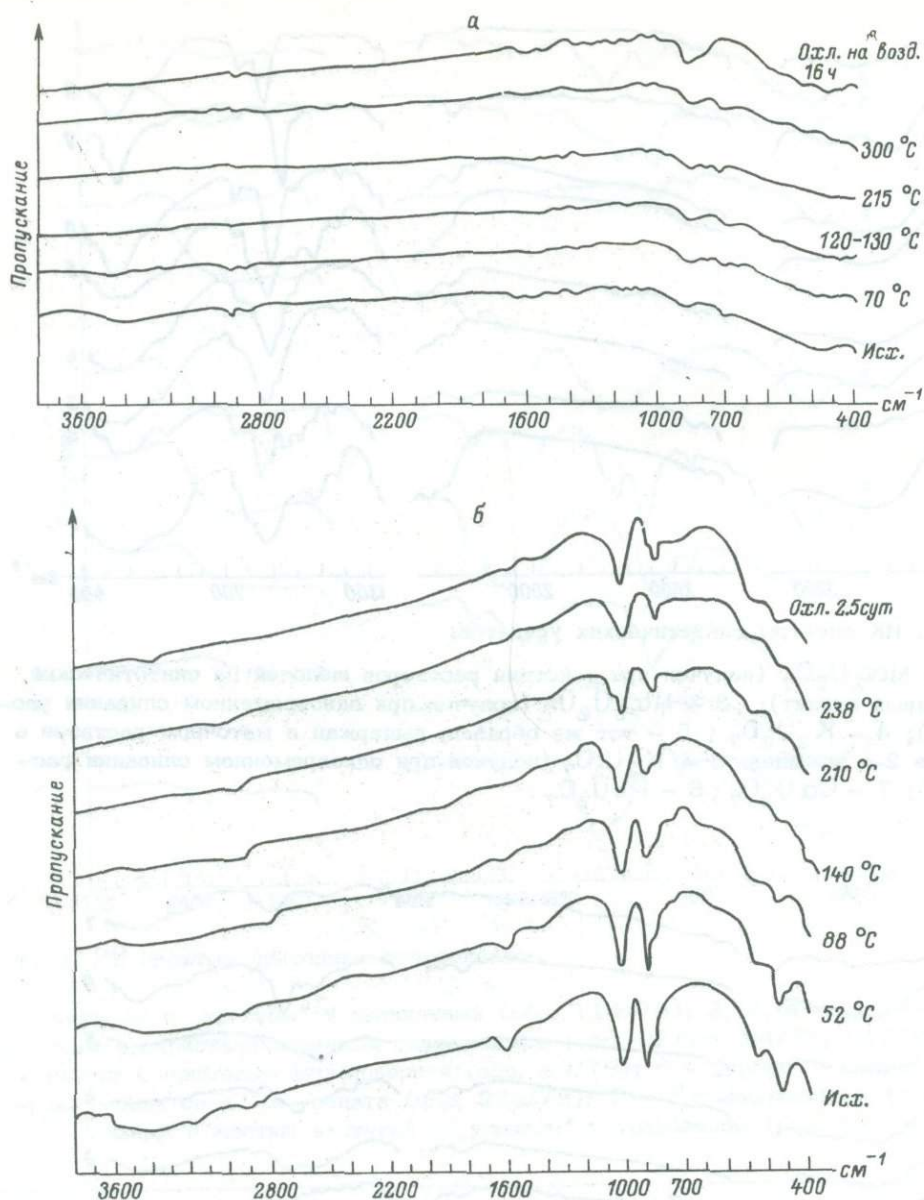


Рис. 6. ИК спектры синтетического  $\text{NaCl}$ -кларкеита (а) и природного скупита (б), полученные в процессе непрерывного нагревания образцов.

Обезвоживание таких гидратированных окислов должно проходить постепенно, что и отражают их кривые ДТА, и приводит к образованию одной из форм  $\text{UO}_3$ . ИК спектры гидратированных окислов, зафиксированные в процессе непрерывного нагревания от 25 до 250–300 °С, свидетельствуют о постепенном удалении молекулярной воды без значительных преобразований структуры вплоть до 300 °С (рис. 6,а).

В соединениях, содержащих гидроксил, до 140 °С постепенно удаляется молекулярная кристаллизационная вода, не вызывая существенных изменений в структуре. При более высокой температуре в ИК спектрах наблюдается изменение полос в области  $1000 \text{ см}^{-1}$ , вызванное деформациями связей  $\text{U}-\text{OH}$  (рис. 6,б).

Анализ результатов исследования позволил выявить некоторые особенности минералов группы гидроокислов уранила.

В ИК спектрах основной массы изученных природных и синтетических веществ не наблюдаются полосы поглощения  $\text{OH}^-$ -групп, соизмеримые по интенсивности с полосами поглощения иона уранила. Полосы средней интенсивности в области  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , для которых приводится двойная интерпретация:  $\text{U}-\text{O}$  - катион или  $\text{U}-\text{O}-\text{H}$  (Caillet, Brochu, 1970; Hoekstra, Siegel, 1973), мало интенсивные полосы в интервале  $700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , относимые к колебаниям гидроксидов, и отсутствие полос валентных колебаний  $\text{OH}^-$  не дают оснований рассматривать  $\text{OH}^-$ -группы элементами структуры, принимающими равное с уранилом участие в построении уранил-гидроксильного слоя. Теоретически допускается замещение в гидроокислах  $\text{OH}^-$  на  $\text{O}^{2-}$  и координация уранила молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  (Evans, 1963). Однако в этом случае частичное или полное изменение характера водных группировок нашло бы отражение в изменении положения и интенсивности полос поглощения.

Об этом же свидетельствует отсутствие корреляционной связи положения и интенсивности полос  $\text{OH}^-$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  в различных минералах. По данным ИК спектроскопии для большинства изученных гидроокислов постепенное нагревание до  $300^\circ\text{C}$  приводит к удалению молекулярной кристаллизационной воды без заметных деформаций уранильных групп с последующей регидратацией и восстановлением первоначальной структуры после охлаждения.

Термический анализ фиксирует низкотемпературные эндотермические эффекты и не обнаруживает четкого перехода изученных соединений в безводный окисел урана, считающийся конечным продуктом разложения и перекристаллизации собственно гидроокисла уранила.

Все эти факты затрудняют трактовку преобладающей части изученных гидратных форм урановых минералов как уранил-гидроксильных соединений, скорее это гидраты окисла.

Вместе с тем отмечается индивидуальность структуры некоторых образцов, в частности минерала, рентгенографически идентифицированного как скупит. По ИК спектрам в нем наблюдается полоса  $1010\text{ см}^{-1}$ , которая по интенсивности близка к полосе иона уранила и может быть отнесена к колебанию  $\text{OH}^-$ . По термическим характеристикам он существенно отличается от всех исследованных природных гидроокислов наличием двух термических эффектов, связанных, по-видимому, с удалением гидроксильных групп, и четко фиксируемым переходом в  $\text{U}_3\text{O}_8$  (при  $t = 600\text{--}750^\circ\text{C}$ ), что свидетельствует о первоначально гидроокисной фазе. Для него же установлена наименьшая растворимость в близонейтральной области pH, что характерно для гидроокислов.

Соединения такого типа можно рассматривать как гидроокислы с ранее принятой формулой  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Судя по ИК спектрам, к ним, вероятно, могут быть отнесены помимо скупита Са- и Ва-ураниты, велсендорфит и Sr-гидроокислы.

Во всех остальных образцах в температурном интервале  $600\text{--}750^\circ\text{C}$  по термическим кривым не выявлено существенного изменения массы и, вероятно, происходит дегидратация окислов шестивалентного урана и постепенный переход в  $\text{U}_3\text{O}_8$  в широком температурном интервале. Эти выводы, однако, требуют дополнительных термических исследований с привлечением комплекса термических методов и газовой хроматографии.

Заслуживает внимания тот факт, что по данным ИК спектроскопии и термического анализа нет резкого различия для образцов, относимых к гидратам окислов и уранатам. Так, по ИК спектрам не удается проследить заметного смещения в низкочастотную область или расщепления полос колебаний уранила, что должно было бы наблюдаться в уранатах, отражая спаривание слоев катионом с образованием трехмерного каркаса (Jones, 1959). В результате прокаливании некоторых синтетических уранатов образуется  $\text{U}_3\text{O}_8$  вместо безводного ураната, как должно было бы быть, исходя из предыдущих представлений. По-видимому, продукты термического разложения различных исходных водных урановых окислов могут быть одинаковыми.

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что природные гидроокислы кристаллизуются не только путем консолидации уранил-гидроксильных слоев, но возможны и иные кристаллохимические постройки, например слой типа ураната с их водной связкой.

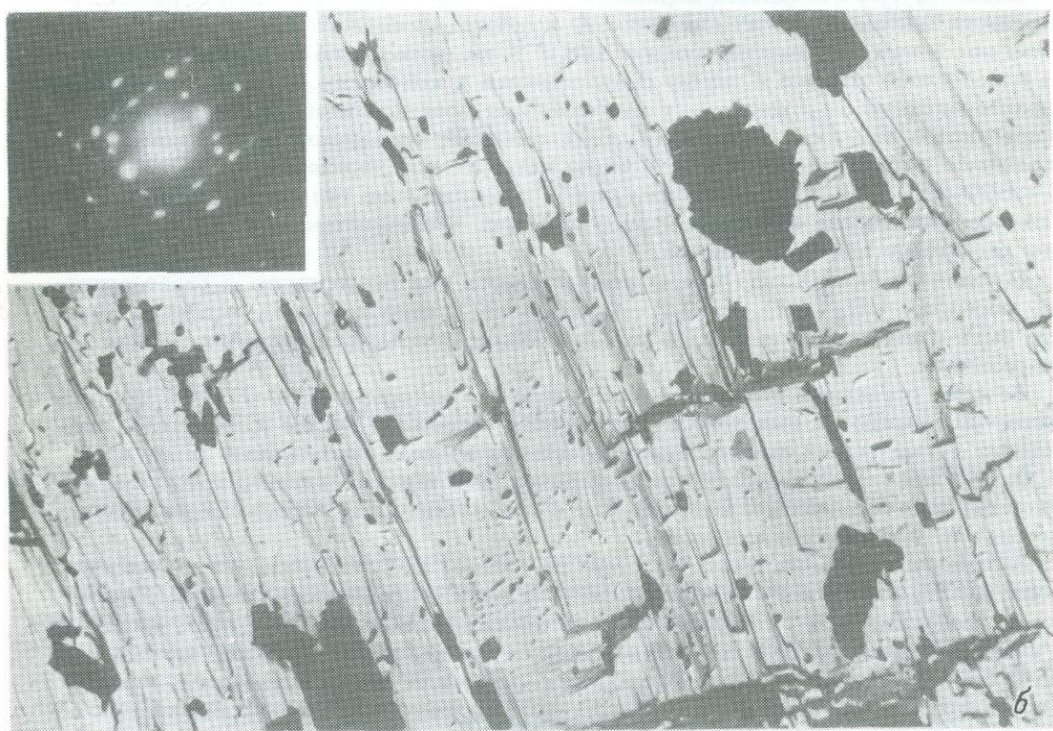


Рис. 7. Морфологическое строение поверхности скола масуита (а) и кларкеита (б) (х 10000) (на вклейках приведены микродифракционные картины масуита и кларкеита).

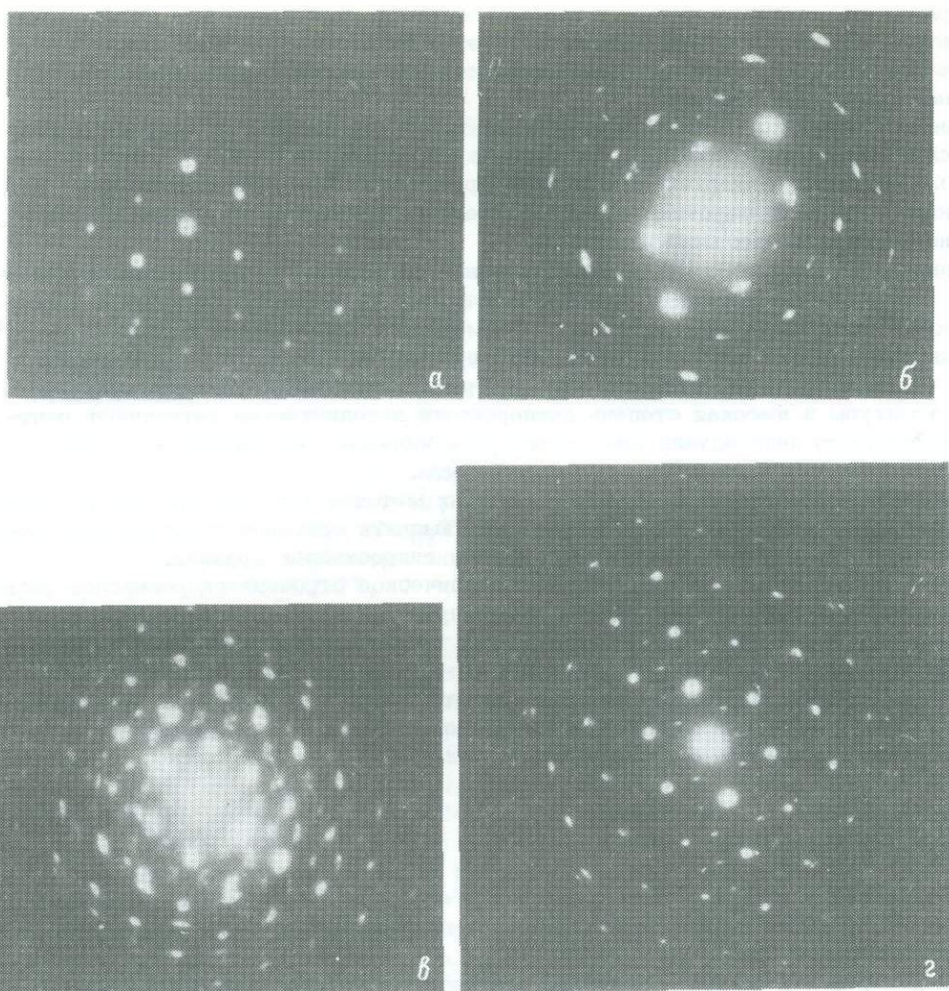


Рис. 8. Микродифракционные картины от гексагонального (а) и ортогонального (б) слоя гидроокисла уранила; микродифракционные картины, полученные от двух смещенных слоев: гексагональных (в) и ортогональных (г).

Для большинства водных бескатионных соединений уранила, вероятно, основной строительной единицей структурного слоя являются ионы уранила, которые объединяются в слой сильно поляризованными молекулами воды. В этом случае вода должна рассматриваться как кристаллизационная либо как вода, связывающая уранил-кислородные слои. Количество молекул  $H_2O$  варьирует не только в разных соединениях, но и в пределах одного минерала, создавая так называемые «разбухающие» слои.

Заслуживает особого внимания факт сильной связи воды в структуре некоторых гидроокислов, воды, «трудно» теряемой минералом даже в условиях высокого вакуума. Экспериментально показано, что кристаллическая структура масуита длительное время не разрушается в электронном микроскопе, что позволяет получить его характеристические микродифракционные картины, отличающиеся от кларкеитовых (рис. 7).

В самом слое возможны повороты уранильных групп, что приводит к некоторым вариациям структур. Эти особенности «укладки» слоев отражаются в ИК спектрах, отмечаются при электронномикроскопическом, рентгеновском и термическом исследованиях.

Микродифракционно во всех изученных гидроокислах установлены два типа уранильных слоев: гексагональный и ортогональный (рис. 8,а,б). Наиболее рас-

пространен гексагональный тип, в котором выявлены три различных варианта их относительной упаковки, что свидетельствует о развитии политипии (рис. 8, в, г), вполне естественной при электронейтральности или слабой заряженности уранил-анионного слоя гидроокислов.

Ранее (Сидоренко, 1958) отмечалось, что при прокаливании природных гидроокислов образуется либо  $U_3O_8$ , либо одна из модификаций  $UO_3$  с преобладанием модификации с кларкеитовой порошкограммой. Новые данные позволяют объяснить этот факт широким развитием среди гидроокислов не только политипных, но и полиморфных модификаций.

Очевидно, можно говорить о существовании гидроокислов с уранил-гидроксильными, уранил-кислородными и уранил-аквасостоями как крайними формами и о возможности образования гидроокислов с переменным соотношением в слое  $OH-O-H_2O$ .

Сходство мотивов и метрик этих слоев при слабой 3-мерной упорядоченности имеет своим следствием близость порошкограмм. Несовершенство кристаллической структуры и высокая степень дисперсности дополнительно затрудняют рентгенографическую индивидуализацию всего многообразия гидроокислов, однако при четкой диагностике минералов группы кларкеита.

Применение комплекса кристаллохимических методов (ИК спектроскопия, микродифракция, термический анализ) позволило выявить особенности структуры относительно мало изученных минералов группы гидроокислов уранила.

Таким образом, установлено, что кристаллическое строение гидроокислов весьма разнообразно и не ограничивается ранее принятой вариацией лишь упаковки однотипных уранил-гидроксильных слоев, т.е. проявлением политипии. Не менее характерно для гидроокислов и изменение структуры уранил-анионного слоя (полиморфизм). Формирование той или иной политипной или полиморфной модификации определяется конкретными физико-химическими условиями минералообразования и является проявлением структурного типоморфизма.

#### Л и т е р а т у р а

Дубинчук В.Т., Сидоренко Г.А., Валеева А.А., Беляевская Н.Г. Новые данные о гидронастуране и ургите. - Минер. журн., 1981, т. 3, № 5, с. 55-62.

Сидоренко Г.А. Рентгенографическое изучение природных окислов урана. - Геохимия, 1958, № 1, с. 22-38.

Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М., 1978. 216 с.

Brooker E.J., Nuffield E.W. Studies of radioactive compounds. IV. Pitchblende from Lake Athabaska, Canada. - Amer. Miner., 1952, vol. 37, N 5-6, p. 363.

Cailliet P., Brochu R. Interpretation des spectres des vibrations des uranates alcalino-terreux. - Bull. Soc. chim. France, 1970. 1. p. 24-28.

Evans H.T. Uranyl ion coordination. - Science, 1963, vol. 141, p. 154-158.

Jones L.H. Determination of U-O bond distance in uranyl complexes from their infrared spectra. - Spectrochimica Acta, 1959, N 5, p. 409-411.

Hoekstra H.R., Siegel S. The uranium-trioxide-water system. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, vol. 35, n. 3, p. 761-779.

Л.И. Комков, О.Ю. Дубик

## ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК ВОДЖИНИТОВ ОТ ИХ СОСТАВА

Кристаллохимическая формула воджинитов -  $AB_2CO_8$ , где  $A = Mn, Fe$ ,  $B = Ta, Nb$ ,  $C = Mn, Fe, Ta, Nb, Sn, Ti$ ,  $O$  - кислород. Для синтетического воджинита состава  $MnTa_2(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_8$  были установлены (Комков, Дубик, 1981) следующие параметры элементарной ячейки (в Å):  $a = 9.535 \pm 0.005$ ,  $b = 11.496 \pm 0.007$ ,  $c = 5.131 \pm 0.005$ ,  $\beta = 91^\circ 01' \pm 03'$ .

Важно было выяснить, как влияют на эти параметры изоморфные замещения типа  $Mn \rightarrow Fe$ ,  $Ta \rightarrow Nb$ ,  $MnTa_2 \rightarrow 3Sn, 3Ti, 3/2 Fe^{3+}TaO_4$ , которые имеют место в природных образцах воджинитов (см. табл. 2). Для этой цели нами было выполнено рентгенографическое исследование синтетических воджинитов, относящихся к различным химическим рядам:  $MnTa_2(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_8 - FeTa_2O_6 - MnNb_2O_6, SnO_2, TiO_2, Fe^{3+}TaO_4$ . Синтез воджинитов в рядах  $MnTa_2(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_8 - MnNb_2O_6, SnO_2, TiO_2, Fe^{3+}TaO_4$  проводился в воздушной среде при температуре  $1200^\circ C$ , а в рядах  $MnTa_2(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_8 - FeTa_2O_6 - SnO_2 (TiO_2)$  синтез был осуществлен в вакууме ( $\sim 10^{-2}$  мм Hg) также при температуре  $1200^\circ C$ . В качестве исходного материала для синтеза служили синтетические соединения  $MnTa_2O_6$  и  $MnNb_2O_6$  со структурой типа колумбита, синтетическое соединение  $FeTa_2O_6$  со структурой типа тапиолита и синтетические окислы  $SnO_2, TiO_2$  и  $Fe^{3+}TaO_4$  со структурой типа рутила. Смеси указанных соединений в соответствующих пропорциях тщательно перемешивались, помещались в платиновые тигли и прокаливались при указанной температуре ( $1200^\circ C$ ), фазовый состав продуктов прокаливания определялся рентгенографическим методом порошка на дифрактометре ДРОН-2; проводилось неоднократное прокаливание каждой смеси вплоть до получения для нее стабильной дифракционной картины, не меняющейся при увеличении длительности прокаливания. Как правило, реакции в смесях полностью завершались за 5-10 ч. Следует отметить, что прокаливание при  $1200^\circ C$  Sn-содержащих воджинитов в условиях вакуума  $\approx 10^{-2}$  мм Hg приводит к удалению из них Sn. Однако если подвергнуть указанному прокаливанию смесь Sn-содержащего воджинита со  $SnO_2$ , то удаления Sn из воджинита не происходит до тех пор, пока в смеси сохраняется  $SnO_2$ . Поэтому синтез воджинитов различных составов в ряду  $MnTa(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_8 - FeTa_2O_6 - SnO_2$  нами проводился из смесей, содержащих расчетные количества  $MnTa_2O_6$  и  $FeTa_2O_6$  и значительный избыток  $SnO_2$ , а длительность прокаливания при этом определялась методом проб и ошибок с учетом как времени, необходимого для синтеза воджинита, так и момента удаления из смеси  $SnO_2$ .

В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек продуктов прокаливания смесей разного состава, обнаруживших порошковые дифрактограммы, которые соответствовали однофазным химическим соединениям  $AB_2CO_8$  с разными составами октаэдров  $A$  и  $C$  (при  $B = Ta$ ) со структурой типа воджинита. Эти параметры вычислены из соответствующих дифрактограмм, полученных на  $CuK\alpha$ -излучении на дифрактометре ДРОН-2 при скорости движения счетчика  $0.5^\circ/\text{мин}$  с использованием следующих отражений:  $22\bar{1}, 221, 040, 020, 041, 400, 22\bar{2}, 222, 0,42, 260$ . Из табл. 1, видно, что при замещении типа  $MnTa_2 \rightarrow 3Ti$

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки синтетических воджинитов разного состава

Состав октаэдров		Параметры элементарной ячейки, Å			
C	A	$a (\pm 0.004)$	$b (\pm 0.006)$	$c (\pm 0.003)$	$\beta (\pm 05')$
$Mn_{0.333}Ta_{0.666}$	Mn	9.535	11.496	5.131	$91^{\circ}01'$
$Mn_{0.20}Ta_{0.40}Ti_{0.40}$	Mn	9.475	11.450	5.104	$91^{\circ}11$
$Mn_{0.165}Ta_{0.33}Ti_{0.50}$	Mn	9.468	11.430	5.098	$91^{\circ}12$
$Mn_{0.085}Ta_{0.170}Ti_{0.745}$	Mn	9.440	11.416	5.085	$91^{\circ}15$
$Mn_{0.033}Ta_{0.666}Ti_{0.90}$	Mn	9.414	11.396	5.082	$91^{\circ}18$
$Mn_{0.285-0.033}Ta_{0.57-0.07}Sn_{0.15-0.9}$	Mn	9.535	11.480	5.128	$90^{\circ}57$
$Mn_{0.14}Ta_{0.28}Fe_{0.29}^{3+}Ta_{0.29}$	Mn	9.478	11.447	5.110	$91^{\circ}00$
$Mn_{0.09}Ta_{0.18}Fe_{0.365}^{3+}Ta_{0.365}$	Mn	9.470	11.432	5.100	$91^{\circ}00$
$Mn_{0.06}Ta_{0.12}Fe_{0.41}^{3+}Ta_{0.41}$	Mn	9.456	11.416	5.094	$90^{\circ}56$
$Mn_{0.06}Fe_{0.19}^{2+}Ta_{0.5}Sn_{0.25}$	Mn	9.522	11.460	5.123	$91^{\circ}06$
$Fe_{0.26}^{2+}Ta_{0.5}Sn_{0.25}$	$Mn_{0.94}, Fe_{0.06}^{2+}$	9.507	11.442	5.117	$91^{\circ}12$
$Fe_{0.23}^{2+}Ta_{0.46}Ti_{0.30}$	Mn	9.470	11.436	5.101	$91^{\circ}00$
$Fe_{0.2}^{2+}Ta_{0.4}Ti_{0.40}$	Mn	9.458	11.424	5.098	$91^{\circ}06$
$Fe_{0.1}^{2+}Ta_{0.2}Ti_{0.7}$	Mn	9.434	11.416	5.089	$91^{\circ}10$
$Fe_{0.143}^{2+}Ta_{0.286}Ti_{0.57}$	$Mn_{0.92}, Fe_{0.08}^{2+}$	9.438	11.410	5.085	$91^{\circ}10$



происходит закономерное уменьшение всех линейных параметров элементарной ячейки ( $a$ ,  $b$  и  $c$ ) и некоторое увеличение углового параметра  $\beta$ , а при замещении  $MnTa_2 \rightarrow 3Sn$  отмечается уменьшение параметров  $b$  и  $c$  лишь до содержания  $Sn$ , отвечающего 15% катионного состава октаэдра  $C$ , и при дальнейшем увеличении  $Sn$  в воджинитах (вплоть до 90%  $Sn$  в октаэдре  $C$ ) параметры их элементарных ячеек остаются практически неизменными. Следует также отметить, что наибольшими параметрами элементарной ячейки ряда воджинитов обладает синтетический воджинит состава  $MnTa_2 (Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_8$ ; причем частичное замещение тантала ниобием в этих минералах практически не оказывает влияния на размеры параметров их элементарных ячеек.

