

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

Н. В. БЕЛОВ, А. А. ГОДОВИКОВ, В. В. БАКАКИН

ОЧЕРКИ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1982

ПРЕДИСЛОВИЕ

Определяя задачи минералогии, ее место среди других наук, В. Севергин еще в 1798 г. писал: «Минералогия есть часть естественной истории, которая научает нас познавать ископаемые тела, то есть отличать оные от всех других тел по существенным их признакам, знать их свойства, месторождения, пользу и все отношения их как между собою, так и к другим телам». От этого определения минералогии нас отделяет почти 200 лет, которые по существу не внесли в него никаких существенных изменений, хотя появилось огромное количество нового фактического материала, резко возросло число известных человеку минералов, данных по их составу, структуре, свойствам, закономерностям условий образования и синтеза. Все это заставляло ученых по мере накопления новых данных пересматривать многие основные понятия в минералогии, разрабатывать все более подробные и максимально отвечающие задачам минералогии классификации минералов, создавать теоретические основы для осмысливания столь огромного и разнообразного природного материала.

В настоящее время достижения в развитии минералогии можно объединить в два основных направления — описательной (общей) и теоретической минералогии. Успехи описательной минералогии связаны в первую очередь с развитием методов исследования минералов, среди которых особое значение в последнее время получили современные физические и физико-химические методы, включающие дифракционный и резонансный структурный анализ, ИК-, ЭПР-, ЯКР-, ЯМР- и другие виды спектроскопии, рентгеноспектральный микрозондовый анализ и т. д. Все они, с одной стороны, нацелены на идентификацию минералов, с другой — позволяют определить практическую ценность того или иного минерала как поискового признака на определенных полезных ископаемые и как носителя специальных свойств и модельного объекта разнообразных физических и прикладных исследований. Большим значением для минералогии сведений по свойствам минералов определяется огромное количество соответствующих работ фактографического плана, подробное и разностороннее описание минералов как в отдельных статьях, так и в монографиях по региональной минералогии, минералогии отдельных крупных групп минералов, учебных и справочных изданиях. Подробность описания свойств минералов в них отвечает определенным принятым в минералогии стандартам, значительно более полным, чем используемые обычно при описании синтетических соединений в химической литературе, даже в таких обстоятельных энциклопедиях, как, например, широко известные многотомные издания Гмелина или Меллора.

Иной круг вопросов рассматривается теоретической минералогией. Среди них особо следует выделить следующие: 1) изучение конституции минералов, 2) исследование взаимосвязи между конституцией минералов и их свойствами, 3) разработка естественной систематики минералов, 4) разработка теоретических основ процессов минералообразования, включающих как химическую сторону этого вопроса, так и исследование внутреннего строения минеральных индивидов и агрегатов — их филогению, анатомию и онтогению, по Д. П. Григорьеву, соответственно.

Естественно, что описательная (общая) минералогия находится в тесной взаимосвязи с теоретической минералогией, питая последнюю фактическим

материалом и используя все достижения теоретических направлений в своих целях.

Исторически сложилось так, что в настоящее время в отечественной теоретической минералогии, заложенной классическими трудами В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, Н. В. Белова, наибольшее развитие получили исследования по генетической минералогии и парагенетическому анализу, связанные прежде всего с именами Н. А. Заварицкого, Д. С. Коржинского, В. А. Николаева, В. С. Соболева, по онтогении минералов, разработанной Д. П. Григорьевым, по минералогической кристаллохимии — работы Н. В. Белова, А. С. Поваренных. Очерки по структурной минералогии Н. В. Белова, более 30 лет регулярно публикуемые в Минералогическом сборнике Львовского геологического общества и частично изданные отдельной книгой, служат золотым фондом, из которого черпает материалы и идеи многочисленная армия советских минералогов.

В результате больших успехов отечественных и зарубежных кристаллохимиков по исследованию структур минералов регулярно появляется необходимость обобщения и осмысления новых данных с единых позиций, учитывающих достижения в области теоретической и физической химии. Это, в свою очередь, вызывает необходимость рассмотрения взаимосвязи конституции минералов с их свойствами, разработки более детальной и более естественной систематики минералов. Именно перечисленным вопросам и посвящены предлагаемые вниманию читателей «Очерки по теоретической минералогии». Разнообразие и разноплановость вопросов, затрагиваемых теоретической минералогией, не позволили рассмотреть их в целом, а заставили ограничиться наиболее близкими к научным интересам авторов проблемами. Именно этим и определяется избранная форма изложения материала в виде очерков.

Первые два из них посвящены значительно более последовательной и детальной разработке, чем обычно принято, представлений о сходстве и различии в свойствах элементов. Это делается путем анализа сходства между элементами по вертикальным (групп-, тип-, шелл- и шринк-аналоги), горизонтальным и диагональным (прямые и обратные диагональные пары) направлениям периодической системы элементов (очерк I). В этом же очерке кратко затрагиваются основные представления типа химической связи в кристаллах, их зависимости от свойств исходных атомов. На этой основе разрабатывается весьма существенная для всех остальных очерков минерало-кристаллохимическая систематика элементов (очерк II).

Последовательное использование полученных результатов позволяет разработать основы единой химико-структурной систематики минералов (очерк III), естественно объединяющей в одни или близкие таксоны минеральные виды, близкие по типу химической связи, составу, закономерностям изоморфизма, структуре, свойствам и условиям образования. В последующих очерках эта систематика не только детализируется, но и приводится много доказательств в ее пользу.

В очерках IV—VI рассмотрен состав (в том числе отклонение его от идеального), структура, основы систематики, общие свойства и частично генезис элементарных веществ, халькогенидов и оксидов соответственно. При этом объемисты два последние очерка, поскольку в них излагается значительный фактический материал по кристаллохимии халькогенидов и оксидов, образующих несколько сот минеральных видов. Четкий структурно-химический подход позволил, с одной стороны, разделить эти минералы на кластерные, нормальные соединения и молекулярные кристаллы, определить условия их образования в зависимости от свойств атомов, типа химической связи. С другой стороны, по-новому представлена кристаллохимия минералов, содержащих *p*-элементы в неполновалентном состоянии с акцентом на роль и место в структурах «неподеленных» (несвязанных) электронных пар — *E*-пар. Показано, что с учетом *E*-пар анализ структур позволяет выявить многие их особенности. Так, для оксидов упаковочные коэффициенты с учетом ($O + E$) узлов близки к таковым в структурах, подчиняющихся схемам плотнейшей упаковки. Для ряда халькогенидов выделены ти-

пичные строительные блоки (*E*-ленты), подчиняющиеся четкой зависимости между стандартизированной геометрической конфигурацией и химическим составом, вскрыты причины их закономерной паркетной укладки. *E*-пары в большинстве рассмотренных структур стремятся к пространственной ассоциации; в результате возникают ослабленные участки в структуре, вызывающие, например, появление спайности вплоть до совершенной и другие эффекты.

Все это дает возможность по-новому подойти к систематике рассматриваемых минералов, пониманию их взаимосвязи друг с другом, анализу общих особенностей их свойств, основных закономерностей генезиса.

Весь материал, касающийся химической связи, излагается в работе с позиций метода валентных связей, несмотря на то, что часть его успешно рассматривается рядом авторов с использованием метода молекулярных орбиталей. Сделано это потому, что метод валентных связей при своей простоте и наглядности представляется более общим и универсальным. Благодаря этому он дает ряд важных преимуществ, позволяя с единых позиций осветить все из затронутых вопросов, тем более что спектральные и связанные с ними свойства минералов, для которых столь важен метод молекулярных орбиталей, в книге детально не рассматриваются.

Значительная часть предлагаемых вниманию читателей очерков является результатом новых разработок и переосмысливания большого литературного материала. Это позволяет надеяться, что они будут полезны широкому кругу исследователей — минералогов, кристаллохимиков, геохимиков, химиков-неоргаников. Частично этот материал был использован при чтении лекций и спецкурсов кристаллохимического профиля на геологическом факультете МГУ (Н. В. Белов), геолого-геофизическом факультете и факультете естественных наук Новосибирского университета (А. А. Годовиков, В. В. Бакакин). Поэтому он может быть интересен для студентов и аспирантов соответствующих специальностей. Для лучшего усвоения излагаемого материала очерки сопровождаются большим числом иллюстраций, которые в основном являются оригинальными.

При подготовке рукописи большую помощь оказали Е. Н. Булгакова, В. К. Ковригина, М. Г. Рудакова и В. Н. Шалина, которым авторы искренно признательны.

Авторы сознают, что из-за сложности затронутых вопросов отдельные разделы книги могут вызвать дискуссию, и будут весьма признательны читателям, которые направят свои замечания по адресу: 630090, Новосибирск-90, Институт геологии и геофизики СО АН СССР, А. А. Годовикову.

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

СИЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (СХ) ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

При рассмотрении свойств элементов основное внимание обычно уделяется электронному строению атомов, их атомному номеру (заряду ядра) — фундаментальным свойствам элементов, описание закономерностей изменения которых, так же как потенциалов ионизации и сродства к электрону, стало хрестоматийным. Сравнительно недавно появилась возможность характеризовать элементы орбитальными радиусами атомов и ионов, выявить закономерности их изменения в зависимости от атомного номера [37, 39—41, 160—164, 269]. Исследование орбитальных радиусов позволило выявить принципиальное различие между свойствами кайно- и некаиносимметричных электронов, атомов и ионов [160—164].

Все это дало возможность перейти от энергетических характеристик валентных электронов — потенциалов ионизации (I) и сродства атомов к электрону (F) с размерностью e^2/r , где e — заряд электрона, а r — радиус атома или иона, к их силовым характеристикам с размерностью e^2/r^2 [42], определяющим донорно-акцепторные (кислотно-щелочные)¹ свойства элементов. Поскольку силовые характеристики недостаточно вошли в обиход научной литературы, на них необходимо остановиться более подробно.

Силовые характеристики (СХ) могут быть получены как отношение сродства к электрону (в случае нейтральных атомов) или n -ного потенциала ионизации (в случае катиона) к их орбитальному радиусу и обозначаются как γ_{orb} и r_{orb}^{n+} (ранее обозначалась как $\gamma_{r_{orb}^{n+}}$) соответственно².

Значение γ_{orb} для характеристики донорно-акцепторных свойств элементов четко проявляется на графике зависимости между F и r_{orb} (рис. 1), на котором выделяется ряд полей, в которые попадают близкие по кислотно-щелочным свойствам элементы.

¹ Имеются в виду обобщенные кислотно-щелочные свойства свободных атомов и ионов [149], которые находятся в определенной связи с таковыми в твердых телах и водных растворах, хотя эта связь достаточно сложная, поскольку на кислотно-щелочные свойства в водных растворах большое влияние оказывают явления гидратации, температура и многие другие факторы.

² В геохимии наиболее часто в качестве силовых характеристик используют ионные потенциалы Картледжа, представляющие отношение валентности иона к эффективному ионному радиусу. Особенно широко они стали известны после работ В. М. Гольдшмидта [44], А. Е. Ферсмана [152, 153] и находят применение до сих пор [149, 159]. Для этих же целей В. С. Соболев [135] использовал ВЭК А. Е. Ферсмана. Однако использование ионных потенциалов Картледжа, так же как ВЭК А. Е. Ферсмана, особенно для характеристики свободных атомов и ионов, вызывает ряд возражений. Наиболее важные из них следующие.

1. Валентность — слишком грубая мера зарядов ионов. Она не только не отвечает действительному их заряду, но и уравнивает в этом отношении ионы, существенно различающиеся по своим свойствам (например, Fe^{3+} , V^{3+} , Ru^{3+} , Au^{3+} и т. д.).

2. Ионные радиусы, лежащие в основе потенциалов Картледжа, относятся к ионам в определенных химических соединениях, а отнюдь не к ионам или атомам в свободном состоянии, свойствами которых можно характеризовать элементы.

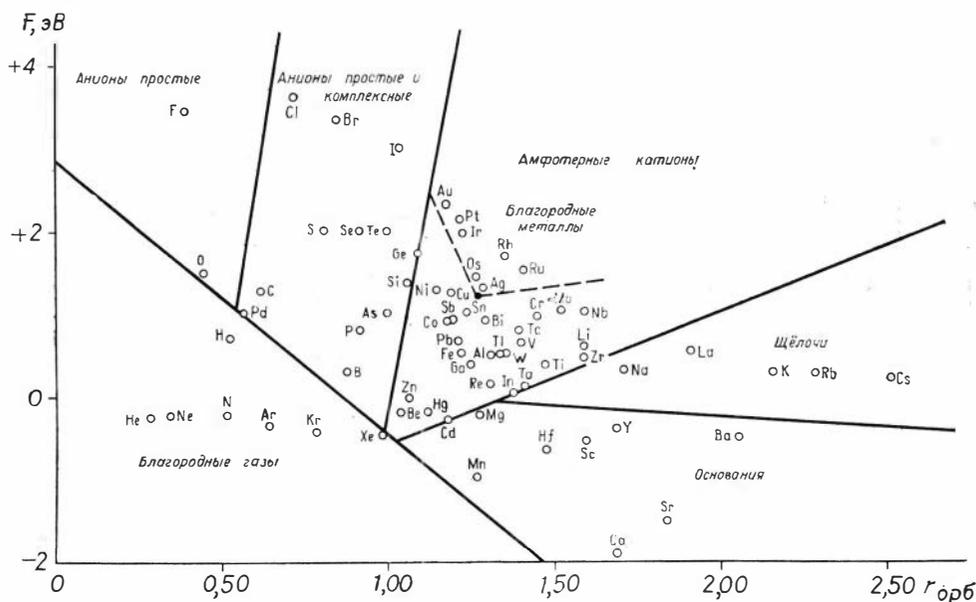


Рис. 1. Связь между F и $r_{орб}$ элементов

Анализируя этот график, особо следует отметить своеобразное поле, которое занимают элементы, отличающиеся высоким F при относительно невысоком значении $r_{орб}$, образующие благородные металлы³. Это можно объяснить тем, что все они имеют почти завершённые $(n-1)d^{7-10}$ -подоболочки, из-за чего сила сроства их к электрону, практически завершающему $(n-1)d$ -подоболочку, оказывается высокой. Поэтому для этих элементов нехарактерны полновалентные катионы, обычные для d -элементов с числом d -электронов меньше 5 (например, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+}), входящие в комплексные анионы (TiO_3^{2-} , NbO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- соответственно). В то же время высокое значение F у атомов рассматриваемых элементов из-за больших значений их $r_{орб}$ не приводит к ярко выраженным акцепторным (кислотным) свойствам, как это имеет место у O, F или элементов, лежащих в секторе простых и комплексных анионов (например, Cl, S, C и B и др.). Это связано с тем, что $(n-1)d^{10}$ -подоболочка, будучи рыхлой, способна к донорно-акцепторной связи, объясняющей столь характерное для этих элементов комплексобразование. У Ag и Au этот эффект связан с высокой проникающей способностью их внешних некайносимметричных s -электронов, имеющих внутренние статистические максимумы (в отличие от кайносимметричной Cu).

Своеобразное поле занимают элементы, отличающиеся отрицательными значениями F , а значит, и $\gamma_{орб}$. Здесь оказываются Mg, Ca, Sr, Ba, относящиеся к щелочноземельным элементам, а также Sc, Y, Hf, Mn. Появление последних четырех элементов в этом поле объясняется спецификой их электронного строения [37].

Таким образом, величина $\gamma_{орб}$ является весьма существенной для характеристики донорно-акцепторных (кислотно-щелочных) свойств свободных атомов. Анализ ее изменения при переходе от одних элементов к другим по мере увеличения Z (табл. 1; рис. 2) показывает, что для $\gamma_{орб}$ устанавливаются в целом те же закономерности, которые отмечены для изменения F от Z [37, 39—42]. При этом величины $\gamma_{орб}$ как бы исправляют некоторые «неувязки» в изменении F от Z . Из них прежде всего следует отметить расположение в нормальный ряд по $\gamma_{орб}$ галогенов: $\gamma_{орб}F > \gamma_{орб}Cl > \gamma_{орб}Br > \gamma_{орб}I$. Несколько сглаживается и эффект переходов $Li \rightarrow Be$, $Na \rightarrow Mg$

³ Исключение из этой группы составляет лишь Pd, для которого скорее всего неверна величина $r_{орб}$ [37].

Таблица 1

Силовые характеристики $\gamma_{орб}$ элементов

Периоды Системы											
1		2		3		4		5		6	
Элемент	$\gamma_{орб}$	Элемент	$\gamma_{орб}$	Элемент	$\gamma_{орб}$	Элемент	$\gamma_{орб}$	Элемент	$\gamma_{орб}$	Элемент	$\gamma_{орб}$
H	1,42	Li	0,37	Na	0,20	K	0,14	Rb	0,12	Cs	0,09
He	-0,76	Be	-0,18	Mg	-0,17	Ca	-1,14	Sr	-0,82	Ba	-0,23
						Sc	-0,46	Y	-0,24	La	0,29
						Ti	0,26	Zr	0,29	Hf	-0,43
						V	0,46	Nb	0,71	Ta	0,10
						Cr	0,67	Mo	0,78	W	0,57
						Mn	-0,76	Tc	0,72	Re	0,11
						Fe	0,47	Ru	1,07	Os	1,13
						Co	0,80	Rh	1,23	Lr	1,60
						Ni	1,12	Pd	1,80	Pt	1,75
						Cu	1,03	Ag	1,01	Au	1,95
						Zn	0,09	Cd	-0,23	Hg	-0,17
		B	0,37	Al	0,39	Ga	0,31	In	0,14	Tl	0,38
		C	2,05	Si	1,72	Ge	1,60	Sn	0,83	Pb	0,82
		N	-0,40	P	0,87	As	1,06	Sb	0,79	Bi	0,73
		O	3,27	S	1,27	Se	2,02	Te	1,80	Po	1,09
		F	8,64	Cl	4,98	Br	3,97	I	2,95	At	2,43
		Ne	-0,62	Ar	-0,57	Kr	-0,53	Xe	-0,46		

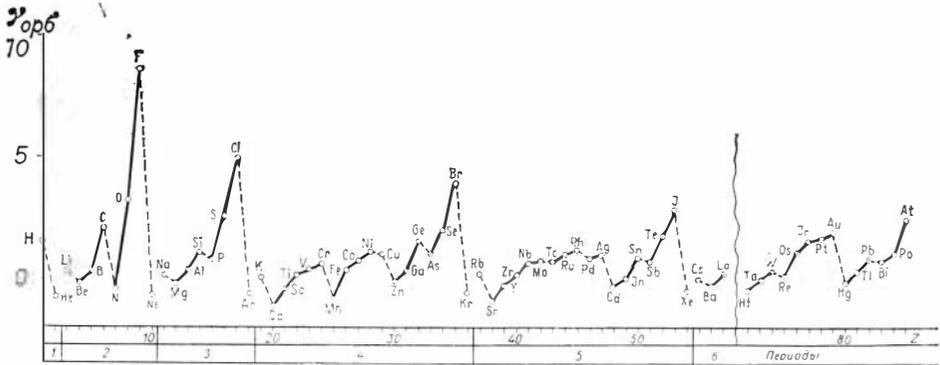


Рис. 2. Изменение энергетических характеристик атомов $\gamma_{орб}$ с увеличением их атомного номера Z

и особенно $K \rightarrow Ca$, $Rb \rightarrow Sr$. В то же время переходы $N \rightarrow O$ и $O \rightarrow F$ и их аналогов становятся резче.

Построение графика $I_n - r_{орб}^{n+}$ позволяет все катионы s - и p -элементов (рис. 3, а) разделить на щелочные, основные, амфотерные, слабо кислые, сильно кислые — каждому из них отвечает свой сектор на этом графике. Границы значений $\gamma_{орб}^{n+}$, определяющие переход от одного сектора к другому (табл. 2), можно принять для щелочных катионов меньше 20, основных — 20—63, амфотерных — 63—140, слабо кислых — 140—340, сильно кислых — больше 340.

Иная картина наблюдается для d -элементов (рис. 3, б). Здесь щелочные катионы вообще отсутствуют, тогда как поле катионов с основными свойствами значительно расширяется. Иные величины отвечают и границам между этими полями (табл. 2). Так, основными можно считать все катионы

Таблица 2

Значения силовых характеристик ($\gamma_{орбn+}$) наиболее важных катионов

Катион	$\gamma_{орбn+}$	Сектор на рис. 3 (а или б)	Катион	$\gamma_{орбn+}$	Сектор на рис. 3, б		
s- и p-элементы			Основания				
Щелочи (а)						Cd ²⁺	33,34
Cs ⁺	4,23					Mn ²⁺	(40,31)
Rb ⁺	5,69					Fe ²⁺	44,45
K ⁺	7,33					Mo ³⁺	44,78
Ba ²⁺	11,55					Co ²⁺	49,71
Sr ²⁺	16,14					Au ³⁺	(50,00)
Na ⁺	18,48					Sc ³⁺	50,20
Основания (а)						Ru ³⁺	50,67
Ca ²⁺	22,06					Ni ²⁺	55,85
Li ⁺	28,52					Zr ⁴⁺	56,33
Tl ³⁺	51,38					Rh ³⁺	57,54
In ³⁺	58,21					Zn ²⁺	61,30
Mg ²⁺	61,10					Cu ²⁺	65,88
Амфотерные катионы (а)						V ³⁺	69,07
Pb ⁴⁺	69,89					Cr ³⁺	77,31
Sn ⁴⁺	101,31					Ru ⁴⁺	(80,76)
Ga ³⁺	111,23					Rh ⁴⁺	82,14
Al ³⁺	128,69					Fe ³⁺	86,31
Be ²⁺	131,01		Mn ³⁺	89,60			
Слабые Ангид- риды (а)			Ta ⁵⁺	(76,40)			
Sb ⁵⁺	145,66		Nb ⁵⁺	90,91			
Ge ⁴⁺	175,10		Ti ⁴⁺	94,82			
Si ⁴⁺	225,65		Ангидриды				
As ⁵⁺	254,66		W ⁶⁺	(107,02)			
Сильные			Mo ⁶⁺	123,62			
B ³⁺	344,73		V ⁵⁺	153,77			
Se ⁶⁺	349,36		Cr ⁶⁺	217,79			
S ⁶⁺	520,77		Непослнвалентные катионы p-элементов				
C ⁺	716,44		In ⁺	[5,29]			
N ⁵⁺	1254,62		Tl ⁺	5,82			
d-элементы			Hg ⁺	9,49			
Основания (б)			Sn ²⁺	14,64			
Ag ⁺	14,13		Pb ²⁺	14,24			
Au ⁺	14,57		Sb ³⁺	26,64			
Cu ⁺	24,76		Bi ³⁺	27,43			
(La ³⁺)	23,41		As ³⁺	[34,26]			
Mo ²⁺	24,46						
Hg ²⁺	30,99						
Y ³⁺	32,03						
(Th ⁴⁺)	32,61						

Примечание. В скобки взяты символы f-элементов; величины $\gamma_{орбn+}$ в круглых скобках вычислены, исходя из ориентировочных значений I_n , в квадратных — с использованием не орбитальных ионных радиусов, а орбитальных радиусов атомов с соответствующими подоболочками [263].

d-элементов с величиной $\gamma_{орбn+}$ меньше 49—50, в том числе и те, которые имеют $\gamma_{орбn+}$ меньше 20 (Ag⁺, Au⁺) и на первом из графиков (рис. 3, а) попали бы в поле щелочей. К амфотерным можно отнести катионы d-элементов, имеющие величину $\gamma_{орбn+}$ от 49—50 до 100. Эти же цифры показывают, что неполновалентные катионы p-элементов имеют $\gamma_{орбn+}$ значительно ниже пол-

новалентных катионов тех же элементов (табл. 2), т. е. они должны иметь значительно более основные свойства.

На графике зависимости $\gamma_{орб^{n+}}$ от Z (рис. 4), схожем с графиком зависимости I_n от Z [37], четко выявляется периодическое изменение $\gamma_{орб^{n+}}$, отражающее все основные особенности электронного строения соответствующих катионов.

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ГРУПП-, ТИП-, ШЕЛЛ-, ШРИНК-АНАЛОГИ

Д. И. Менделеев стремился таким образом отобразить периодический закон в Системе, чтобы последняя с максимальной полнотой позволяла судить, с одной стороны, об общих тенденциях в изменении свойств элементов, с другой—позволяла бы легко ориентироваться в их сходстве и различии, закономерностях проявления как тех, так и других.

Касаясь этого вопроса, многие исследователи, в том числе и сам Д. И. Менделеев, отмечали, что даже между элементами одной и той же подгруппы нет полной аналогии, которую следует рассматривать как линейное изменение свойств элементов от Z . Это привело Д. И. Менделеева к понятию типических элементов, появлению, начиная с Е. В. Бирона [16], многочисленных работ по вторичной периодичности [133, 134], выявляющих причины неполной аналогии.

Однако до сих пор по существу не сформулированы границы разных типов аналогий, что затрудняет достаточно строгое использование данных о сходстве элементов (атомов и ионов). Выход можно найти, если, обобщая известный материал по свойствам элементов, выделить по крайней мере четыре типа аналогии элементов, отражающих разную степень сходства между ними.

1. Элементы групп-аналогии, т. е. те, которые относятся к одной группе Системы⁴. Их аналогия ограничивается аналогией в числе электронов на достраиваемых оболочках. В ряде случаев эти элементы имеют одинаковую групповую валентность⁵, как, например,

⁴ В группы Системы вслед за В. К. Григоровичем [53—59] другие исследователи включают и все f -элементы, образующие в II—III-группах s -подгруппы [39, 42].

⁵ Используемое здесь и далее понятие валентности близко к его первоначальному значению и означает лишь число атомов H , с которыми соединяется или которое может замещать один атом данного элемента в соединении. При этом водороду обычно приписывается положительная валентность и лишь в большинстве гидридов она отрицатель-

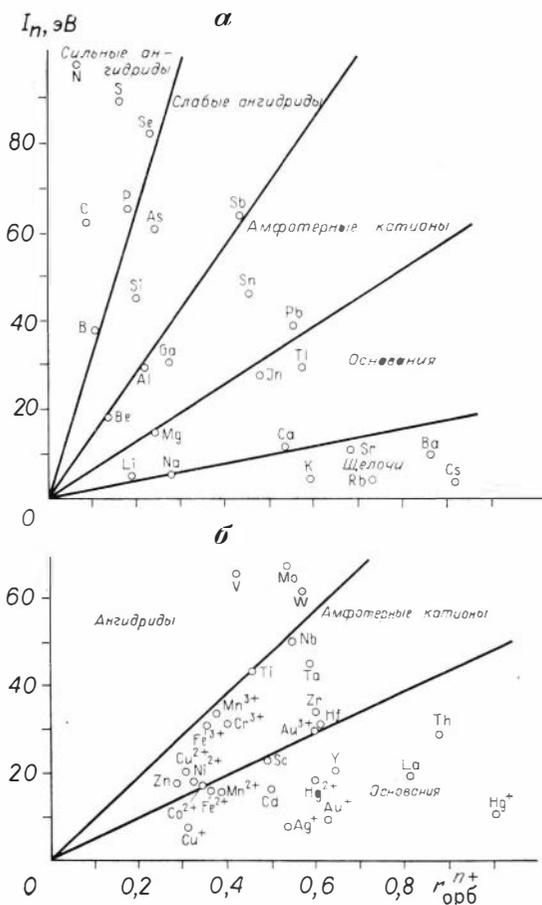


Рис. 3. Изменение щелочно-кислотных свойств катионов в зависимости от n -го потенциала ионизации I_n и орбитального радиуса катиона $r_{орб}^{n+}$. а — s - и p -элементы; б — d -элементы

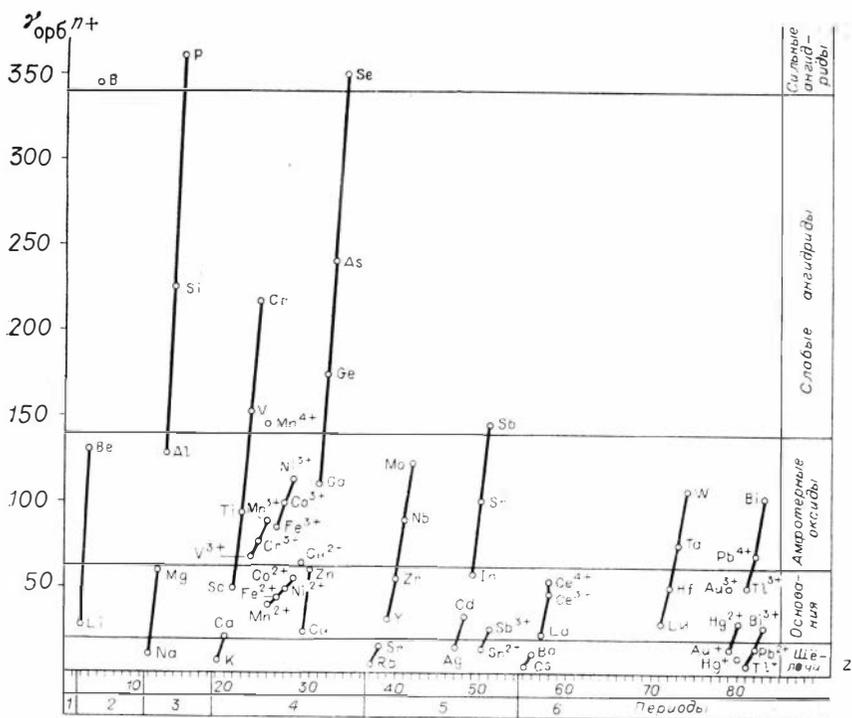


Рис. 4. Зависимость $\gamma_{орб}^{n+1}$ от атомного номера Z

все элементы I, III и IV групп. Для других групп Системы они не имеют и такого сходства. Для элементов групп-аналогов характерны значительные различия в свойствах, которые обычно не позволяют непосредственно сопоставлять их друг с другом (сравни изменения свойств у элементов подгрупп одной и той же группы на рис. 2, 4—7).

2. Элементы тип-аналоги, т. е. те, которые относятся к одной подгруппе Системы. Их аналогия выражается не только в одинаковом числе электронов на достраиваемых орбиталях, но и в одинаковом типе (s -, p -, d - и f -) этих элементов. Поэтому она полнее, чем у элементов групп-аналогов, хотя и осложняется рядом причин (кайно- и некайносимметричные электроны; предшествующие d - и f -сжатия и т. п.). Явления вторичной периодичности приводят к тому, что свойства элементов тип-аналогов на приведенных графиках выражаются ломаными зависимостями (вплоть до петлевидных), что отражается и в ломаных зависимостях изменения свойств соединений тип-аналогов по мере роста Z [37].

3. Элементы шелл-аналоги (от латинского shell — оболочка), т. е. те, которые относятся не только к одной подгруппе, но имеют близкие к однотипным оболочки, заполняющиеся некайносимметричными электронами. К ним относятся, например, в Ia-подгруппе K, Rb, Cs, Fr, 1b — Ag и Au, в IIa — Ca, Sr, Ba и Ra, в IIb — Cd и Hg, в IIIa — Ga, In, Tl, в IIIb — Lu и Lr и т. д. Для шелл-аналогов и их соединений характерны близкие к прямым зависимости свойств от Z (восходящие и нисходящие, иногда с небольшими перегибами на отдельных элементах — [39]).

4. Элементы шринк-аналоги от английского shrink — сжиматься) — пары элементов, у которых элемент с большим значением Z имеет силовую валентность, которая не отражает действительного (эффективного) заряда частиц в соединениях, числа связей данного атома с другими. Так, например, Al^{3+} может иметь в силикатах в качестве равноправных ближайших соседей четыре или шесть O^{2-} , N^{3-} в NH_4^+ — четыре H^+ , S^{6+} в SO_4^{2-} — четыре O^{2-} . Таких примеров можно привести очень много. Это и многие другие факты привели к различным точкам зрения на понятие валентности (см., например, [93, 102, 128]), введению вместо него термина «степень окисления», используемого многими авторами.

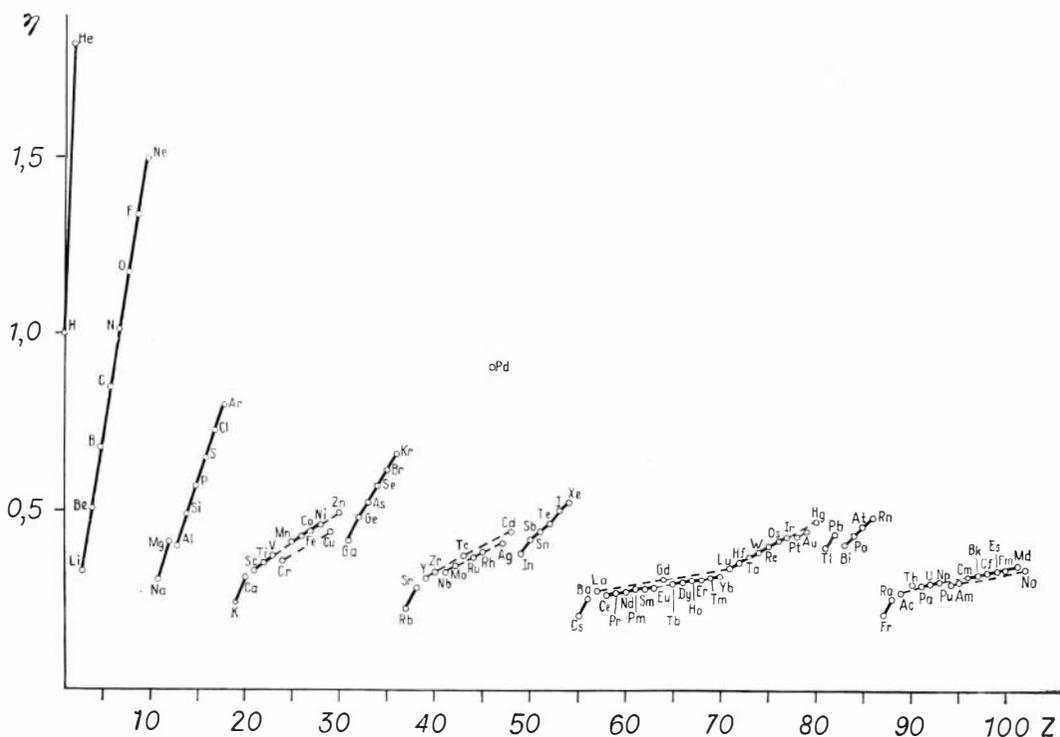


Рис. 5. Изменение величин обратных орбитальных радиусов η в зависимости от атомного номера Z

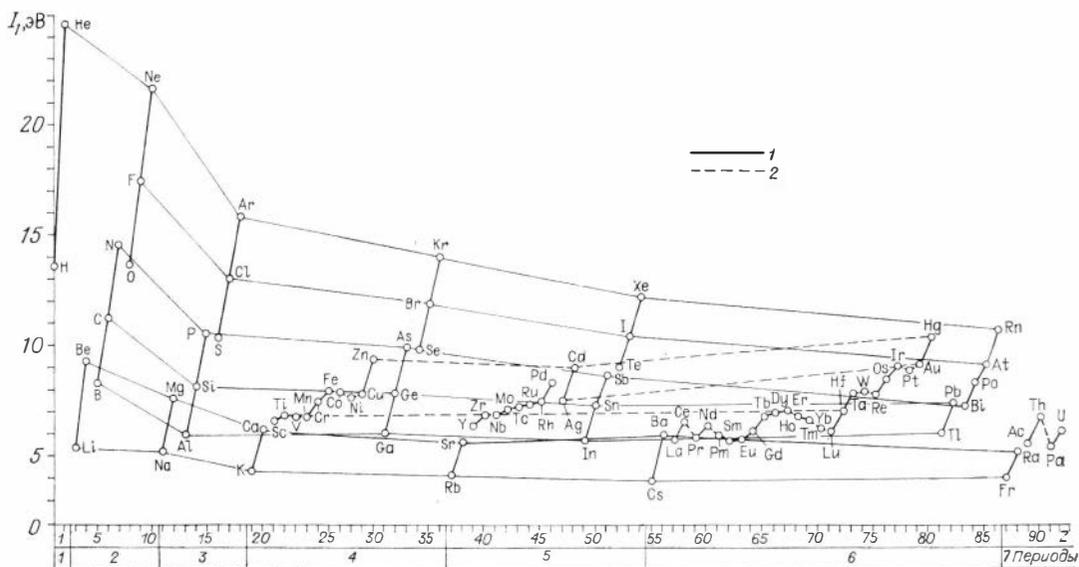


Рис. 6. Зависимость первого потенциала ионизации атомов I_1 от атомного номера Z

1 — линия, связывающая элементы отдельных периодов и a -подгрупп; 2 — b -подгрупп

характеристику, близкую или меньше, чем у предшествующего ему по подгруппе элемента (тип-аналога) вследствие влияния p -, d - или f -сжатия.

Среди шринк-аналогов, в свою очередь, целесообразно различать несколько разновидностей.

а) Шринк-аналоги, относящиеся к шелл-аналогам. Сюда принадлежат пары элементов, на силовых характеристиках которых сказывается пред-

Періодическая система элементовъ по группамъ и рядамъ.