С учетом данных, приведенных в табл. 1, получены следующие уравнения, связывающие линейные параметры элементарных ячеек  $a$ ,  $b$ ,  $c$  синтетических воджинитов с их составом:

$$a = 9.535 - 0.00135 \cdot P_{Ti} - 0.0019 \cdot P_{Fe^{3+}} - 0.00075 \cdot P_{Fe_C^{2+}} - 0.0011 \cdot P_{Fe_A^{2+}} (\pm 0.006),$$

$$b = 11.496 - 0.0011 \cdot P_{Ti} - 0.0018 \cdot P_{Fe^{3+}} - 0.0012 \cdot P_{Fe_C^{2+}} - 0.0013 \cdot P_{Fe_A^{2+}} - 0.016 \text{ (для } P_{Sn} \geq 15) (\pm 0.009),$$

$$c = 5.131 - 0.0006 \cdot P_{Ti} - 0.0008 \cdot P_{Fe^{3+}} - 0.00025 \cdot P_{Fe_C^{2+}} - 0.0008 \cdot P_{Fe_A^{2+}} - 0.003 \text{ (для } P_{Sn} \geq 15) (\pm 0.006),$$

где  $P_{Ti}$ ,  $P_{Fe^{3+}}$ ,  $P_{Fe_C^{2+}}$ ,  $P_{Sn}$  — процентные содержания соответственно  $Ti$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Sn$  в октаэдре  $C$ ;  $P_{Fe_A^{2+}}$  — процентное содержание  $Fe^{2+}$  в октаэдре  $A$ .

Из уравнений следует, что вхождение в состав воджинитов  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Sn$  оказывает однотипное влияние на параметры их элементарных ячеек ( $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Sn$  уменьшают параметры воджинитов). Следовательно, использовать параметры элементарных ячеек воджинитов для оценки содержания в них в отдельности  $Ti$ ,  $Fe$  или  $Sn$  невозможно. Основное значение приведенных уравнений состоит в том, что они открывают возможность для корреляции состава природных воджинитов: зная состав анализируемых воджинитов, по этим уравнениям легко вычислить параметры их элементарных ячеек. Сравнивая эти вычисленные параметры с их измеренными значениями, можно контролировать правильность определения их химического состава. Заметим, что воджиниты в природе часто встречаются в тонком сростании с другими минералами, в частности с тапиолитом. Поэтому проверка правильности определения состава воджинитов просто необходима.

В табл. 2 приведены химические характеристики природных воджинитов из ряда месторождений, которые получены из литературных данных (Graham, Thornber, 1974; Vorms, Silvola, 1967) путем приведения атомных количеств  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Ta$ ,  $Nb$ ,  $Sn$  и  $Ti$  к восьми атомам кислорода и распределения их по октаэдрам  $A$ ,  $B$  и  $C$  в соответствии с особенностями структуры (Graham, Thornber, 1974): октаэдр  $A$  целиком заполнялся  $Mn$ , а при его недостатке также и  $Fe$ ; оставшиеся количества  $Mn$  и  $Fe$  относились к октаэдру  $C$ , куда помещались  $Sn$  и  $Ti$ ; в октаэдр  $C$  помещались также  $Ta$  (и  $Nb$ ), оставшиеся после полного заполнения ими октаэдров  $B$ . В октаэдре  $C$  возможна недостача катионов до единицы, т.е. в этом октаэдре могут иметь место вакансии ( $\square$ ). Если количество атомов  $Fe$  в октаэдре  $C$  ( $Fe_C$ ) оказывалось меньше 0.5 ( $Ta + Nb$ ), то степень окисления  $Fe_C$  принималась равной двум, в противном случае  $Fe_C$  принималось за  $Fe^{3+}$  (например, образец из Гринбуш). В табл. 2 также приведены измеренные значения параметров элементарных ячеек природных воджинитов, которые заимствованы из указанных литературных источников, и вычисленные значения параметров, которые были найдены нами по приведенным выше уравнениям с учетом химических характеристик образцов (табл. 2). Сравнивая измеренные и вычисленные значения параметров элементарных ячеек разных воджинитов (табл. 2), можно видеть, что для воджинита из Табба-Табба имеет место практически полное совпадение этих величин для всех параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$ ; то же самое можно сказать и о минерале из Воджины, для которого измеренные и вычисленные значения параметров  $a$  и  $b$  совпадают в пределах возможных ошибок (величины этих ошибок указаны

Т а б л и ц а 2

Химические составы и параметры элементарных ячеек природных воджинитов

Месторождение	Параметры элементарных ячеек, Å					Состав октаэдров										
		$a$	$b$	$c$	$\beta$	A		B		C						
						Mn	Fe	Ta	Nb	Mn	Fe	Ta	Nb	Sn	Ti	□
Воджина (Graham, Thornber, 1974)	Изм. Выч.	9,530(7) 9,533(6)	11,490(2) 11,479(9)	5,098(4) 5,127(6)	91°12'	.99	.001	2	-	-	.01	.07	.37	.39	-	.16
Табба-Табба (Graham, Thornber, 1974)	Изм. Выч.	9,525(6) 9,525	11,479(8) 11,478	5,115(4) 5,124	91°15'	1,00	-	2	-	.08	.01	.03	.17	.66	.07	-
Берник-Лейк (Graham, Thornber, 1974)	Изм. Выч.	9,501(9) 9,489	11,453(2) 11,438	5,113(5) 5,104	91°00'	.85	.15	2	-	-	.02	.10	.07	.59	.20	.02
Гринбуш (Graham, Thornber, 1974)	Изм. Выч.	9,468(5) 9,433	11,432(5) 11,389	5,110(2) 5,068	90°50'	.53	.47	1,93	.07	-	.20	-	.24	.50	.05	-
Сукула (Vorma, Silvola, 1967), обр. № 4	Изм. Выч.	9,48 9,435	11,44 11,394	5,11 5,071	90°37'	.45	.55	1,85	.15	-	.15	-	.28	.43	.15	-

П р и м е ч а н и е. □ - вакансии.

в скобках), а заниженные значения  $C_{изм}$  по сравнению с  $C_{выч}$  связаны, возможно, с имеющимся в этом образце значительным дефицитом катионов в октаэдре  $C$ . Указанное совпадение измеренных и вычисленных значений параметров элементарных ячеек для воджинитов из Табба-Табба и из Воджины, очевидно, может служить доказательством правильности полученных для этих образцов химических характеристик.

Что же касается воджинитов месторождений Берник-Лейк, Гринбуш и Сукула, то у них вычисленные значения параметров значительно меньше измеренных значений; особенно это относится к образцам из месторождений Гринбуш и Сукула. Резкое несоответствие вычисленных и измеренных значений параметров элементарных ячеек для воджинитов из Гринбуш и Сукула дает основание считать, что указанные в литературе для них химические составы, по-видимому, не отвечают составам однофазных воджинитов и нуждаются в исправлении.

#### Л и т е р а т у р а

Комков А.И., Дубик О.Ю. О полиморфной модификации  $MnTa_2O_6$  со структурой типа воджинита. - В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., 1981, с. 87-89.

Комков А.И., Дубик О.Ю. О химическом составе воджинитов и о возможных условиях их образования в природе. - В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., 1983, с. 124-129.

Graham J., Thornber M.R. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides (II. Composition and structure of wodginite). - Amer. Miner., 1974, vol. 59, p. 1040-1044.

Vorma A., Silvola J. Sukulaite- $Ta_2Sn_2O_7$  and wodginite as inclusions in cassiterite in the granite pegmatite in Sukula, Tammela in SW Finland. - Compt. Rend. Soc. geol. Finl., 1967, N 39, p. 173-187.

М.А. Немойтин, Р.А. Звинчук,  
Г.С. Шипова, А.В. Кондратьев,  
Г.В. Спиридонов, Г.А. Митенков

### СТРУКТУРНЫЙ ТИПОМОРФИЗМ ПИРРОТИНОВ БЛИЗКОГО СОСТАВА, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ПО ГЕНЕТИЧЕСКОМУ ТИПУ

Ранее сообщалось (Шутова и др., 1977; Немойтин и др., 1979а, 1979б) о результатах рентгенографического изучения кристаллов пирротина из сплошных медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений. Было установлено, что в кристаллах пирротина состава  $Fe_{0.905}S$  (кристаллы пирротина I) в результате упорядочения точечных дефектов реализуется сверхструктура, отвечающая одиннадцатикратному увеличению периода  $c$  (тип 11C, 2A) субструктурной гексагональной ячейки типа арсенида никеля (Немойтин и др., 1979а).

В данной работе приводятся результаты анализа рентгенограмм кристаллов пирротина формально того же состава  $Fe_{0.905}S$  (кристаллы пирротина II), но другого генетического типа: кристаллы II отобраны из сульфидного прожилка в густовкрапленных рудах медно-никелевого месторождения „Спутник“ (Печенгское рудное поле). Сульфидный прожилок пересекает жилки хризотил-асбеста, что свидетельствует об образовании кристаллов II на поздних этапах гидротермальной стадии преобразования первичных руд. Ни трюлит, ни моноклинный пирротин при микроскопическом исследовании обнаружены не были. Состав исследуемых кристаллов определялся рентгенографически по методике Р. Арнольда (Arnold, Reichen, 1962), описанной ранее (Немойтин и др., 1979а).

Снимки вращения и качения вокруг  $[10\bar{1}0]$  кристаллов II обнаруживают в этом направлении свойственную большинству природных пирротинов периодичность 2A, аналогичную такой же периодичности вдоль  $a$  в кристаллах I. Иной вид имеет чередование сверхструктурных рефлексов вдоль кривых постоянного  $\xi$  (слоевых II рода, „столбовых“ линий) на снимках качания и вращения кристаллов II вокруг  $[0001]$ . Расчет среднего значения периода идентичности вдоль  $[0001]$ , выполненный по восьми сверхструктурным слоевым линиям (рис. 1), дает величину 28,76 Å, в точности соответствующую пятикратному увеличению периода  $c$  ( $c = 5.75$  Å) субструктурной ячейки. Согласно (Power, Fine, 1976), такая же сверхструктура (5C, 2A) установлена для  $Fe_{0.900}S(Fe_9S_{10})$ , и пирротины этого типа (в сростании с моноклинным 4C-пирротинном) были обнаружены, в частности, на руднике Оутокумпу (Финляндия).

Анализ порошковых и монокристалльных рентгенограмм, снятых с образцов пирротина II, показывает более низкое содержание в нем пентландита по сравнению с кристаллами I. Если на порошкограмме пирротина I пентландит представлен рядом линий заметной интенсивности (линии 111, 311, 222, 400, 553, 800, 266, 448, 0.0.10), то на порошкограмме пирротина II остаются лишь наиболее интенсивные линии пентландита, причем здесь они весьма слабые. Исчезают линии 400, 553, 800, 266, 448, 0.0.10. Крупнозернистый пентландит первой генерации (от 0,5–0,3 до 2–3 мм) в виде кайм и зерен, располагающихся по границам зерен пирротина, был отделен от кристаллов пирротина при их отборе. Очевидно, что дебаевские кольца на порошковых рентгенограммах принадлежат пентландиту второй генерации (Немойтин и др., 1979а), т.е. мелкозер-

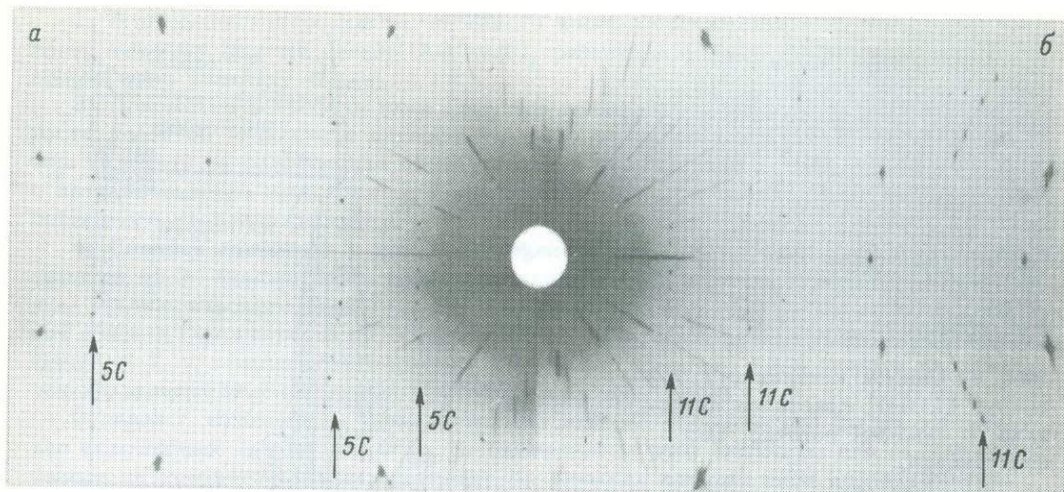


Рис. 1. Снимки качания ( $\pm 7,5^\circ$ ) вокруг  $[0001]$  кристаллов пирротина.

а – кристалл II, отмечены столбовые кривые ( $\epsilon$ -const), соответствующие сверхструктуре 5С; б – кристалл I, сверхструктура 11С.

нистому (десятые доли миллиметра) пентландиту. Снимки вращения и качания кристаллов II вокруг  $[10\bar{1}0]$  обнаруживают слабый диффузный рефлекс, отвечающий наиболее сильному отражению 440 пентландита. По-видимому, в кристаллах пирротина реализуется еще одна, третья, генерация пентландита, размер зерен которого не превосходит нескольких десятков элементарных ячеек (300–500 Å). На рис. 2 представлен участок снимка качания вокруг  $[10\bar{1}0]$  кристалла пирротина II. Как видно из этого снимка, интенсивность рефлекса 440 пентландита крайне мала. Таким образом, в пирротине II пентландита второй и третьей генераций содержится меньше, чем в пирротине I. Что касается ориентационных соотношений между решетками пирротина и пентландита третьей генерации, то они одинаковы для обоих типов исследованных кристаллов (I и II): в обратной решетке направления  $\{110\}$  пентландита параллельны направлению  $[21\bar{3}0]$  пирротина. В работе (Немойтин и др., 1979а) такая ориентация обозначалась как „пентландит II“.

В рамках гипотезы о распаде пирротинового никельсодержащего твердого раствора (Шутова и др., 1977; Воган и Крейг, 1981; Francis e.a., 1976) различное содержание первой и второй генераций пентландита в пирротине I и II связано с различием генетических типов этих пирротинов. Как указывалось выше, пирротин I отобран из сплошных пирротиновых руд, т.е. руд, которые по мнению большинства исследователей (Дистлер и др., 1979; Генкин и др., 1981; Годлевский, Лихачев, 1981) кристаллизовались из сульфидного расплава, в то время как пирротин II, судя по условиям его нахождения, образовался в заключительной стадии гидротермального преобразования первичных вкрапленных руд. По-видимому, гидротермальное преобразование было ограниченным и сопровождалось выщелачиванием только „свободного“ пентландита первой и второй генераций. Различное содержание ориентированных выделений пентландита третьей генерации в кристаллах пирротина обусловлено различиями в содержании никеля и в термодинамических условиях распада первичного твердого раствора. Наиболее вероятно, что эти же условия определяют и тип сверхструктуры в промежуточных пирротинах.

Вопрос о связи состава пирротина с особенностями его строения представляется исключительно важным: во-первых, с точки зрения надежной диагностики, поскольку пирротин является одним из главных рудных минералов сульфидных медно-никелевых месторождений мира; во-вторых, с точки зрения различного поведения пирротина разного состава в технологических процессах его переработки

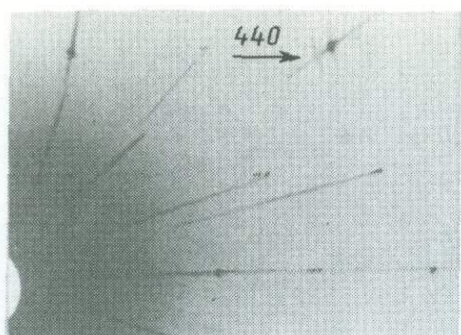


Рис. 2. Снимок качания ( $\pm 7.5^\circ$ ) вокруг  $[10\bar{1}0]$  кристалла пирротина II. Показан рефлекс 440 пентландита.

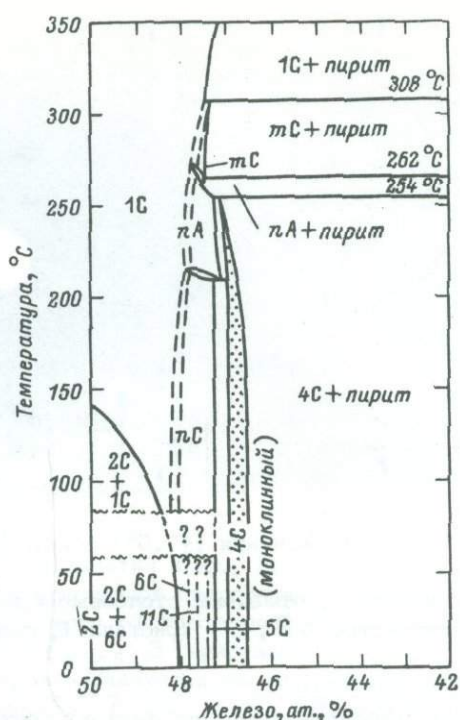


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Fe-S (Воган, Крейг, 1981).

(обогащение, пиро- и, в основном, гидрометаллургия); в-третьих, в связи с важной генетической информацией об условиях образования минерала и о возможности использования его в геотермометрии, а также с точки зрения понимания многих тройных и четверных систем, таких принципиально важных, как, например, системы Fe-Ni-S, Fe-Ni-Cu-S.

В настоящее время для определения состава пирротина общепринято (Пирс, Бушек, 1979; Power, Fine, 1976) использовать линейные и квадратные уравнения (Arnold, 1962; Arnold, Reichen, 1962; Yund, Hall, 1969; Morimoto и др., 1975), связывающие значения межплоскостного расстояния  $d_{102}$ , полученное из измерений порошковой рентгенограммы, с содержанием железа в пирротине (увеличению содержания железа соответствует увеличение межплоскостного расстояния). При этом, очевидно, предполагается однородность порошка пирротина по химическому составу, что применительно к порошковому образцу природного пирротина оправдывается лишь в исключительных случаях. Практически всегда следует считаться с несопадением определения состава по  $d_{102}$  с составом отдельного кристалла, отобранного для структурного исследования, даже если порошок получен из тщательно отобранной монофракции. (В нашей практике даже при самом тщательном микроскопическом отборе на несколько кристалликов пирротина попадались кристаллы пентландита и магнетита). Поэтому выводы о фазовых превращениях пирротинов, содержащих 48-47 ат.% железа, и о связи периодичности сверхструктуры с составом часто противоречивы.

Это обстоятельство иллюстрируется, например, оригинальной фазовой диаграммой Fe-S (рис. 3), приведенной в монографии Вогана и Крейга (Воган, Крейг, 1981) по данным (Kissin, 1974), на которой знаки вопроса в области 48-47 ат.% Fe при комнатной температуре наглядно подтверждают сказанное.

Вообще условный, формальный характер оценки состава промежуточных пирротинов по методу Арнольда в конечном счете не зависит от прецизионности дифрактометрического измерения и однородности порошка по следующим причинам:

1. Эмпирические уравнения для  $d_{102}$  получены на основании обработки данных по синтетическим образцам, при этом ошибка по оценке авторов метода (Arnold, Reichen, 1962) составляет 0,25% ат. железа.

2. В природных образцах имеет место изоморфное замещение железа прежде всего никелем (иногда свыше 0,3 ат.%), различное в разных месторождениях, понижающее величину  $d_{102}$ .

3. Положение и профиль пика 102 при данном  $x$  в  $Fe_{1-x}S$  зависит от плотности дефектов упаковки и дислокаций, являющихся стоками для точечных дефектов. Поэтому на определение состава влияет термическая предыстория минерала, с которой связано приближение к химическому равновесию в процессе распада первичного твердого раствора.

4. Следует считаться с тем, что изменение периодов ячейки  $Fe_{1-x}S$  в зависимости от  $x$  немонотонно, поскольку каждый член рассматриваемого в дальнейшем гомологического ряда  $Fe_{n-1}S_n$  существует в пределах некоторой индивидуальной области гомогенности по  $x$  (каждая фаза гомогенна в некотором интервале значений  $x$ ), и зависимости периодов в смежных областях гомогенности не обязательно являются монотонными продолжениями друг друга.

В связи с изложенным принципиальный интерес представляло бы сопоставление порошковых данных по  $d_{102}$  с измерениями этой величины для монокристаллов на соответствующих прецизионных снимках качания либо дифрактометрически. Изменению значения  $x$  на 0,01 отвечает  $\Delta d/d = 10^{-3}$ . Трудность заключается в том, что при  $\theta \approx 28^\circ$  ( $FeK_\alpha$ ) для достижения  $\Delta d/d \leq 10^{-3}$  необходимо обеспечить  $\Delta\theta \leq 5 \cdot 10^{-4}$ . Такая точность практически недостижима фотометодом (например, в камерах РКУ-114) и представляет нетривиальную задачу при измерении отдельного рефлекса на монокристалльном дифрактометре.

Тем не менее даже приблизительные данные о взаимном соответствии периодичности и состава в сверхструктурах пирротина вида  $(NC, 2A)$  позволяют в настоящее время сформулировать правило отнесения обнаруживаемой в монокристалле сверхструктуры к определенному стехиометрическому соотношению железосера (точнее к области гомогенности определенного сульфида).

Более десяти лет назад было отмечено соответствие ряда сверхструктур пирротина гомологическому ряду сульфидов с общей формулой  $Fe_{n-1}S_n$  при  $n \geq 8$  (Morimoto e.a., 1970). Имеется достаточно данных в пользу того, что сверхструктуры в этом ряду связаны только с упорядочением катионных вакансий; двухслойная плотная укладка серы не нарушается. Если это так, то в простейшем целочисленном выражении состава формулой ряда индекс  $n$  отвечает целому числу реальных слоев укладки серы, приходящемуся на условное число  $n-1$  "слоев" катионов. (Катионы не обязательно заселяют слой плотной укладки серы). Поскольку укладка двухслойная, то при четных  $n$  число периодов укладки в периоде сверхструктуры  $N = \frac{1}{2}n$ . При нечетных  $n$  период сверхструктуры  $N = n$ , поскольку мы постулировали сохранение двухслойности. Очевидно, что обратное соответствие периодичности составу двузначно при нечетных  $N$ . Нечетная периодичность по  $C$  может наблюдаться как для  $Fe_{N-1}S_N$ , так и для  $Fe_{2N-1}S_{2N}$ . При четном  $N$  соответствие однозначно —  $Fe_{2N-1}S_{2N}$ . Эти правила помогают объяснить совместное или независимое наблюдение различных сверхструктур для пирротинов "одного и того же состава", включая известные многочисленные случаи параллельного срастания блоков (доменов) различной периодичности в одном "монокристалле" (Немойтин и др., 19796; Power, Fine, 1976).

Нетрудно проследить соответствие таких доменов по составу (в общем гомологическом ряду) близким фазам, возникающим при распаде как сопряженные. Так, сосуществование  $11C$  и  $6C$  может наблюдаться как для равновесия  $Fe_{21}S_{22} - Fe_{11}S_{12}$ , так и для  $Fe_{11}S_{12} - Fe_{10}S_{11}$ . Сверхструктуры  $11C$  и  $5C$  соответствуют ближайшим членам ряда  $Fe_{10}S_{11}$  и  $Fe_8S_9$ ; формула  $Fe_{0.905}S$  в точности соответствует промежуточному составу, и предположение одной или сосуществование обеих сверхструктур определялось незначительными колебаниями термодинамических условий распада первичного твердого раствора.

По-видимому, дальнейшее развитие этих представлений на основе подробного анализа наблюдающихся соответствий структуры и состава пирротинов может быть использовано для понимания более общих особенностей свойств сульфидов в системе  $Fe-Ni-S$  и основных закономерностей их генезиса, а также помо-

жет по-новому подойти к систематике рассматриваемых минералов в свете представлений, изложенных в монографии Н.В. Белова (Белов и др., 1982).

Авторы благодарят Е.М. Доливо-Добровольскую за интерес к работе и В.А. Франк-Каменецкого за обсуждение проблемы пирротина в целом.

### Л и т е р а т у р а

- Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии. М., 1982. 204 с.
- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М., 1981, 573 с.
- Генкин А.Д., Дистлер В.А., Гладышев Г.Д. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М., 1981. 233 с.
- Годлевский М.Н., Лихачев А.П. Экспериментальные и физико-химические данные о формировании медно-никелевых месторождений. - В кн.: Проблемы петрологии в связи с сульфидным медно-никелевым рудообразованием. М., 1981, с. 138-147.
- Дистлер В.А., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. Стратификация, открытая расслоенность дифференцированных трапповых интрузий и условия образования сульфидного оруденения. - В кн.: Условия образования магматических рудных месторождений. М., 1979, с. 211-269.
- Немойтин М.А., Звинчук Р.А., Митенков Г.А., Шишкин Н.Н., Шутова Ю.М. Рентгенографическое изучение микрогетерогенности кристаллов природного гексагонального пирротина. - ЗВМО, 1979а, вып. 1, с. 81.
- Немойтин М.А., Звинчук Р.А., Шипова Г.С., Митенков Г.А. Рентгенографическое изучение микрогетерогенности и политипии в кристаллах природного гексагонального пирротина. - Тез. докл. VIII Всесоюз. совещ. по рентгенографии минер. сырья. М., 1979б, с. 17.
- Пирс Л., Бушек П.Р. Сравнение светлополюсных и темнопольных изображений пирротиновых структур. - В кн.: Электронная микроскопия в минералогии. М., 1979, с. 139.
- Шутова Ю.М., Митенков Г.А., Звинчук Р.А., Немойтин М.А. Некоторые особенности рентгенограмм природных гексагональных пирротинов. - Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по рентгенографии минер. сырья, Львов, 1977, ч. 2, с. 12-13.
- Arnold R.G. Equilibrium relations between pyrrhotite and perite from 325 to 743 °C. - Econ. Geol., 1962, vol. 57, p. 72.
- Arnold R.G., Reichen Z.E. Measurement of the metal content of naturally occurring metal-deficient, hexagonal pyrrhotite by an x-ray spacing method. - Amer. Miner., 1962, vol. 47, N 1-2, p. 105-111.
- Francis C.A., Fleet M.E., Misra K.C., Craig J.R. Orientation of exsolved pentlandite in natural and synthetic nickeliferous pyrrhotite. - Amer. Miner., 1976, vol. 61, p. 913.
- Kissin S.A. Phase relations in a portion of the Fe-S system. - Ph.D. Thesis, University of Toronto, Canada, 1974. 56 p.
- Morimoto N., Nakazawa H., Nishiguchi K., Tokonami N. Pyrrhotites-stoichiometric compounds with composition  $Fe_{n-1}S_n$  ( $n \geq 8$ ). - Science, 1970, vol. 168, N 3934, p. 964.
- Morimoto N., Gyobu A., Tsukuma K., Koto K. Superstructure and nonstoichiometry of intermediate pyrrhotite. - Amer. Miner., 1975, vol. 60, N 3-4, p. 240.
- Power L.F., Fine H.A. The iron-sulphur system. P.1. The structures and physical properties of the compounds of the low temperature phase fields. - Amer. Miner. Sci. Eng., 1976, vol. 8, N 2, p. 106.
- Yund R.A., Hall H.T. Hexagonal and monoclinic pyrrhotite. - Econ. Geol., 1969, vol. 64, N 4, p. 318.



Т.А. Соседко, Б.К. Касатов,  
Е.Е. Порошин

## О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ РАЗНОГО СОСТАВА ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ

На кривых нагревания (ДТА) на воздухе минералов серии магнетит-титаномагнетит обычно наблюдаются два экзотермических и два слабых эндотермических эффекта. Экзотермические эффекты одни исследователи связывают с образованием гематита и маггемита (Аксенова и др., 1978; Дир и др., 1966, с. 82), другие - только гематита (Соколов, 1963; Быкова и др., 1979; Schmidt, Vermaas, 1955).

Вопрос о динамике фазовых превращений и структурных особенностях продуктов прокаливания гомогенных титаномагнетитов разного состава еще не вполне ясен. Несмотря на это, делаются попытки использовать термические характеристики титаномагнетитов и механических смесей их с ильменитом в качестве критериев для расчленения различных пород и выявления их особенностей (Быкова и др., 1979).

Настоящая работа выполнена с целью дать экспериментальную основу для использования термических особенностей титаномагнетитов в геологии, т.е. выявить фазовые превращения и изучить структурные особенности продуктов нагревания на воздухе гомогенных титаномагнетитов разного состава. Изучено шесть образцов (см. таблицу). Для всех образцов получены кривые ДТА и ТГ (рис. 1) в интервале температур от 20 до 1100 °С (установка УТА-1, скорость нагрева 65° в минуту, среда воздушная, величина навески 100 мг, крупность зерна одинаковая).

На кривых нагревания наблюдаются два экзотермических эффекта. Для их фазовой интерпретации каждый образец нагревался последовательно до температур, предшествующих экзотермическим эффектам, после их завершения и на их максимумах (240, 340, 450, 630, 680, 700, 900, а также до 1100 и 1350 °С) в условиях, аналогичных с получением кривых ДТА. После обжига до соответствующей температуры образец охлаждался на воздухе до комнатной температуры. Для него производился рентгеновский анализ (дифрактометр УРС-50ИМ,  $C\alpha$ , 18 Кв, 8-10 мА, скорость записи 0,5°/мин. и 1°/мин., препарат порошковый на стекле без вращения образца, внешний эталон  $NaCl$ ). По дифрактограммам произведен фазовый анализ, расчет параметров элементарных ячеек кристаллических фаз исходного материала, прокаленного до разной температуры, и новообразованных фаз, когда это было возможно.

По данным фазового рентгеновского анализа исходные образцы являются гомогенными:  $Ti$ ,  $Mg$ ,  $Mn$  входят в структуру магнетита. По химическому составу образцы разбиты на три группы: 1) в структуру магнетита в качестве изоморфных примесей входит только  $Ti$  (от 1 до 9,5%  $TiO_2$ ), 2) в структуре магнетита присутствует изоморфная примесь  $Ti$  (4,8-6%  $TiO_2$ ) и  $Mg$  ( $\approx 3,8\%$   $MgO$ ), 3) в структуре магнетита содержится много  $Ti$  ( $\approx 24\%$   $TiO_2$ ) и  $Mg$  ( $\approx 2,5\%$   $MgO$ ) в качестве изоморфной примеси.

Магнетиты с титаном. Конфигурация первого экзотермического эффекта от 240 до 450° с перегибом кривой при 330° и увеличение массы у всех трех образцов одинаковые (рис. 1, кривые 1-3). Однако амплитуда эффекта уменьша-

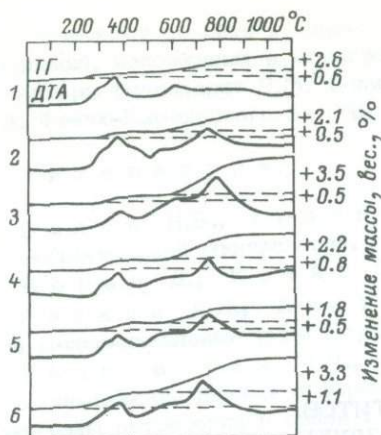


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ титаномагнетитов.

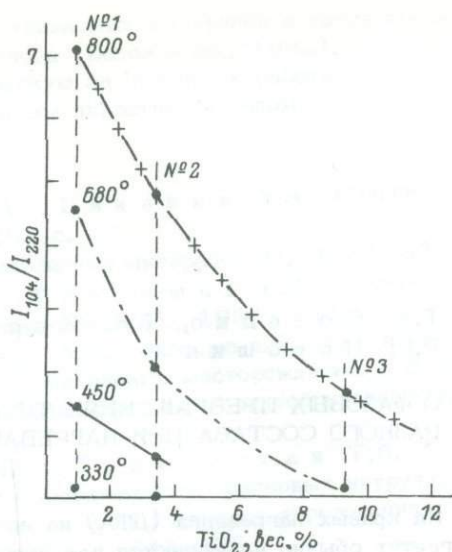


Рис. 2. Диаграмма зависимости количества новообразованного гематита при разных температурах обжига от содержания титана в исходном титаномагнетите (по отношению интенсивности рефлексов 104 гематита и 220 титаномагнетита).

ется по мере увеличения содержания титана в составе минерала. На дифрактограммах обр. 1, 2, 3, снятых после нагревания до 240 и 330°, никаких изменений нет, в обр. 1 фиксируются только следы гематита. При нагревании проб до 450° чувствуются ощутимые различия: от обр. 1 до обр. 3 резко уменьшается количество гематита (см. таблицу, рис. 2), в обр. 3 его следы. В обр. 3 гематита<sup>1</sup> по существу нет, а эффект и увеличение массы есть.

Второй экзотермический эффект на кривой ДТА различается у всех трех образцов (рис. 3, кривые 1–3). Прокаливание обр. 1 до 680° дало лишь увеличение количества гематита, структура минерала не изменилась, при той же температуре гематита фиксируется меньше с ростом содержания титана в структуре (обр. 2 и 3). На дифрактограммах обр. 1 и 2 при  $t = 1080$  и  $1100^\circ$  — только гематит, при  $t = 1350^\circ$  — гематит и небольшое количество новообразованного магнетита.

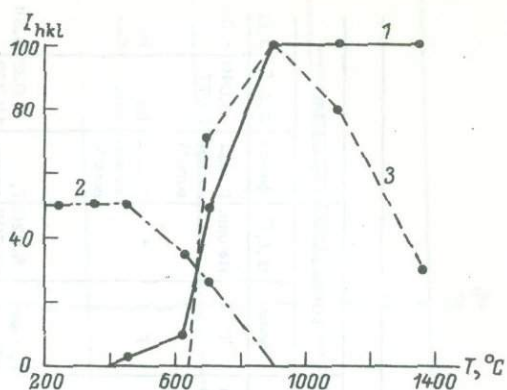
Титаномагнетиты обр. 1 и 2 сохранили размер элементарной ячейки до своего полного перехода в гематит. Новообразованный магнетит имеет близкое к исходному значению параметра  $\alpha$ .

В обр. 3 ( $\approx 9.5\% \text{TiO}_2$ ) имеются существенные отличительные особенности. Первая экзотермическая реакция завершилась, а гематита нет. Параметр  $\alpha$  при 450° (температура отжига) уменьшился. Вероятнее всего процесс окисления железа происходит внутри структуры с уменьшением величины параметра,  $\text{Fe}^{+3}$  входит в решетку. От 450° до 680° на кривой ДТА есть плавный подъем, при 680° величина параметра значительно уменьшилась (см. таблицу), есть следы гематита. Вся дифракционная картина приблизилась к таковой у магнетита. Процесс перехода структуры с высоким параметром ( $\alpha_{\text{исх}} = 8.391 \text{ \AA}$ ) в структуру с низким параметром ( $\alpha_{800^\circ} = 8.357 \text{ \AA}$ ) завершился только при  $t = 800^\circ$ . При этой температуре фиксируется псевдобрукит и немного гематита, при  $t = 1080^\circ$  — гематит, немного псевдобрукита, при  $t = 1350^\circ$  — гематит, следы вновь образованного шпинелида ( $\alpha_{1350^\circ} = 8.34 \text{ \AA}$ ). Образование псевдобрукита при содержании  $\text{TiO}_2 = 3.5\%$  не обнаружено.

<sup>1</sup> Здесь и далее имеется в виду кристаллическая фаза вещества.

Рис. 3. Изменение в процессе обжига интенсивностей ( $I_{hkl}$ ) у различных минеральных фаз в обр. 6.

1 -  $I_{1042}$  новообразованного гематита; 2 -  $I_{220}$  высокотитанистого титаномагнетита; 3 -  $I_{220}$  новообразованного псевдобрукита.



Титаномагнетиты с магнием. На кривых ДТА (рис. 1, № 4, 5) — два экзотермических эффекта (I = 250–450°; II = 650–800 и 850°). За счет Mg размер элементарной

ячейки образцов существенно меньше, чем у обычного магнетита (см. таблицу); до 450° новых фаз нет, но параметр  $\alpha$  постепенно уменьшается, фиксируется только немного гематита при  $t = 680^\circ$ , при  $t = 800\text{--}900^\circ$  гематит со следами магнетита. Температурный интервал выделения гематита сужен. Второй экзотермический эффект — выделение основной массы гематита. При  $t = 1100^\circ$  — гематит, при 1350° — гематит и следы новообразованного шпинелида с малым параметром решетки ( $\alpha_{1350^\circ} = 8.34 \text{ \AA}$ ).

Высокотитанистые титаномагнетиты с магнием. Обр. 6 — промежуточный по составу и структуре между магнетитом и ульвошпинелью ( $\alpha = 8.469$ ;  $\text{TiO}_2 = 24.16\%$ ) со значительной примесью Mg, высоким содержанием  $\text{Fe}^{2+}$  и низким  $\text{Fe}^{3+}$ . На кривой ДТА — два экзотермических эффекта. На дифрактограмме (рис. 4) при  $t = 250^\circ$  изменений нет, при  $t = 340^\circ$  уменьшилась интенсивность всех рефлексов и началось неравномерное по всей массе титаномагнетита изменение величины параметра решетки, при  $t = 450^\circ$  интенсивность рефлексов основной фазы еще уменьшилась ( $\alpha_{1450^\circ} = 8.43\text{--}8.44 \text{ \AA}$ ), количество второй фазы увеличилось, ее параметр тоже уменьшился ( $\alpha_{11450^\circ} = 8.39 \text{ \AA}$ ), гематита — ничтожные следы. Первый экзотермический эффект закончен. В интервале 450–630° на кривой ДТА подъем. При 630° первоначально единая фаза титаномагнетита распалась на несколько фаз с разными параметрами решетки ( $\alpha_{1630^\circ} = 8.43\text{--}8.44 \text{ \AA}$ ;  $\alpha_{11630^\circ} = 8.40\text{--}8.41 \text{ \AA}$  — основная по интенсивности;  $\alpha_{111630^\circ} = 8.33\text{--}8.35 \text{ \AA}$ ). Одна из фаз соответствует маггемиту, как и в обр. 3, есть гематит. На максимуме второго эффекта (700°) — псевдобрукит, резко увеличенное количество гематита, следы титаномагнетита-магнетита ( $\alpha = 8.38 \text{ \AA}$ ). При 900° второй экзотермический эффект закончился. В результате имеем гематит и максимальное количество псевдобрукита (рис. 3). При дальнейшем повышении температуры количество псевдобрукита уменьшается, при  $t = 1350^\circ$  — гематит и мало псевдобрукита, новообразованного шпинелида нет. Параметры решетки гематита при увеличении температуры обжига увеличиваются (см. таблицу).

## В ы в о д ы

1. С увеличением содержания изоморфного титана в гомогенных титаномагнетитах высота первого экзотермического пика на кривых ДТА уменьшается, второго — увеличивается и смещается в сторону более высоких температур. Гематит формируется при более высоких температурах обжига.

2. В практически чистом магнетите после прокаливания его до  $t = 1000^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения до  $t = 20^\circ\text{C}$  размер элементарной ячейки не меняется вплоть до полного перехода в гематит.

3. У существенно титановых титаномагнетитов при обжиге уже с 450° величина элементарной ячейки начинает постепенно уменьшаться (8.467–8.33 Å) вплоть до полного перехода в гематит и псевдобрукит ( $t = 800^\circ\text{C}$ ), при этом фиксируются одновременно фазы с разными параметрами элементарной ячейки.

Фазовый состав и структурные особенности продуктов нагревания титаномагнетитов, обожженных при разной температуре на воздухе

№ обр.	Химический состав, мас.%					Температура прокаливания, °С																	
	TiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20		240-250		330-340		450		630-680		700-800		1080-1100		1350			
						α, ТМ	фазы	α, ТМ	фазы	α, ТМ	фазы	α, ТМ	фазы	α, ТМ	фазы	α, ТМ	фазы	α, С, Г	фазы	α, С, Г	фазы	α, С, Г	α, Ш
1	0,99	28,3	0,33	0,64	66,70	8,393	М	8,393	М	8,390	М, следы Г	8,394	М, Г	8,390	М, много Г	-	Г	5,030 13,754	Г	Не опр.	Г, мало нового М	5,040 13,77	8,38
2	3,50	23,05	Не опр.	Не опр.	67,58	8,401 8,381	ТМ	Не опр.	ТМ	Не опр.	ТМ	8,391	ТМ, мало Г	Не опр.	ТМ, Г меньше, чем в обр. 1	Не опр.	ТМ, Г (значительно больше, чем при t=680°С)	Не опр.	Г	"	Г, мало нового М	Не опр.	Не опр.
3	9,58	38,12	"	"	52,30	8,391	ТМ	"	ТМ	"	ТМ	8,385	ТМ, следы Г	8,361	ТМ, мало Г	8,37 8,357 8,34	ТМ, МГ, ПБ, мало Г	"	Г, мало ПБ	5,026 13,705	Г, следы Ш	5,033 13,752	8,34
4	4,84	27,12	3,89	0,38	56,73	8,355	ТМ	8,365	ТМ	8,345	ТМ	8,346	ТМ	8,340	ТМ, мало Г	-	Г, следы ТМ	"	Г	13,71	Г, следы Ш	5,023 13,79	8,34
5	5,95	20,60	3,80	0,42	62,05	8,350	ТМ	Не опр.	ТМ	Не опр.	ТМ	8,355	ТМ	8,340	ТМ, мало Г	-	Г, следы ТМ	"	Г	Не опр.	Г, следы Ш	Не опр.	Не опр.
6	24,16	41,40	2,48	Не опр.	20,65	8,466	ТМ	8,468	ТМ	<u>8,46</u> 8,41	ТМ	<u>8,43-8,44</u> 8,39	ТМ, следы Г	<u>8,43-8,44</u> <u>8,40-8,41</u> 8,33-8,35 Г 8,30-8,33	ТМ, МГ, мало Г	8,38	Г, ПБ, следы ТМ	5,033 13,730	Г, ПБ (меньше, чем при t=800°)	5,037 13,704	Г, мало ПБ	5,044 13,766	-

Примечание. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки фаз (α, С) даны в Å. М - магнетит, ТМ - титаномагнетит, Г - гематит, ПБ - псевдобрукит, МГ - шпинелид. Подчеркнута фаза, преобладающая по количеству. Тире - фаза отсутствует.

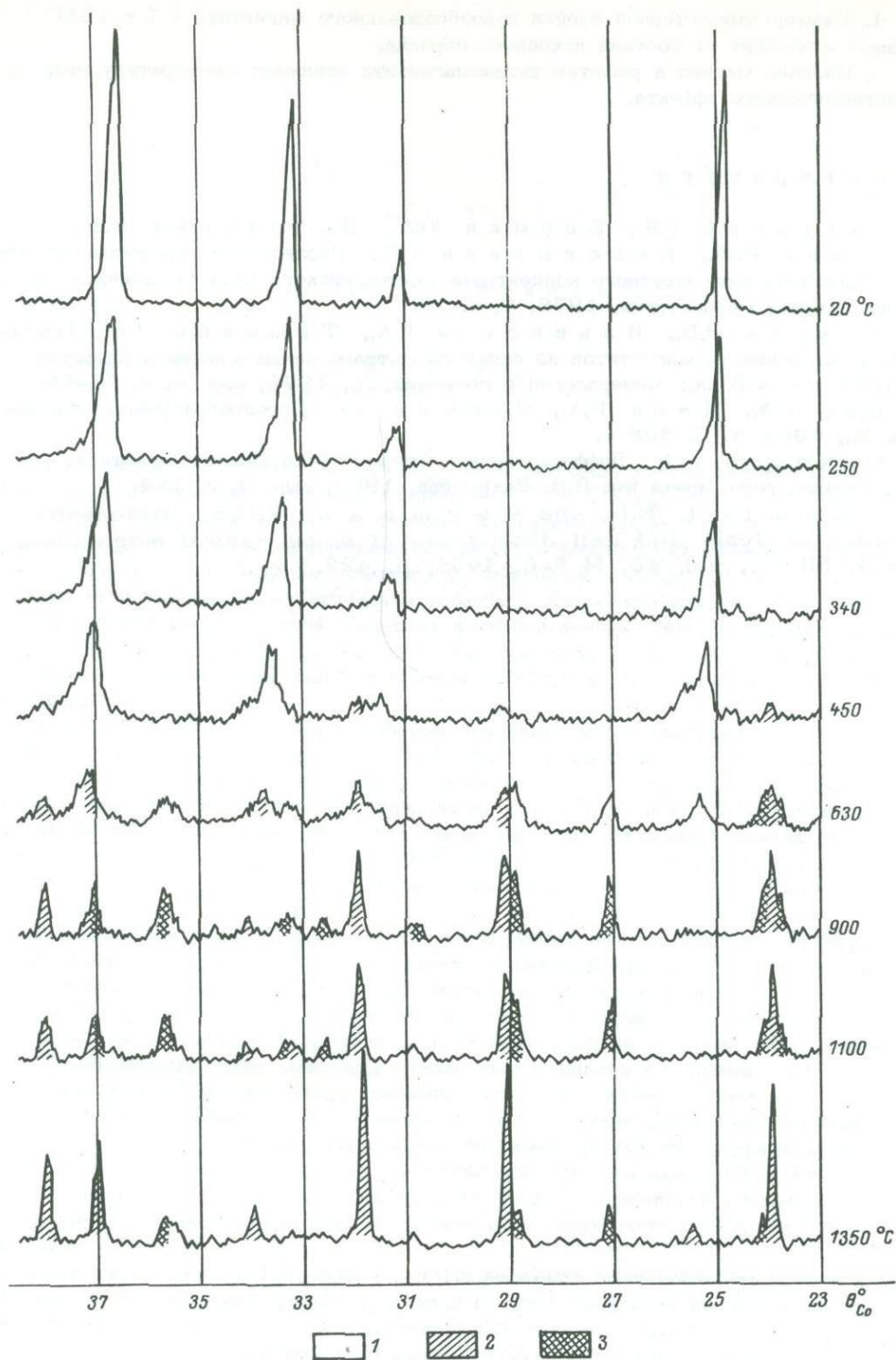


Рис. 4. Дифрактограммы исходного и прокаленного до разных температур высокотитанистого титаномагнетита (обр. 6).

1 - титаномагнетит; 2 - гематит; 3 - псевдобрукит.

4. Размер элементарной ячейки новообразованного магнетита ( $t = 1350^\circ$ ) разный и зависит от состава исходного образца.

5. Наличие магния в решетке титаномагнетита понижает температуру второго экзотермического эффекта.

#### Л и т е р а т у р а

Аксенова Г.Я., Берман Ю.А., Белоусова В.Т., Мятлин В.М., Боборыкина Г.М. Исследование процесса окисления магнетита железорудного концентрата Костомушского месторождения. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1978, 9, с. 12.

Быкова Э.В., Ильинский Г.А., Тишкина В.В. Термические особенности магнетитов из щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. - В кн.: Минералогия и геохимия. Л., 1979, вып. 6, с. 71-79.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., 1966, т. 5. 408 с.

Соколов Ю.А. Дифференциальный термический анализ магнетита. - Тр. Свердл. горн. ин-та им. В.В. Вахрушева, 1963, вып. 3, с. 184.

Schmidt E.R. and Vermaas F.H.S. Differential thermal analysis and cell dimensions of some natural magnetites. - Amer. Miner., vol. 40, N 5-6, 1955, p. 422.

Д.К. Архипенко, Е.Т. Девяткина,  
Н.А. Пальчик

## О ЛОКАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ ИОНОВ $\text{NH}_4$ В СТРУКТУРЕ АЛУНИТА И ЯРОЗИТА

Пространственная группа  $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$ , которая была уточнена после многолетних разногласий для структуры алунита —  $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$  и ярозита —  $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$  как с помощью дифракционных методов (Tenchetti, Sabelli, 1976), так и недифракционных методов анализа (Архипенко, Бокий, 1979), имеет набор локальных симметрий, указанный в табл. 1.

Нами были получены синтетические образцы  $\text{NH}_4$ -форм алунита и ярозита с полным заполнением позиций щелочных катионов ионами  $\text{NH}_4$ . Обычно принято считать, что при таком изовалентном замещении ионы  $\text{NH}_4$  должны занять структурные позиции ионов калия с соответствующей этому положению локальной симметрией  $D_{3d}(\bar{3}m)$ .

Однако, анализируя таблицу с набором локальных симметрий для этой пространственной группы, можно убедиться в том, что если ионы азота и располагаются в позициях с симметрией  $\bar{3}m$ , то расположить 4 иона водорода в пределах этой пространственной группы для реализации симметрии иона  $\text{NH}_4(\bar{3}m)$  нельзя, так же как нельзя провести и корреляционное рассмотрение в рамках этой структуры и по методу (Halford, 1946; Winston, Halford, 1949):  $\text{NH}_4$ -свободный ион ( $T_d$ )  $\rightarrow D_{3d}$  (точечная симметрия)  $\rightarrow D_{3d}$  (фактор-группа кристалла).

Следовательно, ионы  $\text{NH}_4$  в структуре алунита-ярозита, занимая структурные позиции с симметрией  $\bar{3}m$ , не могут соответствовать этой симметрии, а будут характеризоваться „собственной“ локальной симметрией, причем симметрия для  $\text{NH}_4$ -иона может зависеть от силового поля кристалла, создаваемого ближайшим окружением, и в принципе может быть различной для алунита и ярозита. По-видимому, такие минералы можно рассматривать как пример кристаллов с „нежестким“ ионом  $\text{NH}_4$ ; вращение этого иона может возникать в момент фазового перехода (Жилич и др., 1982). В таких случаях симметрию, очевидно, можно установить экспериментально как с помощью прямых структурных методов анализа, так и с помощью методов колебательной спектроскопии (ИК и КР).

Настоящая работа посвящена анализу „собственной“ локальной симметрии ионов  $\text{NH}_4$  в структуре алунита и ярозита с помощью методов ИК спектроскопии.

Синтетические формы  $\text{NH}_4$ -алунита и  $\text{NH}_4$ -ярозита были получены методом, описанным И.М. Кашкаем (1977), а именно путем осаждения из смеси растворов сульфата аммония и сульфата алюминия или железа соответственно, взятых в стехиометрическом молярном соотношении 1:3, в присутствии серной кислоты. Исходные растворы, помещенные в тефлоновые ампулы и герметичные стальные сосуды, нагревались в автоклавах при постоянном перемешивании.