Рядъ.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ:											
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	Водо-родъ. H 1,008	—	—	—	—	—	—	—			
2	Гелий He 4,0	Литій. Li 7,03	Берил-лій. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Угле-родъ C 12,0	Азотъ. N 14,01	Кисло-родъ. O 16,00	Фторъ F 19,0	—			
3	Неонъ Ne 19,9	Натрій. Na 23,05	Маг-ній. Mg 24,36	Алю-миній Al 27,1	Крем-ній. Si 28,2	Фос-форъ. P 31,0	Сѣра S 32,06	Хлоръ Cl 35,45	—			
4	Аргонъ Ar 38	Каль-цій. K 39,15	Каль-цій. Ca 40,1	Скан-дій. Sc 44,1	Титанъ. Ti 48,1	Вана-дій. V 51,2	Хромъ. Cr 52,1	Мар-ганецъ Mn 55,0	Же-лезъ. Fe 55,9	Ко-бальтъ. Co 59	Ник-кель. Ni 59	(Cu)
5	—	Мѣдь Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Гал-лій. Ga 70,0	Гер-маній. Ge 72,5	Мышь-якъ. As 75	Селенъ. Se 79,2	Бромъ Br 79,95	—	—	—	—
6	Крип-тонъ. Kr 81,8	Рубидій. Rb 85,5	Строн-цій. Sr 87,6	Ит-трій. Y 89,0	Цир-коній. Zr 90,6	Ню-бій. Nb 94,0	Молиб-денъ. Mo 96,0	—	Рутеній. Ru 101,7	Родій. Rh 103,0	Пал-ладій. Pd 106,5	(Ag)
7	—	Сере-бро. Ag 107,93	Кад-мій. Cd 112,4	Индій. In 115,0	Оло-во. Sn 119,0	Сурь-ма. Sb 120,2	Тел-луръ. Te 127	Йодъ I 127	—	—	—	—
8	Ксе-нонъ. Xe 128	Цезій. Cs 132,9	Барій. Ba 137,4	Лан-танъ La 138,9	Церій. Ce 140,2	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Иттер-бій. Yb 173	—	Тан-талъ Ta 183	Вольф-рамъ W 184	—	Ос-мій. Os 191	Ири-дій. Ir 193	Платина. Pt 194,8	(Au)
11	—	Зо-лото Au 197,2	Ртуть Hg 200,4	Талій Tl 204,1	Свн-нецъ Pb 206,9	Вис-мутъ. Bi 208,5	—	—	—	—	—	—
12	—	—	Радій. Rd 225	—	Торій. Th 232,5	—	Уранъ. U 238,5	—	—	—	—	—

Высшіе солеобразные окислы:



Высшія газообразныя водородныя соединенія:



Рис. 8. Последний авторский вариант периодической системы Д. И. Менделеева [105]

ных электронов. В то же время именно энергетические и силовые различия валентных электронов позволяют глубже и четче понять явления не только главной, но также внутренней, вторичной и двойной периодичности, различия в свойствах кайно- и некайносимметричных элементов. Все это показывает, насколько важно разработать такую форму Системы, которая, максимально сохраняя компактность и достижения форм, разработанных Д. И. Менделеевым, отражала бы указанные свойства элементов. Ниже

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА
С ВЫДЕЛЕНИЕМ ОТДЕЛЬНЫХ ПОДГРУПП (a, b, c)

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	Группы						Группы														
		I		II		III	IV	V	VI	VII	VIII											
		a	b	a	c	b	c	b	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c				
1	1	H 1,0079 ВОДОРОД		He 4,0026 ГЕЛИЙ																		
2	2	Li 6,941 ЛИТИЙ		Be 9,01218 БЕРИЛЛИЙ		B 10,81 БОР		C 12,011 УГЛЕРОД		N 14,0067 АЗОТ		O 15,9994 КИСЛОРОД		F 18,99840 ФТОР				Ne 20,179 НЕОН				
3	3	Na 22,98977 НАТРИЙ		Mg 24,305 МАГНИЙ		Al 26,98154 АЛЮМИНИЙ		Si 28,086 КРЕМНИЙ		P 30,97376 ФОСФОР		S 32,06 СЕРА		Cl 35,453 ХЛОР				Ar 39,948 АРГОН				
4	4	K 39,098 КАЛИЙ		Ca 40,08 КАЛЬЦИЙ		Sc 44,9559 СКАНДИЙ		Ti 47,90 ТИТАН		V 50,9414 ВАНАДИЙ		Cr 51,996 ХРОМ		Mn 54,9380 МАРГАНЕЦ		Fe 55,847 ЖЕЛЕЗО		Co 58,9332 КОБАЛЬТ		Ni 58,70 НИКЕЛЬ		
5	5	Rb 85,4678 РУБИДИЙ		Sr 87,62 СТРОНЦИЙ		Y 88,9059 ИТРИЙ		Zr 91,22 ЦИРКОНИЙ		Nb 92,9064 НИОБИЙ		Mo 95,94 МОЛИБДЕН		Tc 98,9062 ТЕХНЕЦИЙ		Ru 101,07 РУТЕНИЙ		Rh 102,9055 РОДИЙ		Pd 106,4 ПАЛЛАДИЙ		
6	6	Cs 132,9054 ЦЕЗИЙ		Ba 137,34 БАРИЙ		La 138,9055 ЛАНТАН		Ce 140,12 ЦЕРИЙ		Pr 140,9077 ПРАЗЕОДИМ		Nd 144,24 НЕОДИМ		Pm [145] ПРОМЕТИЙ		Sm 150,4 САМАРИЙ				Xe 131,30 КСЕНОН		
7	7	Ag 107,868 СЕРЕБРО		Cd 112,40 КАДМИЙ		In 114,82 ИНДИЙ		Sn 118,69 ОЛОВО		Sb 121,75 СУРЬМА		Te 127,90 ТЕЛЛУР		I 126,9045 ИОД								
8	a	Cs 132,9054 ЦЕЗИЙ		Ba 137,34 БАРИЙ		La 138,9055 ЛАНТАН		Ce 140,12 ЦЕРИЙ		Pr 140,9077 ПРАЗЕОДИМ		Nd 144,24 НЕОДИМ		Pm [145] ПРОМЕТИЙ		Sm 150,4 САМАРИЙ						
	b		Fu 151,96 ЕВРОПИЙ		Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ		Tb 158,9254 ТЕРБИЙ		Dy 162,50 ДИСПРОЗИЙ		Hf 168,9304 ГОЛЬМИЙ		Ta 168,9304 ТАНТАЛ		W 183,85 ВОЛЬФРАМ		Re 186,207 РЕНИЙ		Os 190,2 ОСМИЙ		Ir 192,22 ИРИДИЙ	
9	9	Au 196,9665 ЗОЛОТО		Hg 200,59 РУТУТЬ		Tl 204,37 ТАЛЛИЙ		Pb 207,2 СВИНЕЦ		Bi 208,9804 ВИСМУТ		Po [209] ПОЛОНИЙ		At [210] АСТАТ						Rn [222] РАДОН		
10	a	Fr [223] ФРАНЦИЙ		Ra 226,0254 РАДИЙ		Ac 227,0254 АКТИНИЙ		Th 232,0381 ТОРИЙ		Pa 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ		U 238,029 УРАН		Np 237,0482 НЕПТУНИЙ		Pu [244] ПЛУТОНИЙ						
	b		Am [243] АМЕРИЦИЙ		Cm [247] КЮРИЙ		Bk [247] БЕРКЛИЙ		Cf [251] КАЛИФОРНИЙ		Es [254] ЭЙНШТЕЙНИЙ		Fm [257] ФЕРМИЙ		Md [258] МЕНДЕЛЕВИЙ							
	v		No [255] НОБЕЛИЙ		Lr [258] ЛОУРЕНСИЙ		Ku [261] КУРЧАТОВИЙ		105													

В КВАДРАТАХ—ЭЛЕМЕНТЫ, ИМЕЮЩИЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ МЕНЬШЕ СВОИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПО ПОДГРУППАМ ИЗ-ЗА ЛАНТАНОИДНОГО СЖАТИЯ.

В СПЛОШНЫХ КРУЖКАХ—ЭЛЕМЕНТЫ—КАЙНОСИММЕТРИКИ; ОСТАЛЬНЫЕ—НЕКАЙНОСИММЕТРИКИ.

В ПУНКТИРНЫХ КРУЖКАХ—ЭЛЕМЕНТЫ, ДАЮЩИЕ КАЙНОСИММЕТРИЧНЫЕ ПОЛНОВАЛЕНТНЫЕ КАТИОНЫ.

НАЗВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИВЕДЕННЫЕ В КРУГЛЫХ СКОБКАХ, НЕ ЯВЛЯЮТСЯ ОБЩЕПРИНЯТЫМИ.

ПРЯМЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ СИМВОЛЫ s-ЭЛЕМЕНТОВ

НАКЛОННЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ ЭЛЕМЕНТЫ С p^{1-3} , d^{1-5} , f^{1-7} ЭЛЕКТРОНАМИ.

ЖИРНЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ ЭЛЕМЕНТЫ С p^{4-6} , d^{6-10} , f^{7-14} ЭЛЕКТРОНАМИ.

АТОМНЫЕ МАССЫ ПРИВЕДЕНЫ ПО МЕЖДУНАРОДНОЙ ТАБЛИЦЕ 1973 ГОДА.

В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ ПРИВЕДЕНЫ МАССОВЫЕ ЧИСЛА НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ ИЗОТОПОВ.

 s-элементы } (a-подгруппы)
 d-элементы (b-подгруппы)
 f-элементы (c-подгруппы)

предлагаются два варианта таких форм — один менее, а другой более детальный. Остановимся на их рассмотрении.

Сопоставляя свойства элементов друг с другом, Д. И. Менделеев отметил, что Н и элементы 2-го периода Системы по многим свойствам отличаются от следующих за ними элементов тех же групп. Учитывая это, Д. И. Менделеев все эти элементы еще в 1870 г. назвал типическими [105]. Этот термин сначала все шире входил в литературу по общей и теоретической химии, а затем, однако, ему стали отводить лишь историческое место, не разъясняя его значимости [110, 111], или стали вообще его опускать [4].

Приведенные выше данные показывают, что типические элементы Д. И. Менделеева это прежде всего кайносимметричные s - (Н и He) и p -элементы (от В до Ne включительно). К типическим Д. И. Менделеев относил также Na и Mg, отличающиеся тем, что их атомы имеют кайносимметричные электроны на предвнешней оболочке, становящейся внешней при образовании полновалентных катионов. Таким же строением обладают и все атомы второй серии p -элементов (от Al до Ag включительно). Именно указанной спецификой объясняется появление перегибов на рассматриваемых элементах в ломаных линиях зависимостей $r_{0,76}$ от Z (см. рис. 5), η от Z (см. рис. 6), I_1 от F (см. рис. 7). Вся совокупность их химических свойств составляла Д. И. Менделеева смещать первые s - и p -элементы в группах относительно друг друга по вертикали (рис. 8). Таким образом, Д. И. Менделеев по существу уже намечал различия между элементами не шелл-аналогами и большую близость свойств элементов шелл-аналогов, ограничив, однако, это лишь s - и p -элементами.

Если принять, что типические элементы — это те, которые имеют кайносимметричные валентные электроны, тогда к типическим наряду с Н и He среди s -элементов, В—Ne среди p -элементов следует относить $3d$ -элементы (Sc—Zn) среди d -элементов и $4f$ -элементы (лантаноиды) среди f -элементов. Таким образом, типическими являются все кайносимметричные элементы ⁷, существенно отличающиеся по свойствам от некайносимметричных тип-аналогов (элементов тех же подгрупп). Это требует выделения всех типических элементов, которое можно сделать даже в Системе без смещения тип-аналогов по вертикали, обведя, например, символы таких элементов кружками (табл. 3); символы элементов, образующих полновалентные катионы с внешними кайносимметричными электронами, обведены на той же таблице пунктирными кружками.

Без особых затруднений в той же таблице можно выразить и различия в свойствах элементов, вызывающие двойную периодичность. Для этого достаточно, например, символы легких элементов (с p^{1-3} -, d^{1-5} -, f^{1-7} -конфигурациями) набрать курсивом, а тяжелых (с p^{4-6} -, d^{6-10} -, f^{8-14} -конфигурациями) — прямым шрифтом.

Для еще более детального сопоставления элементов по их свойствам можно в пределах отдельных подгрупп выделить малые подгруппы, объединяющие элементы, шелл-аналоги, и использовать смещение подобных малых подгрупп относительно друг друга ⁸, помня что общая последовательность расположения элементов в Системе отвечает увеличению слева направо их силовых характеристик (табл. 4). В этом случае Ia-подгруппа делится на четыре малых подгруппы: водорода — Ia₁; лития — Ia₂; натрия — Ia₃; калия, рубидия, цезия и франция — Ia₄. Точно так же IIa-подгруппа делится на четыре малых: IIa₁ — гелия; IIa₂ — бериллия; IIa₃ — магния; IIa₄ — кальция, стронция, бария и радия.

Элементы IIIb — IVb- и Ib — IIb-подгрупп делятся на b_1 -подгруппы, включающие кайносимметричные d -элементы, и b_2 -подгруппы, объединяющие некайносимметричные d -элементы 5-го и 6-го периодов.

⁷ К этому выводу автор [37] пришел практически одновременно с С. А. Щукаревым [163].

⁸ Подобный подход к построению Системы со смешением, заложенный еще Д. И. Менделеевым (см. рис. 8), очевидно, впервые наиболее полно использовал В. К. Григорович [56—58], показавший большую его перспективность.

происходит формирование восьмиэлектронных оболочек Ne и Ag соответственно. Далее аналогичная картина наблюдается в нечетных рядах длинных периодов — 5, 7 и 9-м, каждый из которых начинается элементом *Ib*-подгруппы с $(n - 1) d^{10}$ - (5-й и 7-й ряды), $(n - 2) f^{14}$ -, $(n - 1) d^{10}$ -электронами (9-й ряд) и кончается благородным газом.

Иное дело четные ряды длинных периодов. Среди них выделяются ряды двух типов. В более простых и более коротких, состоящих из десяти элементов, 4-м и 6-м рядах происходит достройка *d*-орбиталей с заполнением их электронами от нуля до 8 (Ni в 4-м ряду) или десяти (Pd в 6-м ряду), подготавливающая переход к следующим рядам, начинающимся с атомов, имеющих завершенные $(n - 1) d^{10}$ -конфигурации. В более длинных рядах, состоящих из 24 элементов — 8-м и 10-м, происходит достройка не только *d*-, но и *f*-орбиталей.

В свою очередь, каждый из двух последних рядов можно разделить на три части:

а) участок, отвечающий восьми элементам, на протяжении которого происходит переход от элементов, не имеющих *d*- и *f*-электронов, к элементам, имеющим почти наполовину заполненные *f*-орбитали (с f^6 -электронами) — ряды 8а и 10а;

б) участок, отвечающий семи элементам с изменяющимся числом *f*-электронов от 7 до 13 — ряды 8б и 10б;

в) участок, отвечающий девяти элементам (одному *f*-элементу и восьми *d*-элементам), на протяжении которого происходит переход от элементов с $(n - 2) f^{14} (n - 1) d^{10}$ -электронами к элементам с почти завершенной $(n - 1) d$ -конфигурацией, подготавливающей переход к следующему ряду, начинающемуся с *Ib*-элемента (с $(n - 2) f^{14} (n - 1) d^{10}$ -конфигурацией) — ряды 8 и 10 (последний пока не заполнен полностью).

5. Каждая серия *p*-, *d*- и *f*-элементов в зависимости от числа *p*-, *d*- и *f*-электронов делится на два подсемейства, отражающих двойную периодичность каждой из серий таких элементов — легких (p^{1-3} -, d^{1-5} -, f^{0-6} - конфигурации) и тяжелых (p^{4-6} -, d^{6-10} -, f^{7-14} -конфигурации). Первые из них набраны в Системе курсивом, вторые — жирным шрифтом. Переход от подсемейств легких к подсемействам тяжелых элементов соответствует в целом увеличению сродства к электрону, увеличению СХ. Следствием этого является типичность для подсемейств тяжелых *p*-элементов роли анионов в различных соединениях (O^{2-} , F^- и их тип-аналоги), а при заполнении электронами *p*-орбиталей происходит переход к благородным газам (VIIA-подгруппа).

Переход от подсемейств легких к подсемействам тяжелых *d*-элементов характеризуется вследствие увеличения сродства к электрону и СХ переходом к элементам, для которых наиболее типичным является неполновалентное состояние, особая роль как комплексообразователей, образование этими элементами благородных металлов.

Переход от подсемейств легких к подсемействам тяжелых *f*-элементов отвечает снижению характеристической валентности, особенно заметному у кюридов (у гадолинидов валентность снижается из-за принадлежности их к кайносимметрикам), повышению устойчивости комплексов этих элементов.

6. В каждом из типов элементов (*s*, *p*, *d* и *f*) выделены элементы с внешними (валентными) кайносимметричными электронами, обведенные кружками. Эти элементы, в число которых попадают и типичные элементы Д. И. Менделеева, отличаются от остальных тип-аналогов большим числом свойств, среди которых особо следует отметить:

а) значительно более высокие величины СХ, благодаря чему все кайносимметрики в табл. 5 сдвинуты вправо относительно своих тип-аналогов;

б) характерность неполновалентных состояний, что имеет первостепенное значение для 3*d*- и особенно 4*f*-кайносимметриков.

7. Более высокие величины СХ по сравнению с тип-аналогами с большей величиной *Z* характерны и для элементов, образующих полновалентные катионы, имеющие во внешнем слое кайносимметричные электроны. Символы таких элементов обведены в Системе пунктирным кружком.

КОРОТКИЙ ВАРИАНТ СИСТЕМЫ СО СМЕЩЕНИЯМИ ЭЛЕМЕНТОВ-АНАЛОГОВ

периоды	ряды	группы																			
		I								II											
		a	b	c	d	e	f	g	h	a	b	c	d	e	f	g	h				
1	1	водород (H) 1,0079		гелий (He) 4,0026																	
2	2	литий (Li) 6,941		бериллий (Be) 9,01218		бор (B) 10,81		углерод (C) 12,011		азот (N) 14,0067		кислород (O) 15,9994		фтор (F) 18,99840		неон (Ne) 20,179					
3	3	натрий (Na) 22,98977		магний (Mg) 24,305		алюминий (Al) 26,98154		кремний (Si) 28,086		фосфор (P) 30,97376		сера (S) 32,06		хлор (Cl) 35,453		аргон (Ar) 39,948					
4	4	калий (K) 39,098		кальций (Ca) 40,08		скандий (Sc) 44,9559		титан (Ti) 47,88		ванадий (V) 50,9414		хром (Cr) 51,996		марганец (Mn) 54,9380		железо (Fe) 55,847		кобальт (Co) 58,9332		никель (Ni) 58,70	
	5	медь (Cu) 63,546		цинк (Zn) 65,38		галлий (Ga) 69,72		германий (Ge) 72,59		мышьяк (As) 74,9216		селен (Se) 78,96		бром (Br) 79,904				криптон (Kr) 83,80			
5	6	рубидий (Rb) 85,4678		стронций (Sr) 87,62		иттрий (Y) 88,9059		цирконий (Zr) 91,22		ниобий (Nb) 92,9064		молибден (Mo) 95,94		технеций (Tc) 98,9062		рутений (Ru) 101,07		родий (Rh) 102,9055		палладий (Pd) 106,4	
	7	серебро (Ag) 107,868		кадмий (Cd) 112,40		индий (In) 114,82		олово (Sn) 118,69		сурьма (Sb) 121,75		теллур (Te) 127,60		йод (I) 126,9045				ксенон (Xe) 131,30			
6	a	цезий (Cs) 132,9054		барий (Ba) 137,34		лантан (La) 138,9055		церий (Ce) 140,12		празеодим (Pr) 140,9077		неодим (Nd) 144,24		прометий (Pm) [145]		самарий (Sm) 150,4					
	b			европий (Eu) 151,96		гадолиний (Gd) 157,25		тербий (Tb) 158,9254		диспрозий (Dy) 162,50		гольмий (Ho) 164,9304		эрбий (Er) 167,26		тулий (Tm) 168,9342					
	в			иттербий (Yb) 173,04		лютеций (Lu) 174,97		гафний (Hf) 178,49		тантал (Ta) 180,9479		вольфрам (W) 183,85		рений (Re) 186,207		осмий (Os) 190,2		иридий (Ir) 192,22		платина (Pt) 195,09	
7	9	золото (Au) 196,9665		ртуть (Hg) 200,59		таллий (Tl) 204,37		свинец (Pb) 207,2		висмут (Bi) 208,9804		полоний (Po) [209]		астат (At) [210]				радон (Rn) [222]			
7	a	франций (Fr) [223]		радий (Ra) 226,0254		актиний (Ac) [227]		торий (Th) 232,0381		протактиний (Pa) 231,0369		уран (U) 238,029		нептуний (Np) 237,0482		плутоний (Pu) [244]					
	b			амерций (Am) [243]		кюрий (Cm) [247]		берклий (Bk) [247]		калифорний (Cf) [251]		эйнштейний (Es) [254]		фермий (Fm) [257]		менделевий (Md) [258]					
	в			нобеллий (No) [259]		люрэнсий (Lr) [260]		курчатовий (Ku) [261]													

В КВАДРАТАХ—ЭЛЕМЕНТЫ, ИМЕЮЩИЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИУСЫ МЕНЬШЕ СВОИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПО ПОДГРУППАМ ИЗ-ЗА ЛАНТАНОИДНОГО СЖАТИЯ.

В СПЛОШНЫХ КРУЖКАХ— ЭЛЕМЕНТЫ-КАЙНОСИММЕТРИКИ; ОСТАЛЬНЫЕ—НЕКАЙНОСИММЕТРИКИ.

В ПУНКТИРНЫХ КРУЖКАХ—ЭЛЕМЕНТЫ, ДАЮЩИЕ КАЙНОСИММЕТРИЧНЫЕ ПО⁺0-ВАЛЕНТНЫЕ КАТИОНЫ.

НАЗВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИВЕДЕННЫЕ В КРУГЛЫХ СКОБКАХ, НЕ ЯВЛЯЮТСЯ ОБЩЕПРИНЯТЫМИ.

ПРЯМЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ СИМВОЛЫ s-ЭЛЕМЕНТОВ

НАКЛОННЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ ЭЛЕМЕНТЫ С d¹⁻³, d¹⁻⁵, f¹⁻⁷ ЭЛЕКТРОНАМИ.

ЖИРНЫМ ШРИФТОМ ОБОЗНАЧЕНЫ ЭЛЕМЕНТЫ С p⁴⁻⁶, d⁶⁻¹⁰, f¹⁻¹⁴ ЭЛЕКТРОНАМИ.

АТОМНЫЕ МАССЫ ПРИВЕДЕНЫ ПО МЕЖДУНАРОДНОЙ ТАБЛИЦЕ 1973 ГОДА.

В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ ПРИВЕДЕНЫ МАССОВЫЕ ЧИСЛА НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ ИЗОТОПОВ.

■ s-элементы (a-подгруппы)
 ■ d-элементы (b-подгруппы)
 ■ f-элементы (c-подгруппы)

8. По числу достраивающихся (чаще валентных) электронов в атомах элементы объединены в восемь групп (от I до VIII), отвечающих элементам групп-аналогам, причем номер группы соответствует групповой (полной) валентности. Последняя обычно не достигается у большинства элементов VIII b -подгруппы, лантаноидов, кюридов и некоторых других элементов, имеющих специфическое электронное строение, что рассмотрено выше.

9. В каждой группе различным цветом выделяются подгруппы, объединяющие элементы тип-аналоги; a -(s - и p -элементы), b -(d -элементы) и c -подгруппы (f -элементы). Поскольку для элементов тип-аналогов обычно существенные различия в свойствах вплоть до различий в СХ и максимальной валентности, отдельные подгруппы в варианте Системы со смещениями (см. табл. 5) сдвинуты относительно друг друга в зависимости от соотношения их СХ.

Случаи же шринк-аналогов, не являющихся шелл- или тип-аналогами, показаны в последнем варианте Системы тем, что символы соответствующих пар элементов располагаются строго друг под другом (пары Al—Ga, Si—Ge, P—As, S—Se, Cl—Br, Y—Gd).

10. Среди всех групп особое положение занимает II группа, поскольку она объединяет элементы, имеющие сформированные внешние ns -орбитали, отвечающие конфигурации He, с которого начинается эта группа, при полнотью или наполовину (у f -элементов) заполненных более глубоких орбиталей. Устойчивость ns^2 -конфигурации, в пределе соответствующей благородному газу гелию, объясняет энергетическую выгоду образования достаточно устойчивых, неполновалентных катионов p -элементов (Tl⁺, Si²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, As³⁺, Sb³⁺ и т. п.), поскольку p -орбитали начинают достраиваться сразу же после заполнения ns^2 -орбиталей. С другой стороны, устойчивость ns^2 -орбиталей выражается и в превентивном появлении сначала ns -электронов, а затем ns^2 -конфигурации в d - и f -элементах, в которых происходит достройка более глубоких орбиталей.

11. В каждой подгруппе происходит значительное уменьшение СХ сверху вниз и переход, например, от типических кислотообразующих элементов (или благородного газа He в II a -подгруппе) к тем, которые обладают основными или даже щелочными свойствами.

12. В каждой из подгрупп (тип-аналогов) выделяются малые подгруппы ¹¹ элементов шелл-аналогов, смещаемые (см. табл. 5) относительно друг друга по величине СХ; символы шринк-аналогов и в этом случае размещаются друг под другом (пары Al—Ga, Si—Ge и др.).

13. В описываемых таблицах взяты в квадратики символы элементов, на атомах которых указывается предшествующее им f -сжатие — у атомов этих элементов по указанной причине СХ часто не только не повышаются с увеличением Z (в пределах подгруппы), а становятся даже несколько ниже, чем у предшественников по подгруппе. Именно среди таких пар оказываются шринк-аналоги (пары шелл-аналогов Al—Ga, Si—Ge, Nb—Ta и др.). В зависимости от того, какие из внешних орбиталей атомов достраиваются, элементы, как известно, делятся на 4 типа s -, f -, d - и p -элементы. Касаясь свойств элементов, закономерностей их изменения, важно, кроме этого, остановиться на некоторых существенных деталях достройки электронных подоболочек, различия в которых приводят к существенным различиям в свойствах элементов. Так, в первых трех периодах каждая новая подоболочка появляется лишь после того, как предыдущая подоболочка полностью заполнится электронами. Иное дело наблюдается у элементов четвертого периода. Первый из них — К, имеет не $3d^1$ -, а $4s^1$ -электрон, тогда как d -подоболочка остается пустой, т. е. у К, как говорят, появляется d -дыра. d -Дыра сохраняется и у Са.

Появление d -дыры у К и Са сказывается в существенном изменении свойств этих элементов по сравнению с теми, которые можно было бы ожидать, исходя из последовательности их изменения по мере роста Z у предшествующих s -элементов (см. рис. 1—7), так как К и Са начинают серии

¹¹ Индексы малых подгрупп на табл. 5 не ставятся, чтобы ее не загромождать, и их нумерацию для всех подгрупп легко понять из табл. 4.

шелл-аналогов $K-Rb-Cs-Fr$ и $Ca-Sr-Ba-Ra$ соответственно. Учитывая это, представляется целесообразным среди s -элементов выделять s' -элементы, включающие s -элементы первых трех периодов — H, He, Li, Be и Na, Mg , т. е. типические s -элементы, у которых s -электроны появляются лишь после полной достройки предвнешних оболочек, и s'' -элементы, включающие элементы, у которых внешние s -электроны появляются при сохранении вакантных орбиталей в предшествующей оболочке. К s'' -элементам относятся K, Ca ($3d$ -дыра), Rb, Sr ($4d$ - и $4f$ -дыры), Cs, Ba ($5d$ -, $5f$ - и $5g$ -дыры), Fr, Ra ($5g$ -, $6d$ -, $6f$ -, $6g$ - и $6h$ -дыры).

У Sc появляется первый $3d$ -электрон. При этом валентными у Sc являются как $3d$ -, так и $4s$ -электроны. У следующих за Sc d -элементов вплоть до Ni происходит постепенное увеличение числа $3d$ -электронов, причем в зависимости от Eh той или иной конкретной системы они могут быть одно-, двухвалентными (в связи участвуют $4s$ -электроны) или иметь более высокую вплоть до групповой (у $Sc-Mn$) валентность, что определяется числом $3d$ -электронов, участвующих в связи.

При переходе от Ni к Cu в первой серии d -элементов происходит достройка $3d$ -орбиталей, а у Zn достраивается и внешняя $4s$ -орбиталь.

Таким образом, Cu и Zn существенно отличаются от предшествующих им d -элементов тем, что имеют полностью заполненные $3d$ -орбитали. Это проявляется, в частности, как в экстремальности положений этих элементов на графиках изменения свойств элементов по мере роста Z (см. рис. 2,4—7), так и в том, что Cu может давать экстравалентные катионы, т. е. с валентностью больше групповой, за счет участия в связи $3d$ -электрона. Напротив, для Zn характерно только двухвалентное состояние, поскольку $3d$ -электроны Zn не участвуют в связи. Такие же замечания можно сделать относительно последних d -элементов второй (Ag и Cd) и третьей серий (Au и Hg), особо подчеркнув, что во второй серии d -элементов достройка $4d$ -орбитали завершается уже у Pd . Учитывая это, d -элементы целесообразно подразделять в ряде случаев на d' - и d'' -элементы, относя к первым из них $Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и их тип-аналоги, а ко вторым — Cu, Zn и их тип-аналоги.

О ДИАГОНАЛЬНОМ СХОДСТВЕ В СВОЙСТВАХ ЭЛЕМЕНТОВ

Геохимии и кристаллохимии, очевидно со времен А. Е. Ферсмана [153], обращают особое внимание на диагональное сходство в свойствах элементов в короткой форме Системы без смещения (табл. 3). Однако причины диагонального сходства между элементами и границы использования этой закономерности до сих пор достаточно подробно не рассмотрены, что заставляет на этом остановиться подробнее.

Диагональное сходство свойств некоторых элементов появляется как своеобразный равнодействующий результат увеличения СХ элементов в горизонтальных рядах Системы и их уменьшения по вертикали (сверху вниз). При этом ограничения в диагональном сходстве накладываются по крайней мере двумя причинами: 1) непропорциональным увеличением СХ в горизонтальных рядах, приводящем к возрастанию разницы СХ для пар элементов слева направо; 2) различиями в свойствах s -, p -, d - и f -элементов.

Поэтому наиболее полно диагональное сходство должно проявляться в свойствах некайносимметричных s -элементов, а именно в парах $Na-Ca, K-Sr, Rb-Ba, Cs-Ra$. Известный, хотя и недостаточный материал подтверждает указанные связи между ними. Так, кристаллохимическое сходство пары $Li-Mg$ проявляется в их изоморфизме, правда ограниченном, в слюдах, амфиболах, пироксенах, гранатах; сплавы в системе $Li-Mg$ образуют две области твердых растворов от Li до 75% Mg и от Mg до 17% Li . Пара $Na-Ca$ проявляет широкий изоморфизм в сложных оксидах, некоторых силикатах (изоморфизм типа $NaSi \rightleftharpoons CaAl$ в авгите, омфаците, плагиокла-

Белов Н. В., Годовиков А. А., Бакакин В. В. **Очерки по теоретической минералогии.** М.: Наука, 1982. с. 206.

В книге дано современное понимание сходства и различия в свойствах химических элементов, представлена их минералого-кристаллохимическая систематика, рассмотрены специфика основных типов связи в кристаллах и принципы химико-структурной систематики минералов. Детально разобраны простые вещества и халькогениды, в частности тиосоли, для которых предложены новые подходы к установлению закономерных связей состав — структура — свойство; по кристаллохимии природных оксидов дана систематизированная и полная фактическая основа.

Табл. 26, ил. 87, библиограф. 278 назв.

зах, цеолитах, скаполите). По парам K—Sr, Rb—Ba, Cs—Ra сведений нет, хотя отсутствие примеров изоморфного замещения между ними в минералах может быть связано и с концентрационным фактором. Это относится, очевидно, к паре K—Sr, поскольку для ряда минералов отмечается изоморфизм между K и Ba, с одной стороны, и Sr—Ba— с другой [100].

Среди легких d' -элементов можно выделить следующие диагональные пары: Sc—Zr, Ti—Nb, V—Mo, Cr—Tc. При этом изоморфизм для пары Sr—Zr, хотя и признается рядом авторов весьма вероятным, для минералов проявляется сравнительно редко (в тортвейтите, цирконе). В то же время в искусственных сложных оксидах с КЧ катионов выше 6 атомы Zr и Sc распределены взаимно неупорядоченно даже при целочисленных соотношениях компонентов [27].

Пара Ti—Nb является классической парой для иллюстрации гетеровалентного изоморфизма в природных сложных оксидах и силикатах.

Замещения в паре V—Mo носят значительно более ограниченный характер и изоморфизм между ними (даже полный) проявляется лишь в металлическом состоянии [100].

Для пары Cr—Tc сведений нет. Изоморфизм в паре Mn—Ru исследован недостаточно, хотя для бинарной металлической системы установлены широкие области твердых растворов (до 50% Mn, с одной стороны, и до 35% Ru — с другой).

Таким образом, с увеличением Z (увеличением CX) сходство в рассмотренных парах d -элементов уменьшается. Среди VIIIb — элементов, особенно в металлических веществах, оно значительно увеличивается, что доказывается образованием непрерывных твердых растворов в системах Fe—Rh, Co—Pd наряду с твердыми растворами в системах Fe—Pd, Fe—Pt, Fe—Ir, Fe—Ru, Co—Pt, Co—Rh, Ru—Os, Ru—Rh, Ru—Ir, Rh—Pd, Rh—Ir.

Для d'' -элементов выявляются две диагональные пары: Cu—Cd и Ag—Hg. По первой из них сведений нет, хотя по Е. С. Макарову [100] изоморфизм между ними вполне возможен. Для пары Ag—Hg он проявляется в сплавах со стороны Ag вплоть до 37% Hg.

Из возможных диагональных пар f -элементов определенный интерес представляет лишь пара La(Ln) — Th, объясняющая изоформизм между указанными элементами в сложных оксидах, торрианите.

До сих пор рассматривались диагональные пары s -, d - и f -элементов, каждый из которых имеет относительно низкую CX . Иное дело p -элементы, отличающиеся гораздо более высокими CX . В этом случае диагональное сходство чаще практически отсутствует (пары C—P, N—S, O—Cl; Si—As, P—Se, S—Br), либо проявляется ограниченно, как это установлено для В и Si, играющих сходную кристаллохимическую роль, например, при тетраэдрической координации в силикатах, не будучи, однако, изоморфными пары Ga—Sn, с которой связывают примеси Ga ($n \cdot 10^{-3}\%$) к касситериту [100]. Для пар Ge—Sb, As—Te, Se—I, очевидно из-за высоких значений CX , диагональное кристаллохимическое сходство не проявляется.

Среди элементов, относящихся к разным типам (s -, p -, d -) установлены также диагональные пары, проявляющие большое сходство друг с другом, но их число ограничено.

Здесь прежде всего следует назвать пару Ca—Y (s - и d -элемент), проявляющую широкий изоморфизм в соединениях с ионной связью — сложных оксидах, флюорите. Пара Zn—In (d - и p -элемент) проявляет изоморфизм вплоть до полного в халькогенидах (ZnGeAs₂ — InAs и другие системы), являющийся результатом однотипного строения катионов Zn²⁺ и In³⁺ при sp^3 -гибридизации. Для пары Cd—Tl (d - и p -элемент) сведений нет, но, по Е. С. Макарову [100], изоморфизм в этом случае возможен.

Диагональная пара Be—Al (s - и p -элемент) не проявляет изоморфизма, хотя как Be, так и Al при КЧ=4 играют сходную кристаллохимическую роль в сложных оксидах — бериллатах и алюминатах, в силикатах, образуя берилло- и алюмосиликаты соответственно.

Таким образом, диагональные ряды, объединяющие сходные по свойствам элементы, с числом элементов большее двух, которые часто приводятся

как закономерные, учитывая все сказанное выше, не могут наблюдаться, так как диагональное сходство во всех случаях, кроме триады Na—Ca—Y, нарушается шринк-анalogией и диагональ в Системе меняется на вертикаль, как это имеет место, например, в триадах *d*-элементов: Sc—Zr—Hf и Ti—Nb—Ta. Поэтому следует говорить не о диагональных рядах, а лишь о диагональных парах, условия проявления сходства в пределах которых рассмотрены выше.

В заключение следует отметить, что наряду с рассмотренными диагональными парами, которые можно назвать прямыми, известны обратные диагональные пары. Из них наиболее важны для минералогa пары S—As, Se—Sb и Te—Bi, проявляющие определенное сходство в халькогенидах. Причины указанного сходства не столь ясны, как в случае прямых диагональных пар, и некоторые из них рассматриваются в очерке, посвященном халькогенидам.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ, ИХ СПЕЦИФИКА

По характеру химической связи кристаллические тела принято делить на четыре типа: 1) ковалентные, 2) ионные, 3) металлические кристаллы и 4) кристаллы с остаточной связью — молекулярные кристаллы¹².

Остановимся на краткой кристаллохимической характеристике каждого из названных типов связи [41].

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

1. Ковалентная связь характеризуется строгой направленностью.

2. Концепция плотнейшей упаковки анионов, используемая иногда для интерпретации структур ковалентных кристаллов, имеет весьма условное значение, поскольку структура в этом случае строится не по принципу ПУ и заполнения в ней пустот, а по принципу удовлетворения направленных связей.

3. Понятия «катион» и «анион» в применении к ковалентным соединениям условны и обозначают лишь электроположительного (с меньшей СХ) и электроотрицательного (с большей СХ) партнера по связи.

4. Координационное число катионов определяется типом гибридизации валентных орбиталей; этим же определяется пространственная ориентация связей.

5. Координационное число анионов определяется соответствием между числом их внешних электронных пар и числом акцепторных орбиталей катионов, принимающих эти пары.

6. Кристаллическая структура ковалентных кристаллов возникает как результат донорно-акцепторного соответствия числа вакантных орбиталей катиона и электронных пар аниона, что отражается в образовании определенных электронных ансамблей [41, 42].

7. Ковалентные радиусы катионов, как правило, больше атомных орбитальных радиусов, поскольку относятся к возбужденным атомам.

8. Связь в ковалентных кристаллах имеет ионно-металлически-ковалентную природу и должна характеризоваться степенью ионности и степенью металличности, в первом приближении пропорциональных разности СХ и ΣZ соответственно.

¹² К молекулярным кристаллам наряду с кристаллами, структура которых состоит из отдельных островных молекул (например, S₈, As₄S₄, As₄O₆ и др.), относятся и кристаллы, состоящие из бесконечных в одном (цепочки) или двух (слои) измерениях макромолекул (например, Se_∞, Mg₃(OH)₂(Si₂O₅)₂ и др.). Основным признаком таких кристаллов является ковалентная связь в пределах молекул и остаточная между ними, из-за чего межмолекулярные расстояния в молекулах значительно меньше расстояний между молекулами.

9. Увеличение степени ионности и степени металличности связи снижает прочность ковалентных соединений. Увеличение степени металличности ковалентной связи уменьшает ширину запрещенной зоны. Переход от ковалентных веществ к ионным или к металлам с перекрывающимися валентной зоной и зоной проводимости и коллективизированными электронами происходит скачкообразно (полиформные и морфотропные переходы); в рядах твердых растворов он может быть постепенным (CdTe—HgTe).

10. В некоторых ковалентных кристаллах связь осложняется металлической компонентой, когда происходит непосредственный обмен электронами между сблизившимися катионами. Это имеет место, если число вакантных орбиталей катионов превышает число донорных электронных пар анионов, как, например, в FeS.

11. Энергетические характеристики ковалентной связи определяются фундаментальными свойствами атомов, в частности, энергия ее разрыва прямо пропорциональна (в пределах каждого периода) орбитальным радиусам атомных остовов, целиком лишенных валентных электронов [41]. Эта закономерность, по-видимому, может быть использована как исходная для разработки теоретических основ определения энергии кристаллической решетки ковалентных кристаллов, над чем еще предстоит большая работа.

ИОННАЯ СВЯЗЬ

1. Важнейшей особенностью ионной связи является отсутствие определенной направленности — делокализованность. Благодаря этому:

а) Положительно и отрицательно заряженные ионы (катионы и анионы) можно представить в виде шаров с некоторым эффективным радиусом, определяющимся коллективным взаимодействием катионов и анионов в структуре — их притягиванием и отталкиванием. Эффективные ионные радиусы анионов значительно превышают орбитальные атомные радиусы, а эффективные ионные радиусы катионов меньше последних, но больше соответствующих орбитальных ионных радиусов.

б) Структуры ионных кристаллов строятся по принципу плотнейшей упаковки крупных анионов; катионы располагаются в тетраэдрических и октаэдрических пустотах ПУ, либо, если они крупнее, раздвигают ПУ.

в) КЧ катионов зависят от соотношения их радиусов с радиусами анионов и определяются правилами Магнуса, хотя и с целым рядом оговорок [124].

г) Детали структуры определяются: 1) соотношением числа катионов и анионов в формуле, подчиняющемся правилу электронейтральности, 2) координационным числом катионов (сортоностью заселяемых пустот), 3) узором распределения катионов в пустотах.