Дифрактограммы записывались на приборе ДРОН на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, результаты для K- и  $\text{NH}_4$ -форм ярозита приведены в таблице (табл. 2).

Регистрация ИК спектров осуществлялась на спектрометре UR-20 с приставкой  $vt\bar{h}$ -2. Образцы приготавливались прессованием в спектрально чистом KBr. ИК спектры, записанные при комнатной и низкой температурах, для K- и  $\text{NH}_4$ -форм алунита и ярозита приведены на рис. 1-3.

Т а б л и ц а 1

Положение атомов в структуре алунита  $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$ 

Пр. гр. $R\bar{3}m$ (International Tables, 1952)				Положение атомов для алунита в соответствии с координатами (Menchetti, Sabelli, 1976)
12	$i$	$I$	$x, y, z$	-
6	$h$	$m$	$x, \bar{x}, z$	$6H, 6O_2, 6O_H$
6	$g$	$2$	$x, \bar{x}, 1/2$	-
6	$f$	$2$	$x, \bar{x}, 0$	-
3	$e$	$2/m$	$0, 1/2, 1/2$	-
3	$d$	$2/m$	$1/2, 0, 0$	$3Al$
2	$c$	$3m$	$x, x, x$	$2S, 2O_1$
1	$b$	$3m$	$1/2, 1/2, 1/2$	-
1	$a$	$3m$	$0, 0, 0$	$1K$

Полученные идентичные проиндифференцированные дифрактограммы для  $K$ - и  $NH_4$ -форм ярозита и алунита свидетельствуют о том, что и  $NH_4$ -формы должны также принадлежать к пространственной группе  $R\bar{3}m$ , так как не было обнаружено ни дополнительных рефлексов, ни систематических новых погасаний.

Для пятиатомной системы иона  $NH_4$  в свободном состоянии (в растворе) с наивысшей  $T_d$  симметрией 9 степеней свободы реализуются в виде 4-х частот:  $A_1$  - одиночное колебание,  $E$  - дважды вырожденное колебание и  $2F_2$  - трижды вырожденные колебания. По данным К. Накамото (1966), эти частоты должны располагаться в следующих спектральных диапазонах:  $\nu_1(A_1) - 3040 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_2(E) - 1680 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_3(F_2) - 3145 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_4(F_2) - 1400 \text{ см}^{-1}$ . Известно, что частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  могут быть и более подвижными и смещаться до  $200 \text{ см}^{-1}$  в сторону увеличения. Для иона  $NH_4$  с симметрией  $T_d$  только колебания типа  $F_2$  должны быть активны в ИК спектре.

На основании сравнения ИК спектров  $K$ - и  $NH_4$ -форм алунитов и ярозитов можно выделить спектральные области, где проявляются колебания ионов  $NH_4$ :

- в алуните -  $1435, 3105, 3200-3350 \text{ см}^{-1}$  (и  $\approx 1650 \text{ см}^{-1}$ );
- в ярозите -  $(1428), 3070, 3150-3250 \text{ см}^{-1}$  (и  $\approx 1650 \text{ см}^{-1}$ ).

Наличие в спектрах ионов  $NH_4$  полос, соответствующих колебаниям  $\nu_1(A_1)$ , и сложный характер полос  $\nu_3$  и  $\nu_4$  свидетельствуют о более низкой, чем  $T_d$ , симметрии ионов  $NH_4$ , входящих в структуру алунита и ярозита. Из рис. 2 видно, что в спектре  $NH_4$ -алунита в области валентных колебаний типа  $F_2$  регистрируются три компонента ( $3220, 3270$  и  $3318 \text{ см}^{-1}$ ), таким образом, имеет место полное снятие вырождения. Интенсивная несимметричная полоса  $\nu_4(F_2)$  ( $1435 \text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, является суперпозицией 2-х или 3-х близко расположенных полос. В области  $\nu_1(A_1)$  присутствует одна слабая полоса ( $3105 \text{ см}^{-1}$ ) и в области  $\nu_2(E)$  - одна широкая слабая полоса  $1640-1650 \text{ см}^{-1}$  без четкого расщепления. Следовательно, в силовом поле алунита для иона  $NH_4^+$  наблюдаются локальные колебания с симметрией, являющейся низшей подгруппой по отношению к  $T_d$  симметрии.

В ИК спектре  $NH_4$ -ярозита расщепление полос, соответствующих колебаниям иона  $NH_4$ , типа  $F_2$  и  $E$ , более слабо выражено, следовательно, имеет место меньшее позиционное расщепление либо локальная симметрия иона  $NH_4$  в силовом поле  $Fe$ -катионов выше, чем в силовом поле катионов  $Al$ .

На основании сравнения положений полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  для иона  $NH_4$  в алуните и ярозите можно сделать вывод о том, что в ярозите ион  $NH_4$  связан более сильными водородными связями, чем в структуре алунита. Более сильными в ярозите являются и  $OH$ -связи (и, вероятно, более короткими): частоты колебаний  $OH$ -групп соответствуют  $3390 \text{ см}^{-1}$  для ярозита и  $3513 \text{ см}^{-1}$  для алунита.



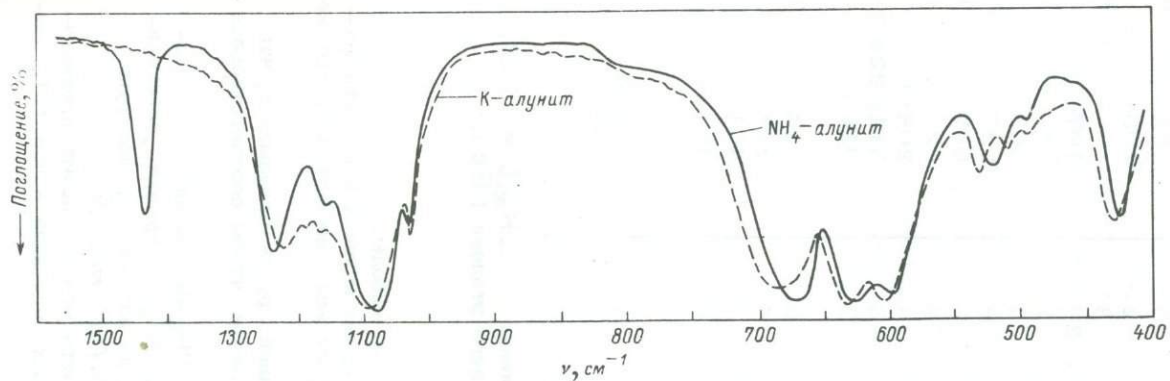


Рис. 1. ИК спектры поглощения  $\text{NH}_4^-$  и  $\text{K}^-$ -форм алунита при температуре жидкого азота (камера Т-2, прибор UR-20). Область  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Al-OH}$  и  $\nu_4(\text{F}_2)\text{NH}_4^-$ -колебаний.

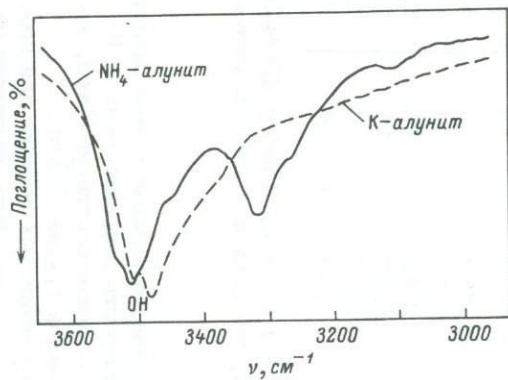


Рис. 2. Низкотемпературные ИК спектры поглощения  $\text{NH}_4^-$  и  $\text{K}^-$ -форм алунита в области  $\text{OH}$  и  $\nu_1(\text{A}_1)$ ,  $\nu_3(\text{F}_2)\text{NH}_4^-$ -колебаний.

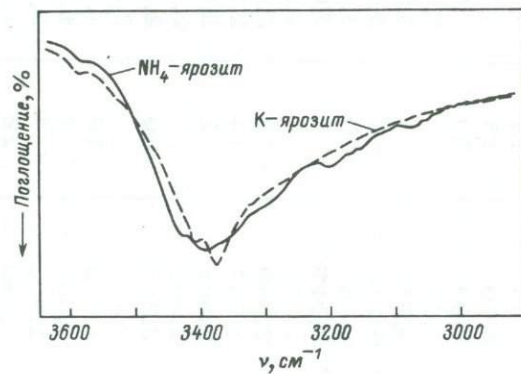


Рис. 3. Низкотемпературные ИК спектры поглощения  $\text{NH}_4^-$  и  $\text{K}^-$ -форм ярозита в области водородных и  $\text{NH}_4^-$ -колебаний.

Т а б л и ц а 2

Данные порошковых дифрактограмм К- и  $\text{NH}_4$ -форм ярозитов

№ п/п	К-форма		$\text{NH}_4$ -форма		
	$d/n$	$J$	$d/n$	$J$	$hkl$
1	5,93	14	5,93	10	101
2	5,70	15	5,74	40	003
3	5,09	50	5,13	100	012
4	3,65	13	3,66	8	110
5	3,54	3	3,56	7	104
6	3,116	60	3,128	80	201
7	3,080	90	3,100	90	113
8	3,019	1	3,041	5	105
9	2,971	6	2,984	6	202
10	2,869	13	2,883	20	006
11	2,547	14	2,562	20	204
12	2,369	2	2,378	1/2	205
13	2,305	3	2,341	3	
14	2,285	26	2,297	26	107
15	-		2,268	2	
16	1,982	15	1,987	25	303
17	1,936	7	1,950	8	027
18	1,902	4	1,919	8	009
19	1,830	22	1,833	24	220
20	1,774	3	1,789	4	208
21	1,742	3	1,747	6	311; 223
22	1,723	3	1,726	5	312
23	1,688	2	-		
24	1,626	3	1,630	5	314
25	1,597	3	1,605	4	218
26	1,577	3	1,581	3	401
27	1,563	2	1,569	2	402
28	1,560	4	1,561	3	
29	1,541	10	1,546	10	226
30	1,507	11	1,518	11	0.2.10
31	1,487	4	1,491	5	404
32	1,434	4	1,437	4	

П р и м е ч а н и е. Прибор ДРОН-3.0, излучение  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $U = 35$  кВ,  $J = 24$  мА, поправка вводилась с учетом внутреннего эталона (Ge).

Из приведенного анализа можно сделать следующие выводы.

1. Идентичность дифрактограмм К- и  $\text{NH}_4$ -форм алунита и ярозита (соответственно) свидетельствует о том, что и  $\text{NH}_4$ -формы принадлежат к той же пространственной группе  $R\bar{3}m$ .

2. Анализ локальных позиций для пространственной группы показывает, что ионы  $\text{NH}_4$  не могут быть расположены таким образом, чтобы соответствовать симметрии  $\bar{3}m$ .

3. Анализ экспериментального ИК спектра для  $\text{NH}_4$ -формы алунита свидетельствует о том, что, занимая позиции „а“, ионы  $\text{NH}_4$  совершают „собственные“ локальные колебания, соответствующие одной из низших  $T_d$  подгрупп симметрии —  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_s$  или  $C_1$  ( $m\bar{m}$ ,  $2/m$ ,  $m$ ,  $1$ ).

4. Из анализа экспериментального спектра ярозита можно сделать предварительный вывод о том, что либо симметрия локальных колебаний ионов  $\text{NH}_4$  вы-

ше, чем у ионов  $\text{NH}_4$  в алуните, либо из-за различий в силовом поле величина позиционных расщеплений меньше, чем в алуните, и наблюдается перекрытие полос.

5. Ни в алуните, ни в ярозите не регистрируется тонкой структуры расщепления, соответствующей взаимодействию ионов  $\text{NH}_4$ .

6. Водородные связи в структуре ярозита сильнее, чем в структуре алунита.

## Л и т е р а т у р а

Архипенко Д.К., Бокий Г.Б. Уточнение пр. гр. алунита-ярозита методом колебательной спектроскопии. - Кристаллография, 1979, т. 24, вып. 1, с. 100-106.

Жилич А.Г., Киселев А.А., Смирнов В.П. Группы симметрии нежестких молекул и кристаллов - В кн.: Проблемы теоретической кристаллохимии сложных оксидов. Л., 1982, с. 120-158.

Кашкай Ч.М. Группа алунита и его структурных аналогов. Баку, 1977. 158 с.

Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 411 с.

H o l f o r d R.S. Motion of molecules in condensed systems. 1. Selection rules relative intensities and orientation effect for Raman and infrared spectra. - J. Chem. Phys., 1946, vol. 14, N 1, p. 8-15.

M e n c h e t t i, S a b e l l i C. Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. - Neues Jahrb. Miner., 1976, N 9, S. 406-417.

W i n s t o n H., H a l f o r d R.S. Motions of molecules in condensed systems: Classification of motions and selection rules for spectra according to space symmetry. - J. Chem. Phys., 1949, vol. 17, p. 607-616.

В.Ф. Чернышева, А.Я. Вохменцев,  
Т.П. Петрова

### РЕНТГЕНОВСКОЕ, СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМОРФНОГО РЯДА $PbCrO_4 - PbSO_4$

В качестве минеральных пигментов в промышленности широко используются кроны, состав которых представляют общей формулой  $x \cdot PbCrO_4 \cdot y \cdot PbSO_4$ . Цвет свинцовых кронов варьирует от лимонного до темно-желтого в зависимости от относительного количества хроматного и сульфатного компонентов. Кристаллохимически свинцовый крон рассматривается как моноклинные модификация хромата свинца и только светлая лимонно-желтая разновидность крона относится к ромбической сингонии (Беленький, Рискин, 1974). Чистый природный  $PbCrO_4$  (крокоит) имеет моноклинную сингонию, пространственную группу  $P2_1/n$  (Nagy-Szabo, Argay, 1964) и цвет (в тонком порошке) оранжево-желтый или темно-желтый. В интервале температур 700–783 °С хромат свинца ромбический  $\beta$ - $PbCrO_4$  и выше 783 °С тетрагональный  $\gamma$ - $PbCrO_4$  (Lager, Herms, 1921).  $PbSO_4$  (англезит) белого цвета, ромбической сингонии, пространственная группа  $Pnma$  (Брегг., Кларингбулл, 1967). Ромбическая фаза  $PbSO_4$  ( $\alpha$ ) при нагревании выше 864 °С переходит в моноклинную ( $\beta$ - $PbSO_4$ ) (Jäger, Herms, 1921). По данным Бадеску (Badescu, 1977), твердый раствор  $PbCrO_4 - PbSO_4$  является бинарной изоморфной смесью с разрывом сместимости:  $PbCrO_4$  может растворять до 1,3  $PbSO_4$  и, наоборот,  $PbSO_4$  растворять до 1,3  $PbCrO_4$ .

Для нашего исследования в НПО «Пигмент» были получены из водных растворов при температуре 40 °С образцы пигментов различных составов от 100%  $PbCrO_4$  до 100%  $PbSO_4$ . Цвет полученных осадков изменялся от оранжево-желтого до лимонного и далее до белого.

Рентгеновское исследование образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-1 порошковым методом (Cu-излучение, Ni-фильтр) в диапазоне углов  $2\theta$  от 15 до 75°. Параметры элементарной ячейки вычислялись по методу наименьших квадратов с использованием ЭВМ. В качестве внутреннего стандарта использовался германий ( $a = 5.6568 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ ). Погрешность определения параметров ячейки — 0,0005 Å.

Для объективной количественной оценки цвета (окраски) изучаемых пигментов выполнено спектрофотометрическое и последующее колориметрическое изучение всех химически и рентгеновски охарактеризованных образцов. Измерения спектров проведены на автоматическом двухлучевом спектрофотометре СФ-14 в видимом диапазоне спектра (400–750 нм). Изучались спектры диффузного отражения (спектральное альbedo) порошков, свободно насыпаемых тонким (непрозрачным) и ровным слоем в рабочую кювету, дно которой покрыто алюминиевой фольгой. Диаметр светлого пятна около 10 мм. В качестве рабочего эталона отражательной способности использована тонконапыленная белая магнезия. Погрешность измерения отражательной способности 0,5%. Все спектрофотометрические измерения выполнены в идентичных условиях. Расчеты цвета выполнены по стандартной методике (Гуревич, 1950) с шагом  $\Delta\lambda$  по спектру 20 нм. В качестве стандарта источника освещения принят источник С системы МКО 1931 г.

Результаты рентгеновского, спектрофотометрического и колориметрического анализов свинцовых кронов

№ образцов	Химический состав	Содержание, мол. %		Координаты цветности		Цветовой тон, нм	Насыщенность цвета, %	Светлота, %	Фазовый состав (рентген. данные)	Характеристика крона			
		PbCrO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>	x	y					цветовая (визуальная)		кристаллохимическая	
										(Беленский, Рискин, 1974)	(эксперимент)	(Беленский, Рискин, 1974)	(эксперимент)
1	PbCrO <sub>4</sub>	100	-	0.471	0.437	581.5	82.0	47.2	PbCrO <sub>4</sub>	Темно-желтый	Темно-желтый	Моноклинная	Моноклинная
2	10.2PbCrO <sub>4</sub> · PbSO <sub>4</sub>	91.1	8.9	0.468	0.448	580.0	83.5	53.0	Pb(Cr,S)O <sub>4</sub>	Средний желтый	То же		
3	4.5PbCrO <sub>4</sub> · PbSO <sub>4</sub>	81.8	18.2	0.460	0.456	578.5	84.0	57.8	Pb(Cr,S)O <sub>4</sub>	То же	Средний желтый		
4	2.8PbCrO <sub>4</sub> · PbSO <sub>4</sub>	72.8	27.2	0.449	0.463	577.0	84.0	63.8	Pb(Cr,S)O <sub>4</sub>	Лимонно-желтый	То же	Моноклинная	Смесь моноклинной и ромбической
5	1.4PbCrO <sub>4</sub> · PbSO <sub>4</sub>	58.3	41.2	0.443	0.463	576.0	83.0	70.6	Pb(Cr,S)O <sub>4</sub> + Pb(S,Cr)O <sub>4</sub>	То же	Лимонно-желтый		
6	PbCrO <sub>4</sub> · 1.4PbSO <sub>4</sub>	41.7	58.2	0.433	0.465	575.0	82.0	75.2	Pb(S,Cr)O <sub>4</sub> + Pb(Cr,S)O <sub>4</sub>	Светлый лимонный	То же	Ромбическая	Ромбическая
7	PbCrO <sub>4</sub> · 3.1PbSO <sub>4</sub>	24.6	79.4	0.413	0.450	574.0	74.5	74.6	Pb(S,Cr)O <sub>4</sub>	То же	Светлый лимонный		
8	PbCrO <sub>4</sub> · 6PbSO <sub>4</sub>	14.9	85.1	0.387	0.428	573.0	63.0	83.4	Pb(S,Cr)O <sub>4</sub>	"	То же	Ромбическая	Ромбическая
9	PbCrO <sub>4</sub> · 8PbSO <sub>4</sub>	11.0	89.0	0.352	0.399	568.5	47.0	88.2	Pb(S,Cr)O <sub>4</sub>	"	"		
10	PbSO <sub>4</sub>	-	100	0.320	0.341	567.0	4.0	96.8	PbSO <sub>4</sub>	Белый	Белый		



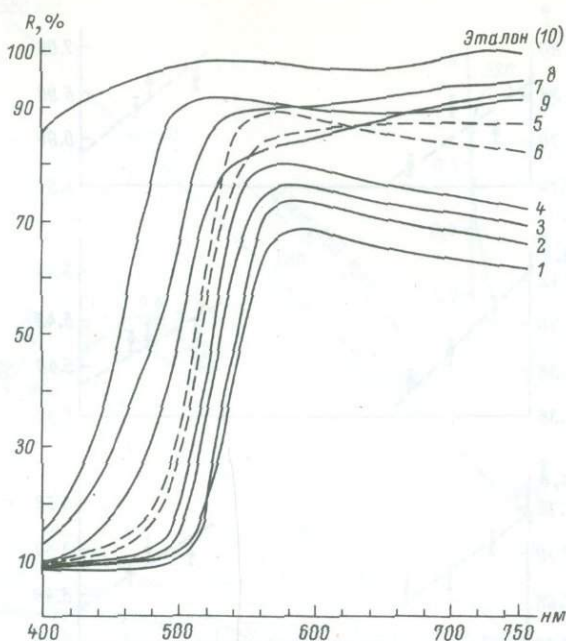


Рис. 2. Спектры отражения свинцовых кронов.

1-4 - моноклинная фаза  $Pb(Cr,S)O_4$ ; 5 и 6 - механическая смесь фаз  $Pb(Cr,S)O_4$  и  $Pb(S,Cr)O_4$ ; 7-10 - ромбическая фаза  $Pb(S,Cr)O_4$ .

Сводные данные по результатам комплексного химического, рентгеновского, спектрофотометрического и колориметрического исследований серии свинцовых кронов приведены в таблице. Исходные данные для составления этой таблицы, иллюстрирующие закономерности структурного, спектрального и цветового изменения пигментов, содержатся на рис. 1-5. Обратимся к анализу полученных результатов.

Рентгеновский и спектрофотометрический фазовый анализ изучаемых пигментов показал, что в интервале составов от 100 до порядка 65%  $PbCrO_4$  имеет место одна моноклинная фаза - хромат свинца. При этом по мере уменьшения относительного количества хроматного компонента на рентгеновских дифрактограммах наблюдается постепенное смещение максимумов (рис. 1), что свидетельствует о структурной однородности и непрерывном изменении химического состава. Спектрофотометрия (рис. 2) также показывает однонаправленное, постепенное и непрерывное изменение пигментов (обр. 1-4), проявляющееся в коротковолновом смещении правого крыла характеристической полосы поглощения примерно от 536 до 514 нм и в параллельном смещении вверх по спектру длинноволнового отрезка спектральной кривой (гипсохромный и гиперхромный эффекты).

В интервале составов примерно от 33-х до 0%  $PbCrO_4$  рентгеновская дифрактометрия обнаруживает также одну, но ромбическую фазу сульфата свинца с постепенно убывающей изоморфной примесью хроматного компонента. Результаты спектрофотометрии в этом интервале составов пигментов оказываются несколько противоречивыми: спектр обр. 9 в длинноволновом интервале нарушает монотонное изменение, проявляющееся для обр. 7, 8 и 10 (см. рис. 2), что может быть связано либо с ошибкой в измерении спектра, либо с какой-то присущей данному образцу особенностью состава или структуры.

Пигменты промежуточных составов (в интервале примерно 65-33%  $PbCrO_4$ ), согласно рентгеновским данным, состоят из механической смеси двух фаз: моноклинной состава  $Pb(Cr,S)O_4$  и ромбической состава  $Pb(S,Cr)O_4$ . Спектрофотометрические данные здесь можно считать согласующимися с рентгеновскими,

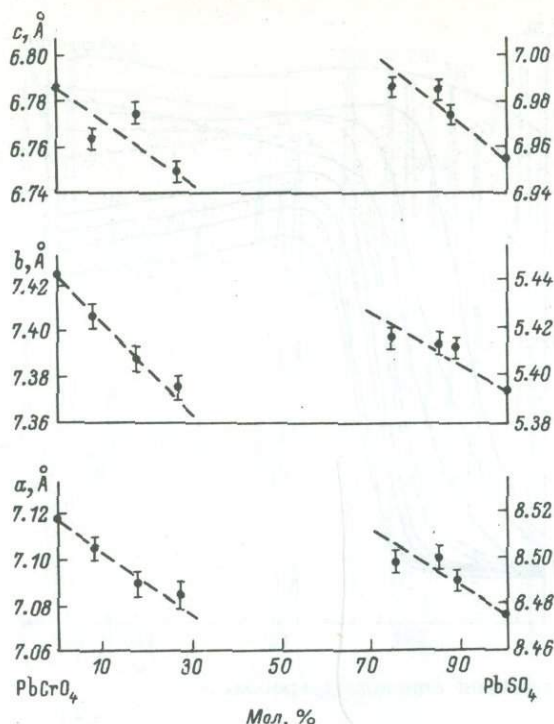


Рис. 3. Графики зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{PbCrO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$  от состава.

но при этом приходится предполагать, что вопреки ожиданиям в двух образцах (5 и 6) имеет место обратное количественное соотношение моноклинной и ромбической фаз: в обр. 5 преобладание ромбической и в обр. 6 — моноклинной фазы.

Наши материалы свидетельствуют о закономерном изменении параметров элементарной ячейки каждой из отмеченных выше фаз (рис. 3). Для моноклинной фазы все три параметра линейно уменьшаются по мере уменьшения содержания хрома:  $a$  — от 7.119 до 7.087 Å,  $b$  — от 7.426 до 7.376 Å,  $c$  — от 6.789 до 6.750 Å. Угол  $\beta$  при этом практически не изменяется. Параметры ромбической фазы линейно увеличиваются по мере возрастания содержания хрома:  $a$  — от 8.476 до 8.499 Å,  $b$  — от 5.394 до 5.414 Å,  $c$  — от 6.956 до 6.987 Å. Линейное изменение параметров указывает на вхождение  $\text{S}^{+6}$  ( $R = 0.29$  Å) в решетку моноклинной фазы  $\text{PbCrO}_4$  и  $\text{Cr}^{+6}$  ( $R = 0.35$  Å) в решетку ромбической фазы  $\text{PbSO}_4$  по схеме изовалентного замещения:  $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$  и  $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{S}^{+6}$ . Такой изоморфизм является причиной постепенного изменения окраски каждой из выделенных фаз — от темно-желтой до лимонной и от лимонной до белой.