2. Эффективные ионные радиусы, несмотря на ряд допущений, сделанных при их вычислении, закономерно изменяются в зависимости от фундаментальных свойств атомов.

3. В каждом из соединений связь является не чисто ионной, а металлически-ковалентно-ионной и характеризуется определенной степенью ионности (ковалентности) и степенью металличности, пропорциональные разности SX и ΣZ соответственно. Увеличение степени ионности должно увеличивать эффективные заряды ионов, но эта зависимость не линейная, а значительно более сложная, поскольку на нее влияют также степень металличности связи, частичная локализация электронных пар в виде несвязывающих МО и т. п. явления. Увеличение степени металличности уменьшает ΔE ионных кристаллов и закономерно изменяет другие их свойства.

4. В качестве меры кислотно-щелочных свойств катионов следует использовать их силовые характеристики $\gamma_i = I_n/r_i^{n+}$ (ранее обозначались как γ_i^{n+}) (рис. 9), величины которых (табл. 6) закономерно изменяются по мере изменения фундаментальных свойств атомов и ионов.

5. Представления о делокализованности ионной связи и возникновения ее в результате кулоновского взаимодействия катионов и анионов легли

Таблица 6
Силловые характеристики (γ_i) наиболее важных катионов (по мере увеличения
атомного номера элементов)

Катион	КЧ	γ_i	Катион	КЧ	γ_i	Катион	КЧ	γ_i
Li ⁺	4	7,92	Cr ³⁺	4	44,29	Y ³⁺	9	17,37
	6	6,57		4	238,42		Zr ⁴⁺	6
Be ²⁺	3	72,84	Mn ²⁺	6	20,85 (L)		7	39,50
	4	52,02			8	17,49 (H)		8
B ³⁺	3	379,2	Mn ³⁺	8	15,49	Nb ⁵⁺	4	125,0
	4	189,6		5	51,05		6	69,44
C ⁴⁺	3	429,87		6	51,05 (L)		7	67,57
		815,5			46,15 (H)	Mo ³⁺	6	39,47
Na ⁺	4	4,80	Mn ⁴⁺	6	85,48	Mo ⁴⁺	6	63,56
	5	4,76		Mn ⁷⁺	4	559,53	Mo ⁶⁺	4
	6	4,67	Fe ²⁺		4	22,79		6
	7	4,25			6	23,45 (L)	Ag ⁺	2
	8	4,14			18,81 (H)	4 (кв)		6
Mg ²⁺	9	3,67	Fe ³⁺	4	53,75		6	6,16
	4	22,77		6	48,63 (L)		8	5,49
	6	18,79			41,97 (H)	Cd ²⁺	4	19,21
	8	15,49	Co ²⁺	4	26,23			6
Al ³⁺	4	60,51			6	23,36 (L)		8
	5	50,79			20,54 (H)		10	12,16
	6	46,62	Cr ³⁺	6	28,11 (L)	In ³⁺	6	31,82
Si ⁴⁺	4	132,74					19,55 (H)	
		6	94,02	Ni ²⁺	6	23,57	Sn ²⁺	8
P ⁵⁺	4	260,04	Ni ³⁺		6	56,5 (L)		Sn ⁴⁺
	S ⁶⁺	4		440,0			53,18 (H)	
K ⁺		6	2,97	Cu ⁺	2	14,30		5
	7	2,82	Cu ²⁺		4 (кв)	28,99	Sb ⁵⁺	6
	8	2,73			5	27,79		Te ⁴⁺
	9	2,66		6	25,05	Cs ⁺	6	
	10	2,60	Zn ²⁺	4	26,41			8
Ca ²⁺	12	2,58			6	21,64		9
	6	10,99		8	18,33	Ba ²⁺	10	2,06
	7	10,32	G ₁ ³⁺	4	55,82			12
	8	9,89			6	43,86	Ba ²⁺	6
	9	9,42	Ge ⁴⁺	4	95,21			7
	10	8,73			6	73,71		8
	12	8,30	As ⁵⁺	4	149,76		9	6,45
Sc ³⁺	6	29,82			6	108,45		10
	8	26,05	Se ⁶⁺	4	221,89		12	5,95
Ti ²⁺	6	14,44		Rb ⁺	6	2,66	La ³⁺	6
	Ti ³⁺	6	37,52			7		2,55
Ti ⁴⁺		5	70,89		8	2,49		8
		6	62,67		10	2,40		9
V ²⁺	6	16,3		12	2,31		10	14,10
	V ³⁺	6	41,25	Sr ²⁺	6	9,11	Ge ³⁺	12
V ⁴⁺		6	71,64			7		8,55
	V ⁵⁺	4	148,18		8	8,29		8
		5	120,74		10	7,88		9
	6	105,16		12	7,45		12	14,23
Cr ²⁺	6	20,36 (L)**	Y ³⁺	6	20,92			
		18,32 (H)		8	18,64			

Таблица 6 (окончание)

Катион	KЧ	γ_i	Катион	KЧ	γ_i	Катион	KЧ	γ_i
Ce ⁴⁺	6	41,70		4	18,05	Pb ⁴⁺	6	43,35
	8	34,95		6	17,05		8	38,24
Hf ⁴⁺	6	(39,24)***	Tl ⁺	8	15,37	Bi ³⁺	6	23,27
	8	(34,07)		6	3,86		8	21,51
Ta ⁵⁺	6	(62,50)		8	3,63	Bi ⁵⁺	6	75,7****
	8	(58,54)		12	3,32		8	(32,76)
W ⁴⁺	6	(47,95)	Tl ³⁺	6	30,72	Ra ²⁺	8	6,50
	8	(122,0)		8	27,59		12	5,90
W ⁶⁺	6	(89,71)	Pb ²⁺	4 (пир)	14,74	Th ⁴⁺	6	26,57
	4	(122,0)		6	11,93		8	15,63
Au ⁺	10	6,33****		8	10,97		9	24,53
	12	6,15****		12	9,57			
Hg ²⁺	2	24,35						

* Все I_n заимствованы из [140].

** Буквами *L* и *H* в скобках отмечены низко- и высокоспиновые катионы соответственно.

*** В скобки взяты величины, при расчете которых использованы недостаточно надежные I_n .

**** При расчете этих величин радиусы взяты по Г. И. Рёслеру и Г. Ланге [259], во всех остальных случаях использованы радиусы Е. Дж. Уайткера и Р. Мунтуса [273].

следствие, устойчивости при смене физико-химических параметров, что позволяет выделить ОЦК-структуры трех типов: ОЦК(I) — устойчивые во всем температурном интервале, вплоть до плавления; ОЦК(II) — низкотемпературные модификации, переходящие при нагревании в ПУ-структуры; ОЦК(III) — характерные для многих металлов непосредственно перед плавлением.

4. Точно так же ПУ-структуры различаются по механизму образования связи, чем определяется их устойчивость, появление во вполне определенных местах в рядах последовательности полиморфизма в зависимости от температуры и плавления. Переход ПГУ → ПКУ объясняется эффективной симметризацией атомов при повышении температуры.

5. Общая схема полиморфизма при повышении температуры имеет вид ОЦК(II) → ПГУ → ПКУ → ОЦК(III). Схема полиморфизма при повышении давления обратна приведенной. Эти схемы согласуются и с ослаблением связи в рядах аналогичных металлов по мере уменьшения СХ элементов.

6. Термические свойства металлов и, в частности $T_{пл}$, взаимосвязаны с силовыми характеристиками соответствующих ионов $\gamma_{орб\ n+}$ либо прямой (*s*-металлы и инвертированные *d*-металлы), либо обратной зависимостью (остальные *d*-металлы и *p*-металлы).

ОСТАТОЧНАЯ СВЯЗЬ

1. Остаточная связь в молекулярных кристаллах возникает в результате различных причин, главными из которых обычно принимаются дисперсионный, ориентационный и индукционный эффекты. Первый из них является следствием образования движущимися электронами мгновенных мультиполей в молекулах, второй — результатом взаимодействия (сцепления) полярных молекул, дипольный (или мультиполярный) момент в которых является результатом специфики пространственной ориентации отдельных атомов, неподеленных электронных пар (например, в молекулах NH_3 , H_2O), третий — появляется в молекулах как результат индуцирующего воздействия на них других мультиполярных молекул.

Наряду с этим известно образование остаточной связи вследствие взаимодействия «хвостов электронной плотности» одних атомов с внешними,

Таблица 7

**Основные параметры, определяющие механизм металлической связи
в элементарных веществах [40]**

Атомный остов	Коллективизированные		Ковалентная компонента	Вещества
	орбитали	электроны		
Нормальные металлы				
s-элементы				
Ξ^+ Ξ^{2+}	sp^3	s	—	Li, Na, K, Rb, Cs Be, Mg, Ca, Sr, Ba
d-элементы				
Ξ^{3+} Ξ^{4+} Ξ^{3+}	d^5s d^4sp^3	d, s	—	Sc, Y, Lu Ti, Zr, Hf V, Nb, Ta
Ξ_L^{4+} Ξ_L^{2+}	$d^4sp^3 = d_{\text{ков}} + d^2sp^3$ $d^3sp^2 = d_{\text{ков}} + d^2sp^2$	s	+	Cr, Mo, W Mn
Минимальные металлы				
d-элементы				
Ξ_L^{2+} Ξ_L^{3+} Ξ_H^{2+} Ξ_L^{3+} Ξ_L^{4+} Ξ_L^{4+}	$d^3sp^2 = d_{\text{ков}} + d^2sp^2$ d^3sp^2 sp^3 $d^3sp^2 = d_{\text{ков}} + d^2sp^2$ d^2sp^3	s d, s s d, s	+ — +	Tc Re Fe, Co, Ni Ru, Os Rh, Ir Pd, Pt
Инвертированные металлы				
s-элементы				
Ξ^+ Ξ^{2+}	sp^3	s	—	Cu, Ag, Au Zn, Cd, Hg
p-элементы				
Ξ^{3+} Ξ^{4+} Ξ^{2+} Ξ^{3+}	sp^3 p^3	s, p p	—	Al, In, Tl Sn, Pb Pb Sb, Bi

незаполненными в нормальном состоянии электронными орбиталями других атомов (см. ниже описание структуры элементарного As).

2. Остаточная связь резко ослабевает с расстоянием. Следствием этого является плотнейшая укладка молекул в кристаллической структуре, при которой расстояние между молекулами оказывается кратчайшим.

3. Среди элементарных веществ ($\Delta C_X = 0$) образование молекулярных кристаллов с остаточной связью характерно для элементов с достаточно высокими C_X , когда ограниченное число сильных направленных ковалентных связей оказывается выгоднее полной гибридизации или коллективизации орбиталей. Напротив, уменьшение C_X элементов в пределах периодов приводит к переходу к гомодесмическим кристаллам с ковалентной связью, а затем и к металлическим кристаллам, причем те и другие могут рассматриваться как объемно-конденсированные молекулы из бесконечно большого числа атомов. Уменьшение C_X элементов сверху вниз в пределах отдельных тип-аналогов (подгрупп) приводит также к возрастанию сте-

пени конденсации атомов и в конечном счете к возникновению металлических кристаллов.

4. Приложение внешнего давления к молекулярным кристаллам элементарных веществ, достаточного для сближения атомов настолько, чтобы изменить характер взаимодействия их друг с другом, приводит к сокращению среднего межатомного расстояния, расширению энергетических зон, сокращению энергетической щели между ними, т. е. действует в том же направлении, что и уменьшение SX атомов в пределах периода, что приводит к появлению объемно-конденсированных фаз с гомодесмической ковалентной (графит \rightarrow алмаз) или металлической связью.

5. Среди соединений, для которых $\Delta SX \neq 0$, образование молекулярных кристаллов происходит чаще всего в двух случаях:

а) при минимальной разности SX элементов, образующих соединение, и числе гибридизированных орбиталей катиона меньше четырех;

б) при образовании электронейтральных элементов структуры (чаще слоев-пачек, состоящих из нескольких атомных сеток).

Примером кристаллов с остаточной связью первого типа являются релльгар As_4S_4 , аурипигмент As_2S_3 , антимонит Sb_2S_3 среди халькогенидов и минералы семейства арсенолита среди оксидов. Ко второму типу кристаллов с остаточной связью относятся молибденит, теллуробисмутит, тетрадимит среди халькогенидов, брусит, гиббсит среди гидроксидов, тальк, пирофиллит среди силикатов и многие другие минералы.

6. При описании остаточной связи следует учитывать, что она характеризуется определенной степенью металличности, пропорциональной ΣZ , и должна рассматриваться как металлически-остаточная. Благодаря этому, в частности, усиливаются металлические свойства (уменьшается ΔE , увеличивается проводимость), например, в рядах элементарных веществ элементов тип-аналогов с остаточной связью $P < As < Sb < Bi$; $S < Se < Te$.

7. Термические характеристики кристаллов с остаточной связью чрезвычайно сильно различаются, поскольку зависят от: 1) прочности химической связи в пределах отдельных молекул, способности их к диссоциации, 2) молекулярной массы молекул. Остаточная связь значительно слабее всех остальных типов связи, с чем связана обычно низкая твердость и часто хорошая спайность таких кристаллов. В то же время водородная связь, являющаяся разновидностью остаточной связи, происходящей за счет ионов H^+ , отличается от типичной остаточной связи рядом особенностей и прежде всего своей направленностью, более высокой прочностью.

СВОЙСТВА АТОМОВ И ТИП ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ГОМОДЕСМИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Выяснение зависимости между свойствами атомов и типом химической связи соответствующих кристаллов представляет фундаментальную проблему физики и химии твердого тела. Решение этой задачи имеет не только большой научный интерес, но необходимо для разработки естественной систематики минералов и химических соединений вообще, прогнозирования соединений с заданной структурой и свойствами — важнейшей задачи применения научных достижений в практике синтеза нужных для народного хозяйства соединений, выращивания их монокристаллов. Несмотря на то, что этой задаче посвящено огромное число исследований, она до сих пор далека от своего решения. Основной причиной этого, очевидно, следует считать чересчур упрощенный подход к представлениям о механизме химической связи, сводящийся по существу к общепринятой точке зрения о ионно-ковалентном характере связи, допускающей постепенный переход от чисто ковалентных к ионным кристаллам по мере увеличения разности SX атомов.

Недостаточность этой модели видна хотя бы в том, что за ее пределами остаются кристаллы с металлической связью. Более того, связь во всех

кристаллах — ковалентных, ионных и металлических должна характеризоваться определенной степенью ковалентности, ионности и металличности, тогда как использование для ее характеристики только степени ионности приводит к многочисленным противоречиям. Недостаточно очевиден и вывод о постепенности перехода от ковалентных кристаллов к ионным и наоборот, поскольку этот переход должен сопровождаться качественным изменением характера связи — от направленной (ковалентной) к ненаправленной (ионной).

Для выяснения указанных вопросов удобно использовать хорошо изученные вещества с общей формулой $A^N B^{8-N}$, включающие как элементарные вещества IVа-подгруппы, так и соединения с ковалентной, ионной и металлической связью.

Прежде всего следует остановиться на проверке представлений о непрерывности перехода от ковалентных кристаллов к ионным и наоборот, который должен был бы сопровождаться и непрерывным изменением физических свойств кристаллов в виде функции от степени ионности связи — ΔCX . С этой целью рассмотрим графики зависимости $T_{пл}$ и энергии разрыва связи этих веществ по мере изменения их $\Delta\gamma_{орб}$.

На графике зависимости $T_{пл}$ от $\Delta\gamma_{орб}$ соединения $A^N B^{8-N}$ (с $A = s$ - и p -элементам) располагаются тремя отдельными полями (рис. 10). В пределах каждого из них изменение $T_{пл}$ в зависимости от $\Delta\gamma_{орб}$ происходит по-разному. Так, в поле $A^{III} B^V$ наблюдаются не только очень большие различия в $T_{пл}$, но эта величина быстро падает по мере увеличения ΣZ , т. е. степени металличности связи, — сравни положение аналогичных соединений по мере перехода от соединений элементов 2-го и 3-го периодов (BN, SiC, BP, AlN), имеющих максимальные $T_{пл}$, к соединениям элементов 4-го и 5-го периодов (InAs, GaSb, InSb), имеющих минимальные $T_{пл}$, а также общее падение температуры вдоль изокатионных линий, обычно отвечающих увеличению $\Delta\gamma_{орб}$, происходящее при увеличении ΣZ , т. е. степени металличности связи $AlN \rightarrow AlP \leftarrow AlAs \rightarrow AlSb$; $GaN \leftarrow GaP \rightarrow GaAs \rightarrow GaSb$; $InN \leftarrow InP \rightarrow InAs \rightarrow InSb$, с особым положением на них большинства нитридов.

Падение $T_{пл}$ вдоль изокатионных линий соединений $A^I B^{VII}$ имеет прямо противоположную тенденцию. Поэтому как те, так и другие изокатионные линии направлены стрелками друг к другу. При этом для изокатионных соединений $A^I B^{VII}$ падение $T_{пл}$ отвечает не увеличению, а уменьшению $\Delta\gamma_{орб}$, происходящему при увеличении ΣZ , т. е. увеличению степени металличности связи.

Особого внимания заслуживает столь значительное увеличение $T_{пл}$ при переходе от соединений $A^I B^{VII}$ к соединениям $A^{II} B^{VI}$, что невозможно объяснить в рамках изменения ΔCX . В то же время это явление легко понять, если принять во внимание, что переход от ионных кристаллов $A^I B^{VII}$ к ионным кристаллам $A^{II} B^{VI}$ сопровождается значительным увеличением валентности ионов, пропорциональной в известной мере их зарядам (от +1 и -1 до +2 и -2) и, как следствие, резким усилением их взаимодействия, прямо пропорционального в ионных кристаллах произведению зарядов ионов [20, 149]. Таким образом, ΔCX в случае ионных кристаллов не столько определяет степень ионности связи, сколько их зарядность (при рассмотрении изоэлектронных соединений одного периода).

Принципиально так же картина наблюдается и на графике зависимости D_0 от $\Delta\gamma_{орб}$ (рис. 11).

Таким образом, приведенные графики с несомненностью показывают недостаточность концепции ионно-ковалентной связи с постепенным переходом от ковалентных кристаллов к ионным, а свидетельствуют о скачкообразном характере этого перехода, намечаемом противоположными направлениями линий изменения свойств по мере изменения $\Delta\gamma_{орб}$ и отсутствием промежуточных веществ. Из этих материалов также следует, что во всех случаях, характеризуя связь, надо учитывать как степень ее ионности, так и степень ее металличности.

Впервые разграничение полей тетраэдрических (ковалентных) и окта-

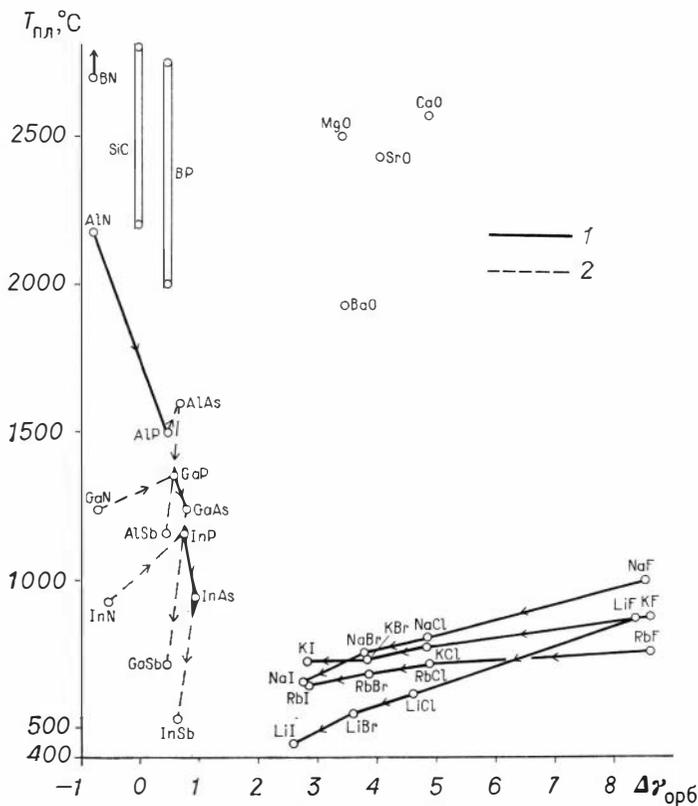


Рис. 10. Изменение температуры плавления бинарных соединений $A^N B^{8-N}$ (где A — атомы s -и p -элементов) в зависимости от разности силовых характеристик атомов A и B ($\Delta\gamma_{орб}$) 1 — линии, отвечающие «нормальным»; 2 — «аномальным» изменениям иокоатионных соедине ни* по мере увеличения Z атомов B

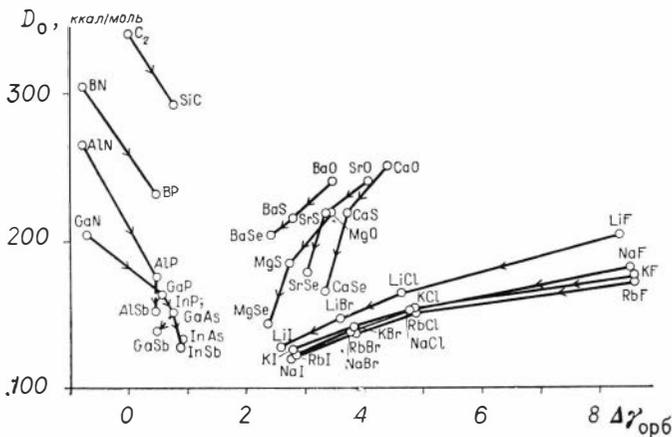


Рис. 11. Изменение энергии разрыва связи D_0 бинарных соединений $A^N B^{8-N}$ (где A — атомы s - и p -элементов) в зависимости от разности силовых характеристик атомов A и B ($\Delta\gamma_{орб}$)

Обозначения см. рис. 10

эдрических (ионных) кристаллов $A^N B^{8-N}$, так же как и многих кристаллических структур соединений другого типа, выявили Е. Музер и В. Б. Пирсон [108, 118, 119, 237, 249], использовавшие в качестве меры степени ионности связи величины разности электроотрицательностей (ЭО) Л. Полинга, а меры степени металличности — среднее главное квантовое число \bar{n} . На

динения $A^N B^{8-N}$ со структурами, имеющими в большинстве своем, кроме BeO^{14} , $KЧ > 4$; молекулярные кристаллы представлены графитом и BN со структурой графита (поле IV).

Практически то же наблюдается и на аналогичном графике для соединений $A^N B^{8-N}$ с полновалентными катионами d -элементов. В этом случае (рис. 12, б) в поле тетраэдрических соединений оказывается 13 точек (поле II), 5 точек, в том числе HgO , лежат в поле октаэдрических кристаллов со структурой типа NaCl (поле Iб), тогда как два тетраэдрических соединения — CuCl и CuF — имеют положение, аналогичное BeO на предыдущем графике (поле Ia). Рассматриваемый график отличается от предыдущего некоторым сдвигом границы тетраэдрические \rightleftharpoons октаэдрические кристаллы в сторону более высоких значений $\Delta\gamma_{\text{орб}}$. При этом для соединений $A^N B^{8-N}$ с $A = d$ -элементам тетраэдрические ковалентные структуры более устойчивы. В пользу последнего говорит и достаточно высокая стойкость тетраэдрических веществ, находящихся вблизи рассматриваемой границы (ZnO , CuBr , CdS , HgS), чего нельзя сказать о соединениях, представленных на первом из графиков (BeS , BeSe , BeTe , MgTe), которые легко разлагаются даже парами воды.

Принципиально тот же вывод — о резком скачкообразном переходе от кристаллов с одним типом связи к кристаллам с другим типом связи, т. е. устойчивости каждого из типов кристаллов в определенных границах степени ионности и металличности связи, — справедлив не только для соединений $A^N B^{8-N}$, но и для соединений с иным соотношением $A : B$, например $A_2 B_3$, AB_2 , $A_2 B$ и т. д. [108, 118, 119, 237, 249].

Говоря о резком, скачкообразном переходе от кристаллов с одним к кристаллам с другим типом связи целесообразно рассмотреть некоторые полиморфные пары, иллюстрирующие сказанное как фиксированной величиной температуры и давления фазового перехода, так и существенным изменением свойств кристаллов, например их удельного объема. Последнее свойство особенно чувствительно к изменению типа связи от ковалентной к металлической или ионной, поскольку из-за строгой направленности связи (за счет гибридизированных орбиталей) ковалентные кристаллы имеют больший удельный объем, чем металлические или ионные. Об этом же свидетельствуют и величины эффективных ковалентных радиусов — значительно более высокие по сравнению не только с эффективными металлическими и ионными, но и с орбитальными атомными радиусами [41].

В качестве примера перехода ковалентного кристалла в металлический можно привести фазовый переход $\alpha\text{-Sn} \rightleftharpoons \beta\text{-Sn}$, происходящий при нормальном давлении при $286,35^\circ \text{K}$. Здесь важно отметить, что несмотря на то, что подобный переход происходит при повышении температуры, в результате чего следовало бы ожидать расширение вещества, увеличение его объема, он сопровождается уменьшением удельного объема на 25,6%, что является результатом изменения типа химической связи от ковалентной в $\alpha\text{-Sn}$ к металлической в $\beta\text{-Sn}$.

Примерами перехода от ковалентных кристаллов к ионным являются фазовые переходы $\alpha\text{-MnS} \rightleftharpoons \beta\text{-MnS}$ и $\alpha\text{-MnSe} \rightleftharpoons \beta\text{-MnSe}$. Фазы $\alpha\text{-MnS}$ и $\alpha\text{-MnSe}$ имеют тетраэдрическую структуру с ковалентной связью (катионы Mn_D^{2+}). Обе они являются низкотемпературными фазами. Высокотемпературные фазы $\beta\text{-MnS}$ и $\beta\text{-MnSe}$, устойчивые при комнатной температуре, имеют структуру типа NaCl и характеризуются ионной связью. Соответствующие фазовые переходы сопровождаются значительным уменьшением объема — 23,5% для MnS и 19,1% для MnSe ¹⁵.

¹⁴ О том, что BeO — ионное соединение, говорит то, что $\sum r_i \text{Be}^{2+}$ и O^{2-} почти равна $d_{\text{Be-O}}$, тогда как $\sum r_i \text{Be}$ и O заметно больше.

¹⁵ Следует напомнить и об «аномальном» поведении ковалентных кристаллов при плавлении, когда происходит значительное уменьшение удельного объема из-за изменения типа связи от ковалентной в кристалле к металлической в расплаве [32].

Таким образом, условия образования соединений с определенным типом связи, определенным типом структуры, при фиксированных в известных пределах физико-химических параметрах системы зависят от фундаментальных свойств свободных атомов, образующих соединения их $\Delta\gamma_{\text{орб}}$ и ΣZ . Этот вывод очень важен для научной систематики химических соединений и минералов, поскольку требует прежде всего определения типа связи того или иного соединения, что можно сделать, опираясь на свойства образующих его атомов. Это позволяет отнести соединение к типу ковалентных, ионных или металлических кристаллов, понять генезис его структуры, выявить особенности состава, в том числе и границы изоморфных замещений, понять специфику свойств, место соединения среди других представителей кристаллов данного типа и среди всех остальных химических соединений.

Все полученные выводы сделаны при рассмотрении гомодесмических кристаллов и поэтому приложимы только к веществам подобного рода. Гетеродесмические кристаллы подчиняются своим закономерностям образования структуры и изменения свойств, которые частично рассмотрены отдельно [41].

II

МИНЕРАЛОГО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Минералого-кристаллохимическая систематика элементов должна, с одной стороны, опираться на кристаллохимическую их систематику, с другой — учитывать различную распространенность элементов на Земле, их кларки, конкретные физико-химические условия минералообразования. Такая систематика, естественно, должна быть тесно связана и с геохимической их систематикой. Последней разные авторы уделяли много внимания, на чем необходимо остановиться подробнее.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМАТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ

Различные варианты геохимических систематик элементов приведены Г. Бергом [15], А. Н. Заварицким [69], В. В. Щербиной [159], А. А. Сауковым [131], Г. В. Войткевичем и др. [26], причем в зарубежной литературе изложение этого вопроса часто ограничивается систематикой В. М. Гольдшмидта, несколько измененной позже Е. Садецки-Кардошом [104, 107]; иногда наряду с указанными рассматриваются более общие и старые систематики Вашингтона, К. Ранкамы и Т. Сахамы [259]. Столь большая популярность систематики В. М. Гольдшмидта объясняется, с одной стороны, ее простотой, с другой — использованием для ее обоснования кривой атомных объемов элементарных веществ, пользуясь которой В. М. Гольдшмидт все элементы разделил на 4 группы.

1. Атмофильные — с высокими атомными объемами — He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, N, преобладают атомы с восьмью электронными внешними оболочками.

2. Литофильные — Na, Mg, Al, Si, K, Ca и др., лежащие на нисходящих ветвях U-образных кривых атомных объемов (их атомный объем уменьшается с увеличением Z). Для этих элементов характерны ионы с восьмью электронными оболочками.

3. Сидерофильные — Fe, Co, Ni, платиноиды, лежащие на минимальных участках U-образных кривых изменения атомного объема от Z ; образуют ионы с достраивающимися электронными оболочками.

4. Халькофильные — Cu, Zn, Ag, Hg, Pb, As, Sb и др., лежащие на восходящих ветвях кривых атомных объемов. Для этих элементов характерны ионы с 18 электронными оболочками.

Эта систематика, несмотря на свою простоту, а возможно как раз благодаря ей, имеет в качестве наиболее существенного недостатка слишком большую генерализацию свойств элементов, не учитывающую двойственной или даже тройственной и т. п. роли многих из них. Кроме того, следует иметь в виду, что в ее основу положены не свойства элементов, а свойства элементарных веществ, поскольку величины атомных объемов относятся к последним и их использование при выяснении свойств элементов недостаточно корректно, о чем более подробно говорилось ранее [39, 40].

Из остальных геохимических систематик элементов представляется целесообразным более подробно остановиться на систематике А. Е. Ферсмана [152] и А. Н. Заварицкого [69].

В систематике А. Е. Ферсмана следует отметить выделение типических элементов (т. е. элементов с кайносимметричными внешними и предвнешними

электронами). Это делалось путем отделения их от остальных двойной горизонтальной чертой. При этом в верхнюю половину таблицы попадали все элементы первых трех периодов, а также элементы от К до Ni включительно, чем подчеркивались особые свойства d' -элементов первой серии по сравнению с их тип-аналогами.

Геохимическая классификация А. Н. Заварицкого отличается наибольшей последовательностью, значительно большей детальностью, чем систематики В. М. Гольдшмидта, В. И. Вернадского [23], А. Е. Ферсмана [152], и глубокой продуманностью. Она, с одной стороны, базируется на свойствах элементов, отраженных в развернутом варианте периодической

Периоды	Подгруппы																	
	Ia	IIa	IIIc IIIb	IVc IVb	Vb	VIc VIb	VIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		
1	H+	He																
2	Li+	Be+									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na+	Mg+									Al+	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K+	Ca+	Sc+	Ti+	V+	Cr+	Mn+	Fe+	Co+	Ni+	Cu+	Zn+	Ca+	Ce+	Ac+	Se+	Br+	Kr
5	Rb+	Sr+	Y+	Zr+	Nb+	Mo+	Tc	Ru+	Rh+	Pd+	Ag+	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cr+	Ba+	Ln+	Hf+	Ta+	W+	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr+	Ra+	Ac	Th+		U+												

a

He	Li+	Be+	B	C	N	O	F											
Ne	Na+	Mg+	Al	Si	P	S	Cl											
Ar	K+	Ca+	Sc-	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Kr	Rb+	Sr+	Y-	Zr-	Nb-	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Sn	Sb	Te	I	
Xe	Cs+	Ba+	Ln-	Hf-	Ta-	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Ra	U												

b

He	Li+	Be+																
Ne	Na+	Mg+	Al+															
Ar	K+	Ca+	Sc+	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Xe	Rb+	Sr+	Y-	Zr-	Nb-	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
			Ln-	Hf-	Ta-	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
		Ra	Ac	Th	Pa	U												

в

Рис. 13. Сравнение предлагаемой минералого-кристаллохимической систематики элементов (а) с геохимической систематикой А. Н. Заварицкого (б) и технической систематикой Г. Берга (в). Объяснение в тексте (см. также примечания к табл. 8).

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РАЗЛИЧИЯ *s*-, *f*-, *d*- И *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

В предыдущем очерке основное внимание обращалось на сходство в свойствах отдельных элементов, зависимость между свойствами элементов, с одной стороны, типом химической связи, структурой соединений, их свойствами — с другой. В то же время для понимания кристаллохимической роли отдельных элементов важнейшее значение приобретают принципиальные различия между соединениями *s*-, *f*-, *d*- и *p*-элементов. Важнейшие из них можно свести к следующему.

s-Элементы, кроме H и He, отличаются наиболее низкими СХ. Поэтому в соединениях для них характерны ионная связь (ионные халькогениды, ионные оксиды, ионная связь катион — радикал в оксосолях). Другой важнейшей их особенностью является постоянство валентности; в подобных соединениях нет свободных электронов и, как следствие, все они диэлектрики с большой шириной запрещенной зоны. С этим же связана и близость их состава к простым стехиометрическим соотношениям. Давление пара у природных ионных *s*-соединений низкое. Говоря о *s*-элементах, необходимо всегда учитывать отмеченные выше принципиальные отличия кайносимметричных H и He, а также Li, Na, Be, Mg — с кайносимметричными электронами предвнешнего слоя, т. е. *s'*-элементов, от *s''*-элементов — шелл-аналогов Ia- и IIa-подгрупп.

f-Элементы, входящие в состав минералов, представлены в основном кайносимметричными лантаноидами; из некайносимметриков существенную роль в них играют лишь Th и U. Важнейшей особенностью лантаноидов является их преимущественно трехвалентное состояние. В таком виде их катионы имеют низкие СХ¹ и характеризуются ионной связью с кислородом (в еще большей мере это относится к Ln²⁺). При более высокой валентности (и тем более групповой, как, например, это обычно для Th⁴⁺, реже Ce⁴⁺) катионы *f*-элементов приобретают средние СХ, что приближает их к Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺.

Переменная валентность *f*-элементов (в минералах это важно для Ce и U) обычно вызывает отклонение состава минералов от стехиометрии. Сложность их состава и присутствие радиоактивных элементов приводят к тому, что большинство таких минералов метамиктны. Из-за близости свойств Ln и Y эти элементы часто образуют изоморфные смеси, включающие Ca (иногда Sc) и Na, из-за диагонального сходства пар Ca—Y и Na—Ca.

d-Элементы обладают наибольшим числом изменяющихся характеристик. Важнейшей из них является переменная валентность. Низковалентные *d'*-катионы отличаются низкими γ_i . Они типичны для ионных соединений и в этом отношении сходны с катионами *s*-элементов, особенно Mg²⁺ (Mn²⁺, Fe²⁺), а также с таким характерным *p*-катионом, как Al³⁺ (Fe³⁺, Cr³⁺). Высоковалентные же катионы обладают средними и высокими γ_i . Они склонны к комплексообразованию вплоть до анионообразования. Примерами их могут быть Ti⁴⁺, V⁴⁺, Mn⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, типичные для оксидов и некоторых оксосолей. По этой причине соединения *d'*-элементов, с одной стороны, трактуются как ионные, с другой — особенности связи в них хорошо описываются ковалентной схемой; они же — основной объект неорганической химии для приложения теории поля лигандов. Переменная валентность — основная причина нестехиометрии, столь характерной для соединений *d'*-элементов.

Другой отличительной чертой *d'*-элементов является способность образовывать как высоко-, так и низкоспиновые катионы. Это, в свою очередь, изменяет число валентных орбиталей катиона, определяющих его координацию в ковалентных соединениях (преимущественно в халькогенидах). Высоко- и низкоспиновые состояния влияют и на появление магнитных свойств.

¹ При сопоставлении донорно-акцепторных свойств катионов в качестве меры СХ используется $\gamma^i = I_n/r_i^{n+}$, где I_n — *n*-ый потенциал ионизации, r_i^{n+} — эффективный ионный радиус [41].

Энергетическая близость d -орбиталей, не участвующих в связях или не выступающих в качестве акцепторов электронных пар из-за нехватки электронов у анионов, приводит к возникновению металлической компоненты связи (кластерные халькогениды и оксиды), появлению металлической проводимости. Это отличает d' -элементы как от s -, так и от p -элементов.

Говоря о d' -элементах, всегда следует иметь в виду специфичность свойств кайносимметричных d' -элементов первой серии. Именно для них характерны низковалентные катионы с низкими СХ. Они в меньшей мере, чем некайносимметричные d' -элементы; склонны к комплексообразованию. В связи со сказанным необходимо также напомнить и о различии в свойствах подсемейств легких (до пяти) и тяжелых (больше пяти d -электронов) d' -элементов, проявляющихся в легкой окисляемости первых и затруднениях при окислении до полновалентного состояния последних, о роли эффекта обратного экранирования у тяжелых кайносимметричных d' -элементов и специфике свойств тяжелых некайносимметричных d' -элементов — платиноидов.

Кристаллохимические свойства d'' -элементов существенно отличаются от свойств d' -элементов. Так, Ib -элементы могут быть в экстравалентном состоянии, т. е. иметь валентность выше групповой, когда валентными являются не только s -, но и d -электроны. Это приводит к отклонению состава соединений от стехиометрии, появлению большого числа минералов близкого состава (микрофаз), столь характерных для Su -содержащих халькогенидных систем. Для этих элементов особенно характерна ковалентная и металлическая связь, реже они образуют минералы с ионной связью. Соединения экстравалентных Ib -элементов, так же как и соединения d' -элементов, могут характеризоваться металлической компонентой связи.

Иное дело последние d'' -элементы Ib -подгруппы Zn , Cd и Hg , которые существенно отличаются по свойствам от остальных d -элементов. В первую очередь это связано с постоянством валентности, инертностью их d -орбиталей, не участвующих в связях. Это приводит к определенной близости их с IIa -элементами. Наиболее ярко сказанное проявляется при сравнении свойств Mg^{2+} и Zn^{2+} :

Элемент	$r_{орб}$	I_2	F	$\gamma_{орб}$	$\gamma_{r_{орб}^{n+}}$	r_i		γ_i
						КЧ=4	КЧ=6	
Mg	1,279	15,04	-0,22	-0,17	61,1	0,66	0,80	61,1
Zn	1,065	17,94	0,09	0,09	61,3	0,68	0,83	61,3
Δ	0,214	-2,90	-0,31	-0,26	-0,2	-0,02	-0,03	-0,2
Δ , %	20	19	344	289	3	3	3,8	3

Из приведенного видно, что ряд свойств Mg^{2+} и Zn^{2+} ($\gamma_{орб}^{n+}$, r_i , γ_i) близки настолько, что, пользуясь, например, обычными критериями ионных радиусов, между Mg^{2+} и Zn^{2+} следовало бы ожидать полный изоморфизм. На самом же деле для минералов подобный изоморфизм проявляется редко и чаще является ограниченным. То же относится и к искусственным химическим соединениям [100]. Причины этого лежат в существенных различиях в свойствах $IIa(s)$ - и $IIb(d)$ -элементов, проявляющихся в различии свойств их атомов (см. величины $r_{орб}$, I_2 , F , $\gamma_{орб}$). Все это приводит к ярко выраженной тенденции Zn к sp^3 -гибридизации и при меньшей величине $r_{орб}$ и большей I_2 ($\gamma_{орб}$), чем у Mg , к ковалентной связи при координационном числе Zn , равном 4 (сфалерит, вюртцит, цинкит и др.). У Mg некоторая тенденция к sp^3 -гибридизации проявляется в металлическом состоянии, что приводит, как, кстати, и у Zn , к ПГУ-структуре с сильным отклонением отношения a/c от идеального. В то же время в природных оксидах, оксоосолях КЧ Mg , равное 4, довольно редко, хотя и известно (шпинелиды, отличающиеся смешанным ионно-ковалентным характером связи (см. с. 135), мелилит). При этом соединения, содержащие $(^4)Mg^{2+}$, существенно отличаются от тех, которые содержат $(^4)Zn^{2+}$. Выражаются эти различия, например, в более высоком давлении пара соединений Zn по сравнению с соединениями Mg . Хорошей иллюстрацией сказанному является высокое давле-

ние пара $ZnAl_2O_4$. Поэтому при нагревании $ZnAl_2O_4$, теряя ZnO , переходит в нестехиометрическое соединение с составом вплоть до $Zn_{0,54}Al_{2,31}O_{0,15}$, тогда как для $MgAl_2O_4$ подобные явления не наблюдается [83]. Еще более высоким давлением пара характеризуются соединения Cd и Hg (в качестве примера можно привести CdS , CdO и особенно HgO , HgS), резко отличающиеся в этом отношении от аналогичных IIa -соединений. Среди минералов наиболее известен случай замещения $Mg \rightleftharpoons Zn$ в ганите, хотя, судя по анализам, непрерывный изоморфизм для ряда $ZnAl_2O_4$ — $MgAl_2O_4$ не доказан. Более того, в шпинели примеси Zn редки и не превышают 2 вес. % ZnO . То же относится и к примесям Mg в ганите, и лишь в аутомолите содержание MgO доходит до 10—14 вес. %, что позволяет думать, что аутомолит может быть самостоятельным минеральным видом промежуточного между $ZnAl_2O_4$ и $MgAl_2O_4$ состава. Наряду с этим примеси ZnO установлены в ряде других шпинелидов — магнетите (до 1% ZnO), якобите (до 2%), хромите (до 5%), для которых устанавливается изоморфизм $Fe^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+}$, $Mn^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+}$ в пределах, наиболее типичных для ганита и шпинели. Следует отметить, что, поскольку Fe_H^{2+} и Mn_H^{2+} имеют в ковалентных соединениях, как и Zn^{2+} , sp^3 -гибридизированные орбитали, а также то, что Mn и Fe являются d -элементами и даже той же серии (кайносимметриков), для минералов более обычным является изоморфизм $(^4)Zn \rightleftharpoons (^4)Mn_H^{2+}$ и $(^4)Zn \rightleftharpoons (^4)Fe_H^{2+}$. В связи с этим можно упомянуть франклинит $(Zn, Fe, Mn)Fe_2O_4$ (до 16,4 вес. % MnO и 15,6 вес. % FeO), цинкит (до 6,2% MnO), сфалерит ZnS (до 20 вес. % Fe и 6 вес. % Mn), хотя различия в характеристиках, особенно $\gamma_{орбл+}$, $r_{орб}$ и γ_i , у Mn_H^{2+} , Fe_H^{2+} , с одной стороны, и Zn^{2+} — с другой, достаточно велики; сказанное относится и к таким свойствам атомов, как $r_{орб}$, F , $\gamma_{орб}$, хотя I_2 и r_i у них достаточно близки:

Катион	$r_{орб}$	I_2	F	$\gamma_{орб}$	$\gamma_{орбл+}$	r_i (КЧ=4)	γ_i
Mn_H^{2+}	1,278	15,64	-0,97	-0,76	40,3	—	17,5
Fe_H^{2+}	1,227	16,18	0,58	0,47	44,4	0,71	18,8
Zn^{2+}	1,065	17,94	0,09	0,09	61,3	0,68	61,3

Таким образом, IIb -элементы существенно отличаются как от IIa -элементов, так и от остальных d -элементов. Из-за этого IIb -элементы иногда даже не включают в число d -элементов [91].

p -Элементы отличаются от предыдущих прежде всего тем, что в полностью валентном состоянии их катионы имеют высокие СХ. Поэтому большинство из них известно в виде неметаллических элементарных веществ, анионообразователей в комплексных анионах или простых анионов; в то же время известны и неполновалентные p -катионы (Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Se^{4+} , Te^{4+} и др.), входящие в состав целого ряда природных халькогенидов, оксидов, оксосолей. Важнейшей их особенностью, принципиально отличающей их от неполновалентных f - и d -катионов, является то, что их неполная валентность определяется наличием в атомах относительно устойчивой «гелиевой» ns^2 -орбитали. Следствием ее устойчивости является образование несвязывающей электронной пары E , занимающей определенное (и немалое) пространство в $(ME)X_n$ -группировке и далее в кристаллической структуре, и влияющей на расположение валентных орбиталей, углы связи катион — лиганд. С увеличением квантового числа (атомного номера) E -пара утрачивает это значение и становится стереохимически инертной, как это характерно для Tl^+ , в большинстве случаев для Pb^{2+} , часто для Bi^{3+} . Такие катионы по ряду свойств становятся близкими к s -катионам, что особенно ярко проявляется на паре $K^+ \rightleftharpoons Tl^+$ в ряде силикатов.

Указанными особенностями E -пар объясняется та важнейшая отличительная черта p -элементов, что их неполновалентные катионы не обладают особыми магнитными и электрическими свойствами, проявляя себя в соединениях как партнеры по ковалентной связи.

Наконец, надо отметить определенную кристаллохимическую близость Al^{3+} и Be^{2+} , обладающих при $KЧ=4$ близкими величинами γ_i (60,5 и 52,0 соответственно).

Все перечисленные особенности химических свойств элементов необходимо принимать во внимание в первую очередь при разработке минералогокристаллохимической систематики элементов, сопоставления их роли в конкретных веществах, разработке научных основ систематики минералов и химических соединений.

МИНЕРАЛОГО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Минералогокристаллохимическая систематика элементов должна отвечать на вопрос: какой тип веществ предпочтительнее всего образует данный элемент в конкретной физико-химической обстановке минералообразования (элементарное вещество, халькогенид, оксид, оксосоль и т. д.), выступает ли он в виде катиона или аниона определенной валентности, каким типом химической связи будет обладать минерал. К этому можно подойти, если на фоне Системы выделить отдельные поля, объединяющие элементы с близкими кристаллохимическими свойствами, используя в качестве меры СХ преимущественно γ_i [41]. Целесообразно выделить их 12 (табл. 8).

1. Поле водорода, включающее лишь один весьма своеобразный элемент H, который в виде H^+ в составе комплексных ионов (OH^- , H_3O^+ , $H_5O_2^+$ и т. п.), молекул H_2O входит в ряд оксидов со структурой соединений включения во все гидроксиды, большое число оксосолей, образующихся преимущественно в земной коре (при достаточно высоком p_{H_2O}), роль которых увеличивается при переходе от глубинных к верхним горизонтам земной коры. Роль H как катиона выражена красной компонентой штриховки, покрывающей это поле. С другой стороны H известен химикам как анион в гидридах, не установивших пока в виде минералов (желтая составляющая штриховки с поперечной разграфкой). Специфические свойства водорода отражаются и в том, что в природе он весьма устойчив в газообразном состоянии, а в верхних слоях атмосферы — в атомарном; однако газы не входят в объекты минералогии.

2. Поле элементов с низкими СХ, включающее Li, Na, Mg и их тип-аналоги. Эти элементы образуют типичные катионы, для которых характерна ионная связь с халькогенами, кислородом и тем более галогенами. При этом их связь с халькогенами обладает наинизшей прочностью (низкая степень ковалентности), что объясняет легкое гидролитическое разложение подобных халькогенидов. Для оксосоединений величина γ_i катионов рассматриваемых элементов слишком низка по сравнению с O^{2-} . Из-за этого они дают самостоятельные однометалльные оксосоли, как правило, с сильными оксоанионами, тогда как, например, в силикатах выступают лишь партнерами катионов, имеющих более высокие γ_i -сложные силикаты, алюмосиликаты и т. п. минералы. Типичны они и для сложных оксидов. В соединении с галогенами они дают как сложные, так и простые галогениды (CaF_2 , $NaCl$, KCl и т. п.), устойчивые и достаточно широко распространенные в природе. В то же время Li, Na и Mg, дающие катионы с заметно более высокими γ_i , образуют не только двойные ($LiAlSi_2O_6$, $NaFeSi_2O_6$ и др.), но и однометалльные оксосоли (Mg_2SiO_4 , Li_3PO_4 , $Na_2[B_4O_5(OH_4)] \cdot 8H_2O$) и др. Указанная специфика Li, Na и Mg по сравнению с остальными элементами этого поля объясняется кайносимметричным характером их предвнешних электронов, становящихся внешними в полновалентных катионах. Эта их особенность отмечена горизонтальной двойной границей, отделяющей Li, Na и Mg от s'' -элементов — K, Ca и их шелл-аналогов.

3. Поле редкоземельных и радиоактивных элементов, объединяющее, с одной стороны, редкоземельные элементы (TR) Sc, Y, Ln, с другой —

радиоактивные $5f$ -элементы, из которых самостоятельные минералы известны лишь для Th и U. Редкоземельные элементы встречаются в минералах преимущественно в виде трехвалентных катионов TR^{3+} , для которых из-за невысоких СХ характерна ионная связь не только с кислородом, но и с серой. При этом из-за более высокой валентности (заряда катиона), чем у катионов щелочных и щелочноземельных элементов, т. е. более высокой энергии кристаллической решетки, даже сульфиды редкоземельных элементов устойчивы к гидролизу, хотя в природе они и не встречаются в виде минералов из-за низких кларков и своеобразной геохимии TR , связывающихся с кислородом в оксиды и оксосоли.

Среди последних есть даже однометалльные оксосоли (например, монацит $LpPO_4$, ксенотим YPO_4), в том числе и однометалльные силикаты (тортейтит $Y_2Si_2O_7$ и т. п.). Еще прочнее соединения Lp^{4+} с кислородом, из которых в виде минерала известен церианит CeO_2 . К Lp^{4+} по СХ и свойствам близки Th^{4+} и U^{4+} , известные в виде торанита ThO_2 и уранинита UO_2 , обладающими, кстати, той же структурой, что и церианит. В то же время роль U в минералах более разнообразна, поскольку он известен в них в виде U^{6+} . Последний, однако, в кислородных соединениях, наиболее распространенных минералах урана, выступает как крупный низкозарядный комплексный катион уранила UO_2^{2+} , который по СХ и свойствам приближается к щелочноземельным катионам. Этим объясняется появление UO_2^{2+} в многочисленных вторичных фосфатах, арсенатах, ванадатах, молибдатах и т. п. минералах, в которых он выступает наравне с Ca^{2+} , Ba^{2+} , даже K^+ .

Все сказанное заставляет поле редкоземельных и радиоактивных элементов раскрашивать в красный цвет, отвечающий ионной связи, выделяя его косою штриховкой, отличающей это поле от поля 2. Радиоактивные $5f$ -элементы отделены от редкоземельных (как некайносимметрики) двойной горизонтальной линией.

4. Поле (разорванное на табл. 8) из двух элементов — Be и Al, связанных диагональным сходством и известных лишь в виде полновалентных катионов со средними величинами γ_i , что при их малых размерах позволяет в соединениях с элементами, обладающими высокими СХ (O, галогены), выполнять двойственную функцию: катионную в ионных оксидах, оксосолях, галогенидах и слабую анионообразовательную в бериллатах, алюминатах, берилло- и алюмосиликатах. Двойная роль Al^{3+} выражается в смене КЧ с 6 (как основание; $\gamma_i = 46,6$), до 4 (как анионообразователь; $\gamma_i = 60,5$), тогда как у Be^{2+} в том и другом случае КЧ=4 ($\gamma_i = 52,0$); по аналогии с алюмосиликатами алюминия некоторые соединения Be условно можно трактовать как бериллосиликаты бериллия (фенакит $BeBeSiO_4$) и т. п.). Свойства этих элементов как оснований отмечены красной компонентой штриховки, роль слабых комплексообразователей (в бериллатах, алюминатах, берилло- и алюмосиликатах) — желтой.

К этому полю примыкает и Ga-шринк-аналог Al, встречающийся редко в виде самостоятельных минералов. Катионная роль Ga (красная компонента штриховки) проявляется в близости его свойств с ^{63}Al , что приводит при малом кларке Ga к его эндокриптии в природных оксидах, гидроксидах и силикатах Al. С другой стороны, в соединениях с элементами, имеющими более низкие СХ (халькогенами) при sp^3 -гибридизации, Ga становится партнером по ковалентной связи (галлаты, тиогаллаты, в частности галлит $CuGaS_2$), в чем проявляются его халькофильные свойства (синяя компонента штриховки). Этим же объясняется его эндокриптия в сфалерите и ряде других халькогенидов с катионами, характеризующимися sp^3 -гибридизацией.

5. Поле кайносимметричных d' -элементов от Ti до Ni (Sc и Y из-за низкой СХ отнесены к полю 2). В низковалентном состоянии эти элементы дают катионы с низкими γ_i , для которых типична ионная связь с O. В этом отношении подобные катионы близки к таким катионам с низкими γ_i , как Mg^{2+} , Al^{3+} . Благодаря этому между ними устанавливаются изоморфные отношения (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+});

для них типичны те же минералы, что для Mg, Al, и многочисленные двойные оксиды и оксосоли с Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и т. п. катионами.

Часть этих катионов, соединяясь с халькогенами, выступает в качестве партнеров по ковалентной связи и типична для рудных минералов. Это относится к элементам, содержащим 5 и более d -электронов (Mn, Fe, Co, Ni), в виде исключения такую же роль иногда играют Cr^{3+} (добреелит метеоритов) и V^{4+} (патронит).

Элементы этого поля, содержащие до пяти d -электронов, т. е. подсемейство легких d' -элементов первой серии, известны в минералах и в виде полновалентных катионов. Это простые (рутил, анатаз, брукит) и сложные (ильменит, перовскит, пирохлор) оксиды, сложные силикаты с Ti^{4+} . Величина γ_i у Ti^{4+} , однако, еще недостаточна для формирования прочного комплексного аниона, и это сближает его с полновалентными Zr, Nb и их шринк-аналогами, образующими самостоятельное поле в таблице, о чем речь пойдет ниже. В то же время при КЧ = 5 у Ti^{4+} (и тем более при КЧ = 4 в некоторых искусственных титанатах — Ba_2TiO_4 , Rb_2TiO_3) намечается довольно заметный переход к оксосолям. Иное дело V^{5+} и Cr^{6+} , обладающие высокими γ_i и образующие благодаря этому прочные оксоанионы, характерные для ванадатов, хроматов, что приближает их к полновалентным катионам таких элементов, как Mo, W.

Роль этих элементов в виде низковалентных катионов с низкими СХ выражена красной компонентой штриховки, комплексообразователей (анионообразователей) — сиреневой, катионов в ковалентных соединениях (халькогенидах и т. п.) — синей.

6. Поле некайносимметричных Zr, Nb и их шринк-аналогов Hf и Ta. Эти элементы образуют катионы со средними γ_i , отличающиеся большими размерами (высокие Z). Благодаря этому они типичны для сложных оксидов, силикатов, где выполняют функции слабых анионообразователей; реже они образуют простые оксиды (бадделейт). Эти свойства отмечены в табл. 8 сиреневым цветом.

Сверху к рассматриваемому полю примыкает Ti, обладающий диагональным сходством с Nb, а также V и Cr, проявляющие в некоторых соединениях анионообразовательные свойства (усиливающиеся по мере роста Z).

7. Поле Mo и W. С одной стороны, эти элементы примыкают к предыдущим, выступая в полновалентном состоянии в виде катионов редких ангидридов типа молибдита, чаще в виде компонентов сложных оксидов, лежащих на границе с оксосолями (род вольфрамита → шеелит и т. п.), слабых анионообразователей (шеелит) — сиреневая компонента штриховки. Будучи же в неполновалентном состоянии, они оказываются партнерами по ковалентной связи с халькогенами (молибденит и т. п. минералы) — синяя компонента штриховки. К этому полю снизу примыкает U.

8. Поле благороднометаллических элементов, включающее Ru, Rh, Pd, Ag и их шринк-аналоги Os, Ir, Pt, Au, т. е. тяжелые некайносимметричные d' - и fb -элементы. Для этих элементов характерно выделение в природе в виде самородных металлов (голубая компонента штриховки), содержащих часто ИП Hg, Pb, Sn, Sb, Bi, Cu. Они известны также в виде ковалентных халькогенидов (сульфидов, селенидов, тиосолей, теллуридов) и арсенидов (синяя составляющая штриховки). Перечисленные элементы в виде оксидов как минералы достоверно не установлены, не известны они и в виде оксолей; в виде галогенидов встречается только Ag.

9. Поле Cu, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Pb объединяет последние d'' - (Zn, Cd, Hg) элементы, а также Cu и первые тяжелые p -элементы (In, Tl, Pb), для которых типична ковалентная связь с халькогенами и кислородом (сплошная синяя окраска). При этом среди минералов наиболее распространены их халькогениды — основные минералы рудных ассоциаций, и эти элементы можно считать типично халькофильными. Оксиды встречаются реже и в небольшом количестве (исключение составляет лишь куприт) как продукты окисления первичных халькогенидов. Почти все из этих элементов известны и в самородном виде, причем ртуть достаточно обычна для разного рода амальгам, а самородная медь образует иногда крупные скопления.

Особо следует сказать, что Tl^+ , обладающий большой величиной r_i и стереохимически инертной E -парой, близок по кристаллохимическим свойствам к K^+ , из-за чего Tl часто образует ИП в ряде минералов K , т. е. Tl^+ выступает в этом случае как типичный катион — партнер по ионной связи.

10. К рассмотренному полю справа примыкает поле, объединяющее $Ge, Sn, As, Sb, Bi, Se, Te$, которые отличаются от более легких p -элементов тех же подгрупп тем, что они некайносимметрики (лежат ниже горизонтальной двойной границы). Для этих элементов характерна двойственная роль, определяющаяся величиной SX лигандов. Так, в соединении с халькогенами они выступают как типичные партнеры по ковалентной связи (синяя компонента штриховки), т. е. оказываются характерными халькофильными элементами.

С кислородом, отличающимся значительно более высокой величиной SX , эти катионы дают оксиды (ангидриды) со слабо→сильно кислыми свойствами (желтая компонента штриховки), известные в зонах окисления рудных месторождений обычно в небольшом количестве; здесь же известны и оксосоли, в которых указанные элементы выступают как анионообразователи — арсенаты, антимонаты, селенаты и т. п. Лишь полновалентный Sn^{4+} образует достаточно устойчивый касситерит.

11. Поле, объединяющее кайносимметричные p -элементы B, C, N, O, F и p -элементы (кроме Al) с кайносимметричными предвнешними электронами Si, P, S, Cl (сплошная желтая окраска выше горизонтальной двойной линии). Для элементов с высокими SX , лежащих в этом поле, O, F, Cl в минералах типична роль анионов, остальные элементы обычно выступают в виде анионообразователей оксокислот, соли которых широко распространены в виде минералов (нитраты, карбонаты, бораты, сульфаты, фосфаты, силикаты — перечислены по мере уменьшения γ_i анионообразователя). Реже эти элементы играют в минералах роль анионов (нитриды, карбиды, фосфиды, силициды, установленные преимущественно в метеоритах; особое положение среди них занимает S , поскольку сульфиды достаточно широко распространены и в земной коре).

12. Поле $Bг$ и I объединяет некайносимметричные (тяжелые) галогены (ниже двойной горизонтальной линии), выступающие в виде анионов в довольно редких в природе галогенидах, главным образом Ag (сплошная желтая окраска).

13. Особое поле образуют He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn , известные в природе как благородные газы (зеленая окраска).

Кратко выделенные поля можно перечислить следующим образом:

1. Водорода (средняя SX) — H .
2. Щелочных и щелочноземельных элементов (низкие SX) — $Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Sr, Ba$.
3. Редкоземельных и радиоактивных элементов (низкие — средние SX) — TR, U, Th .
4. Амфотерных элементов (низкие — средние SX) — $Be, Al, (Ga)$.
5. Кайносимметричных d' -комплексобразователей (средние — высокие SX) — $Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$.
6. d' -Некайносимметричных комплексобразователей (средние — низкие SX) — Zr, Hf, Nb, Ta .
7. Молибдена и вольфрама (средние — высокие SX) — Mo и W .
8. Благородно-металлических элементов (низкие — средние SX) — $Ru, Rh, Pd, Ag; Os, Ir, Pt, Au$.
9. Халькофильных элементов с низкими SX — $Cu, Zn, Cd, Hg, (Ga, In), Tl, Pb$.
10. Халькофильных элементов со средними SX — $Ge, Sn; As, Sb, Bi; Se, Te$.
11. Легкие анионообразователи (высокие SX) — $B; C, Si; N, P; O, S; F, Cl$.
12. Тяжелые анионообразователи (высокие SX) — $Bг, I$.
13. Благородно-газовые элементы — $He, Ne; Ar, Kr, Xe, Rn$.

Наконец, следует сказать, что на этой же таблице жирной ломаной показана граница между «металлическими» (с низкими и средними SX) и «неметаллическими» элементами (со средними и высокими SX), учитываю-

шая диагональное сходство В—Si и Ge—Sb и сходство между шпринк-аналогами Si—Ge и Sb—Bi.

Описанная минералого-кристаллохимическая систематика обнаруживает ряд общих черт с геохимическими систематиками элементов и прежде всего с систематикой А. Н. Заварицкого (см. рис. 13). Подобное сходство подчеркивает ее большое значение, поскольку она находит отражение и в громадном объеме фактического материала по петрологии, учитывавшегося А. Н. Заварицким при разработке его систематики. Интересно, что она довольно близка и к технической систематике элементов Г. Берга. Последнее представляется закономерным, поскольку минералого-кристаллохимическая систематика элементов объединяет их по кристаллохимическому сходству, определяющему тип химической связи образующихся соединений, возможность изоморфизма и т. п. свойства кристаллических веществ. В свою очередь, они определяют общность генезиса минералов одной минералого-кристаллохимической группы элементов, совместное вхождение их в руды, горнохимическое сырье и т. д., возможность образования, в частности, сплавов. В качестве примера к последнему можно напомнить, что обычными легирующими присадками к стали являются Co, Ni, Mn, Cr, V, Mo, W, но не Cu, Zn или Pb. Напротив, в промышленности широко используются сплавы Cu—Zn, Pb—Sn, Pb—Bi.

Таким образом, предлагаемая минералого-кристаллохимическая систематика элементов находит свое отражение как в природных, так и в искусственных продуктах, т. е. может служить основой для более глубокого понимания естественной связи между различными элементами и их соединениями. В то же время минералого-кристаллохимическая систематика не отражает всех свойств элементов, поскольку ограничена в основном P — T условиями земной коры. Их изменение вызовет и изменения систематики. С этим связана и ограниченность ее применения для синтетических продуктов.

Ниже показано, что приведенная систематика элементов позволяет глубже понять закономерности химического состава минералов, их свойств, условий образования, место в отдельных геосферах, роль в других космических телах. Она же служит естественной основой для разработки систематики минералов.

ОСНОВЫ СИСТЕМАТИКИ МИНЕРАЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее широко распространенные минералогические систематики можно объединить в три группы, различающиеся по принципам, положенным в их основу: 1) химические, 2) кристаллохимические, 3) генетические систематики. Подобное их разделение достаточно условно, поскольку авторы минералогических систематик чаще стремятся к использованию совокупности всех этих принципов, отдавая, однако часто неосознанно, преимущество тому или другому, что и служит основанием для отнесения каждой из систематик в одну из указанных трех групп. Не вдаваясь в глубокий критический их анализ и историческую последовательность развития, остановимся лишь на главнейших их особенностях и относительных преимуществах.

К химической группе систематик можно отнести все те систематики, в которых за основу приняты химические признаки. Такой подход понятен, поскольку минералы — это природные химические соединения. Однако из-за недостаточной разработанности исходной систематики неорганических веществ в целом, особенно сложных по составу, он оказывается весьма схематичным. Здесь дело обычно ограничивается выделением классов (по анионной части соединения), тогда как подразделение внутри классов базируется прежде всего на слишком общем «химикоарифметическом» представлении о типе соединения — M_2X , MX , M_2X_3 , MX_2 и т. д. Эта систематика принята в большом числе справочников по минералогии [65, 106, 264] и широко используется в различных монографиях, в том числе и кристаллохимических [271, 276]. Основной ее недостаток — объединение в один таксон минералов с весьма существенными различиями в структурах, свойствах, условиях образования. Примеров, подтверждающих сказанное, можно привести очень много. Ограничимся лишь некоторыми из них. Так, близко друг к другу в такой систематике располагаются, например, ZnS , CuS , PbS , HgS , NiS ; FeS_2 и MoS_2 ; BeO , HgO , PbO ; Tl_2O_3 и Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , As_2O_3 и т. д., имеющие не только разные структуры, но и различные условия образования, парагенетические ассоциации.

Кристаллохимическая систематика минеральных видов наиболее полно разработана А. С. Поваренных [121, 122, 251]. Однако из-за недоучета значения типа химической связи и многих других чисто химических признаков здесь также много противоречий с особенностями химического состава природных минералов (их изоморфизма), свойствами, условиями образования. Так, в одну группу попадают, например, ковалентный PbS и ионные MnS , CaS или диэлектрик корунд Al_2O_3 , неустойчивый в ассоциации с SiO_2 и отличающийся металлической проводимостью гематит Fe_2O_3 , устойчивый в ассоциации SiO_2 . То же можно сказать о биксбитте Mn_2O_3 , часть Mn^{3+} в котором может замещаться на Mn^{2+} и Si^{4+} по схеме $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}Si^{4+}$, и авиценните Tl_2O_3 , образующимся в существенно иных условиях и имеющим совершенно иные особенности состава. И подобных примеров сотни.

Такое состояние систематик, базирующихся на весьма общих химических или структурно-геометрических (часто называемых кристаллохимическими) признаках, естественно, не может удовлетворять минералога, поскольку в них объединение минералов в группы и другие более высокие

таксоны опирается на признаки, не позволяющие учитывать специфику состава, свойств, генезиса минералов, что является главной задачей минералогии. Наиболее активно формально химическим (химикоарифметическим) и кристаллохимическим (кристаллогеометрическим) классификациями противостоит И. Костов [86—90], предложивший в виде альтернативы генетические принципы систематики минералов, базирующиеся на оригинальной геохимической систематике элементов (см. очерк II и [87]). Однако любая чисто генетическая классификация в минералогии вряд ли может рассчитывать на широкое внедрение в повседневную практику монографии, учебники и справочники, поскольку всем им присущи два органических недостатка — необходимость повторного рассмотрения многих минералов из-за их полигенности и отрыв от структурно-химической основы, в лучшем случае лишь формально-схематический учет структурных признаков, что выразилось, в частности, у И. Костова в генерализации их до уровня изометрических, планальных и аксиальных. В настоящее время представляется следующий выход из создавшегося положения — подробная разработка химических, а затем структурных признаков, поскольку химические признаки определяют особенности химической связи в минерале, закономерности отклонения его состава от идеального, генезис структуры, опосредованный условиями образования минерала, его парагенезисом. Именно с этой целью пришлось разработать гораздо подробнее, чем это было сделано до сих пор, представление о сходстве и различии в свойствах элементов — по вертикали, горизонтали и диагоналям Системы, о зависимости типа химической связи и кристаллической структуры от свойств элементов (см. очерк I), минералого-кристаллохимическую систематику элементов (очерк II). Базируясь на них, можно разрабатывать единую химико-структурную систематику минералов, которая естественно привела бы к объединению в близкие или те же самые таксоны минералы, сходные по составу, свойствам, генезису. Выработке общих принципов такой систематики и посвящена данный очерк. Детальнее систематика более мелких таксонов разработана на примере халькогенидов—и особенно оксидов, завершающих эту книгу.

Говоря о минералогической систематике, необходимо особо подчеркнуть, что она разрабатывается для объектов с очень большим набором признаков, интересующих минералога. Поэтому полная систематика может быть представлена лишь в многомерном пространстве. Каждый же из частных ее вариантов, обычно табличный (как наиболее удобный), дает лишь одно из возможных сечений этого многомерного пространства и для более полного понимания систематики в целом иногда необходимо специальное исследование перекрещивающихся связей.

ПОНЯТИЕ МИНЕРАЛА И МИНЕРАЛЬНОГО ВИДА

Минералогия зародилась много веков назад как наука о природных ископаемых веществах и продуктах, получаемых из них. К минералам причислялись наряду с кристаллами различные «земли», почвы, горные породы, торф, каменный уголь, янтарь. Для минералов допускалось твердое, жидкое и даже газообразное состояние. По мере накопления знаний и происходящей в связи с этим дифференциацией наук, конкретизации объектов исследования происходило изменение и понятия «минерал». К минералам в настоящее время относят природные кристаллические вещества, образовавшиеся без вмешательства человека в результате геохимических или космохимических процессов, например на Земле (в любой из ее геосфер — от атмосферы до ядра), Луне, любом космическом объекте, физико-химические условия на которых допускают существование кристаллических веществ.

Из числа минералов при этом исключаются органические соединения, образующиеся в результате природных процессов, в том числе и твердые,

рассматриваемые обычно среди каустобиолитов, хотя кристаллические солеподобные органические соединения и попадают иногда в число минералов [138]. Кроме того, из минералов исключаются аморфные образования, широко известные, например, в почвах, и стекла, столь характерные для некоторых вулканических пород. Лишь небольшое число аморфных веществ типа опала, аллофана и метамиктные минералы как бывшие в кристаллическом состоянии рассматриваются до сих пор даже в курсах минералогии, поскольку они генетически тесно связаны с широко распространенными кристаллическими образованиями ¹.

К минералам относятся кристаллические тела без ограничения размеров индивидов. Это могут быть отдельные кристаллы весом десятки, сотни и тысячи килограмм, мельчайшие кристаллические частицы структур распада и коллоидно-дисперсных систем.

Минералы имеют ряд существенных признаков, отличающих их от синтетических веществ. Из них важнейшими следует, очевидно, считать:

1. Синтетические вещества могут получаться в любых физико-химических условиях, тогда как физико-химические условия образования минералов, например на Земле, заключены в более узкие рамки, прежде всего по давлению, температуре, *pH* и *Eh*.

2. Синтетические вещества могут получаться в системах с любым соотношением компонентов, тогда как минералы образуются в системах, состав которых зависит от распространенности отдельных элементов и геохимической предьстории, определяющей их рассеяние или концентрацию.

Благодаря этому минералы по своему составу, с одной стороны, ограничены, с другой — часто значительно сложнее синтетических аналогов, прежде всего из-за изоморфизма, ионного обмена и тому подобных явлений.

Историческое развитие минералогии привело к тому, что в настоящее время термин «минерал» является неоднозначным, поскольку употребляется «для обозначения минерального индивидума, разновидностей, вида, рода, нередко и более высоких таксонов и даже смесей» [18]. Недостаточность термина «минерал» понимал еще А. К. Болдырев, очевидно первым введший в минералогию понятие вида. Он писал: «Под минералогическим видом мы будем разуметь все минералы, обладающие одним и тем же химическим составом и одним и тем же кристаллическим строением» [19]. Поясняя свое определение применительно к твердым растворам, А. К. Болдырев различал чистые (однокомпонентные) минеральные виды, отвечающие крайним членам (компонентам) твердых растворов, двух-, трех- и более компонентные минеральные виды с условно принятыми границами по составу, «когда у нас не будет никаких важных доводов в пользу иной, более естественной разбивки» [19].

Не вдаваясь в подробности дискуссии о понятии минерального вида и рассмотрении различных определений, что сделано ранее [41], можно дать следующее его определение, базирующееся на определении В. С. Соболева [139]: к одному минеральному виду относятся минералы с однотипной структурой и с составом, отвечающим индивидуализированным химическим соединениям (в том числе крайним и промежуточным членам серий непрерывных твердых растворов), который может изменяться в границах, определяемых: 1) непрерывностью изменения (а в сериях непрерывных твердых растворов — условно принятыми границами, например, в бинарных 0—25, 25—75 и 75—100 мол. % одного из компонентов); 2) невозможностью равновесного существования двух или нескольких фаз в известном интервале *T* и *P* природного физико-химического процесса.

Таким образом, минералы одинакового состава, но разной структуры — полиморфные модификации ² — относятся к разным минеральным видам.

¹ Для них Г. Б. Бокий [18] предлагает термин «минералоид».

² Следует отметить, что, как правило, недостаточно исследованы детали состава веществ, относящихся к полиморфным модификациям. В частности, обычно неизвестны пределы отклонения состава от стехиометрии или содержания некоторых важных микропримесей (например, *O* в сульфидах), которые могут быть причиной образования того или иного минерала, до сих пор рассматривавшегося в качестве полиморфа.

Каждая из полиморфных модификаций имеет свое физико-химическое поле устойчивости, в пределах которого равновесное существование другой модификации невозможно. Поэтому к разным минеральным видам относятся сфалерит и вюртцит, высоко- и низкотемпературный кварц, кианит, андалузит и силлиманит, кальцит и арагонит и т. п.

Поли типы, однако, должны относиться к одному минеральному виду и рассматриваться как его структурные разновидности. Главный довод в пользу сказанного — отсутствие определенного физико-химического поля устойчивости каждого из политипов, т. е. возможность одновременного существования нескольких политипов и даже появления их при одинаковых значениях температуры и давления. Точно так же разновидностями одного минерального вида будут, например, энантиоморфные формы (правый и левый кварц), минералы, различающиеся тонкими деталями структуры (многие случаи упорядочения), магнитными свойствами.

Особо следует сказать о минералах со смешанно-слоистой структурой. Здесь в качестве отдельных минеральных видов выделяют компоненты, входящие в состав подобных соединений. Каждый же конкретный минерал характеризуется количественным соотношением подобных компонентов.

Каждый из минеральных видов отвечает, таким образом, определенному химическому соединению. В то же время состав каждого минерала, как уже отмечалось, может существенно отличаться от упрощенной (теоретической) формулы. Более того, многие минералы по составу не отвечают такой формуле, тогда как в лабораторных условиях можно получить аналогичное соединение в чистом виде. Примеров, иллюстрирующих сказанное, очень много. В качестве одного из них можно назвать минералы рода граната. В большинстве случаев их состав отвечает смеси двух, трех, четырех или большего числа крайних членов — миналов³, теоретические формулы которых можно написать в виде $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$, $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$, $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$, $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$, $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$, $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$, $Mg_3Cr_2[SiO_4]_3$, что отвечает отдельным минеральным видам — пиропу, альмандину, спессартину, гроссуляру, андрадиту, уваровиту, кноррингиту. При этом известны редкие гранаты, довольно близкие к первым пяти приведенным формулам, тогда как природный уваровит содержит не более 15 мол. % $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$; не обнаружен в природе и минерал, близкий к $Mg_3Cr_2[SiO_4]_3$, хотя синтетический аналог его получен.

В качестве другого примера можно привести минералы рода турмалина, состав которых можно представить в основном как твердый раствор

Дравита —	$NaMg_3Al_6[Si_6O_{18}]$	$[BO_3]_3(OH, F)_{3+1}$
Шерлита —	$(Na, Ca) Fe_3Al_6[Si_6O_{18}]$	$[BO_3]_3(OH, F)_{3+1}$
Эльбаита —	$Na(Li, Al)_3 Al_6 [Si_6O_{18}]$	$[BO_3]_3(OH, F)_{3+1}$
Тсилаизита	$NaMn_2Al_6 [Si_6O_{18}]$	$[BO_3]_3 (OH, F)_{3+1}$

При этом тсилаизит является теоретическим миналом этой смеси, и в природе пока не обнаружены турмалины, приближающиеся к такой формуле.

Ограниченные твердые растворы относятся к одному минеральному виду. Так, к одному минеральному виду — сфалериту относится почти чистый природный ZnS и все его разновидности, содержащие различное количество ИП Fe, Mn, Cd, даже если их содержания будут очень высокими, как это имеет место иногда для Fe (до 20%). В то же время в зависимости от состава выделяют такие разновидности сфалерита, как клейофан — почти бесцветный, наиболее близкий к чистому ZnS , марматит, содержащий значительные примеси Fe и имеющий по этой причине черный цвет, пршибрамит — содержащий примеси Mn, Cd, Ag и имеющий красный цвет и т. д.

Иные принципы положены в выделение минеральных видов для рядов непрерывных твердых растворов. Так, например, разные по составу мине-

³ Миналами могут быть как реально существующие, так и условные «компоненты», типа уваровита в гранатах, тсилаизита в турмалинах, чермакита в пироксенах и т. д.

ралы — форстерит $Mg_2[SiO_4]$, фаялит $Fe_2[SiO_4]$ и тефроит — $Mn_2[SiO_4]$, имеющие идентичную структуру, образуют в природе непрерывные твердые растворы. В этом случае ряды двойных твердых растворов (форстерит — фаялит, фаялит—тефроит и форстерит—тефроит) делятся на три минеральные виды, отвечающих двум крайним и одному промежуточному члену. Состав крайних членов ограничивается 25 мол.% второго компонента. Наряду с этим выделяется минеральный вид — реперит, представляющий твердый раствор всех трех компонентов (рис. 14.) В других случаях подразделения принимаются более дробными. Тогда состав промежуточных минеральных видов характеризуется часто номером, отвечающим содержанию (в мол.%) одного из крайних членов (плаггиоклазы, ромбипроксенны и др.)⁴.

При ограниченном двухстороннем изоморфизме каждый из ограниченных твердых растворов относится к самостоятельному минеральному виду, даже если в лабораторных условиях удастся добиться полной смесимости между ними. Если в природе наряду с ограниченными твердыми растворами в специфических условиях (например, при закалке в результате резкого охлаждения расплава) возникают непрерывные изоморфные смеси, выделяют минимум три минеральных вида, отвечающих соответственно каждому из ограниченных твердых растворов и неограниченному твердому раствору, возникающему в этих условиях.

Характерным в этом отношении является подразделение на минеральные виды калиево-натриевых полевых шпатов. В условиях низких температур изоморфизм в системе $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8$ ограничен. В связи с этим здесь выделяют два минеральных вида: ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$ ⁵ и альбит $Na[AlSi_3O_8]$. Третий минеральный вид — санидин $(K,Na)[AlSi_3O_8]$ характеризует высокотемпературные твердые растворы.

Изоморфные смеси со статистическим распределением атомов устойчивы лишь при относительно высокой температуре — своей для каждой из смесей. При снижении температуры в результате анизотропии кристаллического поля все отчетливее начинает проявляться тенденция к упорядочению структуры. Так, появляются упорядоченные твердые растворы, которые обладают рядом специфических свойств, характерных для самостоятельных соединений. Это приводит к появлению вместо одного нескольких новых минеральных видов. В качестве примеров можно привести эволюцию представлений о плаггиоклазах, амфиболах, блеклых рудах [36], трактованных еще недавно в качестве сложных изоморфных смесей с непрерывно изменяющимся составом.