Результаты спектрофотометрии позволяют высказать некоторые предположения о более тонких особенностях конструкции этих фаз.

Известно, что желтая окраска хроматного тетраэдрического аниона обязана своим возникновением процессу переноса заряда  $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$  (Платонов, 1976) и может быть углублена до оранжевой и далее до красной за счет поляризующего воздействия на хромат-анион некоторых катионов (например,  $\text{Pb}^{+2}$  или  $\text{Ag}^{+}$ ) либо анионов (например,  $[\text{MoO}_4]^{-2}$ ,  $[\text{CrO}_4]^{-2}$  и др.). Такое углубление окраски проявляется в спектрах по длинноволновому (батохромному) смещению края характеристической полосы поглощения хромат-аниона. Для серии исследованных нами пигментов имеет место обратная картина изменения спектров (и окрасок) хромат-аниона в связи с вхождением в кристаллическую решетку тетраэдрического сульфат-аниона: край полосы поглощения обнаруживает коротковолновое (гипсохромное) смещение по мере увеличения в составе пигментов (сульфатного ком-



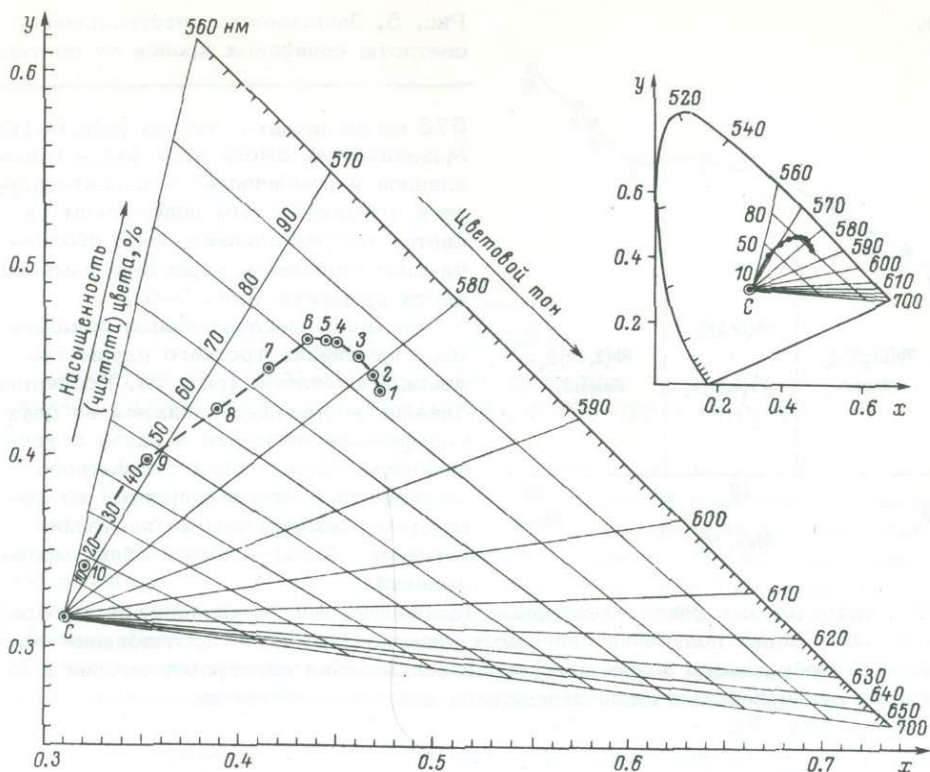


Рис. 4. Положение свинцовых кронов на цветовом треугольнике.

Номера проб см. на рис. 2.

понента. Такое смещение наблюдается как в моноклинной (существенно хроматной), так и в ромбической (существенно сульфатной) фазах, но в последней оно проявлено более резко. В целом гипсохромное смещение края полосы настолько значительно, что объяснение его только одним эффектом сжатия хромофорных комплексов (в соответствии с уменьшением параметров элементарной ячейки) представляется недостаточным. Наблюдаемое смещение края полосы, по-видимому, нельзя связывать и с эффектом уменьшения концентрации хромофоров в системе.

По нашему мнению, главной причиной отмеченного изменения спектров может быть эффект уменьшения поляризации хромат-аниона в присутствии сульфатного аниона. Создается впечатление, что сульфат-анионы играют роль своеобразного экрана, ослабляя влияние катионов свинца на хромат-анионы. Мы предполагаем, что это может быть связано с неэквивалентностью кристаллохимических позиций сульфатных и хроматных анионов, в результате которой первые располагаются несколько ближе к катионам свинца по сравнению со вторыми.

Рассмотрим результаты колориметрического исследования свинцовых кронов. Фрагмент цветового треугольника (рис. 4) позволяет выявить следующие закономерности эволюции окраски. Моноклинная фаза хромата свинца по мере уменьшения в ее составе роли хрома, изоморфно замещаемого серой, обнаруживает изменение тона окраски от оранжевого (глубокого желтого) с длиной волны около 582 нм до желтого с длиной волны примерно 577 нм, при этом практически неизменной остается насыщенность цвета — 82–84% (обр. 1–4). Для ромбической фазы сульфата свинца с уменьшением содержания в ней изоморфного хрома имеет место, напротив, весьма существенное изменение насыщенности цвета пигмента от 84 до 4% при сравнительно малозаметном изменении тона от

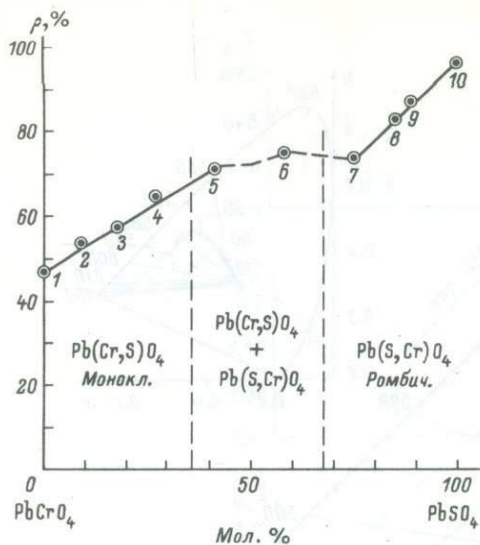


Рис. 5. Зависимость интегральной светлоты свинцовых кронов от состава.

575 нм до порядка 568 нм (обр. 6-10). Механическая смесь двух фаз — моноклинной и ромбической — характеризуется промежуточным положением на цветовом треугольнике, явно обозначающем перелом в характере изменения цвета пигмента (обр. 5-6).

Не менее показательным оказывается изменение третьего параметра цвета — светлоты (рис. 5). Последняя линейно возрастает в каждой из двух модификаций пигмента в связи с увеличением концентрации сульфатного компонента и стабилизируется на некотором промежуточном значении (примерно 73%) у смеси обеих модификаций.

Полученные данные дают объективные количественные основания для выбора оптимальных условий получения свинцовых кронов. Настоящее исследование показывает целесообразность более широкого использования спектрофотометрии и колориметрии для целей кристаллохимического анализа пигментов.

#### Л и т е р а т у р а

- Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л., 1974. 656 с.
- Брегг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., 1967. 389 с.
- Гуревич М.М. Цвет и его измерение. М.-Л., 1950. 268 с.
- Дэна Дж.Д., Дэна Э.С. Система минералогии. М., 1954. Т. 2, п. 2. 589 с.; Т. 2, п. 1. 773 с.
- Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев, 1976. 265 с.
- Vadescu T. Contributii la studiul efectului deformatiilor rețetelor cristaline ale amestecurilor izomorfe asupra nuanței galbenului de crom. — Bull. Instit. Politehnic. Bucuresti, Ser. chimie-metalurgie, 1977, vol. 39, N 2, p. 53-59.
- Jager F.M., Herms H.G. Über die binären Systeme der Sulfate, Chromate, Molybdate und Wolframate des Bleies. — Z. anorg. und allg. Chemie, 1921, Bd 119, N 1-4, S. 145-160.
- Náray-Szabó I., Gyargay. Die Kristallstruktur des Krokoits PbCrO<sub>4</sub>. — Acta Chem. Hungarica Acad. Sci., Budapest, 1964, Bd 40, N 3, S. 282-287.

Н.Л. Смирнова, Н.В. Белов

## О НЕКОТОРЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА И ИХ ОТНОШЕНИЯХ

Одной из основных проблем кристаллохимии является выявление фундаментальных деталей структур минералов и химических соединений, их качественных и количественных отношений, что имеет большое значение для изучения законов фазообразования, в частности фазовых, трансформационных (Франк-Каменецкий и др., 1973), топотаксических (Oswald, Günter, 1979), конструктивных (Смирнова, Белов, 1974) и других переходов.

В качестве структурных элементов кристаллического пространства были выделены многоугольники 3, 4, 6, 8, 12 и детали - 11 сеток Шубникова (Смирнова, 1981):  $3^6$ ,  $4^4$ ,  $6^3$ , 3636,  $3^4_6$ , 3464, 46.12, 3.12<sup>2</sup>, 48<sup>2</sup>, 3<sup>2</sup>4<sup>3</sup>4,  $3^3_4^2$ . Было показано, что сетки Шубникова (в дальнейшем будем писать просто сетки) преобразуются друг в друга в результате конструктивных переходов: упорядоченного замещения, внедрения (вычитания), деформации и, кроме того, являются конечными или простейшими промежуточными членами гомологических серий. Были также выделены 5 классов толерантности (КТ), в которые объединяются сетки, содержащие те или иные многоугольники (КТ по элементам). Напоминаем, что КТ - важнейшие группы близкородственных объектов, которые в пределах КТ могут быть попарно преобразованы друг в друга в результате взаимного обмена теми или иными элементами объекта (изоморфизм) или при деформации (полиморфизм).

Эта работа посвящена изучению отношений между сетками с учетом 17 плоских групп симметрии (ПГС). Для этого выделены КТ, содержащие ПГС, в которых имеется данная сетка. Всего таких КТ 11. Каждый КТ обозначается символом Шлефли, соответствующим сетке (рис. 1). В пределах КТ сетки отличаются симметрией плоского пространства, в котором они находятся, т.е. являются симметричными полиморфами, а КТ представляют собой КТ симметричных полиморфов сеток. Это значит, что в пределах КТ все сетки попарно могут быть преобразованы друг в друга взаимным обменом ПГС. КТ отличаются емкостью ( $W$ ), т.е. числом содержащихся в них ПГС:  $W = 12$  у  $3^6$  и  $4^4$ , 9 - у  $6^3$ , 5 - у  $3^3_4^2$  и 3636, 4 - у 48<sup>2</sup>, 3 - у  $3^2_4^3$ , 3464 и 3.12<sup>2</sup>, 1 - у  $3^4_6$  и 46.12. Чем больше величина  $W$ , тем чаще встречаемость сеток. Емкость КТ по числу других, включенных в них КТ, максимальна у КТ  $3^6$  (6), затем по порядку идут  $6^3$  (5), 3636 (4),  $4^4$  (3) и т.д. КТ  $3^4_6$  и 46.12 содержат наименее распространенные сетки, характерные для сложных кристаллических структур.

Два КТ могут быть изолированными, если не имеют общих ПГС, пересекаться, если содержат одну или несколько общих ПГС, совмещаться, если оба содержат одни и те же ПГС, включать друг друга, если все ПГС одного КТ составляют часть ПГС другого. В результате пересечения, включения, совмещения КТ образуется пространство толерантности (ПТ I, рис. 1). При пересечении КТ (например,  $3^6$  и  $4^4$ ) выделяются три области. В двух из них ПГС соответствует по одной сетке, а в области пересечения - обе сетки. При совмещении двух КТ (например, 3464 и 3.12<sup>2</sup>) образуется одна область, ПГС которой содержат 2 сетки обоих КТ. При включении одного КТ другим (например,  $3^6$  и  $6^3$ ) образуются две области. В одной из них находятся ПГС включающего КТ, а в другой

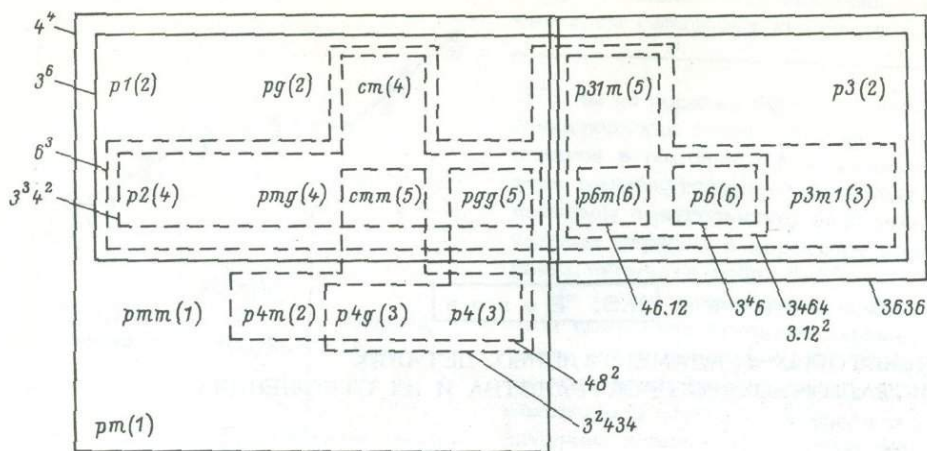


Рис. 1. Пространство толерантности I.

Цифры в скобках — число возможных сеток в ПГС.

(общей) — ПГС обеих КТ. В ПТ I выявляем все сетки, которые могут реализоваться в ПГС. Например, ПГС *cmm* принадлежит пяти КТ, в пересечении которых она находится, и ей соответствуют 5 сеток —  $3^6$ ,  $6^3$ ,  $4^4$ ,  $3^3 4^2$ ,  $48^2$ . В ПТ I рядом с каждой ПГС в круглых скобках указано число соответствующих ей сеток. Максимальное число сеток (6) имеют 2 ПГС, 5 сеток — 3, 4 сетки — 3, 3 сетки — 3, 2 сетки — 4, 1 сетка — 2 ПГС.

Помимо 11 КТ симметричных полиморфов сетки образуют 16 родов преобразований, 16 КТ „структурных полиморфов“, формирующих ПТ II (рис. 2). К КТ структурных полиморфов относятся сетки, которые преобразуются друг в друга (Смирнова, Межуева, 1966; Fischer, 1968) в пределах одной ПГС. Для обозначения 16 КТ использованы буквы: *h* — КТ гексагональной системы, *t* — квадратной, *r* — прямоугольной и косоугольной. Цифры арабские использованы для КТ, сетки которых реализуются, но не преобразуются в другие (6 КТ, входят в ПТ II условно), римские — для КТ, сетки которых трансформируются в другие (10 КТ). Общее число КТ (16) разбивается на 3 множества: *h* (7 КТ), *t* (5 КТ), *r* (4 КТ), затем *h* и *t* — на два подмножества: *h*<sub>1</sub>, *h*<sub>2</sub>, *h*<sub>3</sub>, *h*<sub>4</sub> и *h*<sub>I</sub>, *h*<sub>II</sub>, *h*<sub>III</sub> (4 и 3 члена), *t*<sub>1</sub>, *t*<sub>2</sub> и *t*<sub>I</sub>, *t*<sub>II</sub>, *t*<sub>III</sub> (2 и 3 члена), а *r* состоит из одного подмножества (4 члена) *r*<sub>I</sub>, *r*<sub>II</sub>, *r*<sub>III</sub>, *r*<sub>IV</sub>. При этом *h*<sub>I</sub>, *h*<sub>III</sub>, *t*<sub>III</sub>, *r*<sub>IV</sub> включают остальные КТ. Емкость (*W*) КТ: *h*<sub>1</sub> — 2 сетки, *h*<sub>III</sub> — 4, *t*<sub>III</sub> — 3, *r*<sub>IV</sub> — 5, что предопределяет небольшое конечное число возможных попарных преобразований сеток (*V*), соответственно 1, 6, 3, 9+(1), т.е. всего 19+(1) преобразований, где в скобках отмечено одно преобразование из *r*<sub>IV</sub>, реализующееся и в *t*<sub>III</sub>. Поэтому структуры вынуждены использовать всего 19 преобразований при самых разнообразных превращениях, осуществляя их направленно. Каждая сетка содержится в конечном числе КТ (1–8, цифры в скобках, рис. 2).

В пределах КТ *h*<sub>I</sub>, *h*<sub>II</sub>, *h*<sub>III</sub>, *t*<sub>I</sub>, *t*<sub>II</sub>, *t*<sub>III</sub>, *r*<sub>I</sub>, *r*<sub>II</sub>, *r*<sub>III</sub>, *r*<sub>IV</sub> сетки могут быть попарно преобразованы друг в друга при изменении координат и (или) параметров решетки. ПГС, в которых реализуются эти преобразования, сами образуют ПТ III (рис. 3), которое распадается на два подпространства. Максимальную емкость имеют КТ *r*<sub>I</sub> (7 ПГС), *t*<sub>1</sub> (7), *h*<sub>1</sub> (5). Первые два КТ пересекаются. Все остальные КТ включены в эти три. Каждой ПГС соответствует небольшое число КТ структурных полиморфов (ПГС находится в их пересечении): одной ПГС — 5 КТ, трем — 4, трем — 3, шести — 2, четырем — 1, т.е. каждой ПГС соответствует небольшое конечное число разных родов преобразований сеток (цифры без скобок, рис. 3).

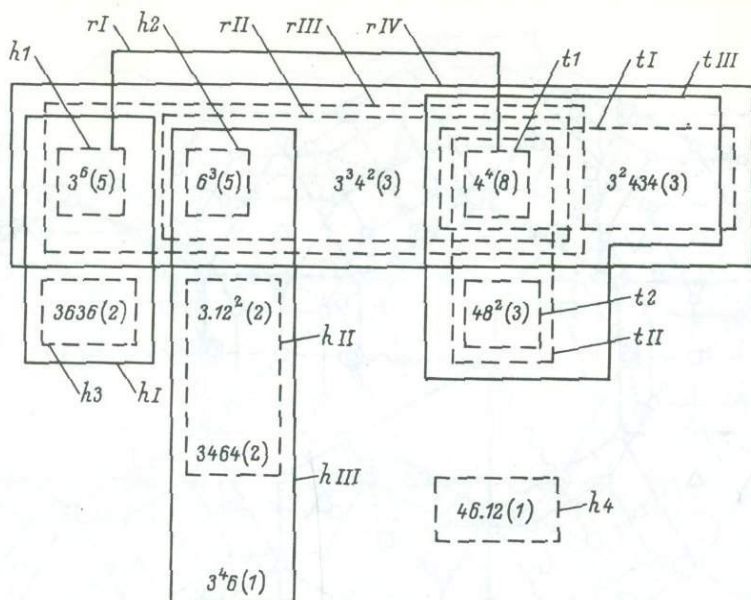


Рис. 2. Пространство толерантности II.

Цифры в скобках - число возможных родов преобразований сетки.

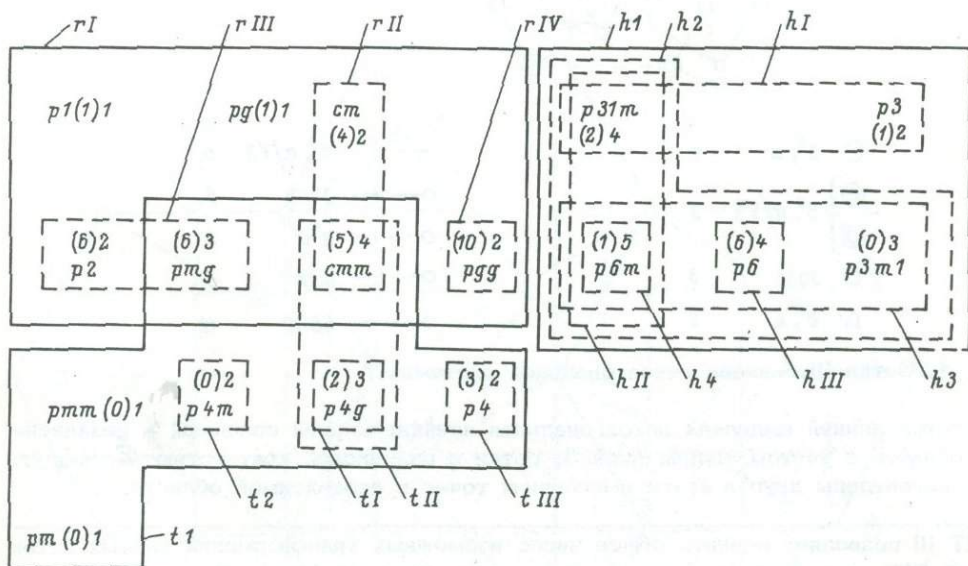
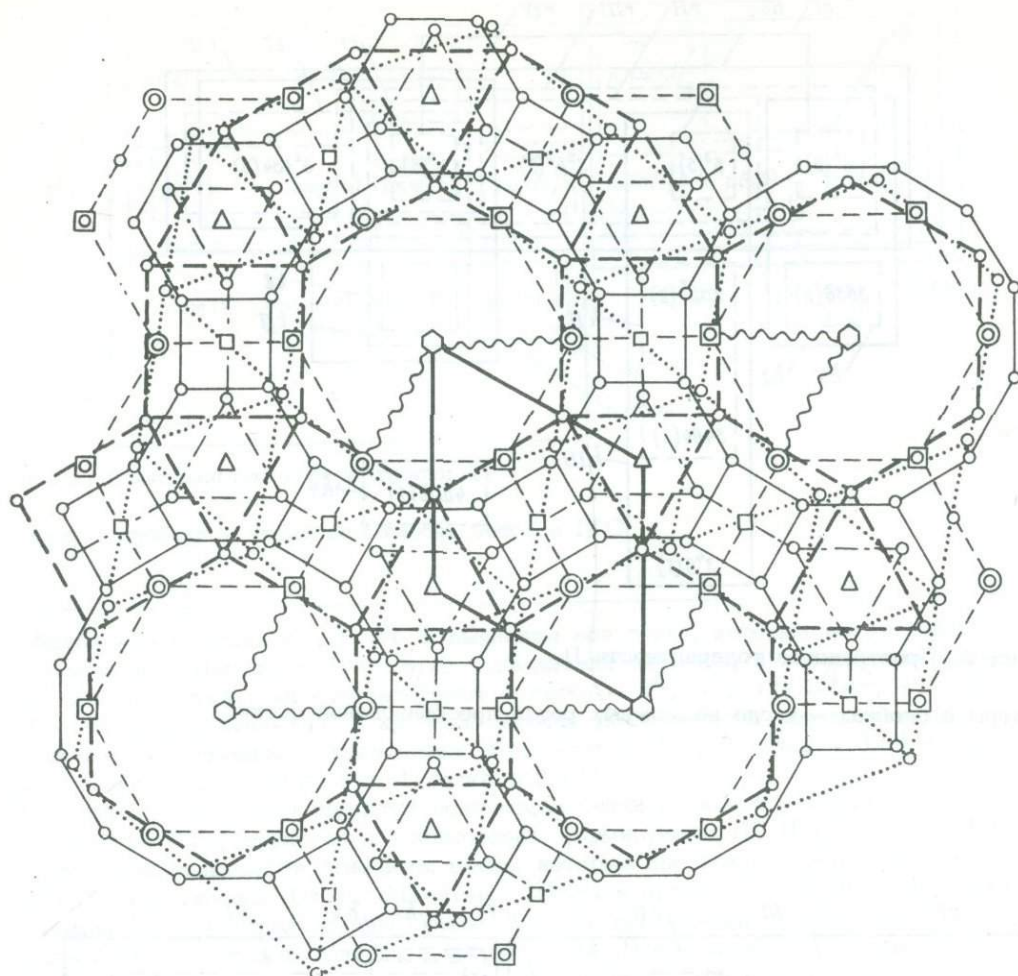


Рис. 3. Пространство толерантности III.

Цифры в скобках - число возможных трансформаций сеток друг в друга; цифры без скобок - число возможных родов преобразований сеток в пределах ПГС.



$\circ$	$3^6, \alpha$	$Z$	$1$	-----	$6^3, \alpha/\sqrt{3}$	$Z$	$6$
$\odot$	} $3^6, \alpha/\sqrt{3}$	$Z$	$3$	○—	$3464$	$Z$	$6$
$\square$				$3636$	$Z$	$3$	○.....
$\Delta$	$6^3, \alpha$	$Z$	$2$	○—	$3.12^2$	$Z$	$6$
				○—	$46.12$	$Z$	$12$

Рис. 4. Сетки Шубникова гексагональной системы.

Волнистой линией выделена гексагональная ячейка; жирной сплошной — независимая область с учетом только осей  $Z$ ; сетки с одинаковой кратностью  $Z$  могут быть переведены друг в друга смещением точек в независимой области.

ПТ III позволяет оценить общее число возможных трансформаций разных сеток данной ПГС друг в друга (рис. 3, цифры указаны в скобках). Максимальное число  $V(10)$  реализуется в  $pgg$ , затем по порядку идут  $pmg, p2, p6(6), cmm(5), cm(4), p4(3)$ , у остальных  $V = 0-2$ . Из этого следует, что наиболее жестко построены структуры с высокосимметричными группами и наименее жестко — с ПГС  $pgg, pmg, p2, p6$ .