Особенности структуры, состава, физических свойств минералов кладутся в основу выделения разновидностей. Выше уже говорилось о структурных разновидностях — поли типах одного и того же соединения, правых и левых формах, разновидностях, различающихся магнитными свойствами. В качестве примеров разновидностей, выделяемых по другим признакам, можно привести травяно-зеленую разновидность берилла, содержащую примеси Сг или V, называемую изумрудом; железосодержащую его разновидность, прозрачную, водяно-голубого цвета — аквамарин; бо-

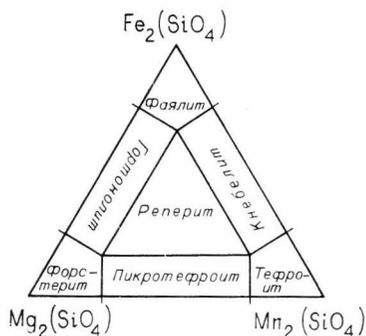


Рис. 14. Схема выделения минеральных видов в роде оливина — трехкомпонентных твердых растворов форстерита $Mg_2(SiO_4)$, тефроита $Mn_2(SiO_4)$ и фаялита $Fe_2(SiO_4)$

⁴ Если промежуточные представители изоморфного ряда не имеют специального названия, как в случае твердых растворов форстерит-фаялит-тефроит, используют названия крайних членов. Так, твердый раствор $Pb(S, Se)$ называют галенит-клаусталитом.

⁵ Известны также более низкотемпературные мезомикроклин и микроклин, отличающиеся от моноклинного ортоклаза деталями упорядоченности структуры.

гатый железом сфалерит; имеющий черную окраску марматит; полевоы шпат с микровключениями гематита, вызывающими искристую окраску, — солнечный камень; округлые выделения слюды скорлуповатоконцентрического строения — барботов глаз; скрытокристаллический порошокватый сфалерит — брункит. Таких примеров можно привести очень много.

Каждая из разновидностей обычно типоморфна для того или иного парагенезиса, определяющего либо специфический минерал, либо формы выделения или другие особые свойства, послужившие основанием для ее выделения, и с этой точки зрения представляет интерес, особенно для минералога.

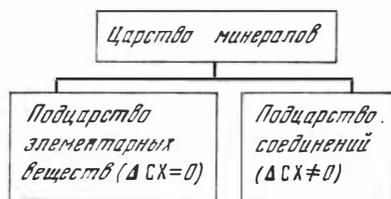
ОСНОВЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМАТИКИ

Поскольку минералы являются химическими кристаллическими веществами различного состава, их систематика должна базироваться на таких свойствах элементов (атомов), которые можно прямо связать с химическими свойствами и в первую очередь с типом химической связи в кристаллической структуре. Важнейшими из подобных характеристик элементов являются: а) силовые характеристики, измеряемые величинами $\gamma_{орб}$ и $\gamma_{орб}^{n+}$ для свободных атомов и ионов, или, например, γ_i для катионов в ионных кристаллах; б) суммарная величина атомного номера ΣZ . Именно от соотношения разности SX и величин ΣZ зависит тип связи в кристаллах, что иллюстрировалось выше на примере соединений $A^N B^{8-N}$ (см. рис. 12).

При табличной наиболее удобной форме выражения систематики из двух указанных величин в качестве основной должна быть принята какая-то одна, за которую в рассматриваемом случае следует взять SX . В дальнейшем при переходе к все более мелким таксонам развитие систематики следует строить на детализации химических, а затем и структурных признаков, учитывая также приведенные сведения о сходстве и различии между элементами в рамках групп-, тип-, шелл- и шринк-аналогов.

Разработка детальной систематики для всех известных минералов (которая может послужить прототипом и для систематики неорганических кристаллических веществ) — дело сложное и не является предметом данной книги. Здесь придется ограничиться лишь самыми общими сведениями, которые могут явиться основой при ее разработке.

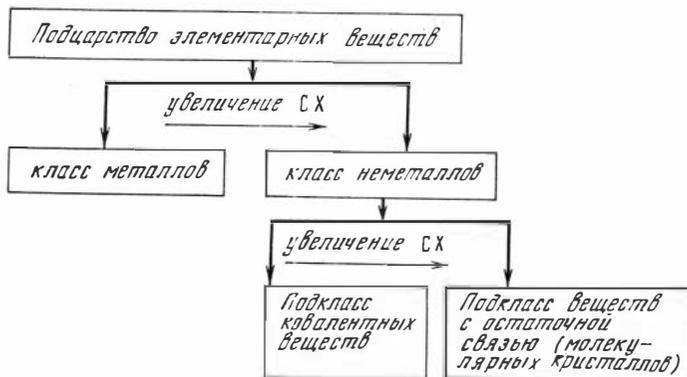
Следуя за Г. Б. Бокием [18], все минералы можно объединить в царство, являющееся самым крупным таксоном рассматриваемой систематики. Царство минералов делится прежде всего на два подцарства: 1) элементарных веществ ($\Delta SX = 0$), 2) соединений ($\Delta SX \neq 0$);



К подцарству простых веществ относится всего несколько десятков минеральных видов, тогда как к подцарству соединений относится подавляющее их большинство. Тем не менее подобное деление имеет большой смысл, поскольку условия образования химической связи и конкретных структур в первом из подцарств отличаются прежде всего тем, что среди их представителей не может быть ионных кристаллов или веществ, характеризующихся той или иной степенью ионности связи [40].

Не останавливаясь пока на определении следующих таксонов, рассматриваемых ниже, отметим, что подцарство элементарных веществ в зависимо-

сти от CX элементов делится на классы и подклассы:



Примерами минеральных видов, относящихся к классу металлов, могут быть самородная медь, минеральные виды рода серебро-золото, серебро, золото, электрум; к подклассу ковалентных веществ из числа минеральных видов относятся алмаз, лондсделит, к подклассу молекулярных кристаллов — графит, сера (α - и β -), селен и др.

Значительно сложнее выглядит систематика минералов, относящихся к подцарству соединений. Это связано не только с большим их числом, но и с разнообразием состава, типа связи, структур, заставляющими строить сложную иерархию таксонов. Здесь в зависимости от CX элемента с более сильными акцепторными свойствами, учитывая данные по групп-, тип-, шелл-, и шринк-аналогам (см. очерк I), можно выделить пять типов⁶:

1. Интерметаллические соединения.
2. Карбиды и аналоги.
3. Халькогениды.
4. Кислородные соединения.
5. Галогениды.

Первый из перечисленных типов включает соединения электроположительных элементов с низкими величинами ΔCX . Вещества, попадающие в этот тип, по свойствам близки к минералам класса металлов подцарства элементарных веществ, поскольку они занимают промежуточное (переходное) положение между элементарными веществами и соединениями, иллюстрируя один из многих случаев постепенности перехода от одних таксонов к другим в царстве минералов, что неоднократно отмечал Г. Б. Бокий [17, 18]. Поэтому описываться в учебниках и в лекционных курсах они могут и совместно, но в систематике этот случай должен специально оговариваться.

Ко второму типу относятся редкие в природе карбиды, силициды, нитриды и фосфиды, известные преимущественно как минералы из метеоритов. Это в основном соединения Fe, Ni, в меньшей мере Ti, Cr и Si с легкими кайносимметричными p -элементами — C, N, а также P, обладающие сходным типом связи, свойствами, генезисом⁷.

Третий тип включает вещества, в которых в качестве аниона выступают некайносимметричные шелл-аналоги Va -подгруппы As и Sb и шринк- и шелл-аналоги VIa -подгруппы S, Se и Te. Для этих элементов характерны средние величины CX (γ_{orb}): As (1,06), Sb (0,79), S (1,27), Se (2,02), Te (1,80) — и близкая химическая роль в соединениях. Благодаря этому наряду с арсенидами и их аналогами известны сульфиды, содержащие одновременно эле-

⁶ Среди химических веществ выделяется еще шестой тип — гидриды.

⁷ Из химических веществ к этому же типу относятся бориды, не установленные пока в виде минералов. Принадлежность боридов к рассматриваемому типу определяется тем, что он объединяет соединения с подсемейством легких кайносимметричных p -элементов B, C, N и их диагональных аналогов Si (диагональ B—Si) и P (диагональ C—P); возможно, сюда же следует относить и германиды (шринк-аналогия Si—Ge), свойства которых приближаются к интерметаллидам.

менты *Va*- и *VIa*-подгруппы (аурипигмент, реальгар, антимонит и т. п.), сульфоарсениды и сульфоантимониды с гантельными анионами типа AsS^{3-} , SbS^{3-} , тиосоли с радикалами $(\text{AsS}_3)^{3-}$, $(\text{SbS}_3)^{3-}$ и т. п. К этому же типу условно отнесены висмутиды ($\gamma_{\text{орб}}^{\text{Bi}} = 0,73$), которые по существу являются интерметаллидами; к последним близки по свойствам и многие антимониды.

Четвертый тип объединяет различные соединения с кайносимметричным элементом — кислородом, имеющим значительно более высокую *CX* ($\gamma_{\text{орб}} = 3,27$). Здесь оказываются не только оксиды и гидроксиды, но и все оксо-соли.

Пятый тип — галогениды — объединяет вещества, в которых анионами выступают элементы с максимальными для каждого из периода *CX* — галогены ($\gamma_{\text{орб}}$ от 8,64 у F до 2,95 у I).

Тип интерметаллидов, так же как тип карбидов и аналогов, объединяет соединения, в структурах которых нет анионных радикалов (комплексов). Иное дело минералы остальных трех типов. Среди них имеются вещества с простыми и комплексными ионами. По этому признаку указанные типы делятся на подтипы. Так, тип халькогенидов делится на два подтипа: 1) арсениды, теллуриды и сульфиды (с селенидами); 2) халькосоли. Тип кислородных соединений делится на два подтипа: 1) оксиды и гидроксиды; 2) оксосоли. Тип галогенидов также делится на два подтипа: 1) простые галогениды; 2) комплексные галогениды.

После этого можно приступить и к выделению классов, отнесение минералов к которым производится по типу анионов. При этом в типах интерметаллидов и карбидов классы пока не выделяются, а в остальных типах они выделяются с учетом шринк-, шелл- и тип-анalogии.

Так, среди минералов первого подтипа халькогенидов в один класс объединены сульфиды и селениды, поскольку S и Se — шринк-анalogи. Последнее приводит не только к большому структурному сходству сульфидов и селенидов, но к широкому изоморфизму между ними, рассеянию селена в природных сульфидах. Напротив, теллуриды выделены в отдельный класс, поскольку из-за различий в свойствах Se и Te теллуриды образуют самостоятельные минералы с ограниченным (чаще очень небольшим) изоморфизмом между Te и S. Благодаря этому теллуридов в природе гораздо больше, чем селенидов [264], хотя кларк Te ниже, чем у Se [159]. По признаку шелл-анalogии в самостоятельный класс отнесены арсениды и антимониды, существенно отличающиеся по составу, структуре, свойствам, генезису от минералов остальных классов рассматриваемого подтипа. В последнем классе рассматриваются и висмутиды, являющиеся, как отмечалось, интерметаллидами.

Естественное положение отдельных классов первого подтипа халькогенидов в общей систематике минералов определяется в целом величинами ΔCX . Так, наиболее близок к предшествующему типу интерметаллидов класс арсенидов (низкие ΔCX). Затем идет класс теллуридов (невысокие ΔCX при отсутствии групп-анalogии между Te и *Va*-элементами). Дальше всего от интерметаллидов находится класс сульфидов (максимальные в этом типе величины ΔCX), включающий вещества не только с ковалентной, но и с ионной связью (MgS и т. п.), намечающие естественный переход к типу кислородных соединений, для которого ионная связь преобладает.

В то же время в лекциях и учебниках по минералогии целесообразным может оказаться начать рассмотрение халькогенидов с класса сульфидов, наиболее характерного для данного типа и насчитывающего наибольшее число представителей среди минералов, а затем описывать классы теллуридов и арсенидов.

Подтип оксидов и гидроксидов по характеру анионов делится на два класса: 1) оксидов и 2) гидроксидов. Первый из них включает как простые, так и сложные оксиды. Последние намечают постепенный переход к оксосолям по мере увеличения силового усилия $\gamma_i/KЧ$ у катиона с более высокой *CX*, достигающего величины 31,2 в ниобатах типа фергуссонита (при *KЧ* у Nb равном 4). В свою очередь класс гидроксидов естественно связан с основными, кислыми, кислотно-основными оксосолями, не только содержащими

в своем составе OH^- -ион или катионы H^+ , но и являющимися часто продуктами гидролиза средних солей, точно так же как гидроксиды являются часто продуктами гидратации оксидов.

Классы в подтипе оксосолей выделяются также с учетом шринк-, шелл- и тип-аналогии. Поэтому среди минералов надкласса оксосолей с p -анионообразователями наряду с классами силикатов, боратов, карбонатов и нитратов выделяется класс фосфатов и арсенатов, а также класс сульфатов и селенатов, поскольку шринк-аналогия P и As, S и Se приводит к большому сходству соединений указанных пар элементов. В каждом из таких классов «заглавными» являются оксосоли более сильной кислоты — в приведенных случаях это фосфаты и сульфаты соответственно.

Точно так же надкласс оксосолей с d -анионообразователями целесообразно разделить на три класса: 1) вольфраматов и молибдатов, 2) ванадатов, 3) хроматов, памятуя о шринк-аналогии Mo и W и кайносимметрии Cr.

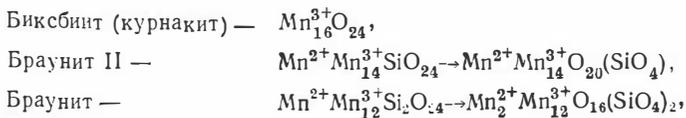
Последовательность перечисления (в описательной минералогии — рассмотрения) каждого из классов отвечает постепенному увеличению силового усилия анионообразователей, что подчеркивает постепенный переход от сложных оксидов к оксосолям все более сильных кислот. Так, классы минералов с p -анионообразователями имеют следующие величины $\gamma_i/\text{KЧ}$:

Класс силикатов	—33,2	(Si^{4+})	Класс боратов	—126,4 _y ⁽³⁾	B
Класс арсенатов	—37,4	(As^{6+})		до 47,4 _y ⁽⁴⁾	B
и фосфатов	—65	(P^{5+})	Класс карбонатов	—143,3	(C^{4+})
Класс селенатов	—55,5	(Se^{6+})	Класс нитратов	—271,7	(N^{5+})
и сульфатов	—110	(S^{6+})			

Аналогично для надкласса оксосолей с d -анионообразователями имеем:

Класс вольфраматов	—30,5	(W^{6+})	Класс ванадатов	—37	(V^{5+})
и молибдатов	—33,5	(Mo^{6+})	Класс хроматов	—59,6	(Cr^{6+})

Из приведенных величин $\gamma_i/\text{KЧ}$ видно, насколько классы силикатов, а также вольфраматов и молибдатов близки к сложным оксидам (напомним, что $\gamma_i/\text{KЧ}$ у фергуссонита 31,2). Именно поэтому среди минералов известны такие, которые намечают постепенный переход от сложных оксидов к силикатам, когда в минерале появляется Si (SiO_4 — тетраэдры в структуре) еще в подчиненном количестве, не оказывающем решающего влияния на структуру минерала и его свойства как оксида. В качестве примеров можно назвать такие минералы, как сапфирин $(\text{Al}, \text{Mg})_8\text{O}_2$ (Al, Si)₆ O_{18} , являющийся силико-алюминатом. Появление кремния в оксидах и постепенное увеличение его роли видно в ряду:



в котором браунит II и браунит являются сложными оксидами. Имеются и другие примеры аналогичного типа, но и сказанного представляется достаточно, чтобы почувствовать постепенность перехода от сложных оксидов к первому классу оксосолей с p -анионообразователями — силикатам. Эти примеры в то же время показывают, что поскольку граница эта постепенна, следует договориться о том, что же принимать за силикаты, а что за сложные оксиды, так как иначе будет происходить путаница в номенклатуре рассматриваемых минералов.

Аналогично объясняется, что вольфраматы ($\gamma_i/\text{KЧ}=4$ у $\text{W}^{6+}=30,5$) также оказываются на границе между оксосолями и сложными оксидами. При этом тип структуры минерала определяется уже не столько таким анионообразователем, как W^{6+} , сколько силовой характеристикой катиона. При низкой величине γ_i^+ , например у Ca (10—11), образуется структура, в которой можно выделить WO_4^{2-} — анионные тетраэдры, как это имеет место в шеелите,

поскольку связь Са—О оказывается значительно слабее связи W—О. Иное дело, когда в минерале, например вольфрамите, оказываются менее щелочные катионы, например Fe^{2+} или Mn^{2+} , имеющие более высокую величину γ_i (при $\text{KЧ}=6$ она равна 18,8 и 17,2 соответственно). В этом случае образуется структура типа искаженной ПУ, с КЧ Fe(Mn) и W равными 6, с изменением $\gamma_i/\text{KЧ}=6$ до ~ 15 . Благодаря этому вольфрамиты можно рассматривать как сложные оксиды. Такие пограничные минералы следует упоминать при систематическом описании всех известных минеральных видов как в одном, так и в другом классах, отдавая предпочтение их описанию среди вольфрамитов, поскольку они связаны с типичными вольфраматами не только своим химизмом, но и генезисом [36], а не исключать их полностью из вольфрамитов, как это делает А. С. Поваренных [121], поскольку такой подход слишком формален и мало что дает для установления общих закономерностей теоретической минералогии.

С подобными же причинами связано и то, что одни авторы рассматривают минералы, богатые ванадием и содержащие в качестве катионов относительно небольшие количества Са, Mg, Na, K, например симплотит $\text{CaV}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, меланованадинит $\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{25} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, шервудит $\text{Ca}_3\text{V}_8\text{O}_{22} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, паскоит $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, хьюммерит $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{V}_{10}\text{O}_{29} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и другие, как сложные гидроксиды [264], другие же описывают их среди солей как ванадаты [121, 251]. В то же время это именно тот случай, когда, как отмечает Г. Б. Бокий [18], дискуссия бесполезна.

В зависимости от величины СХ элементов в подцарстве элементарных веществ или $\Delta\text{СХ}$ элементов в подцарстве соединений классы делятся на подклассы. Так, класс неметаллов подцарства элементарных веществ делится на два подкласса: 1) с низкими СХ — ковалентные вещества; 2) с высокими СХ — вещества с остаточной связью (молекулярные кристаллы). Класс сульфидов делится на три подкласса: 1) с низкими $\Delta\text{СХ}$ — ковалентные сульфиды Ib-Va-элементов; 2) с средними $\Delta\text{СХ}$ — ковалентные сульфиды VIIb- и VIIIb-элементов; 3) с высокими $\Delta\text{СХ}$ — ионные сульфиды. Этот же признак положен в основу выделения трех подклассов в классе силикатов (табл. 9; рис. 15): 1) силикаты, содержащие катионы с низкими γ_i , — K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , $^{(6)}\text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} и т. п., для которых типична ионная связь с анионными радикалами; 2) силикаты, содержащие катионы со средними γ_i , — Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Mn^{4+} и т. п., для которых типична не только ионная связь катионов с анионными радикалами, но и катионные комплексы, играющие наряду с анионными радикалами важную роль в структурном мотиве; в этот подкласс попадают и все минералы, выделяющиеся до сих пор в виде цирконо-, титаносиликатов и их аналогов [9, 27, 121, 122, 126]; 3) силикаты халькофильных элементов — с катионами Ib-, Va-подгрупп (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}), образующими с кислородом преимущественно ковалентные связи.

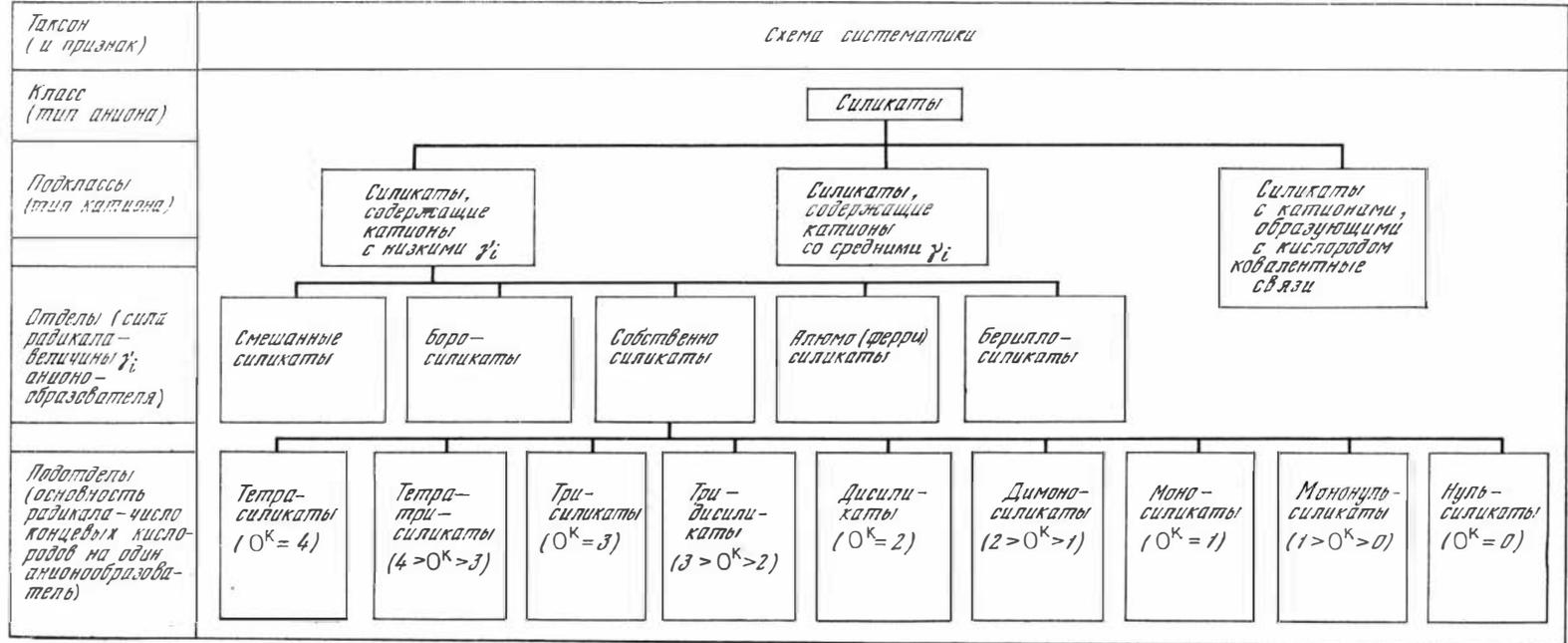
По типу элементов, играющих роль катионов (s-, f-, d-, p-элементы), с учетом их минералого-кристаллохимической роли, рассмотренной в очерке II, выделяются *секции*. Особо целесообразно их выделение для минералов типа халькогенидов и подтипа оксидов и гидроксидов, где наряду с секциями выделяются и подсекции.

Следующим таксоном является *надотдел*. Этот таксон имеет значение лишь для минералов типа халькогенидов и класса оксидов. В основу выделения надотдела кладется тип аниона, т. е. является ли данное соединение моно- или полианионным. В зависимости от этого, например, в подклассах халькогенидов выделяется по два надотдела: моно- и полианионных халькогенидов. Точно так же оксиды следует делить на: моно- и пероксиды, хотя последние пока среди минералов и не обнаружены.

Отделы выделяются по величине силового усилия катиона СХ/КЧ, а в оксосолях — силового усилия анионообразователя $\gamma_i/\text{KЧ}$. По этому признаку, например, моноанионные сульфиды делятся на три отдела: 1) кластерные (низкие СХ/КЧ) — хизлудит, пирротин, притландит и т. п.; 2) нормальные (средние СХ/КЧ) — сфалерит, галенит и т. п.; 3) молекулярные кристаллы (высокие СХ/КЧ) — реальгар, аурипигмент, антимонит,

Таблица 9

Схема выделения среди минералов класса силикатов надотделов, отделов (на примере первого из надотделов) и подотделов (на примере отдела собственно силикатов)



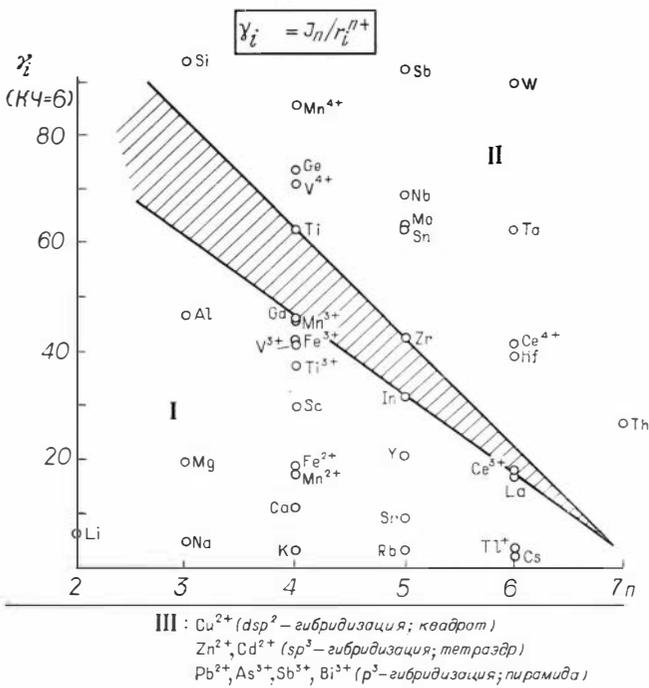


Рис. 15. Зависимость между силовой характеристикой катионов γ_i и их главным квантовым числом n , позволяющая выделить катионы с низкими (сектор I) и средними (сектор II) величинами γ_i ; заштрихована граница между указанными областями; III — катионы, для которых типична преимущественно ковалентная связь с кислородом (в оксидах, силикатах и т. п. соединениях)

киноварь и т. п. Подкласс силикатов, содержащих катионы с низкими γ_i , по величине $\gamma_i/KЧ$ анионообразователя делится на пять отделов: 1) бериллосиликаты; 2) алюмо-, феррисиликаты; 3) собственно силикаты; 4) боросиликаты; 5) смешанные силикаты. Порядок перечисления отделов отвечает естественному переходу от сложных оксидов ко все более ярко выраженным оксосолям. При этом величину $\gamma_i^{(4)} Be$, равную 52, очевидно, следует принять за предел, при котором возможно еще образование гетероатомных полимерных кислотных радикалов. В то же время минералы, содержащие, например, $^{(4)}Mg$, у которого $\gamma_i = 23$, не объединяются в один таксон с бериллосиликатами, как это делают некоторые авторы [122], а рассматриваются наряду с другими силикатами Mg, поскольку Mg^{2+} по γ_i является типичным катионом.

Описание дальнейшего подразделения всех выделенных типов и классов минералов представляется излишним. В качестве примера остановимся лишь на общих вопросах систематики силикатов, к которым относится наибольшее число минеральных видов и которые содержат наиболее сложные по составу и структуре минералы, благодаря чему отличаются от большинства остальных классов наиболее дробной систематикой (максимальным числом таксонов).

Каждый из отделов силикатов по степени поликонденсации анионных радикалов делится на подотделы. Такой подход оправдывается тем, что по мере развития поликонденсации анионных радикалов увеличивается, как это было показано ранее [41], сила соответствующих кислот. Следствием этого является изменение катионного состава солей, устойчивых в определенных термодинамических условиях, появление или отсутствие в них дополнительных анионов OH^- , O^{2-} , Cl^- , F^- и т. п., а также H_2O . В силикатах степень поликонденсации в какой-то мере учитывалась до сих пор структурными мотивами [121], начиная, например, с островных, содержащих одиночные SiO_4 -тетраэдры, и затем через диортосиликаты, кольцевые, цепочечные, ленточные, слоистые, вплоть до каркасных силикатов. Однако с химической точки зрения основность радикала определяется числом концевых атомов O, приходящихся на один атом Si. Так, одиночные SiO_4 -тетраэдры имеют 4 концевых кислорода, диортотетраэдры — $6 : 2 = 3$, SiO_3 -цепочки — 2 и т. д. вплоть до полной поликонденсации SiO_4 -тетраэдров с образованием струк-

тур минералов семейства кремнезема, которые можно рассматривать как нуль-основные силикаты или просто нульсиликаты ⁸.

Для силикатов с радикалами, имеющими мостиковые атомы кислорода только в двойной координации («двойные точки»), число концевых атомов кислорода O^k , приходящихся на один атом Si, легко найти из формулы $O^k = (2 \cdot O - 4T)/T$, где O — общее число атомов кислорода, а T — число тетраэдрических катионов. При этом получается монотонный ряд значений O^k от четырех (в силикатах с островными SiO_4 -радикалами) до нуля (при полной поликонденсации, как в семействе кремнезема или многих алюмосиликатах). Поэтому подотделы можно выделить по указанному признаку условно, принимая для каждого из них определенные граничные значения величин O^k .

Так, например, минералы, относящиеся к отделу собственно силикатов, можно разделить по крайней мере на девять подотделов (см. табл. 9), называя каждый из них по числу O^k (указаны в скобках): 1) тетрасиликаты (4); 2) тетратрисиликаты ($4 > O^k > 3$); 3) трисиликаты (3); 4) тридисиликаты ($3 > O^k > 2$); 5) дисиликаты (2); 6) димоносиликаты ($2 > O^k > 1$); 7) моносиликаты (1); 8) мононульсиликаты ($1 > O^k > 0$); 9) нульсиликаты ($O^k = 0$).

При определении числа концевых атомов O встречаются случаи, когда эта величина оказывается отрицательной. Так, например, для барилита, сферобертрандита, бертрандита и фенакита с общепринятыми формулами в виде $Ba[Be_2Si_2O_7]$, $Be_5(OH)_4[Si_2O_7]$, $Be_4(OH)_2[Si_2O_7]$ и $Be_2[SiO_4]$ в случае объединения всего Be с T -атомами число O^k окажется отрицательным и составит $-0,5$; $-0,86$; -1 и $-1,3$ соответственно. Из этого положения, свидетельствующего о наличии в структурах тройных, а иногда и четверных точек (атомы O находятся в тройной или четверной координации по T), можно найти, условно посчитав, что часть Be в подобных минералах играет роль катиона и они являются бериллосиликатами бериллия ⁹. В этом случае формулы перечисленных минералов примут вид $BaBeO[Be(Si_2O_6)]$, $Be_3[(OH)_2Be_7(Si_2O_7)_2]$, $Be_3[(OH)_4Be_5(Si_2O_7)_2]$ и $Be[BeSiO_4]$.

С таким подходом не только согласуются: 1) пограничное положение (по γ_i) Be между типичными катионами и катионами-анионообразователями, 2) то, что у Be не бывает КЧ выше 4, но и 3) высокая плотность некоторых подобных минералов, равная, например, у барилита и фенакита ~ 4 и ~ 3 соответственно, т. е. более высокая, чем у типичных каркасных минералов.

Легко видеть, что отрицательные значения O^k будут получены и для многих силикатов лития, особенно в каркасной структуре, если ⁽⁴⁾Li объединить с остальными T -атомами. Так, для петалита $Li[AlSi_4O_{10}]$ и либерита $Li_2[BeSiO_4]$, O^k равно $-0,7$ и даже -2 (!).

Наконец, следует отметить, что некоторые из подобных минералов с особенно низкими O^k окажутся на границе между силикатами и двойными оксидами или даже должны будут относиться к последним. Здесь прежде всего следует назвать фенакит и либерит. Первый из них имеет структуру с тройными точками и по отношению $Be : Si = 2 : 1$ может трактоваться как двойной оксид Be и Si . Либерит тоже, обладая структурой, являющейся сверхструктурой по отношению к BeO , имеет только четвертые точки, причем либерит и бромелит легко привести к близкому виду, представив их формулы в виде $T_2[T_2O_4] - Be_2[BeBeO_4]$ и $Li_2[BeSiO_4]$ соответственно (напомним, что плотность этих минералов равна ~ 3 и $2,68$).

Следующий важный химический признак — является ли данная соль средней, содержит ли она дополнительные анионы OH^- (т. е. является основной солью), F^- , O^{2-} , Cl^- и т. п., является ли она кислотно-основной, кислотной

⁸ Именно это обстоятельство приводит к разным подходам в определении места семейства кремнезема в систематике, когда одни авторы рассматривают его в оксидах (например, [36, 121, 251]), другие — в силикатах [88, 89, 97].

⁹ Именно в виде бериллосиликата бериллия приводил формулу фенакита Н. В. Белов еще в 1936 г. [29]; см. также очерк II.

или кристаллогидратом, что кладется в основу деления подотделов на ряды.

Следующими таксонами являются отряды и подотряды. Выделение их основывается уже на структурных (геометрических) признаках. Так, в отряд объединяются минералы по основному геометрическому мотиву структуры, определяющемуся у силикатов строением анионного радикала. По этому признаку выделяются отряды: 1) островных (например, в тетра- силикатах это острова $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -тетраэдров, в трисиликатах — диортогруппы $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, в дисиликатах — кольца $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ и т. д.; 2) цепочечных (например, $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ -цепочки в дисиликатах семейства пироксенов); 3) ленточных (амфиболовые ленты в диманосиликатах); 4) трубчатых (сюда относятся минералы, имеющие трубчатые радикалы, один из которых установлен, например, в канасите [13]); 5) сеточных — одно-, двух-, трех- или четырехэтажных (примерами минералов с одноэтажными сетками могут быть минеральные виды рода талька, семейств хлорита, каолинита, с двухэтажными сетками — семейства палыгорскита; дэлиит, армстронгит, с трехэтажными сетками — пренит, лемуанит, с четырехэтажными сетками — родезит, макдональдит, дельхайелит; 6) каркасных минералов. При этом для большинства алюмо (ферри)-, берилло-, боросиликатов целесообразно выделять надотряды, кладя в их основу только кремнекислородный мотив, что позволяет сравнивать по этому признаку минералы, принадлежащие к разным отрядам.

Особо следует сказать об отделе минералов с каркасной структурой, которые относятся к соединениям включения и характеризуются явлениями ионного обмена. Подобный подход позволяет по-новому представить химизм таких семейств минералов, как полевые шпаты, фельдшпатыды, цеолиты. Весьма перспективно с этой точки зрения и рассмотрение в качестве соединений включения силикатов подотдела молекулярных кристаллов (особенно хлоритов, каолинита, смектитов и т. п. минералов).

Подотряды выделяются по признаку структурного субмотива — мотива, образующегося совместно с анионными радикалами и теми или иными катионными полиэдрами — одиночными или связанными, в свою очередь, в колонны, стенки, слои и другие элементы. Это позволяет выделить подотряды субслоистых (семейство кианита, слоипачки в молекулярных кристаллах типа талька, хлоритов, каолинита, в минералах семейства слюды и т. п.), субстержневых (род бритолита и др.), субкаркасных (род граната, бацитрит, вадеит, лемуанит и др.) минералов, хотя признаки, определяющие субмотив, часто весьма нечетки. Поэтому подотряды, хотя и имеют определенное значение, не могут иметь пока строго иерархической подчиненности в классификации.

По признаку близости химического состава, структурному сходству выделяются семейства минералов [36]. В качестве примеров можно назвать семейство гумита, включающее группы норбергита, хондродита, гумита-лейкофенита и клиногумита, семейства пироксенов, пироксеноидов, амфиболов, слюды, хлоритов. В случае необходимости семейства делятся на подсемейства.