Переходы между разными сетками легко проследить на рис. 4, 5, 6, 7. При преобразованиях сеток друг в друга смещение их точек приводит к увеличению,

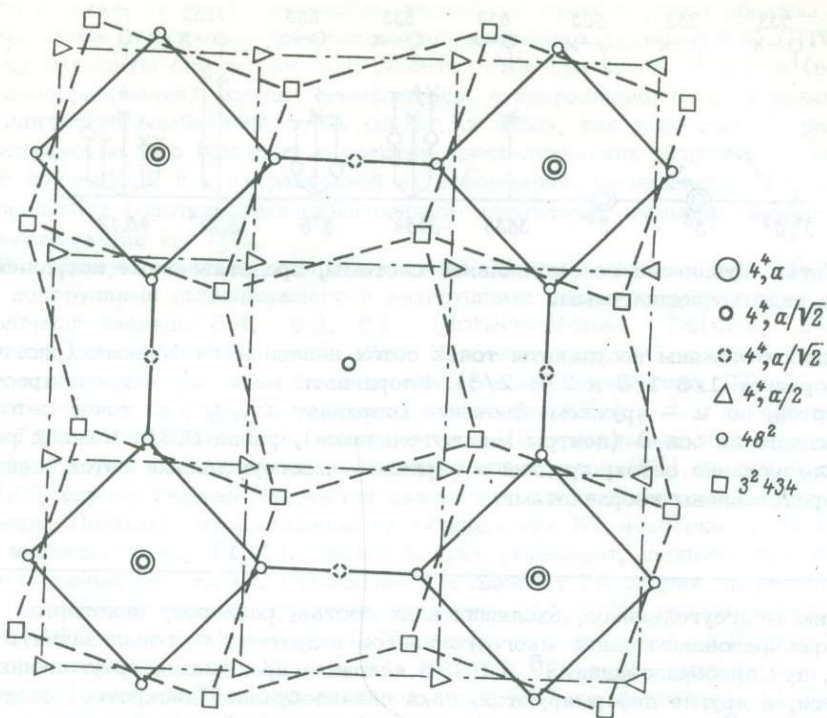


Рис. 5. Сетки Шубникова квадратной системы.

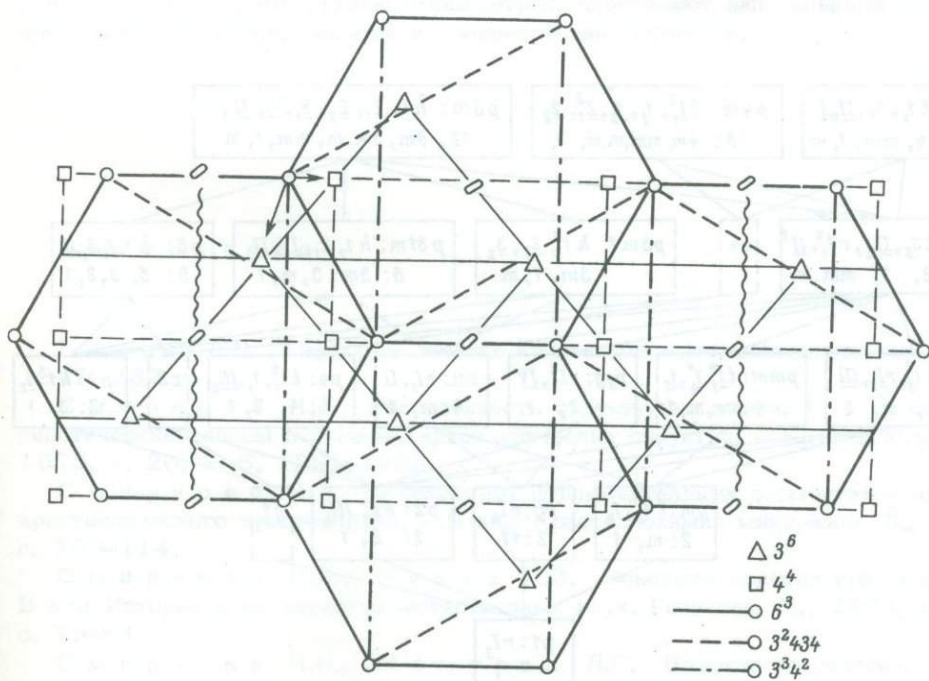


Рис. 6. Сетки Шубникова прямоугольной и косогоугольной системы.

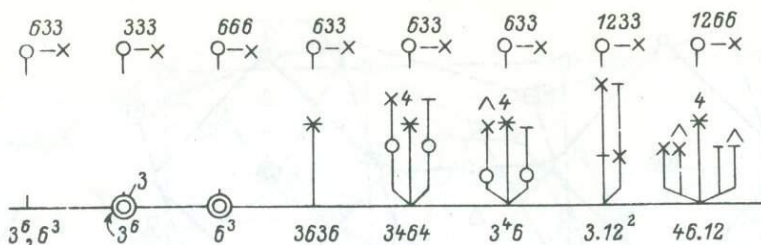


Рис. 7. Сетки Шубникова гексагональной системы, представленные координатным методом в виде штрихдиаграмм.

По вертикали отложены координаты точек сеток независимой области (рис. 4, начало координат  $1/3 \ 1/3$  и  $2/3 \ 2/3$ ). Координаты по  $x$  обозначены крестом, по  $y$  — чертой, по  $z$  — кружком. Значение координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$  точек сеток, размещающихся на оси  $z$  (центры многоугольников), равно 0.33. Нижний ряд цифр — наименование сеток; средний и верхний — многоугольники сеток, центры которых представлены координатами.

уменьшению многоугольников, входящих в их состав, развороту некоторых из них или преобразованию одних многоугольников в другие ( $n$ -гонализация). Так, например, при преобразовании  $3^6$  в 3636 половина правильных треугольников сохраняется, а другие деформируются, пока скачкообразно (дискретно) система треугольников  $3^6$  не преобразуется в систему треугольников и шестиугольников 3636 (Смирнова, Межуева, 1966).

ПГС представляет собой наибольший общий делитель (НОД) трехмерных групп симметрии (ТГС), т.е. является подгруппой, не перемещающей структурные объемные слои в данном направлении. Понятие НОД ввел Н.В. Белов (1947). Множество ТГС, имеющих один и тот же НОД, относится к одному классу Н.В. Белова (Смирнова, 1975). Все кристаллические структуры, ТГС которых содер-

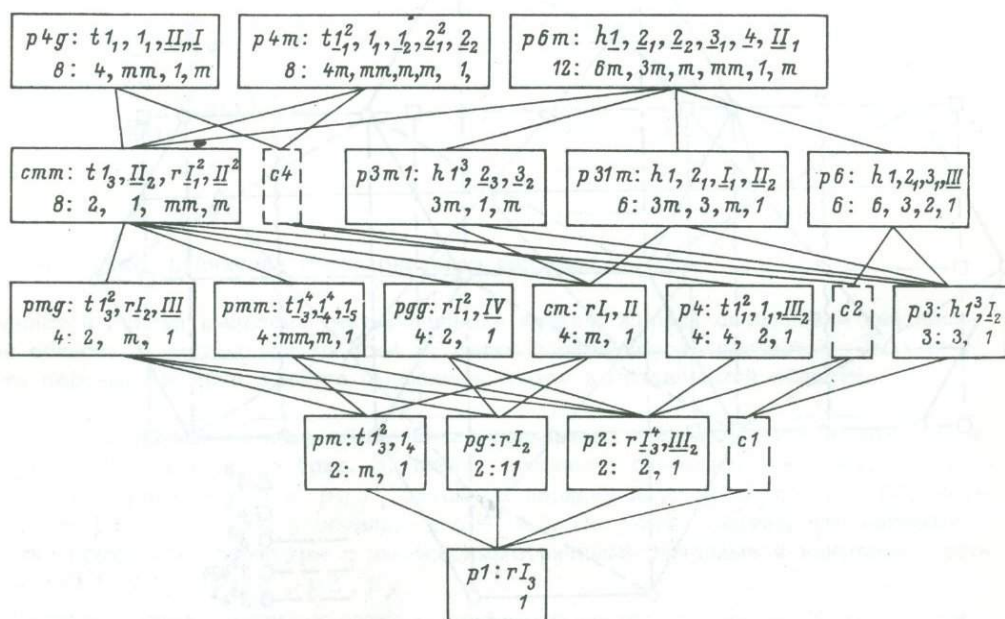


Рис. 8. Пространство толерантности 1V.



жат один и тот же НОД, составлены только из таких и таким образом деформируемых сеток Шубникова, которые предопределяются данным НОД (ПГС). Поскольку элементы симметрии НОД разных сеток при комбинировании (в том числе при фазообразовании) должны совмещаться, в направлении НОД возможно конечное количество комбинаций сеток как по их числу, так и по способу размещения в пространстве, что приводит к родству кристаллических структур в пределах ТГС с одним НОД и к направленной их деформации. Объединение ПГС (НОД) в КТ связывает родственными отношениями структуры, имеющие разные НОД и соответствующие им ТГС.

ПГС образуют систему из пяти уровней. В этой системе (рис. 8) ПГС являются подгруппами вышележащего и надгруппами нижележащего уровня. В качестве подгрупп введены  $c_4$ ,  $c_2$ ,  $c_1$  (International Tables, 1970). Вместе с ними число ПГС равно 20. Введение этих ПГС позволяет проводить линии графа только между ПГС соседних уровней, образующих ПТ 1У.

Эта система позволяет проследить сохранение КТ  $h$ ,  $t$ ,  $r$  при понижении симметрии. Сетки Шубникова реализуются в 72 правильных системах точек (ПСТ), которые объединяются в 30 гиттеркомплексов (ГК). Сетки, принадлежащие ПСТ одного ГК, деформируются одинаково, т.е. относятся к одному виду деформации. Поэтому для выделения ГК обозначения КТ подчеркнуты ( $r$  II), дополнены индексом снизу ( $t_1^2$ ). Индекс сверху указывает, сколько ПСТ имеет одинаковую симметрию точки. Относящиеся к данному ГК другие правильные системы точек обозначены как ГК, но не подчеркнуты ( $t_1$ ). На рис. 8 также приведен порядок ПГС и симметрия точек ПСТ. Видно, что  $h_1$ ,  $h_4$ ,  $h_{III}$ ,  $t_I$ ,  $t_{III}$ ,  $r_{II}$ ,  $r_{1U}$  представлены одним ГК,  $h_3$ ,  $h_I$ ,  $h_{II}$ ,  $t_2$ ,  $t_{II}$ ,  $r_{III}$  — двумя,  $h_2$ ,  $r_I$  — тремя,  $t_1$  — пятью ГК. Максимальное число ПСТ соответствует  $t_1$  (24 ПСТ),  $r_I$  — 12,  $h_1$ —9,  $h_2$ —5, остальным 1—3. Из этого следует, что сетка  $t_1$ , т.е.  $4^4$ , наиболее широко представлена (24 ПСТ) в разных ПГС и может быть деформирована максимальным числом видов способов (5 ГК), затем по порядку идут  $r_I$  (12 ПСТ и 3 ГК),  $h_1$  (9 ПСТ и 2 ГК),  $h_2$  (5 ПСТ и 2 ГК) и т.д.

Итак, нами выделены 4 фундаментальных пространства толерантности, которые позволяют выявить важнейшие отношения между сетками Шубникова, их деформируемостью и плоскими группами симметрии, определяют направленный характер преобразований сеток, решеток и соответственно структур.

## Л и т е р а т у р а

Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1947. 237 с.

Смирнова Н.Л. Родственность структурных типов. F и G классы — генетические классы в системе кристаллических структур. — Кристаллография, 1975, т. 20, № 6, 1291—1295.

Смирнова Н.Л. О некоторых фундаментальных элементах и частях кристаллического пространства. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., 1981, с. 109—114.

Смирнова Н.Л., Белов Н.В. Основные понятия кристаллохимии. — В кн.: История и методология естественных наук. Геология. М., 1974, вып. 13, с. 75—84.

Смирнова Н.Л., Межуева Л.С. Возможные значения переменной координаты в моновариантных сетках гексагональной и тетрагональной сингонии. — ЖСХ, 1966, т. 7, вып. 7, с. 566—576.

Франк - Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А.  
Кристаллохимия трансформационных превращений глинистых минералов. - ЗВМО,  
1973, т. 102, вып. 2, с. 129-142.

F i s c h e r W. Kreisepackungsbedingungen in der Ebene. -  
Acta crystallogr., 1968, A24, N 1, p. 67-81.

I n t e r n a t i o n a l Tables for X-ray crystallography.  
Birmingham, 1970, vol. 4.

O s w a l d H.R., G u n t e r J.R. The concept of topo-  
taxy in solid state chemistry. - In: Fifth European crystallographic  
meeting, Denmark, Kopenhagen, 1979, p. 272.

Л.И. Третьякова, А.Я. Вохменцев

## ОКРАСКИ И СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ЛАЗУРИТОВ И ДРУГИХ ФЕЛЬДШПАТОИДОВ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИБАЙКАЛЬЯ

Известный и популярный с древнейших времен лазурит и в наше время ценится весьма высоко благодаря красивой, относительно редкой и прочной среди самоцветов окраске, находит применение в качестве ювелирно-поделочного камня и в подчиненном количестве используется в виде сырья для изготовления натурального ультрамарина — одной из наиболее ценных художественных красок.

Несмотря на неослабевающий интерес к лазуриту и уникальность его промышленных месторождений, изученность этого самоцвета в целом недостаточна для того, чтобы можно было уверенно судить о некоторых важных аспектах его генезиса, например времени, способах, условиях формирования окраски, закономерностях пространственного размещения разноокрашенных лазуритов и ассоциирующих с ними фельдшпатоидов (минералов группы содалита, канкринита, скаполита). Субъективная характеристика окрасок лазурита, которой ограничиваются исследователи, даже опирающиеся на спектрометрию, практически не позволяет получать информацию об их изменчивости, что сказывается на классификации его по сортам. Решение этих вопросов имеет прямое отношение к поисково-разведочным работам.

Настоящая работа является первой попыткой комплексного спектрально-колориметрического исследования разноокрашенных лазуритов Прибайкалья и его спутников. Мы попытались наиболее полно их выявить, изучить спектрофотометрически (в видимом диапазоне спектра), провести объективные колориметрические исследования, установить некоторые новые спектральные особенности лазуритов и ассоциирующих с ними фельдшпатоидов.

Благодаря содействию геологов объединения „Союзкварцсамоцветы“ Р.С. Замалетдинова, А.В. Татарина, В.Н. Матонина, В.А. Андрейченкова, А.М. Шарыбкина и др., института СибГЕОХИ В.Г. Иванова, А.Н. Сапожникова, Е.И. Воробьева и др. нам представилось возможным собрать достаточно полную коллекцию лазуритов и его спутников, послужившую основой для настоящей работы.

Материал отбирался на Мало-Быстринском, Слюдянском месторождениях и Тултуйских проявлениях лазурита. Для исследования были подобраны образцы разноокрашенных лазуритов (розовых, малиновых, сиреневых, фиолетовых, синих, темно-синих, голубых, зеленых), розовых гакманитов, зеленого и голубого афганитов, желтого канкринита, ярко-желтого сульфидного канкринита,<sup>1)</sup> сиреневых и фиолетовых скаполитов (главколитов). Дубликаты образцов, подвергнутых спектрофотометрии, изучались в штупах и шлифах. Для некоторых образцов выполнены рентгеновские дифрактометрические исследования. Отбор мономинеральных проб осуществлялся с помощью бинокулярной лупы и люминесцентного микроскопа ЛЮСАМ Р-1.

Спектрофотометрия проводилась на мономинеральных фракциях (размер зерен 0,25–0,5, 0,5–0,8 мм), в редких случаях на мономинеральных кусочках величи-

1) Сульфидный канкринит — новая, недавно открытая разновидность канкринита, характеризующаяся повышенным содержанием сульфидной серы (Иванов, 1979; Иванов и др., 1980; Сапожников, 1980).

Цветовые координаты фельдшпатоидов  
из лазуритовых месторождений Прибайкалья

Минерал	Количество измененных образцов	Длина волны $\lambda$ , нм	Насыщенность $\rho$ , %	Светлота $\rho$ , %
Сульфидный канкринит (ярко-желтый)	1	579,2	17	63,4
Канкринит (желтый)	2	578,8	3-9	86,2-96,8
Афганит (зеленый)	3	495-567	2-13	51,6-62,5
Афганит (голубой)	2	483-488	6-7	40,2-51,6
Лазурит (зеленый)	2	550-553	5-8	58,9-61
Лазурит (голубой, темно-голубой)	8	471-487	4-18	51,6-15
Лазурит (синий, темно-синий)	5	460-470	4-10	22,6-13
Лазурит (фиолетовый, сиреневый)	7	564'-473	1,5-6	38,1-22,9
Лазурит (розовый, малиновый)	4	517'-566'	1,5-4	20,5-39,9
Гакманит (розовый, ярко-малиновый)	6	505'-547'	2-6	52,4-45,7
Скаполит (сиреневый, фиолетовый)	6	564-472	0,5-4	70,1-29,9

ной до 3 см. Спектры диффузного отражения (спектральное альbedo) получены с помощью спектрофотометров СФ-14 и СФ-18. В качестве эталона служила тонконапыленная белая магнезия. В небольшом объеме снимались спектры методом дифференциальной (разностной) спектрофотометрии, в качестве эталона служили образцы, близкие к испытуемым, но с более светлыми окрасками (с меньшей оптической плотностью). Регистрация спектров была автоматическая, для расчета цветовых координат снимались значения ординат спектральной кривой (% спектрального альbedo) от 400 до 750 нм через 20 нм. Расчет цвета произведен с помощью вычислительной машины Д-3-28 по программе, составленной сотрудником колориметрической лаборатории ВНИИМ им. Менделеева Л.М. Суминым. Принципы расчета цвета, его графического изображения и интерпретации отвечают требованиям МКО 1931 г. (Джадд, Вышецки, 1978).

Для части образцов спектры снимались в шлифах с помощью микроспектрофотометра конструкции В.Е. Клейнбока (ЛОМО) в диапазоне спектра 400-700 нм.

На некоторых образцах выполнялись эксперименты с отжигом (в обычной атмосфере воздуха до температуры 850-900 °С) и различными радиационными воздействиями (солнечное, ультрафиолетовое (УФ), рентгеновское, гамма-облучение), сопровождаемыми спектрофотометрическими исследованиями.

**Колориметрия.** Для количественной объективной оценки цвета производилась стандартная подготовка образцов. Наблюдения и измерения цвета выполнены на мономинеральных пробах, размер фракций 0,25-0,5 и 0,5-0,8 мм. Полученные результаты не могут быть перенесены на полиминеральные естественные объекты. Это объясняется тем, что на первых этапах исследований нас интересовало изучение отдельных минералов, а не породы (ляпис-лазурь), составляющими которой они являются.

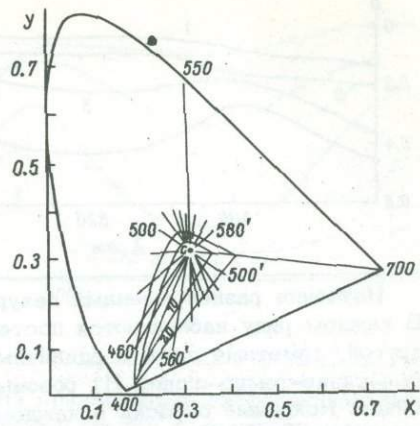
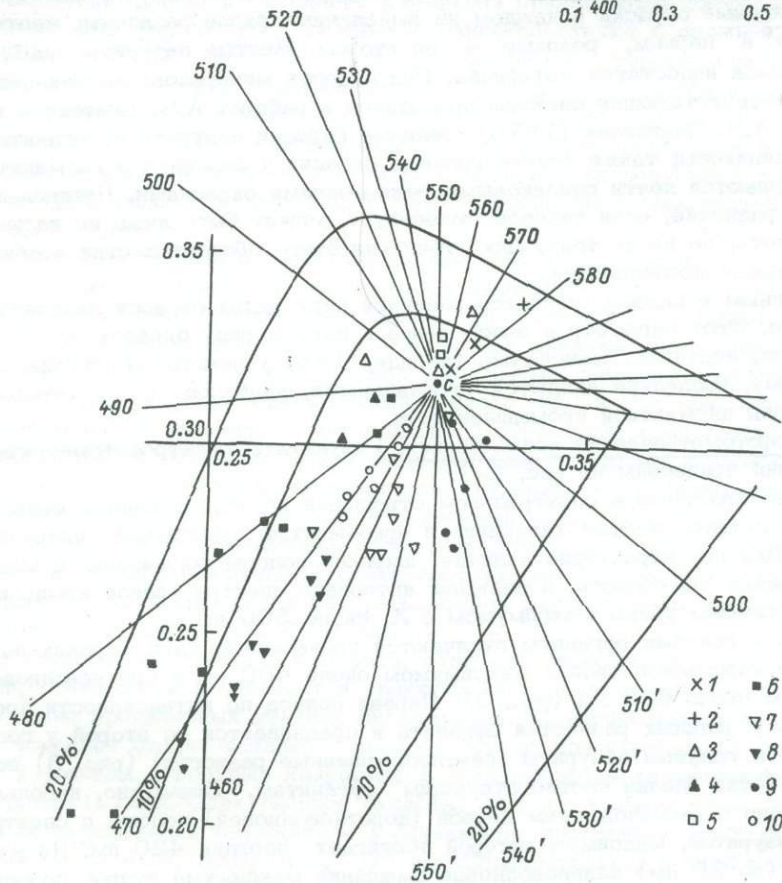
Численные значения координат цветности исследованных фельдшпатоидов приведены в таблице.

Треугольник цветности, дающий графическое представление о цветовых характеристиках и обобщенных спектрально-колориметрических типах исследованных образцов, показан на рис. 1.

В целом можно констатировать, что по значению цветового тона (доминирующей длины волны) фельдшпатоиды отличаются значительной изменчивостью: не обнаружены только образцы с цветностями правой нижней части треугольника - оранжево-красные (тон 580-700 нм) и пурпурно-красные (тон примерно 505-

Рис. 1. Положение фельдшпатоидов на цветовом треугольнике системы  $xyz$  МКО 1931 г.

1 - желтый канкринит; 2 - ярко-желтый сульфидный канкринит; 3 - зеленый афганит; 4 - голубой афганит; 5 - зеленый лазурит I ряда; 6 - голубые и темно-синие лазуриты I ряда; 7 - розовые, сиреневые лазуриты II ряда; 8 - фиолетовые, синие, темно-синие лазуриты II ряда; 9 - розовые, ярко-малиновые гакманиты; 10 - сиреневые фиолетовые скаполиты (главколиты).



493<sup>nm</sup>), во всем остальном диапазоне длин волн намечается практически непрерывное расположение образцов. Для чистоты имеет место ряд непрерывных значений примерно от 0.5 до 18%.

Можно видеть вполне определенную дифференциацию поля цветности по типам изученных фельдшпатоидов (см. таблицу). Заметное перекрытие наблюдается только для зеленых афганитов, в остальных случаях индивидуальные поля цветности выделенных типов фельдшпатоидов либо соприкасаются, либо немного перекрываются. Цветовые границы, таким образом, представляются условными.

Важно отметить соответствие колориметрических (цветовых) групп фельдшпатоидов спектральным. Явление метамеризма, при котором нескольким спектральным составам стимулов соответствует один цвет, в случае наших объектов не проявляется. Это обстоятельство упрощает анализ цветовых закономерностей исследованных фельдшпатоидов.

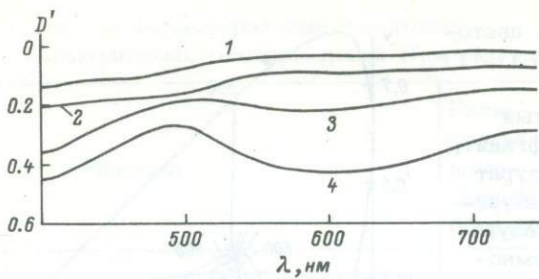


Рис. 2. Спектры поглощения минералов группы канкринита.

1 - желтый канкринит; 2 - ярко-желтый сульфидный канкринит; 3 - зеленый афганит; 4 - голубой афганит.

Изучение разноокрашенных лазуритов позволило выделить два ряда окрасок. В каждом ряду наблюдаются постепенные переходы от одной разновидности к другой, заметные даже в единичных зернах минерала: I) желтые-зеленые-голубые-синие-темно-синие; II) розовые-малиновые-сиреневые-фиолетовые-темно-синие. Исходные окраски в каждом из выделенных рядов различны: желтые (зеленые) - в первом, розовые - во втором. Желтые лазуриты нами не изучены из-за недостатка материала. Ряд окрасок минералов: желтая-зеленая-синяя и соответствующие спектры приводятся в работах А.Н. Платонова и др. (1971) и А.Н. Платонова (1976). Зеленые окраски лазурита и афганита практически одинаковы; также близки розовые окраски у лазурита и гакманита. Оба ряда завершаются почти одинаковыми темно-синими окрасками. Предполагается, что здесь различие, если таковое существует, может быть лишь по насыщенности и светлоте, но не по тону. Для уточнения этого обстоятельства необходимы дополнительные исследования.

Интересным и важным является различие двух рядов окрасок лазурита по насыщенности. Этот параметр в целом выше в первом ряду окрасок и, изменяясь немонокотонно, достигает максимума (порядка 18%) у некоторых голубых окрасок. По-видимому, последние являются оптимальными, наиболее предпочтительными, например для пигментной промышленности.

Спектрофотометрические исследования. Результаты спектрофотометрических исследований приведены на рис. 2-7.

Наиболее простыми в спектральном отношении из исследованных фельдшпатов можно считать желтый канкринит и ярко-желтый сульфидный канкринит (рис. 2). Для них характерно наличие широкой полосы поглощения с максимумом в ближней УФ области, в видимом интервале спектра правое крыло полосы осложнено слабым узким максимумом с  $\lambda$  около 500 нм.