Г. Б. Бокий [18] предложил минеральные виды, связанные друг с другом непрерывными твердыми растворами (изоморфными смесями), объединять в один род. Так, например, к роду оливина относятся как крайние члены тройных твердых растворов, встречающихся в природе, — форстерит, тефрит и фаялит, — так и все минералы промежуточного состава. Объединение их в род оливина удобно, поскольку позволяет использовать родовое название в широком смысле без уточнения состава конкретных минералов. В свою очередь, род включает отдельные минеральные виды (см. рис. 22), принципы выделения которых заложил А. К. Болдырев [19]. В том случае, когда отдельные члены рода не обнаруживают смешимости друг с другом, род следует делить на подроды, как это делается, например, для рода гранатов. Так, род граната $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ объединяет два подрода: 1) пиральспитов — магний-марганец-железистых гранатов ($\text{A} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) — кноррингит, пироп, спессартин, альмандин, кальдерит и 2) уграндитов,

Общий перечень таксонов минералогической систематики

Таксон	Признак	Пример
Царство	Неорганические кристаллические вещества, возникающие в природе без вмешательства человека	Царство минералов
Подцарство	Отсутствие или наличие разности SX элементов, образующих вещество	Подцарства: 1) элементарных веществ ($\Delta SX=0$), 2) соединений ($\Delta SX \neq 0$)
Тип	Тип химического соединения	Пять типов в подцарстве соединений: 1) интерметаллиды; 2) карбиды и аналоги; 3) халькогениды; 4) кислородные соединения; 5) галогениды
Подтип	Отсутствие или наличие анионных радикалов (комплексов)	а) Два подтипа в типе халькогенидов: 1) арсениды, теллуриды, сульфиды (и селениды); 2) халькосоли б) Два подтипа в типе кислородных соединений: 1) оксиды и гидроксиды; 2) оксосоли
Надкласс	Тип элемента — анионообразователя	Два надкласса в подтипе оксосолей с: 1) <i>p</i> -анионообразователями; 2) <i>d</i> -анионообразователями
К л а с с	Тип аниона (элемента для элементарных веществ)	а) Два класса в типе элементарных веществ: 1) металлы, 2) неметаллы б) Три класса в первом подтипе халькогенидов: 1) арсениды и аналоги; 2) теллуриды; 3) сульфиды (и селениды) в) Шесть классов в надклассе оксосолей с <i>p</i> -анионообразователями: 1) силикаты; 2) фосфаты (и арсенаты); 3) сульфаты (и селенаты); 4) бораты; 5) карбонаты; 6) нитраты
Подкласс	Величина SX для простых веществ или ΔSX для соединений, определяющая наряду с ΣZ тип химической связи	а) Два подкласса в классе неметаллов: 1) ковалентные вещества (низкие SX); 2) вещества с остаточной связью (высокие SX) б) Три подкласса в классе сульфидов: 1) с низкими ΔSX — ковалентные сульфиды элементов <i>Ib-Va</i> -подгрупп; 2) с средними ΔSX — ковалентные сульфиды элементов <i>VIIb-</i> и <i>VIIIb</i> -подгрупп; 3) с высокими ΔSX — преимущественно ионные сульфиды в) Три подкласса в классе силикатов: 1) силикаты, содержащие катионы с низкими γ_i ; 2) силикаты, содержащие катионы (Ti^{4+} , Nb^{5+} и тип-аналоги) со средними γ_i ; 3) силикаты с катионами <i>Ib-Va</i> -подгрупп, образующими с кислородом преимущественно ковалентные связи
Секция	Тип элемента, играющего роль катиона	Секции: 1) <i>s</i> -, 2) <i>f</i> -, 3) <i>d</i> - 4) <i>p</i> -элементов в отдельных классах (и подклассах) минералов типа халькогенидов и подтипа оксидов и гидроксидов
Надотдел	Тип аниона	Два надотдела в классе сульфидов: 1) моноанионные; 2) полианионные
Отдел	Величина силового усилия $SX/KЧ$ катиона; в оксосолях — $\gamma_i/KЧ$ анионообразователя	а) Три отдела в надотделе моноанионных сульфидов: 1) кластерные; 2) нормальные; 3) молекулярные кристаллы б) Пять отделов подкласса <i>I</i> силикатов: 1) бериллосиликаты; 2) алюмо-, феррисиликаты; 3) собственно силикаты; 4) боросиликаты; 5) смешанные силикаты

Таблица 10 (окончание)

Таксон	Признак	Пример
Подотдел	Число самостоятельных катионов во всех веществах, кроме оксослей; основность радикала или число концевых атомов кислорода (O^K) в радикалах оксосолей	а) Отделы простых и сложных сульфидов, оксидов и т. д. б) Девять подотделов в отделе собственно силикатов: 1) тетрасиликаты; 2) тетратрисиликаты; 3) трисиликаты; 4) тридисиликаты; 5) дисиликаты; 6) димоносиликаты; 7) моносиликаты; 8) моноульселикаты; 8) нульселикаты
Ряд	Химический тип соли	Соли: 1) средние; 2) кислые; 3) кисло-основные; 4) с дополнительными анионами; 5) кристаллогидраты (в том числе средние, основные, кисло-основные и кислые)
Надотряд	Катионный комплекс, переходный к анионному радикалу; структурный мотив SiO_4 -тетраэдров в алюмосиликатах и т. п.	Надотряды ферритов, алюминатов, титанатов, тантало-ниобатов, вольфраматов в сложных оксидах
Отряд	Тип структурного мотива анионов, в том числе полиядерных	а) Два отряда средних дисиликатов: 1) цепочечные; 2) островные (кольцевые) б) Два отряда основных дисиликатов: 1) цепочечные; 2) островные (кольцевые)
Подотряд	Тип структурного субмотива	а) Подотряды: 1) координационных и 2) субкаркасных минералов в отряде островных тетрасиликатов б) Четыре подотряда: 1) координационных, 2) субслоистых; 3) субкаркасных и 4) субстерженевых минералов в отряде островных основных тетрасиликатов
Семейство	Близкий состав и структура при различающихся ее деталях или близкий состав и генезис	а) Семейство кианита, объединяющее группы кианита—силлиманита, йодерита и ставролита б) Семейство слюд, объединяющее ди- и триоктаэдрические слюды и все политипы в) Семейство хлоритов, объединяющее ди- и триоктаэдрические хлориты и все политипы
Род	Непрерывные твердые растворы между двумя или большим числом крайних членов	Род оливина и род граната среди средних тетрасиликатов
Группа	Однотипные состав и структура; полиморфы одного состава	а) Группа монтчеллита, включающая монтчеллит, глаукохронит, кирнштейнит, имеющих однотипную структуру, но не образующих друг с другом непрерывных твердых растворов б) Группа кианита—силлиманита, включающая три полиморфа Al_2SiO_5
Минеральный вид	Индивидуальное химическое соединение; конечный член ряда твердых растворов; промежуточный член непрерывных рядов твердых растворов с условно принятыми границами по составу	а) Три минеральных вида в группе монтчеллита: монтчеллит, глаукохронит, кирнштейнит б) Семь минеральных видов в роде оливина: форстерит, пикротефронит, тефронит, кнебелит, фаялит, гортонолит, реперит

Примечания: Начиная с надотделов, примеры для сохранения сжатости изложения приводятся только из наиболее сложного по систематике класса силикатов. Некоторые из перечисленных таксонов, в свою очередь, подразделяются на более мелкие, как это имеет место для секций, рядов, семейств, родов, делящихся иногда на подсекции, подряды, подсемейства, подро́ды, или наоборот объединяются в более высокие по иерархии таксоны, как например, объединение в надотряды отрядов в алюмо-, берилло- и т. п. силикатах по признаку только кремнекислородного структурного мотива.

объединяющий кальциевые гранаты ($A = Ca$) — уваровит, гроссуляр, кимцент, андрадит, голдманит. Выделение подродов отвечает в этом случае давлению не выше 20—30 кбар. При более высоких давлениях, существующих, например, при кристаллизации минералов верхней мантии, могут возникать гранаты промежуточного между пиральспитами и уграндитами состава, относящиеся к изоморфному ряду пироп-гроссуляр (в породах типа гроспидитов).

Минеральные виды отнотипного химического состава и аналогичной структуры, не образующие непрерывных твердых растворов друг с другом, объединяются в г р у п п у. Примером являются группа монтичеллита, включающая монтичеллит $CaMg[SiO_4]$, глаукохроит $CaMn[SiO_4]$ и кирнштейнит $CaFe[SiO_4]$; хондродита, включающая хондродит $Mg_3F_2[SiO_4]_2$ и аллеганит $Mn_5(OH)_2[SiO_4]_2$; эканита, включающая эканит $K(Ca, Na)_2Th \cdot [Si_8O_{20}]$ и иракит $KCa_2TR [Si_8O_{20}]$. Полиморфы относятся, таким образом, к разным группам. С позиций минералога это может выглядеть искусственным, поскольку для минералога часто важно, излагая систематический материал, например, в курсе лекций, исследуя реальные ассоциации минералов, обратить внимание на изохимический состав системы, подчеркивая физико-химические различия генезиса, приводящие к образованию того или иного полиморфа. Именно этим объясняется попытка объединения полиморфов в одну группу [36, 220]. В то же время такой подход нарушает логику строгой иерархической связи таксонов. Выходом тут может быть объединение таких минералов при описании, например, в курсах минералогии, в лекциях, с одновременным подчеркиванием их принадлежности к разным группам, их разной структуры, являющейся функцией физико-химических параметров.

Изложенные принципы систематики позволяют, с одной стороны, понять основные особенности состава минералов, их структуры, свойств, объединить минералы, близкие по генезису, в чем можно убедиться хотя бы на том, что было сказано выше при характеристике надотделов. С другой стороны, они позволяют вскрыть многие перекрещивающиеся связи, например при объединении минеральных видов по признаку изоструктурности в структурные семейства, в которые могут попадать даже минералы разных классов. В качестве примера можно назвать структурное семейство апатита, включающее наряду с фосфатами групп апатита и пироморфита собственно силикат — бритолит, боросиликат — меланоцерит, сульфатосиликат — эллестадит и многочисленные их разновидности. Это имеет смысл для правильного понимания общих особенностей габитуса кристаллов подобных минералов, многих других их физических свойств, изоморфизма.

Точно так же, много важных закономерностей позволяет вскрыть анализ перекрещивающихся связей, например, неизоструктурных минералов с общими катионами, на чем здесь останавливаться не представляется возможным.

Сказанным целесообразно ограничить обсуждение и иллюстрацию общих принципов минералогической систематики (табл. 10), которые должны найти свое отражение в разработке детальной систематики минералов.

IV

ПОДЦАРСТВО ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВЕЩЕСТВ

ВВЕДЕНИЕ

Для понимания места самородных минералов среди остальных элементарных веществ необходимо первоначально хотя бы кратко рассмотреть их во всей совокупности, сопоставляя свойства элементов каждого из двух классов элементарных веществ: 1) металлов, 2) неметаллов.

К первому классу относятся вещества элементов с низкой СХ или высокими значениями $Z(n)$. Так, в нем оказываются все элементарные вещества s -элементов (кроме H и He), d - и f -элементов¹ и часть элементарных веществ p -элементов, число которых в отдельных подгруппах (тип-аналогах) уменьшается по мере увеличения их номера: четыре металлических элементарных вещества в IIIa-подгруппе (Al, Ga, In, Tl) при одном неметаллическом (B); два (Sn и Pb) в IVa-подгруппе при трех неметаллических (C, Si, Ge).

Таким образом, границу между металлами и неметаллами для элементарных веществ можно провести по H—He и затем через p -элементы по ломанной диагонали, отделяющей Bi—Si—Ge—Sb—Bi (сплошная линия на рис. 16, I, a). Вправо и вверх от указанной границы находятся элементы, образующие при обычных условиях неметаллические, слева от нее — металлические элементарные вещества. Все полуметаллы отнесены в этом случае к неметаллам (выделены жирным шрифтом), поскольку с последними

Подгруппы								n
Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	
H	He							1
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	2
		Al	Si	P	S	Cl	Ar	3
		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	4
		In	Sn	Sb	Te	I	Xe	5
		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	6

a

Подгруппы								n
Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	
H 1000	He 1818							1
Li 333	Be 508	B 682	C 852	N 1015	O 1175	F 1335	Ne 1495	2
		Al 403	Si 495	P 575	S 655	Cl 729	Ar 803	3
		Ga 421	Ge 485	As 528	Se 576	Br 621	Kr 665	4
		In 383	Sn 426	Sb 443	Te 476	I 506	Xe 536	5
		Tl 401	Pb 435	Bi 408	Po 436	At 462	Rn 485	6

б

Подгруппы								n
Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	
H 25,7	He 187							1
Li 28,5	Be 131	B 345	C 716	N 1254	O 2030	F 3086	Ne 4428	2
		Al 128,7	Si 225,6	P 361,2	S 520,7	Cl 727	Ar 982	3
		Ga 111,2	Ge 175,1	As 254,7	Se 349,4	Br 460	Kr 589	4
		In 58,2	Sn 101,3	Sb 145,7	Te 353	I 448	Xe 559	5
		Tl 51,4	Pb 69,9	Bi 103,3	Po (139)	At (180)	Rn (226)	6

в

Фиг. 16. Граница между металлическими (слева) и неметаллическими (справа) простыми веществами (a)

Жирным шрифтом выделены полуметаллические простые вещества, пунктирным — газообразные и жидкие; то же на таблице с указанными величинами обратных орбитальных радиусов $\eta \cdot 10^3$ (б) и $r_{\text{об}}^{n+1}$ (в)

¹ Металлическая ртуть, как известно, при обычных условиях является жидкостью с высокой проводимостью.

они в большинстве своем близки по структуре, ряду других свойств (например, совершенная спайность у Bi, Sb, As) и отличаются лишь относительно высокой проводимостью. Легко видеть, что эта граница, с одной стороны, определяется правилом диагонального сходства в свойствах элементов (участки $V \rightarrow Si$ и $Ge \rightarrow Sb$), с другой — близостью свойств элементов шринк-аналогов (участки $Si \rightarrow Ge$ — шринк-аналогия после d -сжатия и $Sb \rightarrow Bi$ — шринк-аналогия после f -сжатия). Здесь же следует отметить, что правее рассматриваемой границы, почти параллельно ей, проходит граница, отделяющая жидкие (Br) и газообразные неметаллические элементарные вещества от кристаллических (пунктирная линия на рис. 16, 1, а), на которой также проявляются изломы, связанные с элементами шринк-аналогов (участки $Cl \rightarrow Br$ и $Xe \rightarrow Rn$).

Определяющее влияние размера атомов, силовых характеристик валентных электронов и $Z(n)$ на образование металлических или неметаллических элементарных веществ хорошо выявляется при сопоставлении η (рис. 16, б) и $\gamma_{орб^{n+}}$ (рис. 16, в). Так, металлические элементарные вещества характерны для элементов с величиной η , меньше 0,508 при $n = 2$ (Be); 0,403 — $n = 3$ (Al); 0,421 — $n = 4$ (Ga); 0,426 — $n = 5$ (Sn); 0,435 — $n = 6$ (Pb). Принципиально то же можно сказать о соотношении величин $\gamma_{орб^{n+}}$.

Таким образом, абсолютная величина η или $\gamma_{орб^{n+}}$, определяющая для каждого периода переход от металлов к неметаллам, в целом уменьшается по мере увеличения n (Z), причем эта зависимость нелинейна. Будет ли данное элементарное вещество металлом или неметаллом (в том числе кристаллическим, жидким или газообразным) для каждого из элементов², определяется не только абсолютной величиной η или $\gamma_{орб^{n+}}$, но и величиной n (Z).

Элементарные вещества, встречающиеся в виде минералов, принято называть самородными. Специфика состава, структуры, свойств и условий образования минералов каждого из классов подцарства элементарных веществ кратко приводится ниже.

КЛАСС 1. САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Основные особенности состава. В виде самородных металлов в природе преимущественно известны Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd, Au. Самородное состояние обычно для Ag, Cu. В виде крупных самородков (в основном космического происхождения — метеоритов) известны элементы семейства железа Fe, Co, Ni. Редко и в специфических (сильно восстановительных) условиях возникают небольшие выделения самородных Zn, Hg³, In, Sn и Pb; есть указания на самородные Al и Cd. Таким образом, всего в виде самородных металлов известно 19 d - и p -элементов из общего числа 66 элементов, образующих металлические элементарные вещества.

Для самородных металлов установлено широкое проявление изоморфизма вплоть до непрерывных рядов твердых растворов. Из них наиболее обычны в природе: (Pt, Fe) — поликсен, (Ir, Rh, Pt) — от самородного иридия до иридистых родия и платины, (Pt, Pd) — от палладистой платины до платинистого палладия, (Cu, Ag) — от серебристой меди до медистого серебра, (Au, Ag) — электрум.

Наряду с этим широко распространены ограниченные твердые растворы, характерные для минеральных видов с разной кристаллической структурой: никелистое железо (Fe, Ni), железистый никель (Ni, Fe), осмирид (Os, Ir) и сысертскит (Ir, Os), рутенистый (Os, Ir, Ru) и родистый (Ir, Os, Rh) сысерт-

² Следует помнить, что в данном случае речь идет о p -элементах; у d -элементов, образующих при обычных условиях только металлические элементарные вещества, SX может быть и заметно выше значений предельного для p -элементов каждого из периодов. Особенно это относится к d -элементам с числом d -электронов заметно выше 5, в том числе образующим благородные металлы.

³ Hg встречается в природе в жидком состоянии; кроме того, иногда в значительных количествах содержится в виде твердых растворов в минералах на основе Ag и Au.

скит, невьянскит (Ir, Os), медистое золото (Au, Cu), ртутистое серебро (Ag, Hg), ртутистое золото (Au, Hg). Такую же природу имеют ограниченные изоморфные примеси платиноидов в самородном золоте, меди; золота и никеля — в самородных платиноидах; Cu и Pt в самородном железе.

При определенных соотношениях элементов в минералообразующих средах или при распаде пересыщенных твердых растворов возникают интерметаллические соединения. Из них можно назвать купроаурид Cu_3Au_2 , фазы состава $CuAu$ и Cu_3Au , амальгаму золота Au_2Hg_3 , мошеландсбергит Ag_5Hg_8 (электронное соединение с электронной концентрацией 21/13), потарит $PdHg$ (электронное соединение с электронной концентрацией 3/2 при условии передачи Pd одного электрона), аваруйт Ni_3Fe , уайрауйт $CoFe$, минерал состава $(Pt, Pd)_2Fe_3$. Смельчайшими включениями интерметаллидов связаны примеси в самородных платиноидах Sn, Pb, Bi, Sb, Cu; с включениями в них арсенидов и сульфоарсенидов — примеси As и S; включения сульфотеллуридов и теллуридов Bi объясняют примеси Cu, Bi, Te и S в самородном золоте.

Распад пересыщенных твердых растворов с выделением интерметаллидов приводит к неоднородности состава самородков, даже микроскопического размера, отличающихся часто зональным или пятнистым распределением примесей.

Поскольку многие компоненты твердых растворов химически более активны, чем благородные металлы, состав самородных металлов в большей мере зависит от условий их образования. Так, например, самородное золото, отлагающееся в кварце, обычно более низкопробно, чем золото, находящееся в сульфидах, связывающих не только Cu, но также Fe и As. Точно так же самородное золото в ассоциации с теллуридами часто оказывается более высокопробным за счет образования теллуридов Ag.

Неоднородность состава может выражаться и в появлении более чистой корки с поверхности самородка, откуда выщелачиваются примеси Fe, Ni и т. п. менее благородных элементов. Это явление наблюдается при воздействии на самородки гидротермальных растворов и еще шире при изменении их под действием поверхностных вод.

Структура. Структура большинства самородных металлов — Pt, Pd, Ir, Rh, Cu, Ag, Au и твердых растворов на их основе, а также Pb, формально может описываться как ПКУ, а у Ni, Ru, Os и твердых растворов на их основе — как ПГУ, хотя в генетическом отношении эти структуры существенно различаются (см. табл. 7). Так, у части металлов — Pt, Pd — она может трактоваться как результат образования атомных остовов типа \mathcal{E}_L^{4+} при коллективизации d^2sp^3 -орбиталей и резонансной схеме возникновения 12 связей. В других случаях, как это имеет место у Ru, Os (остовы \mathcal{E}_L^{3+}), Rh и Ir (остовы \mathcal{E}_L^{4+}), эта схема осложняется ковалентной компонентой связи ($d_{ков} + d^2sp^2$). В случае же Ni (остов \mathcal{E}_H^{2+}), Cu, Ag и Au (остовы \mathcal{E}^+) возникновение связи обязано резонансной схеме при sp^3 -коллективизированных орбиталях. ПКУ-структура Pb объясняется обменным взаимодействием p^3 -орбиталей [40].

Реже среди самородных металлов встречаются структуры иного типа. Так, самородное железо (α -Fe) имеет ОЦК(II)-структуру [40] — остовы Fe_H^{2+} и Fe_H^{3+} (sp^3 -коллективизация и резонансная схема связи); Zn — сильно деформированную структуру типа ПГУ, что связано со значительным влиянием на коллективизированные sp^3 -орбитали их стремления к гибридизации. Самородные In и Sn имеют структуры, на образование которых большое влияние оказывает также усиление степени гибридизации орбиталей. Благодаря этому указанные металлы обладают специфическими, не имеющими аналогов среди самородных металлов, структурами.

Отмеченные особенности механизма возникновения металлической связи и генезиса соответствующих кристаллических структур объясняют в частности: 1) наиболее высокие температуры плавления платиноидов, особенно Ru, Rh, Os, Ir (из-за большого числа коллективизированных орбиталей и ковалентной компоненты связи), 2) снижение температур плавления от VIIIb- к Ib- и, наконец, IIb-металлам (в пределах каждого из периодов);

низкие температуры плавления p -металлов (Pb, Sn, In), 3) низкую твердость и ковкость p -металлов, d'' -металлов, а также α -Fe, Ni, Pd, Pt, высокую твердость (до 7, по Моосу), хрупкость (спайность до совершенной) самородных Ru, Rh, Os, Ir (ковалентная компонента связи).

Систематика. Поскольку возможность появления тех или иных элементов в самородном виде определяется их местом в Системе, принадлежностью к кайно- или кайносимметрикам, систематику самородных металлов следует строить на основе Системы, начиная с VIIIb-подгруппы (сначала кайно-, а затем некайносимметрики) и двигаясь вправо от нее:

Семейство железа

Группа самородного железа — ОЦК(II)

Феррит (до 2,9% Ni)

Камасит (до 5,5% Ni)

Группа тэнита — ПКУ

Тэнит (27—65% Ni)

Группа самородного никеля — ПГУ

(Самородный никель)* — Ni

[Аварунт]* — Ni₃Fe

Семейство платиноидов

Группа осмия — ПГУ

Невьянскит — (Ir, Os)

Сыертскит — (Os, Ir)

Аллопалладий — Pd

Группа иридия — ПКУ

Осмирид — (Os, Ir)

Платинистый иридий — (Ir, Pt)

Группа платины — ПКУ

Поликсен (до 15% Fe)

Ферроплатина (15—20% Fe)

Палладий — Pd

Группа меди — ПКУ

Медь — Cu

Серебро — Ag

Золото — Au

Группа цинка — деформированная

ПГУ

Цинк — Zn

Группа индия — тетрагональная

псевдокубическая структура

Индий — In

Группа олова — тетрагональная

структура — деформированная

структура типа алмаза

Олово — β -Sn

Группа свинца — ПКУ

Свинец — Pb

Примечание. В простых скобках взяты названия веществ, не известных в виде минералов, квадратных — интерметаллиды.

Образование. Способность элементов к окислению определяет возможность перехода их атомов в состояние катионов, т. е. склонность к образованию ими различных соединений, их реакционную способность. Низкая окисляемость приводит к выделению элемента в самородном состоянии.

Способность элементов выделяться в самородном виде обычно связывается с величиной нормального электродного потенциала $E_{2,28}^0$, в зависимости от которого металлы располагают в ряд напряжений, включающий и водород: Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Pt, Au. Наиболее обычны в самородном состоянии металлы, стоящие в этом ряду правее водорода; металлы, стоящие левее Zn, в самородном состоянии практически не известны.

Анализ положения этих элементов в развернутой форме Системы (см. табл. 4) показывает, что самородное состояние не известно для элементов, лежащих влево от VIIIb-подгруппы. Напротив, наиболее обычны самородные металлы для элементов VIIIb- и Ib-подгрупп, т. е. подсемейств тяжелых d -элементов, имеющих больше пяти d -электронов. Среди них особое положение занимают благородные металлы, включающие платиноиды, Ag и Au (см. поле 7 на табл. 8). Эти элементы относятся в отличие от Fe, Co, Ni, Cu к некайносимметрикам [160, 161] и выделяются среди остальных d -элементов наиболее высоким сродством к электрону при довольно большом орбитальном радиусе. Благодаря этому они занимают четко ограниченное поле на графике $F-r_{орб}$ (см. рис. 1), обладая достаточно высокими величинами $\chi_{r_{орб}^{n+}}$. Это связано с тем, что в атомах описываемых элементов завершается достройка $(n-1)d$ -орбиталей.

В этом отношении элементы VIIIb-подгрупп с $(n - 1)d^{6-10}$ -электронами принципиально отличаются от предшествующих им подсемейств легких d -элементов с $(n - 1)d^{1-5}$ -электронами. Для последних характерно сравнительно легкое образование катионов различной валентности, вплоть до полновалентных. Поэтому в самородном состоянии они не встречаются. Напротив, окисление некайносимметричных элементов с $(n - 1)d^{6-10}$ -электронами, т. е. отрыв от них валентных электронов, происходит значительно труднее. Практически не известны для минералов и полновалентные их катионы. Иное дело кайносимметричные элементы семейства железа. Из-за эффекта обратного экранирования они окисляются, но с образованием не полновалентных катионов (типа M^{2+} , M^{3+} , редко M^{4+}), значительно легче платиноидов. Поэтому самородное состояние для них также гораздо менее характерно.

Низкая реакционная способность благородных металлов позволяет сохраняться им даже при относительно высоких температурах, характеризующих эндогенные процессы. Напротив, кайносимметричные Fe, Co, Ni, Cu в этих условиях входят в состав различных соединений. Лишь в специфических условиях, характеризующихся низкими величинами Eh , могут возникать минералы семейства самородного железа (например, базальты о-ва Диска, Гренландия), самородная медь (о-в Кивино, оз. Верхнее, США; зоны цементации сульфидных месторождений). С этим же связано и то, что основная масса минералов семейства самородного железа имеет не теллурическое, а космическое происхождение — будучи основной частью железных метеоритов.

Самородные металлы в зонах окисления рудных месторождений иногда в громадных количествах образуются при восстановлении их из растворов электрохимическим путем по реакции типа $MS + 2e \rightarrow M^0 + S^{2-}$. Эти процессы имеют первостепенное значение для Ag и Cu.

Реакционная способность элементов определяет и условия их миграции, например, в зонах окисления. С этим связано то, что благородные металлы накапливаются обычно непосредственно при разрушении, в том числе окислении, рудных месторождений. Их миграция ограничена и имеет лишь местное значение. В то же время, например, самородная медь, обычно образуется из растворов, в которых Cu может мигрировать на значительные расстояния. Она отлагается в самородном виде либо в зоне цементации, либо во вмещающих породах.

КЛАСС 2. САМОРОДНЫЕ НЕМЕТАЛЛЫ

Основные особенности состава. Из общего числа 14 элементов, образующих при нормальных условиях элементарные неметаллические вещества (рис. 17), в самородном виде известна половина — C; As, Sb, Bi; S, Se, Te. Самородных минералов не образуют элементы, находящиеся в начале пограничной линии, разделяющей p -металлы и p -неметаллы (рис. 16a), — B, Si, Ge и элементы, имеющие очень низкие кларки, — Po и At. Не известны в самородном виде также P и I, образующие элементарные вещества с очень высоким давлением пара и слишком большой реакционной способностью.

Говоря об особенностях состава самородных неметаллов, следует отметить, что для них изоморфные примеси гораздо менее характерны, чем для самородных металлов, и многие из них часто отличаются высокой степенью чистоты, хотя и могут загрязняться механическими включениями других минералов. Из наиболее типичных изоморфных примесей следует отметить примеси Sb (до нескольких процентов) в As и заметные примеси As в самородной сурьме. Наряду с этим известен стибарсен AsSb, встречающийся в виде механических включений в самородных As и Sb. Указываемые для этих минералов заметные примеси Fe, Ni (до нескольких процентов) обычно являются результатом их механического загрязнения арсенидами или сульфидарсенидами Fe, Ni. Для самородного же висмута обычно отмечается высокая

чистота также по отношению к As и Sb, хотя и в нем установлены примеси, обычно вызванные механическими загрязнениями.

Высокой чистотой отличается и самородная сера, особенно вулканогенная, хотя в ней иногда отмечаются примеси Se (до 5% в вулканите); остальные примеси обычно являются продуктом ее загрязнения, например, реальгаром и аурипигментом в случае вулканогенной серы, битумами, минералами осадочных пород в случае биогенно-осадочной серы. Достаточно полных сведений о составе самородных селена и теллура нет, хотя в лабораторных условиях между ними получен непрерывный ряд твердых растворов.

Высокой чистотой отличается прозрачный алмаз, после сжигания которого остается всего от следов до 0,02—0,05% золы. Из примесей к алмазу наиболее важными в количественном отношении являются примеси азота, достигающие в некоторых алмазах содержания $\sim 0,2\%$, хотя в большинстве своем они имеют не изоморфную природу [268]. Из примесей, клатратно включающихся в графит, наиболее важными являются H_2 , N_2 , CO_2 , CO , CH_4 , составляющие от 0,2 до 2,6%; обнаружены также H_2O , органические вещества, H_2S , NH_3 .

Структура. Все самородные неметаллы, устойчивые при нормальных условиях, характеризуются молекулярными структурами, и лишь алмаз, являющийся фазой высокого давления, выделяется гомодесмической структурой с ковалентной связью. Рассмотрение структур удобно начать с самородных неметаллов VIa-элементов, затем рассмотреть структуры самородных As, Sb, Bi и, наконец, — графита и алмаза.

Кристаллические S, Se и Te известны в виде большого числа полиморфных модификаций (табл. 11). При этом между отдельными полиморфными модификациями их имеется ряд сходных черт. Намечается и определенное закономерное изменение структур по мере роста Z , изменения давления.

Для S наиболее известны и изучены низкотемпературная α -S и высокотемпературная β -S, установленные в самородном виде. Первая из них имеет ромбическую структуру с элементарной ячейкой из 16 молекул S_8 . Расстояние S—S в молекуле 2,048 Å, между молекулами — 3,69 Å; угол S—S—S равен $107^\circ 54'$.

Структура α -S, имеющей моноклинную сингонию, состоит, как предполагают, также из молекул S_8 с расстоянием между S—S в молекулах, равным 2,057 Å (угол S—S—S = $102^\circ 12'$), и кратчайшим расстоянием S—S между молекулами, равным 3,501 Å.

Остальные полиморфные модификации серы — вторая моноклинная (γ -S), ромбоэдрическая (ϵ -S), пластическая и пурпурная сера — получают специальными методами (табл. 11) и являются метастабильными. Следует отметить, что они отличаются от α - и β -модификаций в первую очередь строением своих молекул, в которых число атомов либо меньше восьми (S_6 в ромбоэдрической и S_2 в пурпурной сере), либо больше (S_{12} во второй ромбоэдрической модификации серы и S_n в пластической сере). О структуре пластической серы следует сказать особо, так как она состоит из обрывков беспорядочно ориентированных длинноцепочечных молекул S_n , имеющих разное число атомов S вплоть до нескольких тысяч. Поэтому пластическую серу нельзя рассматривать как молекулярный кристалл, а ее следует относить к аморфным веществам.

Наконец, при очень высоких давлениях (230 кбар) установлен переход S в металлическую модификацию [22].

Из двух менее известных низкотемпературных модификаций селена α -Se (красный селен) и β -Se (темно-красный селен), последний по своей структуре аналогичен β -S. Наибольшей же известностью пользуется серый или метал-

В	С		
	Si	P	S
	Ge	As	Se
		Sb	Te
		Bi	Po
			At

Рис. 17. Положение элементов, известных в виде самородных неметаллов (обычный шрифт), среди остальных элементов, образующих при нормальных условиях неметаллические простые вещества (пунктирный шрифт)

Таблица 11
Полиморфные модификации S, Se и Te

Параметры (свойства)	S							
	α	β	γ	ε		Пластическая	Пурпурная	Металлическая
Структура	Ромб. с. — D_{2h}^{24}	Мон. с. $C-5_{2h}$	Мон. с.	Ромбоэдрическая — C_3^2	Ромб. с.			
Молекулы	S_8	S_8	S_8	S_6	S_{12}	S_n	S_n	
a, Å	10,4646	10,90		6,451	Выделяется из аморфной серы, так как нерастворима в CS_2	Получается охлаждением расплава в воде	Получается охлаждением расплава в жидком азоте	
b, Å	12,8660	10,96						
c, Å	24,4860	11,02						
β		$\beta = 86^\circ 16'$						
T, °K	< 368,5	> 368,5		$\alpha = 115^\circ 20'$				
P, кбар								230
ρ , г/см ³	1,96 (298,5 °K)	2,05—2,07		2,21				
Параметры (свойства)	Se			Te				
	α (красный)	β^* (темно-красный)	SeI** (серый; металлический)	Te I	Te II***	Te III	Te IV	
Структура	Мон. с. — C_{2h}^2	Мон. с. — C_{2h}^5	Гекс. с. — D_3^4	Гекс. с. — D_3^4	Гекс. с.	Ромбоэдрическая — D_{3d}^5		
Молекулы	Se_8	Se_8	Se_∞	Te_∞		$(Te_2)_\infty$		
a, Å	9,054	9,31	4,36328	4,4559	4,208	4,59	3,002	
b, Å	9,083	8,07						
c, Å	11,601	12,85	4,95962	5,9269	12,036	$\alpha = 53^\circ 18'$	$\alpha = 103^\circ 18'$	
β	$\beta = 90^\circ 48'$	$\beta = 93^\circ 08'$	$c/a = 1,137$	$c/a = 1,330$				
T, °K					15	30	115	
P, кбар								
ρ , г/см ³	4,44	4,50						

* β -Se — под действием света переходит в металлический Se, проводящий электричество; после экспонирования происходит обратный переход металлического Se в β -Se. Этот эффект используется в селеновых фотосопротивлениях.
 ** В. В. Евдокимова [66] отмечает возможность существования еще двух модификаций высокого давления — Se II и Se III, предположительно со структурой типа As и металлического полония соответственно.
 *** В. В. Евдокимовой [66] указаны иные модификации высокого давления для Te, а именно Te II, образующийся при 15 кбар, имеющий ромбоэдрическую структуру типа As с слоями $(Te_2)_\infty$, Te III, появляющийся при 45 кбар — для него В. В. Евдокимова предполагала структуру металлического полония.

лический SeI гексагональной сингонии, известный в самородном виде ⁴. Его структура состоит из зигзагообразных цепочек, вытянутых вдоль оси *c* и уложенных плотнейшим образом — так, что «выступы» одной молекулы входят в «углубления» другой. Аналогичную структуру имеет и наиболее известный, устойчивый при обычных условиях металлический теллур (TeI) ⁵.

Таким образом, общая тенденция в изменении структур рассмотренных веществ сводится к следующему.

С увеличением *Z* уменьшается роль полиморфных модификаций с моноклинной сингонией, состоящих из островных молекул, и возрастает роль гексагональных модификаций, состоящих из бесконечных цепочечных молекул ⁶. Так, для серы моноклинная модификация β-S достаточно устойчива, для селена — β-Se является уже редкой модификацией, для получения которой надо применять особые меры предосторожности. У Te подобная модификация вовсе не установлена.

Напротив, гексагональная модификация серы, так называемая пластическая сера, крайне неустойчива и получается лишь в особых условиях [4]. Для селена гексагональная модификация не только устойчива, но и наиболее обычна. У Te гексагональная модификация является основной.

Дальнейшее увеличение *Z* приводит к металлической структуре α-Po, которую можно рассматривать как представленную объемной молекулой из бесконечно большого числа атомов, что выражается в уменьшении валентного угла в ряду Se I → Te I → α-Po вплоть до 90° у α-Po и в уменьшении отношений межатомных расстояний между цепочечными молекулами *r*₂ и внутри них *r*₁ [92]:

Вещество	Валентный угол	<i>r</i> ₁ , Å	<i>r</i> ₂ , Å	<i>r</i> ₂ / <i>r</i> ₁
Se I	102°50′	2,374	3,426	1,443
Te I	101°46′	2,878	3,451	1,199
α-Po	90°	3,359	3,359	1,000

Говоря о структурах Se I и Te I, важно отметить, что полная координация каждого атома Se (или Te) отвечает 2 + 4. Из приведенных выше межатомных расстояний видно, что разница их для ближнего и дальнего окружения достаточно значительна. Тем не менее суммарная шестерная координация атомов Se (Te) может быть объяснена участием в связи не только *p*²-гибридизированных орбиталей, обеспечивающих уголковую связь между атомами при КЧ = 2 и возникновение спиральных цепочечных молекул, но и *s*-, *d*-орбиталей, *sp*³*d*²-гибридизация которых объясняет появление еще четырех (более дальних) соседей. Из-за значительных энергетических различий между *s*-, *p*- и *d*-орбиталями у атомов Se (Te) гибридизация эта, однако, не совершенна, что приводит к сильно искаженной октаэдрической координации, указанной выше. Энергетические различия между *s*-, *p*- и *d*-орбиталями, большие различия в межатомных расстояниях ближнего и следующего окружения приводят также к тому, что Se I и Te I оказываются полупроводниками с Δ*E* ~ 2,3 и 0,35 эВ, уменьшающейся с увеличением *Z* (с увеличением степени металличности связи). При этом меньшая ширина запрещенной зоны у Te I приводит к более значительному, чем у Se I, повышению концентрации носителей с температурой, а это в свою очередь приводит

⁴ В. В. Евдокимова [66] указывает на существование еще двух модификаций, образующихся при высоком давлении, — Se II и Se III, для которых она предполагает структуры типа мышьяка и металлического полония соответственно.

⁵ Кроме того, у Te известен ряд модификаций высокого давления, сведения по которым у разных авторов различны. Так, в справочнике «Свойства элементов» [132] указывается три модификации высокого давления: одна гексагональная — Te II (переход при 15 кбар) и две ромбоэдрических — Te III (30 кбар) и Te I (115 кбар); отмечается для Te III структура типа As. В. В. Евдокимова [66] приводит фазовую диаграмму с двумя модификациями теллура — Te II (15 кбар) с ромбоэдрической структурой типа As и Te III (45 кбар), для которого В. В. Евдокимова предполагает структуру типа металлического полония.

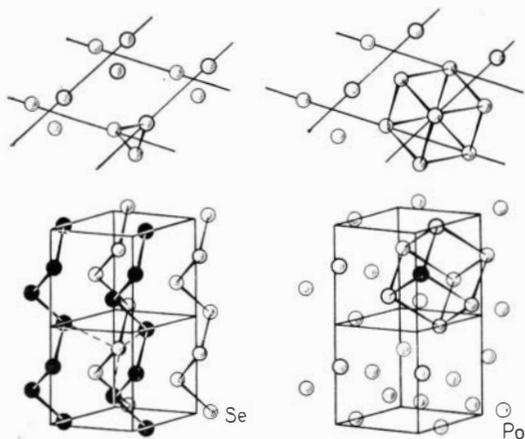
⁶ Для серы проявляются лишь зачатки подобной цепочечной структуры в пластической ее модификации.

к возникновению p^3 -гибридизации и усилению межатомной связи за счет p^3 -гибридизации с резонансом [119]. Этим, в частности, объясняется аномальное увеличение температуры плавления при переходе от Se I ($\sim 220^\circ\text{C}$) к Te I ($\sim 450^\circ\text{C}$), поскольку расплав обоих веществ состоит из цепочечных молекул, связь между которыми в Te I по указанным причинам сильнее, чем в Se I. В то же время, например, энергия разрыва связи в молекулах Se_2 (79 ккал/моль) выше, чем в Te_2 (62 ккал/моль), что согласуется с уменьшением СХ при переходе от Se к Te.

Говоря о структурах простых веществ VIа-элементов в целом, необходимо отметить, что Po в отличие от Te характеризуется значительно меньшими энергетическими различиями между s -, p - и d -орбиталями, что в конденсированном состоянии приводит к возникновению примитивно-кубической структуры α -Po (p^3 -гибридизация с резонансом), характеризующейся металлической проводимостью (число гибридинизованных орбиталей выше числа валентных электронов). Образование структуры α -Po в результате симметризации связей приводит к определенному пространственному сходству в расположении атомов в структуре Se I и α -Po, поскольку геометрически последнюю можно вывести из первой путем перехода от КЧ = $2 + 4$ к КЧ = 6, т. е. увеличению степени симметричности связей (рис. 18, а, б). Таким образом, отмеченную закономерность можно выразить как увеличение степени конденсации атомов в молекулах по мере увеличения атомного номера ⁷.

Структуру минералов группы мышьяка легко вывести из структуры NaCl, в которой все узлы заняты атомами одного сорта и плоские сетки, параллельные (111), попарно сближены. Благодаря этому координационный октаэдр структуры NaCl искажается так, что КЧ центрального атома становится $3 + 3$ (рис. 18, в). Три ближайших атома мышьяка связываются

с данным за счет p^3 -гибридизации и в совокупности образуют слоистые макромолекулы — двойные слои {111} бывшей исходной структуры типа NaCl (двойные слои атомов на рис. 18, в). Слои друг с другом связываются за счет sp^3d^2 -гибридизации, причем из-за различий в энергии s -, p - d -орбиталей и существенного преобладания



⁷ Аналогичные изменения наблюдаются и в полиморфизме с увеличением давления, что четко видно на примере Se и особенно Te (см. табл. 11).