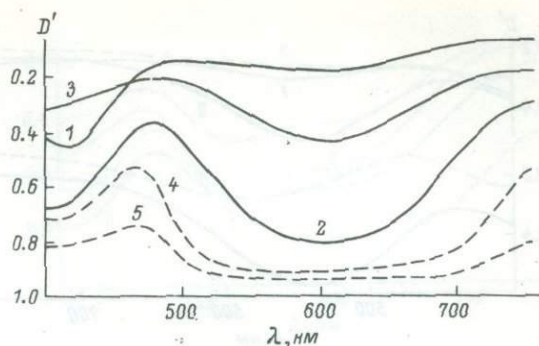
Зеленые и голубые афганиты отличаются проявлением двух широких полос поглощения - коротковолновой с максимумом около 400 нм и средневолновой с максимумом около 600 нм (рис. 2). Первая полоса по интенсивности превосходит вторую у зеленых разновидностей афганита и сравнивается со второй у голубых.

Зеленые и голубые лазуриты (светлоокрашенные разновидности) (рис. 3) по спектрам практически близки соответствующим афганитам. Возможно, небольшое отличие связано с расположением первой (коротковолновой) полосы в спектрах некоторых лазуритов, максимум которой достигает порядка 420 нм. Не исключено небольшое (до 20 нм) длинноволновое смещение максимума второй полосы поглощения в спектрах лазуритов по сравнению с афганитами.

По А.Н. Платонову с соавторами (1971), изменение окрасок лазурита от желтой к синей объясняется перераспределением интенсивностей двух полос поглощения - 400 и 600 нм. Наши исследования показывают, что перераспределение интенсивностей полос поглощения имеет место только для начальных зелено-голубых окрасок лазурита, а дальнейшая эволюция спектров (в ряду от голубых до темно-синих разновидностей) происходит в основном за счет расширения области поглощения света со стороны левого и правого крыла второй полосы. В результате такого изменения спектров относительная интенсивность двух прежних полос стабилизируется на некотором уровне (с небольшим превышением второй полосы над первой), но вместе с тем происходит отчетливое "размазывание" максимума второй полосы в широкой области спектра. Спектр отражения приобретает характерный "корытообразный" вид.

Рис. 3. Спектры поглощения лазуритов I ряда.

1 - травяно-зеленый; 2 - зелено-голубой; 3 - голубой; 4 - синий; 5 - темно-синий.



Для выяснения причин отмеченного изменения привлекались дифференциальные (разностные) спектры. Полученные данные свидетельствуют о сложной, неэлементарной природе второй полосы поглощения у лазуритов с темно-синими окрасками. В разностных спектрах неэлементарность полосы проявляется в виде двух самостоятельных полос поглощения с максимумами около 530 и 700 нм. Следовательно, отмеченное выше расширение второй полосы поглощения в спектрах синих и фиолетовых лазуритов может быть объяснено как результат совместного проявления трех, рядом расположенных полос поглощения с максимумами около 530, 600, 700 нм.

Дополнительные данные о закономерностях изменения лазуритов дает рассмотрение их спектров с окрасками, отнесенными нами ко II ряду (рис. 4). Здесь наблюдаются постепенные переходы от розовых лазуритов к фиолетовым. Для первых характерно в целом относительно повышенное значение интегрального отражения (альbedo) и заметное преобладание максимума полосы поглощения около 530 нм над двумя другими максимумами - около 400 и 600 нм. Вторые отличаются пониженными значениями интегрального отражения, следовательно, пониженной светлотой, и имеют типичную „корытообразную“ форму кривой спектрального отражения, о которой говорилось выше. Промежуточную форму спектра отражения имеют лазуриты с сиреневыми окрасками. Для них отмечается почти равное по интенсивности проявление полос с максимумами около 530 и 600 нм. Используя метод дифференциальной спектрофотометрии, нетрудно убедиться, что завершающие II ряд темно-синие лазуриты имеют следующий набор полос поглощения: около 400, 530, 600, 700 нм.

Таким образом, лазуриты I и II ряда, отличаясь исходными окрасками и спектрами, сближаются и становятся практически неразличимыми на конечных, наиболее полно проявленных стадиях окрашивания. Различие лазуритов обоих рядов на исходной стадии связано с полосой поглощения около 530 нм, не проявленной у зеленых и голубых лазуритов I ряда и весьма характерной для розовых лазуритов II ряда. Спектральное сходство лазуритов обоих рядов на последних стадиях окрашивания выражается в одинаковом проявлении всего набора полос поглощения около 400, 530, 600, 700 нм. Следовательно, в спектрах лазуритов

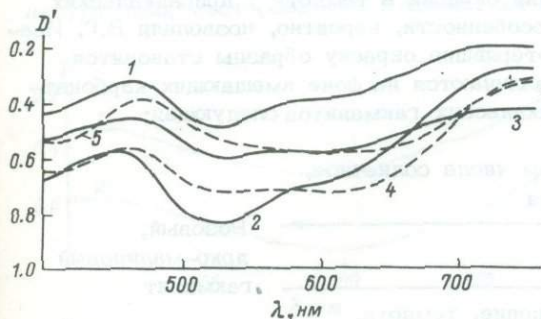


Рис. 4. Спектры поглощения лазуритов II ряда.

1 - розовый; 2 - малиновый;  
3 - сиреневый; 4 - фиолетовый;  
5 - синий.

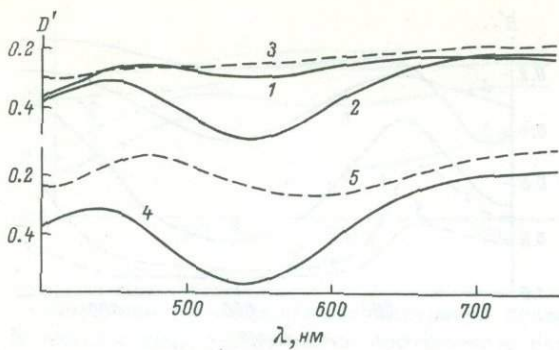
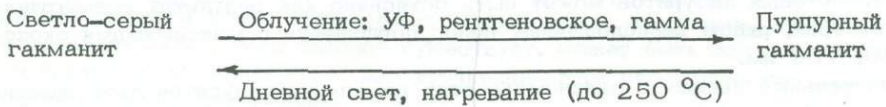


Рис. 5.. Спектры поглощения гакманитов.

1 - природный бесцветный; 2 - тот же, облученный УФ - ярко-малиновый; 3 - тот же, нагретый до 850 °С (приобрел зеленую окраску); 4 - облученный УФ малиновый гакманит; 5 - тот же, нагретый до 850 °С (приобрел фиолетовую окраску).

появляются две новые полосы поглощения 530 и 700 нм, не отмеченные другими исследователями.

Полоса около 530 нм известна в синтетических фотохромных содалитах и природных гакманитах. Природные гакманиты, представляющие собой особую фотохромную разновидность содалита, встречаются в природе в щелочной среде (нефелиновые сиениты) и имеют следующую схему фотохромизма:



Большинство описанных гакманитов (Lee, 1936; Medved, 1954; Kirk, 1955) обладают в свежем изломе розовой окраской, которая исчезает на свету за время от долей до нескольких минут и восстанавливается в темноте в течение нескольких часов или недель. Отмечен также гакманит, который, обесцвечиваясь при дневном рассеянном свете, восстанавливает свою окраску на солнечном свету. Но для всех гакманитов существует общее правило - восстанавливать окраску в темноте, правда, она не становится столь интенсивной, как после облучения или в свежем изломе. Скорость обратимого изменения окраски у разных образцов различна, т.е. имеет место широкая изменчивость радиационных свойств гакманитов, определяющих их фотохромизм.

Гакманит с несколько необычными фотохромными свойствами - интенсивно окрашивающийся под воздействием солнечного света и теряющий окраску в темноте („антигакманит“) - был открыт в лазуритовых месторождениях Прибайкалья В.Г. Ивановым (Иванов, 1979; Иванов и др., 1980). Исследованные нами прибайкальские гакманиты после солнечного или УФ облучения приобретают разной интенсивности розовую до ярко-малиновой окраску за время от долей до нескольких минут. Интенсивность окраски зависит от дозы облучения и чистоты зерен гакманита. При отсутствии источника радиации (при искусственном электрическом освещении или в темноте) наведенная розовая окраска исчезает в разных образцах с различной скоростью: от 1-15 мин до нескольких часов при искусственном освещении и от нескольких часов до нескольких месяцев в темноте, т.е. имеет место относительная заторможенность реакции выцветания прибайкальских гакманитов. Самопроизвольного восстановления окраски в темноте у прибайкальских гакманитов нами не наблюдалось. Эти особенности, вероятно, позволили В.Г. Иванову назвать их „антигакманитами“. Потерявшие окраску образцы становятся светло-серыми и визуально почти не различаются на фоне вмещающих карбонатных пород. Схема фотохромизма прибайкальских гакманитов следующая:

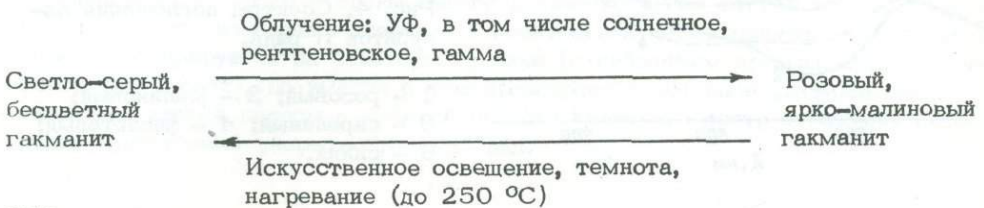
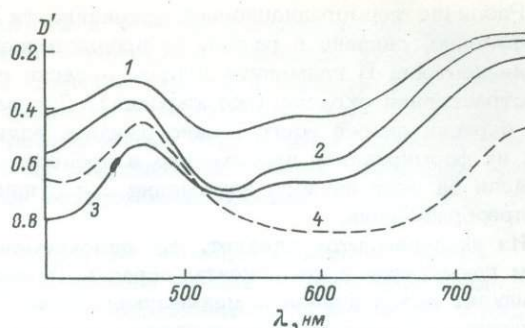




Рис. 6. Спектры поглощения радиационно- и термоокрашенного малинового лазурита.

1 - малиновый лазурит с природной окраской, 2 - облученный УФ (приобрел более темную окраску), 3 - гаммаоблученный, еще более темный, 4 - нагретый до 850 °С (стал синим).



Несмотря на отмеченную специфику фотохромизма, прибайкальские гакманиты по спектрам отражения в видимом диапазоне не обнаруживают принципиальных отличий от прежде известных гакманитов, характерным признаком которых является наличие полосы поглощения с максимумом около 530 нм, прибайкальские гакманиты имеют максимум полосы поглощения около 540 нм (рис. 5). Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением дозы облучения. В спектрах некоторых прибайкальских гакманитов наблюдается длинноволновый «хвост» УФ полосы поглощения, которая, вероятно, может быть сопоставлена с известной по литературным данным (Платонов и др., 1971; Платонов, 1976) полосой с максимумом около 315 нм в спектрах обычных гакманитов. Несколько необычное радиационное поведение прибайкальских гакманитов, вероятно, связано с отсутствием собственного источника жесткой радиации в минерале и вмещающих его породах.

Известно, что гакманиты теряют при нагревании розовую окраску (Воробьева, 1946; Платонов и др., 1971), при температуре 800–900 °С окрашиваются в зеленый цвет, при дальнейшем нагревании – в голубой и при температуре более 1000 °С становятся синими. Прибайкальские гакманиты при нагревании обнаруживают те же или весьма близкие свойства (рис. 5).

Термоокрашенные гакманиты принято рассматривать спектроскопическими аналогами лазуритов. Разделяя это соображение, мы считаем его справедливым и в отношении прибайкальских гакманитов, парагенетически связанных с лазуритами. Это обстоятельство может быть привлечено для истолкования спектров лазуритов. Можно допустить, что спектры лазуритов II ряда (рис. 4) представляют гибриды спектров гакманитов и лазуритов I ряда. Розовые лазуриты обладают слабым эффектом фотохромизма (рис. 6): при УФ облучении их окраска становится более интенсивной и наблюдается увеличение «гакманитовой» полосы с максимумом около 530 нм, при гамма-облучении увеличивается полоса поглощения с максимумом около 410 нм, нагревание не уничтожает «гакманитовую» полосу, а напротив, приводит к некоторому ее усилению с одновременным еще большим усилением собственно лазуритовой полосы 600 нм и появлением дополнительной полосы около 700 нм. Условия образования лазурита, по-видимому, благоприятны для формирования центров гакманитовой окраски, а розовые лазуриты являются переходным звеном между гакманитами и темноокрашенными лазуритами.

Обсуждение результатов. Различие окрасок и спектров фельдшпатоидов из лазуритовых месторождений Прибайкалья связано не только с их видовым разно-

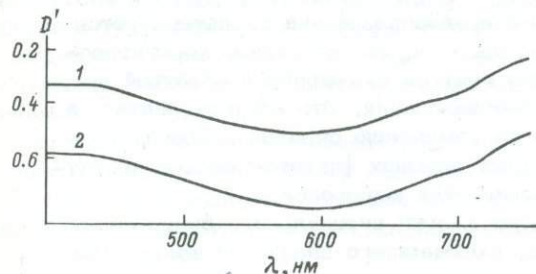


Рис. 7. Спектры поглощения сиреневого (1) и фиолетового (2) скаполитов-глауколитов.

Различие терморadiационной устойчивости F-центров в гакманите и лазурите, несомненно, связано с разной их предысторией — способами и условиями образования центров. В гакманите центры окраски генерируются УФ-облучением, это субстративная окраска (фотоокраска). Для лазуритов с гакманитовой компонентой окраски скорее всего можно ожидать аддитивный способ образования центров, т.е. их формирование происходило в процессе кристаллизации либо после кристаллизации за счет ионного замещения и (или) окислительно-восстановительного преобразования.

Из экспериментов следует, что одновременно с высокотемпературным усилением гакманитовой компоненты окраски (полосы 530 нм) в спектрах лазуритов возникает новая полоса с максимумом около 700 нм. По-видимому, последнее сопряжено с некоторым замедлением роста полосы около 600 нм — этим можно объяснить характерный „корытообразный” профиль кривой в спектрах полноокрашенных лазуритов. Причиной появления полосы 700 нм может быть центр, генетически связанный с другими лазуритовыми центрами и отличающийся от них более высокой степенью окисления серы. Учитывая, что этот центр характеризуется наименьшей энергией оптического возбуждения, мы предполагаем, что таким центром может быть ион-радикал  $S_4^-$ .

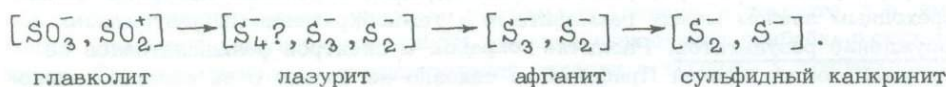
Сопряженное изменение около 400, 530, 600, 700 нм, возможно, связано с параллельным взаимосвязанным развитием явлений полимеризации сульфидных анионов и их окисления:  $S^{2-} \rightarrow S_2^{2-} \rightarrow S_2^-$ ,  $S_2^{2-} \rightarrow S_3^{2-} \rightarrow S_3^-$ ,  $S_3^{2-} \rightarrow S_4^{2-} \rightarrow S_4^-$ , образованием вакансий в анионной подрешетке и заполнением их освобождающимися при окислении сульфидных полиионов электронами. В природных условиях процессы окисления, стимулирующие полимеризацию и образование электронно-дырочных центров окраски, могли быть связаны с углекислотой, водой, некоторыми серосодержащими компонентами. Полоса поглощения с максимумом 700 нм замечена в глауколитах и голубых апатитах, парагенетически связанных с лазуритом. Возможна единая природа этой полосы.

Не исключено влияние изменения соотношений  $Na/Ca$  и  $Si/Al$  на окраску лазуритов, известное для ультрамаринов.

Прибайкальские лазуриты характеризуются повышенным содержанием  $CO_3^{2-}$  до 0.4 ф.ед. (Иванов и др., 1980). Поэтому возможно участие в их окраске электронно-дырочных карбонатных центров  $CO_3^-$ ,  $CO_2^-$ ,  $CO_3^{3-}$ .

Желтая окраска канкринита (Беличенко, 1973; Платонов, 1976) объясняется присутствием центров  $CO_3^-$  и  $CO_2^-$  в минерале, но ярко-желтую окраску сульфидного канкринита в соответствии с данными В.Г. Иванова и др. (1980) можно объяснить содержанием сульфидной серы в форме  $S^-$  или  $S_2^-$ . Следовательно, предполагается, что серосодержащие минералы группы канкринита (ярко-желтый сульфидный канкринит, зеленый и голубой афганиты) являются спектроскопическими аналогами лазуритов с соответствующими окрасками (I-й ряд).

Последовательность минералообразования фельдшпатоидов на месторождениях Прибайкалья (Иванов, 1979) следующая: глауколит-лазурит-афганит-сульфидный канкринит. Ей отвечает ряд уменьшения степени окисления серы в ион-радикальных центрах окраски:



Если общая направленность процесса минералообразования характеризуется сменой восстановительных условий окислительными, то мы вправе констатировать, что последовательность формирования центров оказывается обратной по сравнению с последовательностью минералообразования. Это обстоятельство, а также известные многочисленные опыты по изменению окрасок серосодержащих фельдшпатоидов под действием различных внешних факторов свидетельствуют о важности учета вторичного окрашивания этих минералов.

Таким образом, мы убеждаемся в необходимости специального более полного изучения природы окрасок фельдшпатоидов, включающего знание не только моделей центров, но также времени, способов и условий их формирования.

образом, но и с более тонкими особенностями конституции, проявляемыми в пределах отдельных групп (лазурит и гакманит, сульфидный канкринит и афганит). Вместе с тем имеет место несомненное сходство окрасок и спектров у представителей разных групп фельдшпатоидов, например у зеленых афганитов и лазури-тов. Эксперименты по термическому и радиационному окрашиванию фельдшпатоидов, подтверждающая широкую изменчивость их спектральных свойств, позволяют хотя бы схематически обосновать подмеченные естественные ассоциации окрасок и высказать соображения о их природе.

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные выяснению причин окраски лазурита, до сих пор не сложилось единого мнения о конкретных носителях наиболее характерных его окрасок. Одни исследователи (Самойлович и др., 1976) такими носителями считают молекулярные ион-радикалы типа  $S_3^-$ ,  $SO_4^-$  и, возможно, некоторые другие:  $S_2O^-$ ,  $SO_2^-$ ,  $S_2O_3^-$ , размещающиеся в структурных пустотах вместо стехиометрических молекулярных ионов  $SO_4^-$  и  $S_2^-$ . К сожалению, эти исследователи ограничили свой анализ только синей окраской лазурита, соответственно в спектре обсуждается одна полоса поглощения с максимумом около 600 нм. Другие авторы (Беличенко, 1973; Платонов, 1976; Платонов и др., 1971), обсуждая результаты детального исследования серии разноокрашенных лазури-тов, гакманитов, канкринитов, скаполитов и других алюмосиликатов с добавочными анионами, приводят довольно убедительные доказательства участия в окраске лазури-тов, термоокрашенных гакманитов, афганитов только сульфидных молекулярных ион-радикалов  $S_2^-$  и  $S_3^-$ , которые обуславливают полосы поглощения соответственно 400 и 600 нм. Они отмечают зависимость окрасок и спектров этих минералов от количественного соотношения указанных двух сульфидных групп: уменьшению соотношения  $S_2^-/S_3^-$  отвечает последовательный ряд окрасок: желтая-зеленая-синяя и соответствующее усиление полосы 600 нм за счет полосы 400 нм. С другой стороны, голубая до синей окраска содалита рассматривается ими как радиационная, обусловленная электронными центрами  $SO_3^-$ , возникающими при частичном восстановлении молекул  $SO_3$  либо ион-радикалов  $SO_4^{2-}$ . Характерная полоса поглощения в спектре таких содалитов имеет максимум около 600 нм и отличается от подобной полосы лазури-тов терморadiационным поведением: жесткое облучение усиливает, а нагревание до 400-500 °C снимает полосу.

Для сравнения отметим, что центрами сине-фиолетовой окраски главколита считаются электронный  $SO_3^-$  и дырочный  $SO_2^+$  (Беличенко, 1973). Полоса поглощения, с которой связана окраска главколита, располагается около 560-580 нм. По нашим данным (рис. 7), в спектрах главколитов присутствует наряду с интенсивной полосой с максимумом около 580 нм относительно слабая и узкая полоса около 700 нм.

Окраска гакманитов в настоящее время объясняется (Платонов и др., 1971; Medved, 1954; Kirk, 1955) следующим образом: розовый, выцветающий на свету гакманит, в качестве предцентров содержит вакансии хлора и молекулы  $S_2^-$ . При облучении ( $У\psi$ ) возникают два центра: дырочный  $S^-$  за счет отдачи электрона и электронный  $F$ -центр - вакансия хлора, захватившая электрон, взаимодействующий с четырьмя соседними катионами  $Na$ , т.е.  $Na_4^+$ . Соответственно появляются две полосы поглощения - в УФ области ( $S^-$ ) и в видимой около 530 нм ( $F$ -центр). Освещение дневным светом или нагревание удаляют электрон из  $F$ -центра. Этот электрон захватывается  $S^-$ , что сопровождается обесцвечиванием. Фотохромизм проявляется только у люминесцирующих образцов гакманитов, содержащих в решетке атомы сульфидной серы.

Наиболее устойчивые  $F$ -центры обнаружены в бериллсодалите и в некоторых облученных голубых сульфатсодержащих содалитах (Платонов и др., 1971; Беличенко, 1973).

Наши исследования и литературные данные позволяют объяснить полосу поглощения с максимумом 530 нм наличием  $F$ -центра в лазурите. В розовых лазури-тах  $F$ -центр сохраняет небольшое сходство с гакманитовым типом, а в темноокрашенных лазури-тах он спектрально замаскирован собственно лазури-товыми центрами окраски.

## Л и т е р а т у р а

- Б е л и ч е н к о В.П. Исследование центров окраски и люминесценции в каркасных алюмосиликатах с добавочными анионами: Автореф. канд. дис. Киев, 1974, 24 с.
- В о р о б ь е в а О.А. Термоокраска гакманита Луавуррта. - В сб., посвящ. 70-летию со дня рождения и 45-летию научн. деят. акад. Д.С. Белянкина. М.; Л., 1946, с. 122-130.
- Д ж а д д Д., В ы ш е ц к и Г. Цвет в науке и технике. М., 1978. 952 с.
- И в а н о в В.Г. Петрология, минералогия и геохимия лазуритовых месторождений Южного Прибайкалья: Автореф. канд. дис. Иркутск, 1979. 24 с.
- И в а н о в В.Г., С а м о й л о в В.С., С а п о ж н и к о в А.Н., К а ш а е в А.А. Минералогия лазуритовых месторождений СССР. - В кн.: Самоцветы: Матер. XI съезда ММА. Л., 1980, с. 97-104.
- П л а т о н о в А.Н. Природа окраски минералов. Киев, 1976. 263 с.
- П л а т о н о в А.Н., Б е л и ч е н к о В.П., Т а р а щ а н А.Н., П о в а р е н н ы х А.С. Спектроскопическое исследование сульфидной серы в некоторых каркасных алюмосиликатах. - В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, 1971, № 5, с. 61-72.
- С а м о й л о в и ч М.И., Н о в о ж и л о в А.И., Р а д я н с к и й В.М., Д а в ы д ч е н к о А.Г., С м и р н о в а С.А. О природе синей окраски лазурита. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 7, с. 95-102.
- С а п о ж н и к о в А.Н. Рентгеноструктурное изучение армстронгита, СС-содержащего эльпидита, лазурита и быстрига: Автореф. канд. дис. Иркутск, 1980. 24 с.
- K i r k R.D. The luminescence and tenebrescence of natural and synthetic sodalite. - Amer. Miner., 1955, vol. 40, N 1-2, p. 22-32.
- L e e J.O. A new property of matter: reversible photosensitivity in hackmanite from Bancroft, Ontario. - Amer. Miner., 1936, vol. 21, N 12, p. 764-776.
- M e d v e d D.B. Hackmanite and its tenebrescent properties. - Amer. Miner., 1954, vol. 39, N 7-8, p. 615-629.

## СОДЕРЖАНИЕ

В.А. Франк-Каменецкий, Николай Васильевич Белов — основоположник отечественной структурной минералогии .....	5
<b>Н.В. Белов</b> , Ю.Г. Загальская, Г.П. Литвинская, Ю.К. Егоров-Тисменко. Из истории графического представления пространственных (федоровских) групп симметрии .....	12
С.К. Филатов. Введение в высокотемпературную кристаллохимию .....	21 ✓
И.Е. Каменцев. Структурный типоморфизм щелочных полевых шпатов ...	57 ✓
Е.М. Черноморская, С.К. Филатов, О.В. Франк-Каменецкая, Л.В. Андрианова. Терморентгеновское исследование превращений и деформаций альбита .....	70
Ю.С. Дьяконов. Закономерности переслаивания слоев в смешаннослойных минералах типа парагонит-монтмориллонит .....	79
Ю.С. Дьяконов, И.А. Львова. Смешанослойный минерал типа каолинит-слода-сметтит, возникающих при гипергенном преобразовании биотита .....	84 ✓
Е.М. Доливо-Добровольская, Е.М. Подклетнова. Об упорядоченности, пространственной группе симметрии и кристаллической структуре муллита .....	90
Л.В. Никишова, К.А. Лазебник, Ю.Д. Лазебник. О кристаллохимической формуле чаройта .....	100
М.Г. Горская, О.В. Франк-Каменецкая, И.В. Рождественская, П.Б. Соколов, В.А. Франк-Каменецкий. Уточнение кристаллической структуры богатого Al-дравита; структурно-кристаллохимические особенности Mg-Al-турмалинов .....	105
Н.Г. Баталиева. Единство принципов строения соединений и минералов состава $TR_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .....	115
А.А. Рюмин, В.А. Франк-Каменецкий, Н.В. Котов. Изоморфизм Ca-Mg в кальцитах и условия их синтеза .....	122
Г.А. Сидоренко, А.А. Валуева, В.Т. Дубинчук, И.С. Наумова, Р.Н. Юдин. К кристаллохимии гидроокислов уранила .....	126
А.И. Комков, О.Ю. Дубик. Зависимость параметров элементарных ячеек воджинитов от их состава .....	135
М.А. Немойтин, Р.А. Звинчук, Г.С. Шилова, А.В. Кондратьев, Г.В. Спирidonов, Г.А. Митенков. Структурный типоморфизм пирротинов близкого состава, различающихся по генетическому типу .....	140
	181

Т.А. Соседко, Б.К. Касатов, Е.Е. Порошин. О фазовых превращениях титаномагнетитов разного состава при нагревании на воздухе .....	145
Д.К. Архипенко, Е.Т. Девяткина, Н.А. Пальчик. О локальной симметрии ионов $NH_4$ в структуре алунита и ярозита .....	151
В.Ф. Чернышева, А.Я. Вохменцев, Т.П. Петрова. Рентгеновское, спектрофотометрическое и колориметрическое исследование изоморфного ряда $PbCrO_4 - PbSO_4$ .....	156
Н.Л. Смирнова, <b>Н.В. Белов</b> . О некоторых фундаментальных деталях кристаллического пространства и их отношениях .....	163
Л.И. Третьякова, А.Я. Вохменцев. Окраски и спектры отражения лазуритов и других фельдшпатоидов из месторождений Прибайкалья....	171

## РЕФЕРАТЫ

УДК 548.06.091.5

В.А. Франк - Каменецкий, Николай Васильевич Белов - основоположник отечественной структурной минералогии. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 5-11.

В многогранной научной деятельности Н.В. Белова выделены работы, которые послужили основой для формирования современной структурной минералогии. Рассмотрен цикл исследований Н.В. Белова и его школы в области кристаллохимии силикатов с крупными катионами, сульфидов, боратов. Показано, что отличительной особенностью подхода Н.В. Белова к изучению структур и кристаллохимических особенностей минералов является стремление из этих данных выявлять кристаллохимическую сущность процессов, особенности условий образования минералов и горных пород в природе. Библиогр. 15 назв. Ил. 1.

УДК 548.713.02

**Белов Н.В.**, Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров - Тисменко Ю.К. Из истории графического представления пространственных (федоровских) групп симметрии. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 12-20.

В статье критически рассматриваются основные варианты графического представления пространственных (федоровских) групп симметрии, начиная с 1-й публикации автором их вывода Е.С. Федоровым (1895 г.) и до настоящего времени, когда готовится новое издание Интернациональных таблиц для определения кристаллических структур и когда в Советском Союзе издан авторами настоящей статьи "Атлас пространственных (федоровских) групп кубической системы" (1980 г.), в котором почти без изменений сохранены привычные условные обозначения элементов симметрии (в основном обозначения Е.С. Федорова), но исключена неудобная в работе многоступенчатость графиков. Раскрытию содержания работы помогают скомпонованные в исторической последовательности рисунки. Библиогр. 15 назв., Ил. 5.

УДК 548.3:536.4:548.73

С.К. Флатов. Введение в высокотемпературную кристаллохимию. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 21-56.

Описываются метод и закономерности кристаллохимии соединений в условиях переменных температур. Для метода - терморентгенографии - рассматриваются особенности изучения фазовых превращений в твердом состоянии и в смеси твердой и жидкой фаз, приемы измерения положения максимумов, вычисления параметров ячейки, аппроксимации их температурной зависимости аналитическими функциями, вычисления главных значений тензора термических деформаций. От-

мечаются закономерности высокотемпературной кристаллохимии, ставшие классическими: теории полиморфизма, зависимости изоморфизма и морфотропии от температуры и др. Обсуждаются следующие вопросы: тепловое движение атомов; термические преобразования координационных полиэдров; термические полиморфные превращения – „обеднение“ кристаллохимии с ростом температуры, направленность метастабильности и стабилизированности по температуре, температурная зависимость симметрии кристаллов; термические деформации – сдвиги, разделение деформаций на компоненты, закономерности деформаций моноклинных и триклинных кристаллов, отрицательное тепловое расширение; преобладание перестройки структуры при деформациях и превращениях кристаллов; подобие деформаций кристаллов при изменении температуры, давления и химического состава; взаимосвязь структура–свойства и свойство–свойство кристаллов; высокотемпературные природные и технологические процессы. Библиогр. 45 назв. Ил. 7, Табл. 4.

УДК 549.651

И.Е. Каменцев. Структурный типоморфизм щелочных полевых шпатов. – В кн.: Кристаллохимия минералов и структурный типоморфизм. Минералов. Л.: Наука, 1985, с. 57–69.

На основании анализа результатов рентгеновского исследования природных образцов щелочных полевых шпатов различного генезиса установлена частота встречаемости их структурных разновидностей: санидина – 20%, ортоклаза – 34%, промежуточного микроклина – 24% и максимального микроклина – 22%. Показан различный характер распределения  $t_1$  и  $\Delta p$ , что связано с постепенным изменением упорядоченности ( $t_1$ ) в ряду санидин–ортоклаз и скачкообразным изменением упорядоченности ( $\Delta p$ ) в ряду ортоклаз–микроклин. Рассмотрена зависимость  $t_1$  от температуры кристаллизации. Приводятся данные о влиянии состава полевых шпатов, примесей крупных катионов, состава флюидов, присутствия воды и других факторов на упорядоченность. Указывается, что в результате последующих изменений возможен переход образовавшегося полевого шпата в более упорядоченное структурное состояние. Рассматриваются примеры использования упорядоченности для характеристики процессов реального минералообразования. Библиогр. 40 назв. Ил. 8, Табл. 1.

УДК 549.651.21:548.33:536.42:548.734.3

Е.М. Черноморская, С.К. Филатов, О.В. Франк – Каменецкая, Л.В. Андрианова. Терморентгеновское исследование превращений и деформаций альбита. – В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 70–78.

Методом порошковой дифрактометрии в интервале температур от 20 до 1000 °С проведено исследование фазовых превращений и теплового расширения низкого альбита из пегматитов Северо–Байкальской мусковитовой провинции, предварительно подвергнутого облучению протонами ( $4,6 \cdot 10^{17}$  прот./см<sup>2</sup>,  $E = 5$  Мэв) или отжигу в безводных условиях ( $T = 1030$  °С, экспозиция 11 и 27 сут). Обнаружено, что отжиг, не приведший к изменению структурного состояния исходного упорядоченного альбита, позволил осуществить переход в неупорядоченную форму в процессе дифрактометрического исследования за 6–7 ч в интервале температур от 400 до 700 °С. Резко анизотропный характер термических деформаций высокого альбита объясняется в значительной степени вкладом сдвиговых деформаций в тепловое расширение альбита. Библиогр. 14 назв., Ил. 4, Табл. 5.



УДК 549.623.9

Ю.С. Дьяконов. Закономерности переслаивания слоев в смешанослойных минералах типа парагонит-монтмориллонит. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 79-83.

В природных мешаюслойных минералах типа парагонит-монтмориллонит из низкотемпературных метасоматитов слои парагонита и монтмориллонита могут переслаиваться в любых количественных соотношениях. Характер переслаивания близок к упорядоченному, при котором слои, содержащиеся в структуре в меньшем количестве, равномерно распределяются среди преобладающих слоев. Установлены и систематизированы справочные данные для идентификации парагонит-монтмориллонитов по дифрактограммам. Библиогр. 10 назв. Ил. 2. Табл. 2.

УДК 549.623.9

Ю.С. Дьяконов, И.А. Львова. Смешанослойный минерал типа каолинит-слюда-сметит, возникающий при гипергенном преобразовании биотита. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 84-89.

В продуктах вермикулитизации магнезиально-железистых слюд на Каратаоском месторождении вермикулита рентгенографическим методом установлен и при помощи прямого метода расшифровки исследован смешанослойный минерал типа каолинит-слюда-сметит с соотношением компонентов 0,85:0,11:0,03. Он отличается от известных смешанослойных минералов этого типа преобладанием слюды над сметитом и тенденцией к упорядоченному распределению слоев 2:1 среди преобладающих каолинитовых слоев. Полная определенность генезиса минерала в сочетании с установленными структурными особенностями проясняет механизм структурных превращений магнезиально-железистых слюд при выветривании. Библиогр. 6 назв. Ил. 3. Табл. 2.

УДК 548.735:549.613.4

Е.М. Доливо-Добровольская, Е.М. Подклетнова. Об упорядоченности, пространственной группе симметрии и кристаллической структуре муллита. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 90-99.

Выявлен нелинейный характер зависимости параметров ячейки муллита от состава в ряду  $1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  с разупорядоченной и более упорядоченной структурой. Обосновывается принадлежность муллита к пространственной группе симметрии  $Pbnm(D_{2h}^{16})$  вместо общепринятой  $Pbam(D_{2h}^9)$ , а также схема образования кислородных вакансий в направлении, параллельном только оси  $b$ , и смещений тетраэдрических атомов в позициях  $\text{Al}_{IV} \rightarrow \text{Al}_{IV}^*$  в сторону оси  $a$ . Библиогр. 24 назв. Ил. 6. Табл. 3.

УДК 549.6

Л.В. Никитова, К.А. Лазебник, Ю.Д. Лазебник. О кристаллохимической формуле чаройта. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 100-104.

Исходя из близости структурно-текстурных особенностей и параметров элементарной ячейки чаройта и мизерита предложена новая кристаллохимическая формула чаройта  $(\text{K}, \text{Na})_5(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})_8(\text{Si}_5\text{O}_{15})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_4\text{O}_9) \times (\text{OH}, \text{F}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{R}_5^{+1} \text{R}_8^{+2}(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH}, \text{F}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ .

Расчет формулы проводился катионным методом на 31 катион, так как содержание воды и фтора в чароите колеблется в широких пределах. В отличие от известных ранее вариантов формул чароита, при которых на моноклинную элементарную ячейку приходится 6, 7 или 18 ф. ед., предлагаемый вариант дает  $Z = 4$ . Библиогр. 11 назв. Ил. 1. Табл. 3.

УДК 548.736.6

М.Г. Горская, О.В. Франк-Каменецкая, И.В. Рождественская, П.Б. Соколов, В.А. Франк-Каменецкий. Уточнение кристаллической структуры богатого Al-дравита; структурно-кристаллохимические особенности Mg-Al-турмалинов. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 105-114.

В результате уточнения кристаллической структуры дравита из месторождения Куги-Ляль доказана возможность существования в природе дравитов, содержащих в октаэдре „У“ до  $1/3$  Al. Определение структуры проведено по 1072 отражениям на автодифрактометре  $P2_1$ , Mo  $K\alpha$ -излучение,  $\mu r = 0.14$ ,  $R$ -фактор 0.027,  $a_0 = 15.898$  (2),  $c_0 = 7.154$  (2). Линейный характер зависимости ряда структурных особенностей дравитов от содержания Al в „У“ октаэдре свидетельствует в пользу отсутствия структурных „запретов“ на изоморфизм в ряду Mg-Al-турмалинов. Библиогр. 15 назв. Ил. 4. Табл. 7.

УДК 548:549.6+553.493.6

Н.Г. Баталеева. Единство принципов строения соединений и минералов состава  $TR_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 115-121.

Проведен кристаллохимический анализ готовых структурных данных четырех полиморфных модификаций  $TR_2O_3 \cdot 2SiO_2$  „итриевого“ ряда и примыкающих к ним минералов: таленита и у-иттриалита. Установлено, что в основе структур диортосиликатов  $TR_2Si_2O_7$  заложен слой или каркас  $[TR_2O_3]^{3-}$ . Выведен теоретический ряд возможных сочетаний из TR-октаэдров и соответствующих целочисленных значений  $[Si_2O]^{6+}$  согласно формуле  $2n[TR_2O_3]^{3-} + n(Si_2O)^{6+}$ . Выведенные комбинации соответствуют, с одной стороны, модели ряда последовательных сочетаний октаэдров, с другой - характеризуют мотивы в реальных структурах. Показано, что структура низкотемпературного иттриалита  $TR_4[Si_3O_{10}]SiO_4$  ( $\alpha$ -фаза) характеризуется катионным мотивом  $TR_8O_{24}$ , структура таленита  $TR_3[Si_3O_{10}](OH) - TR_{12}O_{32}(OH)_4$  или  $TR_{12}O_{36}$ . Структуры обоих минералов являются продолжением теоретически выведенного ряда состава  $TR_2O_3 \cdot 2SiO_2$  и также содержат в своей основе каркас  $[TR_2O_3]^{3-}$ . Анализ позволил установить не только родство всех 6 фаз, но также использовать полученные результаты для интерпретации структурно-геометрической связи между ними. Библиогр. 10 назв. Ил. 5. Табл. 1.

УДК 553.636

А.А. Рюмин, В.А. Франк-Каменецкий, Н.В. Котов. Изоморфизм  $Ca \leftrightarrow Mg$  в кальцитах и условия их синтеза. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 122-125.

Изоморфизм  $Ca \leftrightarrow Mg$  изучался в кальцитах, синтезированных при разложении доломита в системах полевые шпаты, слюды,  $H_2O$  при  $P_{H_2O} = 1000$  кгс/см<sup>2</sup>,  $T = 300-600$  °С, экспозициях 6-72 ч. Для смесей различного состава и весового соотношения исходных алюмосиликатов и доломита обнаружено возрастание степени замещения  $Ca \leftrightarrow Mg$  с увеличением добавок доломита и сокращения таких замещений с ростом температуры от 500 до 600°. При  $T = 400-500$  °С со-

держания Mg в кальцитах возрастали с увеличением выхода калия и натрия в паровую фазу и линейно снижались с возрастанием экспозиции синтеза от 6 до 72 ч. Полученные данные показывают, что скорость достижения равновесия между сосуществующими кальцитом и доломитом зависит не только от P-T условий, но и от химического состава среды, что необходимо учитывать при использовании кальцит-доломитового геотермометра. Библиогр. 7 назв. Ил. 4.

УДК 54:549.755.35

Г.А. Сидоренко, А.А. Валеева, В.Т. Дубинчук, И.С. Наумова, Р.Н. Юдин. К кристаллохимии гидроокислов уранила. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 126-134.

Изложены результаты исследования водных окислов и гидроокислов уранила комплексом кристаллохимических методов (рентгенография, термография, ИК спектроскопия, электронная микроскопия с микродифракцией). Показано, что не все гидроокисные образования уранила содержат гидроксил. На основании этого выделены собственно гидроокислы, содержащие OH<sup>-</sup>-группы, и водные окислы и уранаты, в структуре которых установлена кристаллизационная вода H<sub>2</sub>O. Выявлен характер строения уранильных слоев, их модификации, что свидетельствует о развитии среди гидроокислов полиморфизма и политипии. Библиогр. 8 назв. Ил. 8.

УДК 549.752.322

А.И. Комков, О.Ю. Дубик. Зависимость параметров элементарных ячеек воджинитов от их состава. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 135-139.

На основании рентгенографического исследования синтетических воджинитов разного состава установлены следующие связи между параметрами элементарных ячеек этих минералов и содержанием в них Fe, Sn, Ti:

$$\begin{aligned} a &= 9.535 - 0.00135 P_{Ti} - 0.0019 P_{Fe^{3+}} - 0.00075 P_{Fe^{2+}} - \\ &- 0.0011 P_{Fe^{2+}} (\pm 0.006), \\ b &= 11.496 - 0.0011 P_{Ti} - 0.0018 P_{Fe^{3+}} - 0.0012 P_{Fe^{2+}} - \\ &- 0.0013 P_{Fe^{2+}} - 0.016 \text{ (для } P_{Sn} \geq 15) (\pm 0.009), \\ c &= 5.131 - 0.0006 P_{Ti} - 0.0008 P_{Fe^{3+}} - 0.00025 P_{Fe^{2+}} - \\ &- 0.0008 P_{Fe^{2+}} - 0.003 \text{ (для } P_{Sn} \geq 15) (\pm 0.006), \end{aligned}$$

где  $P_{Ti}$ ,  $P_{Fe^{3+}}$ ,  $P_{Fe^{2+}}$ ,  $P_{Fe^{2+}}$ ,  $P_{Sn}$  - процентное содержание соответственно Ti, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Sn в октаэдре C, а  $P_{Fe^{2+}}$  - процентное содержание Fe<sup>2+</sup> в октаэдре A. Библиогр. 4 назв. Табл. 2.

УДК: 548.73+661.872+553.661.2

М.А. Немойтин, Р.А. Звинчук, Г.С. Шипова, А.В. Кондратьев, Г.В. Спиридонов, Г.А. Митенков. Структурный типоморфизм пирротинов близкого состава, различающихся по генетическому типу. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 140-144.

Сопоставляются результаты, полученные рентгенографическими методами порошка и монокристалла, для пирротинов, близких по составу к Fe<sub>9</sub>S<sub>10</sub>, различного генетического типа в связи с процессами распада и упорядочения. Обсуждаются вопросы взаимосвязи между периодичностью сверхструктуры и составом пирротина. Библиогр. 17 назв. Ил. 3.

Т.А. Соседко, Б.К. Касатов, Е.Е. Порошин. О фазовых превращениях титаномагнетитов разного состава при нагревании на воздухе. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 145-150.

Серия гомогенных титаномагнетитов с переменным содержанием титана, магния, железа изучена термическим (ДТА и ТГ) и рентгеновским методами. Установлено, что продукты их нагревания до  $t = 250, 340, 450, 630-680, 900, 1100, 1350$  °С на воздухе, охлажденные до комнатной температуры, имеют различный фазовый состав и структурные особенности. У малотитанистых образцов гематит фиксируется значительно раньше и в большем количестве. Выявлены и показаны структурные изменения у высокотитанистых титаномагнетитов при нагревании. Показана роль магния. Зафиксированы изменения параметров решетки новообразованных фаз. Кривые ДТА и ТГ меняются в зависимости от состава. Библиогр. 5 назв. Ил. 4. Табл. 1.

## УДК 548.713:535.33

Д.К. Архипенко, Е.Т. Девяткина, Н.А. Пальчик. О локальной симметрии ионов  $\text{NH}_4$  в структуре алуниита и ярозита. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 151-155.

Из структурного анализа известно, что щелочные катионы располагаются в позициях „ $a''$ ” с симметрией  $D_{3d}(\bar{3}m)$ . При замещении щелочных катионов на ионы  $\text{NH}_4$  в пр. гр.  $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$  нет таких позиций для 4 ионов Н, чтобы ион  $\text{NH}_4$  соответствовал бы симметрии  $\bar{3}m$ . Идентичность дифрактограмм К- и  $\text{NH}_4$ -форм алуниита и ярозита свидетельствует о том, что и  $\text{NH}_4$ -формы принадлежат к пр. гр.  $R\bar{3}m$ . Экспериментально по ИК-спектрам установлено, что симметрия колебаний  $\text{NH}_4$ -ионов соответствует одной из низших  $T_d$  подгрупп. Не исключено, что симметрия  $\text{NH}_4$ -ионов у алуниита и ярозита разная в соответствии с различиями в силовом поле окружения; водородные связи в структуре ярозита сильнее, чем в алуниите. Библиогр. 7 назв. Ил. 3. Табл. 2.

## УДК 548.73

В.Ф. Чернышева, А.Я. Вохменцев, Т.П. Петрова. Рентгеновское, спектрофотометрическое и колориметрическое исследование изоморфного ряда  $\text{PbCrO}_4$ - $\text{PbSO}_4$ . - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 156-162.

В ряду пигментов с общим названием „свинцовые крона” с составом от  $\text{PbCrO}_4$  до  $\text{PbSO}_4$  выделено три интервала: 100-65%  $\text{PbCrO}_4$  - моноклинная фаза от оранжевого до желтого цвета, 33-0%  $\text{PbCrO}_4$  - ромбическая фаза с цветом от лимонно-желтого до белого и 65-33%  $\text{PbCrO}_4$  - механическая смесь моноклинной и ромбической фаз с лимонно-желтым цветом. В моноклинной и ромбической фазах имеет место непрерывное изменение состава пигментов и спектрально-колориметрических свойств, связанное с изоморфным замещением  $\text{Cr}^{+6}$  и  $\text{S}^{+6}$ . Высказано предположение об уменьшении поляризующего действия катионов свинца на хромат-анионы за счет экранирования сульфат-анионами. Библиогр. 8 назв. Ил. 5. Табл. 1.

## УДК 548.3

Н.Л. Смирнова, Н.В. Белов. О некоторых фундаментальных деталях кристаллического пространства и их отношениях. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 163-170.

Рассмотрена взаимосвязь сеток Шубникова и плоских групп - „наибольших общих делителей“ Белова. Выделены четыре пространства толерантности. Библиогр. 9 назв. Ил. 8.

УДК 549.6

Л.И. Третьякова, А.Я. Вохменцев. Окраски и спектры отражения лазуритов и других фельдшпатоидов из месторождений Прибайкалья. - В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 171-180.

Проведено спектрально-колориметрическое исследование минералов групп содалита, канкринита и скаполита из лазуритовых месторождений Прибайкалья. Отмечены два ряда окрасок лазурита: I - желтые, зеленые, голубые, синие, темно-синие; II - розовые, малиновые, сиреневые, фиолетовые, синие. В спектрах разноокрашенных лазуритов помимо известных ранее полос поглощения с максимумами 400 и 600 нм отмечены полосы 530 и 700 нм. Обсуждается возможная причина последних полос. Подчеркнуто, что в разной степени полимеризованная сульфидная сера может быть общей причиной окрасок гакманита, лазурита, афганита и сульфидного канкринита. Предполагается возможным вторичное образование окрасок фельдшпатоидов. Библиогр. 12 назв. Ил. 7. Табл. 1.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРУКТУРНЫЙ ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ

Утверждено к печати  
Всесоюзным минералогическим обществом

Редактор издательства Т.Н. Токарева  
Художник А.В. Никандров  
Технический редактор А.П. Чистякова  
Корректоры Г.Д. Адейкина, О.И. Буркова и Л.Я. Комм

ИБ № 2096С

Подписано к печати 14.03.85. М-32116. Формат 70x108 1/16. Бумага для глубокой печати. Печать офсетная. Усл. печ. л. 16.80. Усл. кр.-отт. 16.97. Уч.-изд.л. 16.79. Тираж 1000. Тип. зак. № 1759. Цена 2 р. 60 к.

Издательство „Наука“. Ленинградское отделение.  
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1.

---

Ордена Трудового Красного Знамени  
Первая типография издательства „Наука“.  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12.

КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА „НАУКА“  
МОЖНО ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ЗАКАЗАТЬ  
В МАГАЗИНАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ КОНТОРЫ „АКАДЕМКНИГА“,  
В МЕСТНЫХ МАГАЗИНАХ КНИГОТОРГОВ  
ИЛИ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ КООПЕРАЦИИ

Для получения книг почтой  
заказы просим направлять по адресу:  
117192 Москва, Мичуринский пр., 12, магазин „Книга - почтой“  
Центральной конторы „Академкнига“;  
197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7, магазин „Книга - почтой“  
Северо-Западной конторы „Академкнига“  
или в ближайший магазин „Академкнига“, имеющий отдел „Книга - почтой“:

480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 („Книга - почтой“);

370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13 („Книга - почтой“);

232600 Вильнюс, ул. Университето, 4;

690088 Владивосток, Океанский пр., 140;

320093 Днепропетровск, пр. Гагарина, 24 („Книга - почтой“);

734001 Душанбе, пр. Ленина, 95 („Книга - почтой“);

375002 Ереван, ул. Туманяна, 31;

664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289 („Книга - почтой“);

420043 Казань, ул. Достоевского, 53;

252030 Киев, ул. Ленина, 42;

252142 Киев, пр. Вернадского, 79;

252030 Киев, ул. Пирогова, 2;

252030 Киев, ул. Пирогова, 4 („Книга - почтой“);

277012 Кишинев, пр. Ленина, 148 („Книга - почтой“);

343900 Краматорск Донецкой обл., ул. Марата, 1 („Книга - почтой“);

660049 Красноярск, пр. Мира, 84;

443002 Куйбышев, пр. Ленина, 2 („Книга - почтой“);

- 191104 Ленинград, Линейный пр., 57;
- 199164 Ленинград, Таможенный пер., 2;
- 199004 Ленинград, 9 линия, 16;
- 220012 Минск, Ленинский пр., 72 („Книга - почтой“);
- 103009 Москва, ул. Горького, 19а;
- 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7;
- 630076 Новосибирск, Красный пр., 51;
- 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской пр., 22 („Книга - почтой“)
- 142284 Протвино Московской обл., „Академкнига“;
- 142292 Пушкино Московской обл., МР „В“, 1;
- 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 („Книга - почтой“);
- 700029 Ташкент, ул. Ленина, 73;
- 700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43;
- 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 („Книга - почтой“);
- 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18;
- 450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 („Книга - почтой“);
- 450025 Уфа, Коммунистическая, 49;
- 720001 Фрунзе, бульв. Дзержинского, 42 („Книга - почтой“);
- 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 („Книга - почтой“).



2 р. 60 к.

4364

« НАУКА »  
Ленинградское отделение