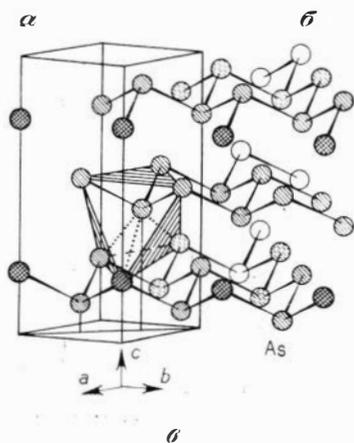


Рис. 18. Структуры самородных Se, α -Po и As: а — структура Se; б — структура α -Po; в — структура As

В структуре α -Po выделена примитивная кубическая ячейка; в структуре As — гексагональная ячейка и искаженный AsAs-октаэдр, в котором центральный As имеет три более коротких связи, показанных сплошными линиями по направлению к вершинам верхней грани октаэдра (p^3 -гибридизация, обеспечивающая связь между атомами в слонстой макромолекуле), и три более длинных связи — пунктирные линии по направлению к вершинам нижней грани октаэдра (sp^3d^2 -гибридизация, обеспечивающая в сумме связь макромолекул друг с другом и металлическую проводимость)

p^3 -гибридизации шесть связей структуры NaCl разбиваются на три более коротких (сплошные линии в октаэдре на рис. 18б), обеспечивающих связь в макромолекулах и три более длинных (пунктирные в октаэдре на рис. 18б), обеспечивающих связь макромолекул друг с другом. В то же время у As и тем более у Sb и Bi энергетические различия s -, p - и d -орбиталей не столь велики, как у рассмотренных выше Se и Te. Это приводит, с одной стороны, к уменьшению отношения межатомных расстояний внутри макромолекул и между ними у As, Sb и Bi по сравнению с Se и Te, уменьшению валентного угла связи [92]):

Вещество	Валентный угол	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	r_2/r_1
AsI	97°	2,51	3,16 (3,75 в аморфном)	1,25
SbI	95°35'	2,908	3,355	1,154
BiI	95°29'	3,071	3,529	1,149
SbII (ОЦК)	90°	2,96	2,96	1

С другой стороны, возникает уже не гибридизация, а коллективизация sp^3d^2 -орбиталей, что приводит к металлической проводимости (поскольку число орбиталей больше числа валентных электронов), усиливающейся с увеличением атомного номера при переходе от As к Sb и Bi⁸.

Аморфная же модификация As со значительно большими межатомными расстояниями ($\sim 3,75 \text{ Å}$) теряет металлическую проводимость и становится полупроводником⁹.

Сопоставление структур элементарных кристаллических веществ всех Va-элементов (табл. 12) показывает, что общая тенденция изменения структур с увеличением Z проявляется в переходе от устойчивых островных структур типа желтого фосфора к структурам из бесконечных молекулярных слоев, типичных для одной из модификаций фосфора, возникающей при высоком давлении (ромбоэдрический фосфор), и обычных для As, Sb и Bi [40].

Закономерности структурных изменений рассмотренных веществ под давлением очень хорошо отражены В. В. Евдокимовой [66], которая по этому поводу писала: «Самым замечательным оказывается то обстоятельство, что последовательность в смене кристаллических структур полиморфных модификаций тоже (как и в подгруппе VIa.— А. Г.) оказывается общей: орторомбическая решетка с одной центрированной гранью (черный фосфор PI) \rightarrow ромбоэдрическая¹⁰ типа A7 (PII, As, Sb, Bi) \rightarrow куб примитивный (PIII, AsII?, SbII, BiI?) \rightarrow гексагональная плотноупакованная типа A3 (SbIII, \rightarrow BiIII?) \rightarrow гранцентрированная кубическая типа AI (BiV). В соответствии с такой последовательностью структур наблюдается увеличение координационного числа при упаковке атомов, т. е. с ростом давления каждый атом получает все более тесное окружение соседними атомами (к.ч.: 3 \rightarrow 6 \rightarrow 12)» (с. 117).

Графит имеет слоистую структуру. Слои слабоволнистые, почти плоские, состоят из шестичленных колец атомов C. Расстояние C—C в пределах слоя 1,42 Å, между слоями 3,44 Å. В обычном графите слои, укладываемые в структуре перпендикулярно ее оси c , смещены относительно друг друга так, что под шестиугольной пустотой одного из них лежит вершина шестиугольника другого слоя. Такая структура оказывается двуслойной с последовательностью слоев $\dots | AB | AB | \dots$. Она характерна для наиболее распространенного графита, имеющего гексагональную сингонию (политип 2H). Известен ряд политипов. Наиболее обычен из них трехслойный политип с последовательностью слоев $\dots | ABC | ABC | \dots$, в котором третий слой отличается от первого поворотом вокруг гексагональной оси на 180° — ромбоэдрический (тригональный) графит (3R).

⁸ Отсюда появление термина полуметалл — вещество с молекулярной структурой неметалла и металлической проводимостью.

⁹ Интересно и обнаружение модификации высокого давления Sb II, для которой валентный угол и межатомные расстояния отвечают типичным металлам.

¹⁰ У В. В. Евдокимовой вкралась опечатка и вместо «ромбоэдрическая» написано «ромбическая»; тип A7 — это структура металлического As.

Таблица 12
Полиморфные модификации Р, As, Sb и Bi

Параметры (свойство)	Р				As			
	Желтый фосфор	Р I (черный)	Р II	Р III	Желтый мышьяк		As I	As II
Структура	Куб. с. — T_d^3	Ромб. с. — D_{2h}^{18}	Триг. с. — D_{3d}^5	Куб. с.	Куб. с. — T_d^3	Рсмб. с.	Триг. с. — D_{3d}^5	Куб. с. (?)
Молекулы	P_4	$(P_2)_\infty$	$(P_2)_\infty$		As_4		$(As_2)_\infty$	
a, Å	18,51	3,31	3,524	2,377		3,63	4,131	
b, Å		4,38				4,45		
c, Å		10,50				10,96		
β			57°15'				54°10'	
P, кбар		<50	>50	>124				90—100
ρ , г/см ³	1,828	2,69	3,56	3,83	1,97		5,72 (293°K)	

Параметры (свойство)	Sb			Bi	
	Sb I	Sb II	Sb III	Bi I	Bi V*
Структура	Триг. с. — D_{3d}^5	Куб. с.	Гекс. с. (ПГУ)	Триг. с. — D_{3d}^5	Куб. с. (ПКУ?)
Молекулы	$(Sb_2)_\infty$			$(Bi_2)_\infty$	
a, Å	4,5067	2,96	3,33	4,7459	3,80
b, Å					
c, Å			5,27	57°14,2'	
β	57°06'		$c/a = 1,58$		
P, кбар		50	90	9,80	50
ρ , г/см ³	6,69				

Примечание: Для Bi известны также модификации высокого давления BiII, BiIII и BiIV, недостаточно изученные в структурном отношении; В. В. Евдокимова [66], опираясь на общие закономерности изменения структур с давлением, в частности у элементов Va-подгруппы считает что изменение структур Bi с давлением должно отвечать ряду ромбоэдрическая структура типа As (BiI) → примитивный куб (BiII) → ПГУ (BiIII) → ОЦК (BiIV) → ПКУ (BiV).

При давлении выше ~ 40 кбар в качестве устойчивой фазы на смену графита приходит алмаз¹¹. При еще более высоких давлениях — около 700—900 кбар [272] — алмаз переходит в полиморфную модификацию с металлической проводимостью.

Таким образом, общий ряд полиморфизма углерода под давлением имеет вид графит \rightarrow алмаз \rightarrow металлическая фаза. Если учесть, что переход под давлением в фазу с металлической проводимостью установлен также при 195—200 кбар для Si и при 120—125 кбар для Ge [231], причем эти фазы имеют структуру β -Sn [212], то наиболее вероятной структурой, проводящей модификации углерода, представляется также структура типа β -Sn [66].

Все это позволяет наметить общую картину изменения структур простых веществ IVa-подгруппы, включая данные для Pb [219] в следующем виде:

		Увеличение P	
		\longrightarrow	
		Структурный тип модификации	
Увеличение n (или Z)	Элемент		
	C	Графит \rightarrow Алмаз \rightarrow β -Sn(?)	
	Si	Алмаз \rightarrow β -Sn	
	Ge	Алмаз \rightarrow β -Sn	
	Sn	Алмаз (α -Sn) \rightarrow β -Sn \rightarrow SnI (тетр. \sim ОЦК)	
	Pb	β -Sn \rightarrow ПКУ \rightarrow ПГУ (?)	

Из изложенного и рассмотренного ранее [40] материала можно сделать следующие выводы: степень конденсации атомов в молекулах неметаллических элементарных веществ растет по мере уменьшения СХ элемента (справо налево в пределах периодов и сверху вниз в группах) или повышения давления.

Кроме того, следует особо подчеркнуть, что в молекулярных кристаллах элементарных веществ проявляется тенденция к построению структур по типу плотнейших упаковок, когда «выступы» одних молекул или элементов структуры входят в «углубления» других. Это является общим принципом формирования структур молекулярных кристаллов, на что большое внимание обращает А. И. Китайгородский [82].

Описанные структурные особенности самородных неметаллов объясняют специфику изоморфных замещений в них, поскольку последние должны проявляться не столько «атом за атом», сколько «молекула за молекулу». В связи с этим изоморфизм в целом в них ограничен и непрерывные твердые растворы наблюдаются лишь в случае одинакового строения молекул (ряд Se—Te). Причем и в этом случае он иногда нарушается образованием промежуточных фаз (стибарсен в ряду As—Sb, для которого в лабораторных условиях получен непрерывный изоморфизм). Графит же, относящийся к соединениям включения, характеризуется разнообразными и часто значительными примесями оклюдированных газов и некоторых других веществ, молекулы которых оказываются между слоями структуры графита.

Свойства. Для всех самородных неметаллов типична низкая твердость, объясняющаяся слабыми остаточными связями между отдельными молекулами в их структуре. Большинство из них (Se, Te; As, Sb, Bi, графит) отличается темной окраской в порошке, полуметаллическим до металлического блеском, достаточно высокой проводимостью, что связано со значительной степенью металличности, типичной для них остаточной связи (40). Лишь самородная сера, атомы которой имеют относительно низкий Z , характеризуется островной структурой. Для нее типична светло-желтая окраска, прозрачность, низкая проводимость. Островная структура самородной серы

¹¹ Известен также вюртцитоподобный политип алмаза — лонсдэлит и еще одна гексагональная фаза высокого давления — чаоит.

объясняет ее низкую твердость, отсутствие спайности, легкоплавкость, высокое давление пара. Самородные неметаллы с цепочечной молекулярной структурой выделяются в виде удлинённых кристаллов (для Se известны даже войлокоподобные агрегаты). Для них типична спайность (по ромбоэдру у Se, призме у Te), относительная легкоплавкость, высокое давление пара, связанное с легкой диссоциацией цепочечных молекул. Самородные неметаллы со слоистой структурой отличаются уплощенными вплоть до чешуйчатых (у графита) форм выделений, весьма совершенной спайностью по базопинакноиду. Температура их плавления и давление пара зависят от прочности связи между атомами в слоях-молекулах и молекулярной массы. Поэтому у графита, связь между атомами в молекулах-слоях которого отличается очень высокой прочностью [92], температура плавления высокая, а давление пара очень низкое. У остальных самородных неметаллов с слоистой структурой (As, Sb и Bi) связь между атомами в молекулах значительно слабее. Поэтому As отличается очень высоким давлением пара. Его величина убывает у указанных минералов по мере увеличения Z , и она сравнительно низка для самородного Bi.

Наконец, алмаз, обладающий уникальной для самородных неметаллов тетраэдрической структурой с очень прочной связью между атомами, отличается не только изометрической формой кристаллов, прозрачностью, бесцветностью, совершенной спайностью по $\{111\}$, но и очень высокой твердостью, низким давлением пара, высокой температурой плавления.

Систематика самородных неметаллов должна опираться на положение соответствующих элементов в Системе, близость и различие в их свойствах, кристаллическую структуру, начиная с наиболее типичных неметаллов VIa-подгруппы и кончая IVa-неметаллами.

Семейство самородной серы	Группа мышьяка
α-серы — S	Сурьма — Sb
β-серы — S	Висмут — Bi
Род (?) селена-теллура	Семейство самородного углерода
Селен — Se	Группа графита
Теллур — Te	Графит — C
Группа мышьяка	Группа алмаза
Мышьяк — As	Алмаз — C

Образование. Условия образования самородных неметаллов определяются двумя основными лимитирующими факторами: 1) величиной давления пара, 2) реакционной способностью. Вещества с высоким давлением пара и высокой реакционной способностью, такие, как самородная сера, не могут возникать в результате глубинных процессов. Напротив, самородная сера типична для поверхностных процессов, отличающихся достаточно низкой величиной E_n , отсутствием других веществ, с которыми сера может вступать в реакцию. Этим объясняется появление серы в качестве вулканогенного и биогенно-осадочного минерала.

Самородные селен и теллур, отличающиеся более низким, но также достаточно высоким давлением пара, и обладающие высокой реакционной способностью, также являются в основном минералами поверхностных процессов, в том числе вулканогенных (Se) или даже процессов окисления первичных халькогенидов (Te). Иное дело минералы группы мышьяка. Для них наиболее обычно образование в результате гидротермальных процессов, где они могут быть в зависимости от давления пара как низкотемпературными (самородный As месторождений типа пятиметальной формации, поздние мышьяк-кальцитовые жилы на Чикойском месторождении), так и высокотемпературными (самородный висмут касситерит-вольфрамитовых рудных жил, скарнов). Самородные As и особенно Bi в небольшом количестве известны и как вторичные продукты, образующиеся в зоне окисления рудных месторождений [63, 136].

Для графита, отличающегося низким давлением пара и высокой температурой плавления, типично эндогенное образование. Он является акцес-

сорным минералом большого числа изверженных, осадочных, метаморфических и контактовых пород. Крупные его скопления связаны либо с жильными образованиями контактового, пегматитового, пневматолито-гидротермального происхождения, либо возникают в результате метаморфических процессов.

Алмаз, отличающийся среди самородных неметаллов специфической структурой и свойствами, будучи устойчивым при давлениях выше 40 кбар, является типичным минералом ассоциаций, возникающих в условиях глубин выше 100 км — в верхней мантии Земли. В земной коре алмаз и породы его содержащие появляются в результате образования кимберлитовых трубок взрыва. Известны случаи образования алмаза и других модификаций углерода высокого давления (карбина, чаолита, лонсдэлевита) в результате ударных явлений, сопровождающихся очень высокими давлениями, например, при ударе о Землю крупных космических тел (кратер Рис в ФРГ и т. п.).

ТИП ХАЛЬКОГЕНИДОВ

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

К халькогенидам в узком смысле слова относят соединения с тяжелыми *Vla*-элементами — S, Se и Te [165] — сульфиды, селениды, теллуриды. Из-за обратно-диагонального сходства пар S—As, Se—Sb и Te—Bi (см. очерк I) к типу халькогенидов целесообразно относить и соединения с тяжелыми *Va*-элементами — As, Sb и Bi — арсениды, антимониды, висмутиды, а также соединения, в которых роль анионов¹ играют *Va*- и *Vla*-элементы одновременно (например, сульфоарсениды типа FeAsS, сульфотеллуриды типа Bi₂Te₂S).

Халькогениды органически связаны с интерметаллическими соединениями², занимающими в систематике промежуточное положение между элементарными веществами и халькогенидами. Обычно интерметаллидами называют «химические соединения металлов друг с другом» [73, 74]. Характеризуя особенности их состава и свойств, отмечают, что: 1) соотношения компонентов в них часто (хотя и не всегда!) не подчиняются представлениям о валентности; 2) многие из них (но не все!) отличаются заметными отклонениями от стехиометрических формул; 3) для большинства из интерметаллидов характерна металлическая проводимость, хотя некоторые из интерметаллических соединений относятся к полупроводникам с узкой шириной запрещенной зоны.

Среди халькогенидов приближаются по свойствам к интерметаллидам арсениды, антимониды и особенно близки висмутиды и теллуриды — следствие увеличения степени металличности связи при переходе от *Vla*- к *Va*-анионам по мере увеличения ΣZ в рядах S → Se → Te и As → Sb → Bi. Примерами интерметаллических минералов являются орселит Ni_{<5}As₂, маухерит Ni_{<3}As₂, горсфордит Cu₆Sb, новакит Cu₃As₂, мальдонит Au₂Bi, арсенопалладинит Pd₃As, стибиопалладинит Pd₃Sb. Возможно, к ним же относятся паксит Cu₂As₃, коутекит Cu₅As₂ (можно представить как Cu₄⁺Cu²⁺As₂³⁻), кутинаит CuAs₂ (возможно, Cu²⁺(As₂)²⁻). Известно больше всего интерметаллидов на основе As, значительно меньше их на основе Sb и Bi. Число последних, однако, существенно возросло в последнее время в результате тщательного исследования сростаний минералов семейства платиноидов из медно-никелевых сульфидов Норильского и других районов [30, 129, 166]. Для интерметаллидов на основе As в качестве второго компонента характерны Cu, Ni, в меньшей мере Ag, Pd, на основе Sb — Ag, Pd, меньше Cu, на основе Bi — Pt и другие платиноиды, Au, Pd и лишь один интерметаллид с Ag — чиленит (Ag, Bi). Таким образом, в рассматриваемых интерметаллидах проявляется тяготение As, Sb и Bi к элементам соответствующих периодов Системы.

¹ Понятие «анион» и «катион» применительно к природным халькогенидам, большинство из которых имеет ковалентную связь, возникающую по донорно-акцепторному механизму, условно и означает лишь партнеров по связи с отрицательной или положительной валентностью соответственно.

² Иногда интерметаллиды включают в число «металлических соединений» [28], характеризуя последние как вещества, обладающие свойствами металлов, прежде всего металлической проводимостью, металлическим блеском, иногда ковкостью.

Следствием уменьшения СХ в ряду $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{As}$ является уменьшение в этом же направлении металлических свойств интерметаллидов. Это выражается в более строгом требовании к стехиометрии и в итоге в переходе к стехиометрическим соединениям; хотя для последних высока электропроводность и соотношение компонентов выходит за рамки обычных валентных состояний; они приближаются к минералам, рассматриваемым как арсениды и их аналоги, которые представляют переход между арсенидами и типичными интерметаллидами переменного состава (витнеит, хунгилит и т. д.).

Увеличение СХ при переходе к VIa -соединениям и особенно сульфидам приводит к более строгим ограничениям в стехиометрии соединений, большинство из которых отвечает обычным представлениям о валентности. Тем не менее и среди сульфидов известны минералы, формулы которых не удовлетворяют обычным валентным соотношениям. Это характерно для некоторых из веществ с металлической компонентной связью (катион-катионным взаимодействием; см. ниже структуры кластерных халькогенидов). Их примерами являются хизлеводит Ni_3S_2 (валентным соотношениям удовлетворяет его формульный и структурный аналог — орегонит Ni_2FeAs_2), пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni})_8(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_{\leq 1}\text{S}_8$ и ряд других минералов.

Переход от халькогенидов к интерметаллидам среди соединений, анионами в которых выступают VIa -элементы, проявляется в том, что многие теллуриды по своим свойствам, в том числе и по отклонению от стехиометрии, нарушению нормальных валентных состояний могут рассматриваться как интерметаллиды. В качестве примера можно назвать теллуробисмутит Bi_2Te_3 , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, различные жозеиты и другие теллуриды Bi . Селениды в этом отношении занимают промежуточное положение. Часть из них близка к сульфидам, как, например, клаусталит PbSe (шринк-аналогия S и Se), другие — к теллуридам, как, например, гуанахуатит Bi_2Se_3 , лайтакариит Bi_4Se_3 (шелл-аналогия Se и Te).

Подобные халькогениды можно рассматривать как производные арсенида 3 , H_3As и его аналогов (H_3Sb , H_3Bi), сероводорода H_2S и его аналогов (H_2Se , H_2Te). Для них характерны одиночные анионы типа As^{3-} , S^{2-} , т. е. они являются моноанионными. Наряду с этим известны халькогениды, которые можно рассматривать как производные диарсина H_4As_2 , твердого мышьяковистого водорода $(\text{HAs})_x$, полисероводорода H_2S_n и его аналогов H_2Se_n , H_2Te_n и т. п. Такие халькогениды отличаются тем, что содержат полианионные группы, например гантельные S_2^{2-} , AsS^{3-} , As_2^{4-} и более сложные вплоть до бесконечных цепочек типа AsS^- , т. е. являются полианионными.

Все такие халькогениды образуют крупный подтип, включающий арсениды, антимониды, висмутиды, сульфиды, селениды и теллуриды.

Наряду с этим тип халькогенидов включает в себя и второй подтип — халькосоли, насчитывающий также более сотни минеральных видов.

Халькосоли часто рассматривают как соли халькооснований Na_2S , Cu_2S , PbS и т. п. и халькоангидридов Y_2X_3 , где $\text{Y} = \text{As}^{3+}$, Sb^{3+} , Bi^{3+} , а $\text{X} = \text{S}^{2-}$, Se^{2-} , Te^{2-} . В природе наиболее обычны тиосоли, в которых в качестве X выступают анионы S^{2-} , катионов халькооснований Cu^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Tl^+ , иногда Hg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . По мере увеличения степени металличности связи с ростом Z атомов Y и X намечается переход от халькосолей к сложным халькогенидам и даже интерметаллидам. Первый случай прослеживается при переходе, например, от мышьяковых ($\text{Y} = \text{As}$) тиосолей ($\text{X} = \text{S}$) к сурьмяным ($\text{Y} = \text{Sb}$) и, наконец, висмутовым ($\text{Y} = \text{Bi}$) тиосолям. Последние часто в равной мере могут рассматриваться как тиосоли с высокой степенью металличности связи или как сложные сульфиды, особенно когда речь идет о висмутовых тиосолях свинца, поскольку Pb^{2+} , и Bi^{3+} обладают очень большим кристаллохимическим сходством (см. ниже).

³ Арсин H_3As является достаточно устойчивым соединением, способным осаждать арсениды некоторых металлов, например Cu_3As_2 , из солей и их растворов, т. е. обладает свойствами H_2S . Стибин H_3Sb мало устойчив, а H_3Bi может сохраняться лишь в специфических условиях (усиление металлических свойств в ряду $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$).

Увеличение атомного номера атомов X , т. е. в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$, приводит к ослаблению кислотных свойств соответствующих халькоангидридов Y_2X_3 настолько, что, например, Bi_2Te_3 (максимальная величина ΣZ) ими практически не обладает. Близки к нему в этом отношении Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 . Поэтому даже при сходстве брутто-формул, например галенобисмутита $PbBi_2S_4$, соединения $PbBi_2Se_4$ и ранее предлагавшейся формулы раклиджита $PbBi_2Te_4$, к халькосолям относится лишь галенобисмутит, тогда как вещество $PbBi_2Se_4$ и тем более раклиджит являются типичными интерметаллидами, характеризующимися широкими колебаниями содержаний Pb и Bi , что делает более правильной формулу раклиджита $(Bi, Pb)_3Te_4$ [70].

Такое положение халькосолей представляется вполне естественным в типе халькогенидов и соответствует положению оксосолей в типе кислородных соединений.

В свою очередь, каждый из названных двух подтипов в зависимости от аниона с учетом тип- и шринк-анalogии и обратного диагонального сходства делится на классы. Так, в первом из них выделяется три класса.

1. Арсениды и антимониды — соединения, в которых анионами являются As и его шелл-аналог Sb ; эти минералы могут быть как моно-, так и полианионными. Связь в минералах этого класса отличается высокой степенью металличности, отчего они по свойствам близки к интерметаллидам. Висмутиды же являются типичными интерметаллидами.

2. Теллуриды — соединения, в которых анионами является Te , (не шелл-аналог серы) или Te и S одновременно (обычно при целочисленных или близких к целочисленным отношениям $Te : S$). Связь в этих минералах также имеет высокую степень металличности ($Z_{Te} = 52$).

3. Сульфиды — соединения с S и Se (S и Se — шринк-аналогии), а также As , Sb , Bi и S , в которых As , Sb и Bi входят в полианионные гетероатомные группы (AsS^{3-} , AsS^- и т. п.); сюда же относятся сульфиды (и селениды) Va -элементов As_4S_4 , As_2S_3 , Sb_2S_3 и другие.

Указанные признаки кладутся также в основу деления подтипа халькосолей на два класса: 1) тиосоли (с селеносолями; S и Se — шринк-аналогии) и 2) теллуросоли⁴. Основная масса минералов этого подтипа относится к первому классу, тогда как ко второму классу относится, возможно, лишь один минерал.

Характерными элементами, выступающими в качестве катионов в халькогенидах, являются Cu , Zn , Cd , Hg , In , Tl , Pb (синее поле на табл. 8), Ga , Ge , Sn , As , Sb , Bi (синяя компонента штриховки на табл. 8). Именно они рассматривались В. М. Гольдшмидтом как типичные халькофильные элементы. Достаточно обычны в качестве катионов в халькогенидах кайносимметричные VIIIb-элементы Fe , в меньшей мере Co , Ni ; известные халькогениды Mn , V редко Cr , а также благороднометаллических элементов Ru , Rh , Pd , Ag и их шринк-аналогов Os , Ir , Pt , Au ; для Mo сульфид — наиболее широко распространенная форма существования в природе, гораздо реже встречаются халькогениды W и U . Катионная роль перечисленных элементов в халькогенидах выражена синей компонентой штриховки в табл. 8.

Из s -элементов Li , Na , K , Mg и Ca установлены лишь в редких и очень редких на Земле халькогенидах — герстленте $(Na, Li)_4As_2Sb_8S_{17} \cdot 6H_2O$, расвумите $K_4Fe_9S_{12}$, сульфиде магния MgS , нинингерите $(Mg, Fe, Mn, Cr)S$ и ольдгамите CaS , в несколько более распространенном джерфишерите $K_6Na(Fe, Cu)_{24}S_{26}Cl$.

Таким образом, в качестве типичных катионов халькогенидов выступают элементы, имеющие относительно высокие (по сравнению с остальными эле-

⁴ К теллуросолям можно относить лишь вещества, в которых $Y = As$, поскольку As_2Te_3 является слабым халькоангидридом. При $Y = Sb$ или Bi возникают вещества, которые следует относить к теллуридам, лежащим по свойствам на границе теллуридов и интерметаллидов. Сказанное относится и к халькогенидам, у которых $Y = Bi$, а $X = Se$, тогда как при $Y = Sb$ и тем более при As возникают типичные селеносоли, которые, учитывая шринк-анalogию S и Se следует объединять с тиосолями (в связи с этим в таких халькосолях обычны и случаи изоморфного замещения $S \rightleftharpoons Se$).

ментами, играющими роль катионов в различных минералах) силовые характеристики.

Максимальными величинами СХ среди элементов, играющих роль катионов в халькогенидах, обладают Va-элементы As, Sb и Bi. Этим объясняется их разнообразная роль в халькогенидах.

1) В полновалентном состоянии Va-элементы (As и Sb, но не Bi, для которого пятивалентное состояние не известно) играют типично катионную роль и не отличаются в этом отношении от такого катиона как, например, Cu^+ (халькогениды типа энаргита Cu_3AsS_4).

2) Неполновалентные Va-элементы выступают формально как катионы и в халькогенидах типа реальгара As_4S_4 , аурипигмента As_2S_3 , антимонита Sb_2S_3 , висмутина Bi_2S_3 , хотя из-за низкой величины $\Delta\text{СХ}$ между ними и X ($X = \text{S, Se, Te}$) они образуют вместе с атомами X молекулы с ковалентной связью, либо небольшие, как, например, в реальгаре, либо цепочечные, ленточные или слонстые макромолекулы. Такие молекулы в структуре связываются остаточными связями. Именно среди этих веществ находятся и халькоангидриды, такие, как As_2S_3 , Sb_2S_3 и т. п.

3) В халькосолях неполновалентные As, Sb и Bi играют роль анионообразователей, формируя островные XS_3^{3-} , или XES_3^{3-} и полимерные анионные радикалы.

4) Наконец, известны халькогениды, в которых Va-элементы играют роль анионов и входят в состав моно- (As^{3-} и т. п.) и полианионных радикалов, как гомо-, так и гетероатомных, типа As_2^{4-} , As_4^{4-} , AsS^{3-} , AsS^- .

ТИПЫ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Мало распространенные на Земле халькогениды с ионной связью имеют катионы, КЧ которых определяется правилами Магнуса (см. очерк I) и не требуют специального рассмотрения. Иное дело катионы, входящие в ковалентные халькогениды, характеризующиеся связью, возникающей по донорно-акцепторному механизму. В этом случае основное значение при характеристике катионов приобретает тип гибридизации орбиталей. Именно им определяется число возможных связей в соединении, их пространственная ориентация (табл. 13). Так, достаточно характерное для халькогенидов

Таблица 13

Координационные числа катионов, наиболее характерных для халькогенидов, и типы гибридизации их орбиталей

КЧ	Тип гибридизации	Катионы
2	$sp; p^2$	$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$
3	sp^2	Cu^+, Ag^+
	p^3	$\text{As}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; \text{Pb}^{2+}$
4	sp^3	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+; \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+};$ $\text{Ga}^{2+}, \text{In}^{3+}, \text{Tl}^{3+}; \text{Ge}^{1+}, \text{Sn}^{1+};$ $\text{As}^{5+}, \text{Sb}^{5+}; \text{Mn}_H^{2+}, \text{Fe}_H^{2+},$
4 (кв)	dsp^2	$\text{Fe}_H^{3+}, \text{Co}_H^{3+}, \text{Ni}_H^{2+}, \text{Ni}_H^{3+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
5	dsp^3	Ni_L^{2+}
	$f^2p^3(p^2d^2)$	$\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; \text{Pb}^{2+}$
6	d^2sp^3	$\text{Fe}_L^{2+}, \text{Fe}_L^{3+}, \text{Co}_L^{3+}, \text{Ni}_L^{4+}, \text{Pt}_L^{4+}$
	$f^2sp^3(sp^3d^2)$	Sn^{4+}
	p^3 (с резонансом);	$\text{Pb}^{2+}; \text{Bi}^{3+} (\text{Sb}^{3+})$
	f^2sp^3	

КЧ катионов 6 является результатом образования шести вакантных орбиталей при d^2sp^3 - Fe_L^{2+} , Co_L^{3+} , Ni_L^{4+} , Mn_L^{2+} , Fe_L^{3+} , f^2sp^3 - (sp^3d^2) - Sn^{4+} , sp^3d^2 - или p^3 -гибридизации с резонансом Pb^{2+} , Bi^{3+} реже Sb^{3+} . Более редкое КЧ = 5 определяется dsp^3 - $(Ni_L^{2+}$ в миллерите) гибридной гибридизацией.

Весьма обычное для халькогенидов КЧ катионов 4 — результат использования вакантных sp^3 -гибридизированных орбиталей, появляющихся у полновалентных *Ib*-, *IIb*-, *IIIa*-, *IVa*- и *Va*-катионов и высокоспиновых катионов некоторых *d*-элементов (Fe_H^{2+} , Mn_H^{2+}). Своеобразная квадратная координация (КЧ = 4) возникает при dsp^2 -гибридизации, характерной для Pd_L^{2+} и Pt_L^{2+} (куперит PtS).

Для Cu^+ , Ag^+ характерны также sp - и p^2 -гибридизация, обеспечивающая уголковую связь с КЧ = 2, обычно в спиральных цепочках типа $-M-X-$ $-M-$, где $M = Cu^+$, Ag^+ , $X = S, Se, Te$ и т. д. Тот же тип гибридизации обычен и для Hg^{2+} .

Наряду с этим для Cu^+ и Ag^+ известна плоская треугольная координация, отвечающая sp^2 -гибридизации [186].

Особо следует сказать о типах гибридизации и координационных полиэдрах неполновалентных катионов Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , характеризующихся несвязывающими ns^2 -электронными парами (*E*). Последние в катионах типа Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , т. е. отличающихся высокими *Z* и большим числом экранирующих электронов, обычно как бы размываются вокруг ядра и оказываются стереохимически инертными. Это приводит к возможности очень высокой координации Tl^+ (12 и выше), выступающего в ряде халькогенидов в виде очень крупного и слабо заряженного катиона, когда он начинает играть роль партнера по ионной связи. Для Pb^{2+} и Bi^{3+} , характеризующихся p^3 -гибридизацией, увеличение эффективного размера за счет стереохимически инертной электронной пары приводит чаще всего к появлению КЧ = 6, обязанному резонансу p^3 -гибридизированных орбиталей; КЧ = 6 у Pb^{2+} и Bi^{3+} можно объяснить и sp^3d^2 -гибридизацией, возможной из-за небольших различий в энергии *6s*-, *6p*- и *6d*-орбиталей, что и приводит, в частности, к стереохимической пассивности их $6s^2$ -орбиталей. Иное дело As^{3+} и Sb^{3+} . Эти катионы характеризуются более определенным и направленным пространственно положением несвязывающей электронной пары *E*. В этом случае p^3 -гибридизация приводит к зонтичной ориентации, при которой хальколиганды располагаются в вершинах треугольника, а As^{3+} , Sb^{3+} — над его серединой, тогда как *E* направлена в противоположную сторону от треугольника хальколигандов (рис. 19, *a*). Таким образом, As^{3+} и Sb^{3+} имеют КЧ = 3 по хальколигандам, а с учетом *E* их КЧ становится равным четырем (рис. 19, *a*) и катионы As^{3+} , Sb^{3+} могут рассматриваться находящимися внутри тетраэдра, три из вершин которого заняты хальколигандами (*S* и т. п.), а четвертая — собственной несвязывающей электронной парой *E*. Аналогичную пространственную ориентацию в некоторых халькогенидах имеют связи Bi^{3+} и Pb^{2+} . Характерна также, особенно для Sb^{3+} , координация 4 + *E* в виде тригональной бипирамиды при fp^3 -гибридизации.

Неполновалентные катионы Sb^{3+} , Bi^{3+} и Pb^{2+} вследствие f^2p^3 (или p^3d^2)-гибридизации могут иметь пятерную координацию, будучи окруженными лигандами по вершинам полуоктаэдра (рис. 19, *в*). В этом случае *E*-пара направлена от основания полуоктаэдра в «мнимую» шестую вершину октаэдра. Поскольку *E* требует определенного места в пространстве и имеет эффективный отрицательный заряд, ее проявление в структуре в этом случае выразится в наличии еще двух (или трех и четырех) более удаленных лигандов, что приведет к суммарной координации рассматриваемых катионов, равной 5 + 2, которую можно описать в виде одношапочной тригональной призмы, т. е. призмы, одна из граней которой является основанием полуоктаэдра (рис. 19, *е*). Таким же путем возникают и более сложные координационные полиэдры (рис. 19). При этом межкатомные расстояния в них неэквивалентны и делятся на ближайшее окружение, определяющееся типом гибридизации, и более длинные расстояния, отвечающие часто проявлению остаточной связи. Описанные координационные полиэдры с *E* в вершине тетраэдра или в

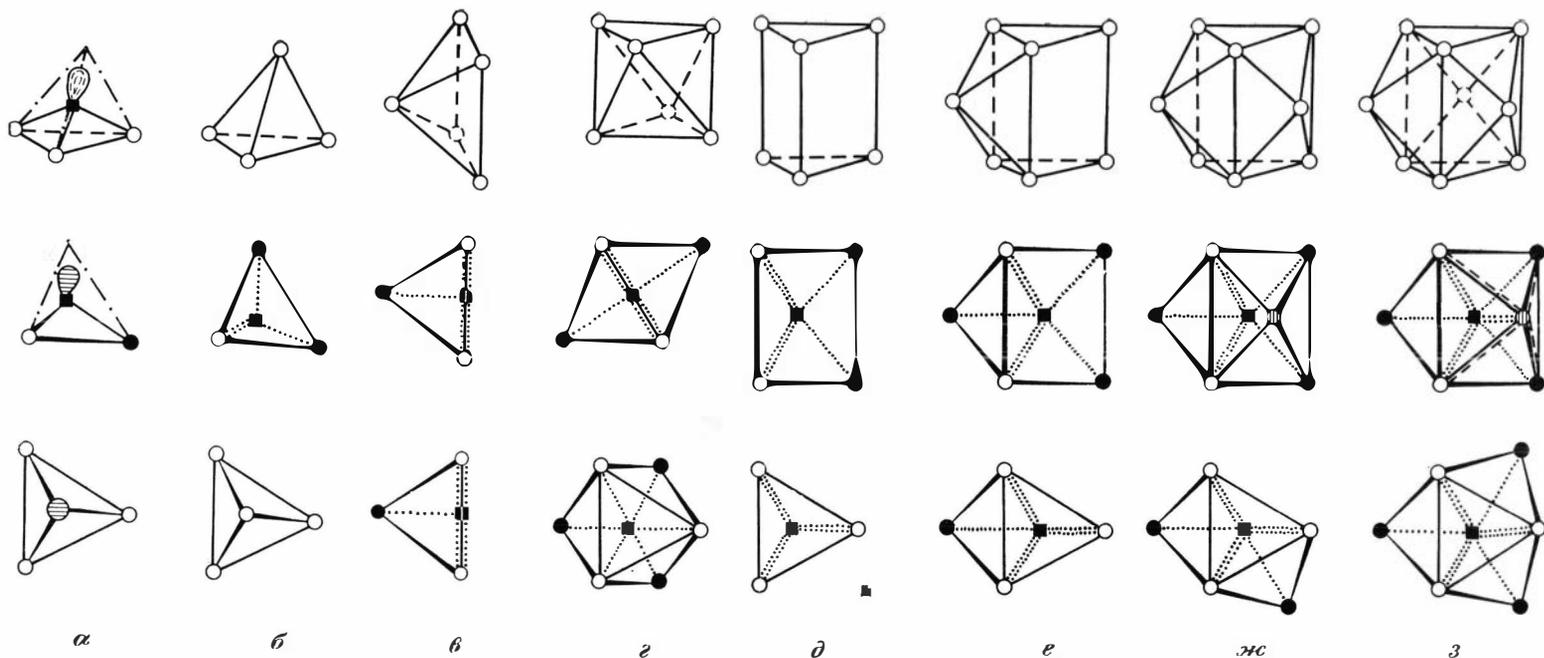


Рис. 19. Схематическое изображение координационных полиэдров, характерных для структур халькогенидов

В верхнем ряду — общий вид, в среднем — профиль, в нижнем — план квадраты — катионы, точечный пункт — их связи с анионами. *a* — тригонально-пирамидальная группа (YE) S_3 , где $Y = As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}$, редко Pb^{2+} , с условно показанной несвязывающей электронной парой E ; *б* — тетраэдр; *в* — полуоктаэдр; *г* — октаэдр; *д* — тригональная призма; *е* — *ж* — одно-, двух- и трехшапочные призмы

центре тригональной призмы типичны для некоторых халькогенидов с молекулярной структурой Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , Sn_2S_3 и т. п.; особенно они характерны для халькосолей.

В некоторых халькогенидах числа донорных электронных пар оказывается недостаточно, чтобы удовлетворить все вакантные гибридинизированные орбитали катионов. Такое положение типично для многих моноанионных и некоторых полианионных халькогенидов VIIIb-катионов, халькогенидов Cu^+ , Ag^+ (при КЧ катионов, равном 2). В таких халькогенидах возникает катион-катионное взаимодействие, при котором d -электроны обеспечивают металлическую связь в полиядерных группах — кластерах, которые могут быть одно- двух- и даже трехмерными. Такие халькогениды из-за металлической компоненты связи приобретают ряд специфических свойств, в частности повышенную проводимость.

Атомы, играющие роль анионов в халькогенидах, могут выступать в них, как уже говорилось, либо в виде одиночных моноанионов, либо образовывать полианионные группы⁵. Моноанионы типа S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , As^{3-} , Sb^{3-} , обладая законченным электронным октетом, могут поставлять по четыре электронных пары, каждая из которых может обеспечить одно направление ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Если число гибридинизированных орбиталей-акцепторов у катионов по каким-то причинам оказывается меньше числа донорных электронных пар анионов, в последних появляются несвязывающие электронные пары, как, например, это имеет место в некоторых халькогенидах с КЧ моноанионов, равным 2 (у каждого аниона появляется по две несвязывающих электронных пары). Такие пары обычно занимают определенное место в структуре, а в ряде случаев они ответственны за образование остаточной связи, что подробнее рассматривается ниже.

Полианионные группы часто образуют гантельные анионы типа $(S_2)^{2-}$ или $(AsS)^{3-}$, обладающие шестью внешними электронными парами: $(:\ddot{S}:\ddot{S}:)^{2-}$ и $(:\ddot{As}:\ddot{S}:)^{3-}$ соответственно. Аналогичное строение имеют анионы $(As_2)^{4-} = (\ddot{As}:\ddot{As}:)^{4-}$, тогда как гантельные анионы $(As_2)^{2-}$ имеют не шесть, а четыре внешних электронных пары при строении $(:\ddot{As}::\ddot{As}:)^{2-}$. Известны также счетверенный островной анион с восемью внешними электронными парами $(As_4)^{4-}$, установленный в скуттерудите: $(\begin{array}{cc} \ddot{As} & \ddot{As} \\ \vdots & \vdots \\ \ddot{As} & \ddot{As} \end{array})^{4-}$ и цепочечный

гетероатомный анион $(AsS)_\infty^- = \dots : \ddot{As} : \ddot{As} : \ddot{As} : \dots$, установленный в лаутите.

Образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму в халькогенидах приводит в большинстве случаев к формированию вокруг катионов устойчивых «криптоновых» 18-электронных ансамблей, например при гибридизации по схеме: 10 собственных d -электронов катиона + 4 пары электронов, приобретаемых акцепторными орбиталями катиона от аниона — донора: $10 + (4 \times 2) = 18e$. В случае шести d^2sp^3 -гибридинизированных орбиталей, как, например, у Fe_L^{2+} с шестью d -электронами, криптоновый ансамбль создается за счет еще шести пар донорных электронов, получаемых от анионов по схеме $6 + (6 \times 2) = 18e$. Устойчивыми оказываются также 13- и 14-электронные ансамбли, образующиеся катионами с половинным (или близким к нему) набором d -электронов, например $5 + (4 \times 2) = 13e$ и $6 + (4 \times 2) = 14e$, 22-электронный ансамбль (при sp^3d^2 -, f^2sp^3 - или f^2p^3 -гибридизации). Реже образуются 16- и 17-электронные ансамбли. Правила формирования электронных ансамблей вокруг катионов сводятся к следующему:

⁵ Моноанионные халькогениды часто называются низшими, полианионные — высшими.

Число электронов в ансамбле	Правило формирования ансамбля	КЧ катиона	Пример
13e	$5 + (4 \times 2) = 13e$	4	Mn_H^{2+} , Fe_H^{3+} и тип-аналогн
14e	$10 + (2 \times 2) = 14e$	2	Cu^+ и тип-аналогн; Hg^{2+}
	$6 + (4 \times 2) = 14e$	4	Fe_H^{2+} и тип-аналогн
16e	$12 + (2 \times 2) = 16e$	2	Tl^+
	$10 + (3 \times 2) = 16e$	3	Cu^+ и тип-аналогн
	$8 + (4 \times 2) = 16e$	4(кв)	Pd_L^{2+} , Pt_L^{2+}
17e	$5 + (6 \times 2) = 17e$	6	Fe_L^{3+}
18e	$12 + (3 \times 2) = 18e$	3	As^{3+} и шёлл-аналогн; Pb^{2+}
		6*	Pb^{2+} ; Bi^{3+} , иногда Sb^{3+}
	$10 + (4 \times 2) = 18e$	4	Cu^+ — Bt^{7+} и тип-аналогн с более высоким Z
	$8 + (5 \times 2) = 18e$	5	Ni_L^{2+}
	$6 + (6 \times 2) = 18e$	6	Fe_L^{2+} , Ce_L^{3+} , Ni_L^{2+} и тип-аналогн
22e	$12 + (5 \times 2) = 22e$	$5=3+2$	Sb^{3+} , Bi^{3+} ; Pb^{2+}
	$10 + (6 \times 2) = 22e$	6	Sn^{4+} , Pb^{4+} , Sb^{5+} , Te^{6+} , I^{7+} , $Ag^+(?)$

Примечание: * КЧ = 6 получается как следствие резонанса d^8 -гибридизированных орбиталей.

СТРУКТУРЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПОДТИПА АРСЕНИДОВ, ТЕЛЛУРИДОВ И СУЛЬФИДОВ

Подробное рассмотрение структур всех минералов этого подтипа не входит в нашу задачу. Остановимся только на некоторых, из них, используемых в основном для иллюстрации общих принципов или недостаточно полно описанных ранее. При этом из рассмотрения исключаются структуры минералов с ионной связью, которые достаточно просты и общеизвестны.

Поскольку структуры нормальных халькогенидов наиболее просты по своему генезису и геометрии, именно с них целесообразно начать описание и лишь затем рассматривать структуры кластерных и молекулярных кристаллов. В свою очередь, описывать структуры удобно, начиная каждый раз с гомокоординационных, у которых все катионы имеют одинаковые КЧ, а затем рассматривать гетерокоординационные халькогениды, содержащие катионы с разными КЧ.

МОНОАНИОННЫЕ АРСЕНИДЫ, ТЕЛЛУРИДЫ И СУЛЬФИДЫ

НОРМАЛЬНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ.

ГОМОКООРДИНАЦИОННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ

Моноанионы типа S^{2-} , As^{3-} имеют, как уже отмечалось, всего по четыре электронных пары, которые могут использоваться в качестве донорных. Поэтому у средних халькогенидов наиболее обычны структуры с катионами, имеющими также по четыре валентных орбитали, т. е. характеризующимися sp^3 -гибридизацией. Поскольку среди них преобладают катионы с десятью собственными d -электронами (см. табл. 13), то легко понять, почему в этом случае соблюдается правило формирования 18-электронного ансамбля: $10 + (4 \times 2) = 18e$. sp^3 -Гибридизацией характеризуются также некоторые высокоспиновые VIIb- (Mn_H^{2+}) и VIIIb-катионы (Fe_H^{2+} , Fe_H^{3+} , Co_H^{3+} , Ni_H^{2+} , Ni_H^{3+}), вокруг которых в таких халькогенидах формируется 13- или 14-электронный ансамбль. При этом важно отметить, что подобные простые халькогениды при нормальных условиях недостаточно устойчивы — указанные

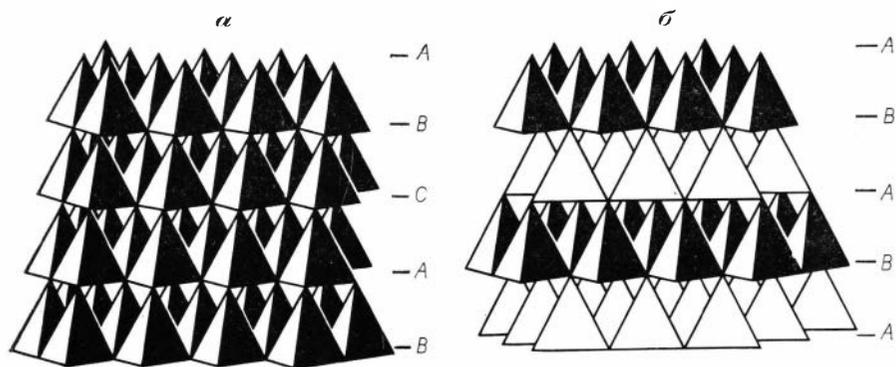


Рис. 20. Укладка тетраэдров одной ориентации в рамках схем трехслойной (кубической) (а) и двухслойной гексагональной (б) плотнейших упаковок как основа структурных типов сфалерита и вюрцита или производных от них; гранный аспект: акцент на тройную ось и нормальные к ней плотнейшие слои А, В и С

катионы известны в основном либо в виде ИП, в том числе значительных (Fe в ZnS), либо в двойных (сложных) халькогенидах типа халькопирита CuFeS_2 , станнина $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, энаргита Cu_3AsS_4 .

В случае катионов с sp^3 -гибридизацией и анионов с четырьмя донорными электронными парами в качестве основного координационного полиэдра структур выступают MX_4 -тетраэдры. При этом анионы X в вершинах таких тетраэдров объединяют с каждым из катионов по одной электронной паре и с $\text{KЧ}=4$ являются четверными точками в системе из MX_4 -тетраэдров, образуя подсистему из MX_4 -тетраэдров.

Одним из наиболее широко распространенных вариантов является сочленение MX_4 -тетраэдров путем обобществления только их вершин. При этом возникают полярные структуры типа трехслойного кубического сфалерита ⁷ (рис. 20, а) или двухслойного гексагонального вюрцита (рис. 20, б), отличающиеся последовательностью «поэтажного» чередования тетраэдров (что хорошо видно на приведенных рисунках). Из сопоставления обеих структур легко понять и обилие политипов (*n*-слойных структур), появляющихся при изменении в чередовании отдельных тетраэдрических этажей.

Подобные структуры характерны для ряда других простых природных и многих синтетических халькогенидов с составом, отвечающим формуле MX , а также многочисленных двойных (сложных) халькогенидов, в которых позиции М занимают упорядоченно двумя (например, в халькопирите CuFeS_2 , энаргите Cu_3AsS_4) или бóльшим числом катионов (например, в станнине $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Важно отметить, что такие сложные халькогениды наряду с упорядоченной структурой описанного типа, отвечающей низкотемпературным фазам, имеют высокотемпературные полиморфы с неупорядоченным (статистическим) распределением катионов в структуре типа сфалерита или вюрцита.

Координационную структуру имеет и галенит PbS , где KЧ у Pb^{2+} и S^{2-} равно 6.

Структура галенита геометрически подобна структуре NaCl (галита) и может быть представлена укладкой PbS_6 -октаэдров в рамках ПКУ из атомов S (рис. 21). Каждое из 12 ребер каждого октаэдра обобществлено со

⁶ В энаргите As^{5+} , не имеющий несвязанной электронной пары, характеризуется sp^3 -гибридизацией и имеет, как и Cu^+ , нормальное тетраэдрическое окружение. Поэтому с точки зрения генезиса и геометрии структуры это типичный двойной халькогенид, хотя в изоформульных соединениях, например Na_3AsS_4 , имеется $(\text{AsS}_4)^{3-}$ -анионный радикал и они являются тиосолями, т. е. здесь переход от сложных сульфидов к тиосолям по существу аналогичен случаю перехода от сложных оксидов типа вольфрамита FeWO_4 к оксосолям типа шеелита CaWO_4 , рассматриваемому в следующем очерке.

⁷ Такие структуры часто называются алмазоподобными, так как они могут рассматриваться как производные от структуры алмаза, в которой атомы одного сорта заменены на упорядоченно расположенные атомы двух сортов; вещества с алмазоподобной структурой называются также тетраэдрическими.

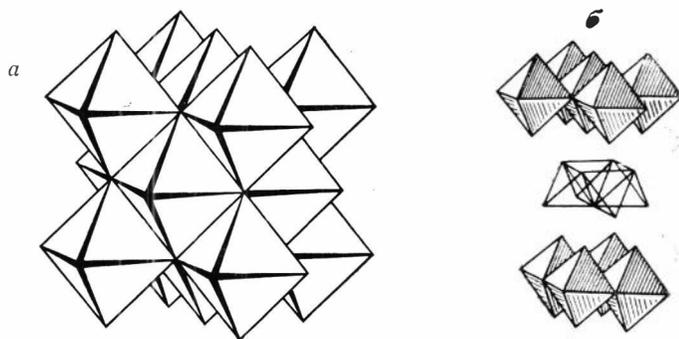


Рис. 21. Структура галенита PbS

a — как укладка PbS_6 -октаэдров в рамках ПКУ из атомов S; вершинный аспект: акцент на четверную ось и нормальные к ней слои из квадратных сечений октаэдров; *b* — условное расчленение (раздвижение) укладки из октаэдров с выявлением двойного количества пустых тетраэдров

смежным PbS_6 -полиэдром (расстояние Pb—Pb $\sim 4,2 \text{ \AA}$ при расстоянии Pb—S, равном $2,97 \text{ \AA}$).

Шестерная координация Pb^{2+} (с стереохимически инертной ns^2 -электронной парой) в галените может быть объяснена резонансом трех гибридных p^3 -орбиталей или f^2sp^3 -гибридизацией, обеспечивающих шесть связей под углом 90° друг к другу по направлению к вершинам правильного октаэдра. Моноанионы S^{2-} , обладающие четырьмя электронными парами, имеют КЧ 6, которое ровно в два раза больше числа вакантных p^3 -орбиталей у каждого Pb^{2+} . Поэтому в структуре PbS электронных пар не только достаточно для удовлетворения всех связей, но каждый из анионов S^{2-} имеет в среднем по одной «лишней» паре электронов. Эта пара, однако, не занимает определенного положения в структуре, а, скорее всего, может принимать участие в образовании мгновенной связи с четвертой орбиталью другого Pb^{2+} по резонансной схеме связей или переходить на вакантные d -(f)-орбитали Pb^{2+} . Таким образом, с одной стороны, вокруг Pb^{2+} формируется устойчивый 18-электронный ансамбль: $12 + (3 \times 2) = 18e$, с другой — может происходить мгновенное увеличение числа электронов в катионном ансамбле, очевидно связанное с вовлечением в связь вакантных d - (или f)-орбиталей Pb^{2+} . Структуру типа галенита имеют клаусталит PbSe и алтаит PbTe.

ГЕТЕРОКООРДИНАЦИОННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ

К рассматриваемым халькогенидам относится большое число природных и синтетических халькошпинелидов с общей формулой $(^4)A(^6)B_2X_4$ (у нормальных шпинелидов) и $(^4)B(^6)A(^6)B'X_4$ (у обращенных шпинелидов). В минералах $A = Fe_H^{2+}, Co_H^{2+}, Ni_H^{2+}, (Co, Ni)_H^{2+}, Cu^{2+}$, реже In^{3+}, Ge^{4+} ; $B = Fe_H^{3+}, Cr_H^{3+}, Co_H^{3+}, Ni_H^{3+}, (Co, Ni)_H^{3+}, (Co, Pt)_H^{3+}$; $X = S, Se, Te$. Сюда относятся виоларит $FeNi_2S_4$, грейгит $FeFe_2S_4$, добреелит $FeCr_2S_4$, линнеит $CoCo_2S_4$, зигенит $(Co, Ni)_3S_4$, полидимит $NiNi_2S_4$, карролит $CuCo_2S_4$, индит $FeIn_2S_4$, нигесулит Ni_2GeS_4 , борнхардит $CoCo_2Se_4$, триюстедтит $NiNi_2Se_4$, тиррелит $CuCo_2Se_4$. Из приведенного перечня видно, что для всех названных минералов характерны трехвалентные высокоспиновые катионы кайносимметричных, VIIIb-элементов с КЧ = 6; в части из них установлены двухвалентные высокоспиновые катионы тех же элементов с КЧ = 4; КЧ = 4 характерно также для Cu, In и Ge, типичных для некоторых из тио- и селеношпинелей. В то же время КЧ моноанионов X^{2-} в этих соединениях равно 4 и отвечает правильной тетраэдрической координации.

В структуре халькошпинелидов в рамках схемы ПКУ из атомов X нормально любой из четырех осей третьего порядка, т. е. в гранном аспекте

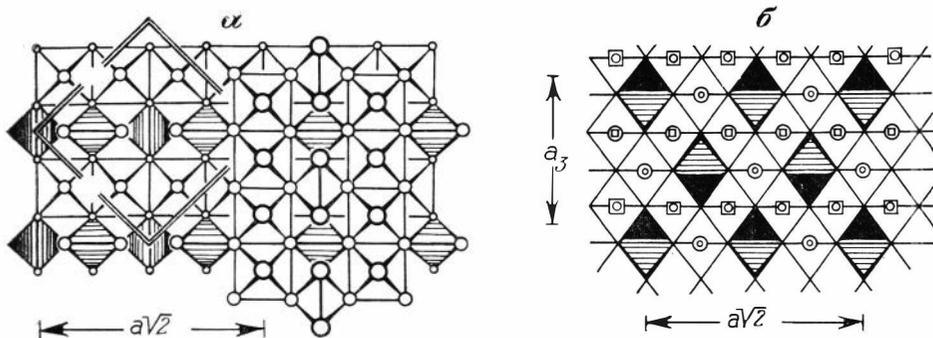


Рис. 22. Схематическое представление структурного типа шпинели $({}^4)A({}^6)B_2X_4$

а — частичная проекция вдоль оси четвертого порядка («вершинный» аспект). Атомы *X* на разных уровнях обозначены кружками убывающего размера. Заштрихованы *A**X*-тетраэдры. Справа выделены две пересекающиеся системы балок из связанных ребрами октаэдров

б — проекция вдоль оси второго порядка («реберный» аспект). *A**X*-тетраэдры на двух сериях уровней выделены сплошной и линейной штриховкой

Двойные кружки — сплошь заполненные балки; кружки в квадратах и квадраты в кружках — балки, заполненные наполовину (на разных уровнях). Можно выделить две косо расположенные системы октаэдрических и тетраэдрически-октаэдрических этажей, представленных в плане на рис. 49 (см. очерк VI)

(см. очерк VI, рис. 49), можно выделить этажи, в которых заняты $3/4$ октаэдрических положений, и чередующиеся с ними этажи, в которых заняты одиночные ($1/4$ положений) октаэдры и двойное количество тетраэдров, — средний слой на рис. 22. В вершинном аспекте в общем каркасе из связанных ребрами октаэдров выделяются системы пересекающихся балок с толщиной в один октаэдр (рис. 22, *а*). Анионы в точках пересечения имеют тройную координацию по катионам $({}^6)B$ и дополняются до четверной катионами *A* в тетраэдрах, расположенных на стыке четырех балок. На рис. 22, *б* дан реберный аспект структуры, характерный (хотя и в фрагментарном исполнении), как будет показано ниже, в частности, для тиосолей (упомянутые выше балки из октаэдров представлены своими торцами).

Рассмотренная структура может трактоваться как своеобразный случай структур, в которых одновременно проявляются два типа связи катионов с анионами — ковалентный и ионный. Так, катионы, имеющие четверную координацию, могут характеризоваться ковалентной связью с анионами, возникающей по донорно-акцепторному механизму при sp^3 -гибридизации. Иное дело катионы с КЧ-6. Если принять у них низкоспиновое состояние и d^2sp^3 -гибридизацию, то для шести орбиталей этих катионов не хватит электронных пар (каждый катион их может получить от моноанионов не больше четырех), что должно привести к возникновению кластера. Однако сближения катионов, наблюдающегося в случае обобществления катионными октаэдрами ребер, судя по структурам и свойствам, например, корунда и гематита, недостаточно для катион-катионного взаимодействия. Больше того, его появление в шпинелидах должно было бы привести к потере магнитных свойств (переход катионов из высоко- в низкоспиновое состояние) и появлению проводимости, чего на самом деле нет. В этом случае приходится принять не только то, что катионы $({}^6)B^{3+}$ находятся в высокоспиновом состоянии, чему способствует эффект обратного экранирования, но и то, что связь их с анионами имеет ионную природу. Такая трактовка химической связи в шпинелидах объясняет их специфические, прежде всего магнитные свойства, делающие халькошпинелиды весьма интересными веществами для практического использования в различного рода физических устройствах.

Образование кластеров, в которых катионы непосредственно взаимодействуют друг с другом, с точки зрения геометрических особенностей структур сопровождается достаточным сближением катионов. В моделях структур это выражается в том, что наряду с обобществлением вершин координационные полиэдры катионов обобществляют также свои ребра и даже грани. Так, если максимальное расстояние между центрами двух одинаковых правильных октаэдров, связанных друг с другом через общую вершину, принять за 1, то расстояние между ними сократится до 0,71 в случае связи октаэдров через общее ребро и до 0,58 при обобществлении ими грани; для тетраэдров соответствующие величины составляют 1, 0,58 и 0,33. Для осуществления катион-катионного взаимодействия и образования кластеров, как правило, недостаточно относительно близкого расположения катионов, разделенных (связанных) общими ребрами октаэдров. По этой причине их нет в галените, халькошпинелях. Однако кластерное взаимодействие уже возможно при обобществленных гранях октаэдров, ребрах (и тем более гранях) тетраэдров.

КЛАСТЕРНЫЕ ГОМОКООРДИНАЦИОННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ

Простейшие кластеры известны в структурах минералов, близких по составу к халькопириту, — талнахита, мойхукита, хейкокита, кубанита.

Кубический норильский талнахит оказался не тождественным высокотемпературной кубической модификации халькопирита. Однако сходство между ними остается значительным (порошковые рентгенограммы) и позволяет написать формулу талнахита в виде $8\text{CuFeS}_2 + \text{Cu} = \text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$. Немного меньшее сходство с халькопиритом у ромбического хейкокита, который не получается синтетически и (отчасти из-за весьма крупной ячейки) остается структурно нерасшифрованным при формуле $\text{Cu}_8\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$.

Мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ также близок к халькопириту (рентгенограммы, состав $8\text{CuFeS}_2 + \text{Cu} + \text{Fe}$), сравнительно легко синтезируется и имеет четкую структуру [179, 201].

Стехиометрия этих минералов будет выдержана, если допустить замену части трехвалентного Fe, которое именно таким обычно предполагается в халькопирите, на двухвалентное. Подобно структуре халькопирита, структура мойхукита тетрагональная, и в ее основе лежит сфалерито-халькопиритовая укладка заселенных тетраэдров (см. рис. 20). В халькопирите сохранение высокой симметрии (тетрагональная скаленоздрическая $I4\bar{2}d$) комплекса из двух сортов взаимно перекладывающихся тетраэдров потребовало удвоения одной из осей кубической сфалеритовой «единицы» (остающейся таковой и в высокотемпературном халькопирите со статистическим чередованием Cu и Fe в тетраэдрах): $a_T = a_K, c_T = 2a_K$. В мойхуките, наоборот, удваиваются два горизонтальных ребра при неизменяющемся вертикальном: $a_T = 2a_K, c_T = a_K$. Объем ячейки $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ в четыре раза превышает объем сфалеритовой (высокотемпературной CuFeS_2) и в два раза — халькопиритовой.

Дополнительные («девятые») металлические атомы помещаются в пустующие (в сфалерите, халькопирите) тетраэдры другой ориентации. В элементарной ячейке мойхукита оба добавочных тетраэдра оказались Fe-тетраэдрами. Таким образом, развернутая формула мойхукита будет $\text{Cu}_{8+1}\text{Fe}_7\text{Fe}_2\text{S}_{16}$ ⁸.

Благодаря появлению FeS_4 -тетраэдра обратной ориентации, у которого все ребра общие с тетраэдрами исходной сфалеритовой (халькопиритовой) ориентации, в структуре мойхукита часть анионов S^{2-} — та, которая связана с вершинами «обратного» тетраэдра, — оказывается с $\text{KЧ} = 5$ (четыре катиона в обычных тетраэдрах и один в обратном тетраэдре). Относительная близость атомов, расположенных в тетраэдрах с общими ребрами, и

⁸ Выделены атомы в тетраэдрах с обратной ориентацией.

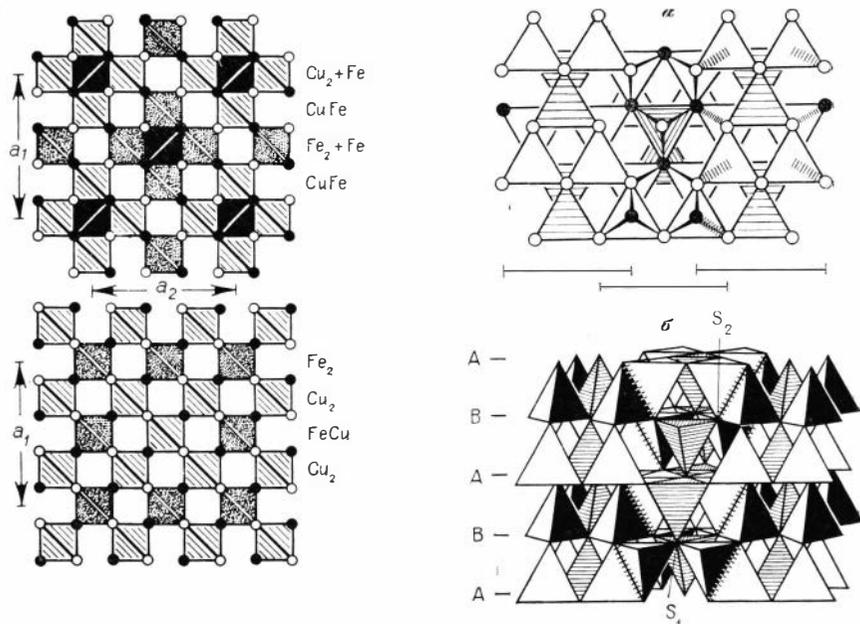


Рис. 23. Структура мойхукита $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$

Распределение катионов Cu (линейная штриховка) и Fe (точечная штриховка и залитые тетраэдры) в разных этажах тетрагональной двухэтажной структуры, производной от структуры сфалерита

Рис. 24. Структура кубанита CuFe_2S_3

a — план структуры (часть тетраэдров опущена), *б* — общий вид; Fe-тетраэдры заштрихованы; поперечной штриховкой частично выделены общие ребра Fe-тетраэдров.

недостаток электронных пар у части анионов (из-за $\text{KЧ} = 5$) приводят к образованию в этажах кластерных групп FeFe_4 и FeCu_4 (рис. 23), связанных далее в бесконечные вертикальные колонки соответственно атомами Cu и Fe в промежуточных этажах.

В формуле талнахита по сравнению с формулой халькопирита только один «добавочный» металлический атом, но их два в элементарной ячейке, которая в два раза больше мойхукитовой и в восемь раз больше сфалеритовой в результате удвоения каждого ребра сфалеритовой единицы. Получающаяся кубическая ячейка с 32 тетраэдрами в единой сфалеритовой ориентации подобна той, которая положена в основу структуры блеклых руд (см. ниже).

В такой ячейке два из тетраэдров обратной ориентации (подобно тому, как это было в мойхуките) заняты атомами Cu. У этих тетраэдров так же все ребра общие с тетраэдрами нормальной ориентации, а S^{2-} в их вершинах имеет $\text{KЧ} = 5$. Все это приводит к возникновению в талнахите островных кластеров, каждый из которых включает по семь катионов: $\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Cu})_6$. С учетом сказанного формулу талнахита можно написать в виде $\text{Cu}_8\text{Fe}_8\text{CuS}_{16}$ [200].

К гомокоординационным кластерным халькогенидам относится и кубанит CuFe_2S_3 . Все катионы в кубаните имеют тетраэдрическую координацию в рамках схемы двухслойной (вюрцитоподобной) плотнейшей упаковки атомов S. Однако в отличие от полярной структуры вюрцита с заселением тетраэдрических пустот в каждом этаже только одной ориентации в структуре кубанита заселяются — выборочно, по ленточному мотиву — пустоты обеих ориентаций (рис. 24, *a*). Ленты, в периферийной части которых находятся Fe-тетраэдры, стыкуются по общим ребрам этих тетраэдров, что является следствием Fe—Fe-взаимодействия. Кластерные Fe-пары имеют возможность дальнейшего взаимодействия через смежные с тетраэдрами колонки из пустых октаэдров, причем именно те из них, которые расположены в центральной части лент.

В целом структуру кубанита можно представить как бы сложной из-вюртцитоподобных стенок толщиной $(2 + 1)/2 = 1,5$ тетраэдра; смежные стенки отличаются противоположной ориентацией тетраэдров (рис. 24, б).

Следует обратить внимание и на то, хотя все моноанионы S^{2-} в кубаните имеют КЧ = 4, они различаются конфигурацией связей. Так, часть из них (S_1) имеет нормальную для S^{2-} -ионов тетраэдрическую конфигурацию связей (сера в центральной части вюртцитоподобных фрагментов; рис. 24, б). Другая часть анионов (S_2) имеет сильно искаженную координацию, когда угол между двумя связями вместо $\sim 109^\circ$, как это типично для тетраэдрических связей, уменьшается до $\sim 74^\circ$ за счет того, что два Fe-катиона в этом случае лежат в тетраэдрах, имеющих общее ребро (сера в периферийной части вюртцитоподобных фрагментов; рис. 24, б).

Простейшим примером гомокоординационного халькогенида с цепочечными кластерами является пирротин (троилит) FeS. В его структуре на основе двухслойной ПГУ-схемы КЧ у Fe_L^{2+} (d^2sp^3 -гибридизация) и S^{2-} равно 6. Каждый из катионов Fe_L^{2+} в этом случае может получить лишь четыре электронные пары от моноанионов S^{2-} , поступающие на четыре из шести орбиталей, а две гибридные орбитали остаются статистически вакантными. Но все катионные FeS_6 -октаэдры в структуре пирротина последовательно обобществляют две противоположные грани, выстраиваясь в колонны, что позволяет атомам железа непосредственно обмениваться собственными электронами с образованием цепочечных кластеров (рис. 25). Аналогичной структурой обладают никелин NiAs, брейтгауптит NiSb и целый ряд синтетических халькогенидов.

В структуре миллерита NiS реализуется редкое для катионов КЧ Ni_L^{2+} , равное 5 (dsp^3 -гибридизация); КЧ у S^{2-} также равно 5, что при четырех донорных электронных парах у S^{2-} вызывает появление своеобразных металлических кластеров. Они состоят из троек катионов, «выглядывающих» из каждого NiS_5 -полуоктаэдра в тригонально-призматическую полость, образуемую основаниями полуоктаэдров (рис. 26). В свою очередь, полости



Рис. 25. Столбчатый кластер атомов Fe в пирротине

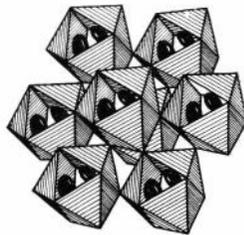


Рис. 26. Структура миллерита NiS из NiS_5 -полуоктаэдров с атомами Ni, «выглядывающими» в тригонально-призматическую пустоту

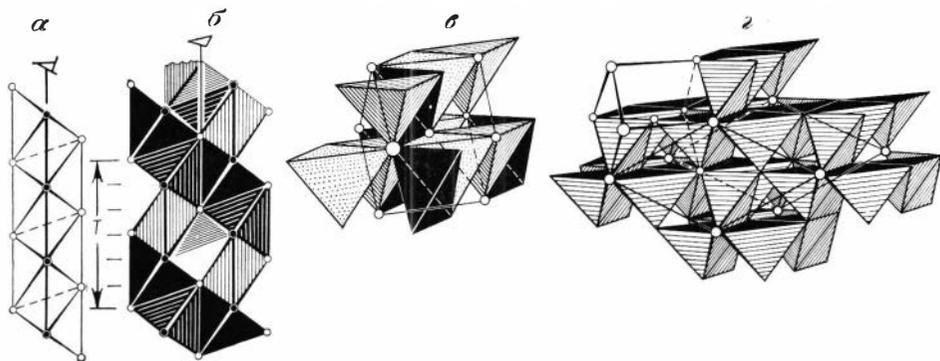


Рис. 27. Структура хизлевудита Ni_3S_2

а — пустая призма Z_1 с трансляцией $T' = 1/2T$; трансляционный участок содержит три тетраэдра (сфеноида) — два в гранной и один в реберной ориентации;

б — тройка хизлевудитовых лент Z_1 , собранная вокруг тройной оси с обобществлением вертикального ребра тетраэдров;

в — то же в аксонометрии: кружки — вершины и центр ромбоэдрической (псевдокубической объемно-центрированной) ячейки;

г — общий вид структуры; выделены ромбоэдрическая и гексагональная ячейки

с тройками катионов в структуре миллерита соединяются в непрерывные каналы.

Трехмерный (объемный) кластер, пронизывающий в виде достаточно ажурного каркаса всю структуру, установлен в хизлевудите Ni_3S_2 . Его ромбоэдрическую (псевдокубическую — объемноцентрированную по атомам S) структуру удобно представить состоящей из скошенных тригонально-призматических колонок, все пространство которых без пропусков выполнено одинаковыми тригонально-искаженными тетраэдрами [8] (рис. 27, а). На трансляцию T приходится шесть таких тетраэдров; из них можно составить две перекладывающиеся одна на другую спиралевидные ленты (двойная спираль). В хизлевудите такие ленты из NiS_4 -тетраэдров реализуются в половине тригонально-призматических колонок, причем одна из лент остается пустой. Каждый NiS_4 -тетраэдр в хизлевудитовой ленте имеет два

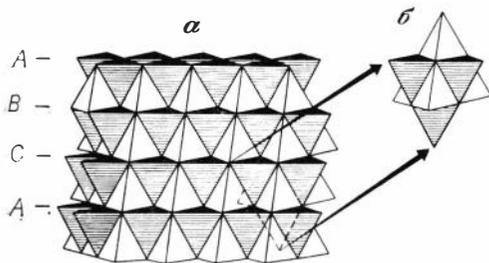


Рис. 28. Структура высокотемпературного полиморфа Cu_2S

а — в установке, подчеркивающей схему плотнейшей упаковки из атомов S; штриховкой показана одна из двух разных по ориентации систем тетраэдров; б — фрагмент структуры из восьми CuS_4 -тетраэдров вокруг пустого (в центре) октаэдра

общих ребра с тетраэдрами, лежащими выше и ниже него. Ленты (разделенные пустыми призматическими колонками) связываются тройными поворотными осями (рис. 27, б), создавая основу тригональной структуры хизлевудита (рис. 27, в). При этом вертикальные ребра NiS_4 -тетраэдров оказываются на этих тройных осях и, следовательно, являются общими для трех тетраэдров. В результате каждый атом Ni имеет двух ближайших Ni соседей в «своей» ленте и еще двух в смежных лентах. КЧ всех S^{2-} -анионов в описанной структуре оказывается равным 6, поскольку S^{2-} -ионы (все на тройных осях) оказываются в ней в искаженном тригонально-призматическом окружении

из атомов Ni. Кластерная структура хизлевудита объясняет и своеобразие его формулы Ni_3S_2 , не укладывающейся в обычные представления о валентности. Аналогичную структуру имеет орегонит Ni_2FeAs_2 и ряд синтетических продуктов

В структурах халькогенидов, имеющих КЧ катионов в два раза меньше, чем КЧ анионов, образуются также трехмерные поликатионные кластеры, охватывающие весь кристалл. Примерами таких минералов являются аргентит Ag_2S и высокотемпературная модификация Cu_2S .

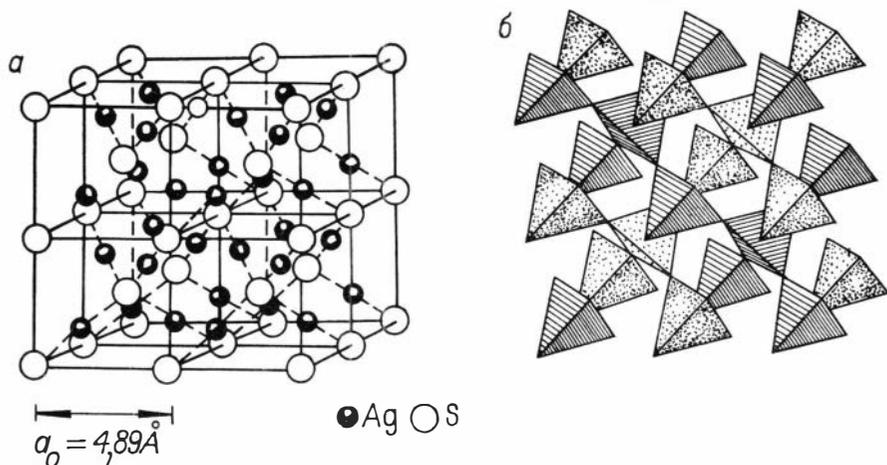
В последней атомы Cu занимают центры всех CuS_4 -тетраэдров в рамках схемы ПКУ из атомов S; каждое ребро тетраэдра принадлежит двум тетраэдрам (рис. 28, а). Все октаэдрические пустоты свободны, будучи окружены по общим граням восьмеркой Cu-тетраэдров (рис. 28, б). КЧ S в описываемой структуре равно не 4, а 8 и координационный многогранник куб $^{10}SCu_8$. Такое положение анионов S^{2-} , имеющих всего четыре электронные пары, можно объяснить резонансом ее четырех тетраэдрических связей по восьми направлениям к вершинам правильного куба. Благодаря этому на каждый катион приходится в два раза меньше электронов, и по сравнению со структурами типа ZnS катионы Cu^+ в высокотемпературном полиморфе Cu_2S формируют не 18-, а 14-электронный ансамбль: $10 + (4 \times 2/2) = 14e$, т. е. каждый из них имеет две незаполненные валентные орбитали.

В описанной структуре Cu_2S все катионы Cu^+ сближены друг с другом (все CuS_4 -тетраэдры имеют общие ребра) вследствие образования кластера из бесконечно большого числа катионов, охватывающего объем всего кристалла. Именно такие особенности структуры приводят к тому, что Cu_2S

¹⁰ Структуру Cu_2S описывают иногда как антифлюоритовую (F_2Ca), поскольку ее можно представить состоящей из SCu_8 -кубов, уложенных по трехмерному шахматному мотиву.

является хорошим проводником электричества, обладая в то же время очень низкой твердостью и ковкостью.

Аналогичный халькозину по формуле высокотемпературный сульфид серебра — аргентит Ag_2S имеет иную структуру с КЧ, у Ag^+ равным 2 и у S^{2-} —4. Ее обычно представляют как кубическую объемноцентрированную упаковку из анионов S^{2-} , каждый из которых окружен по тетраэдру четырьмя катионами Ag^+ , расположенными на половине расстояний S—S (рис. 29, а). Это позволяет выделить в структуре SAg_4 -тетраэдры, которые, соединяясь своими Ag-вершинами, образуют две системы тетраэдрических каркасов, не связанных друг с другом (выделены точечной и линейной штриховкой на рис. 29, б). Обращает на себя внимание относительное расположение катионов Ag: оно отвечает мотиву гранецентрированного куба



Фиг. 29. Структура аргентита Ag_2S

а — в шариковом изображении (показаны восемь элементарных ячеек); б — две взаимопроницающие каркасные системы; SAg_4 -тетраэдров

(см. рис. 29, а), т. е. такое же (ПКУ), как и в металлическом серебре. Таким образом, структуру аргентита с известной долей условности можно рассматривать, исходя из структуры металлического Ag, четверть тетраэдрических пустот которой занята атомами S, несколько раздвинувшими упаковку (расстояния Ag—Ag увеличены до 3,89 вместо 3,46 Å, т. е. на ~20%), но, очевидно, не настолько, чтобы совершенно исключить непосредственное взаимодействие катионов друг с другом. Последнее приводит к образованию в структуре Ag_2S , как и в Cu_2S , трехмерного (объемного) кластера, ответственного за специфические физические свойства аргентита, сближающие его во многом с Cu_2S . Образование кластера и в этом случае связано с наличием вакантных орбиталей у катионов Ag^+ , поскольку при КЧ=2 вокруг них формируется лишь 14-электронный ансамбль: $10 + (2 \times 2) = 14e$.

КЛАСТЕРНЫЕ ГЕТЕРОКООРДИНАЦИОННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ

В качестве примеров гетерокоординационных кластерных халькогенидов ниже рассматриваются пентландит и джерфишерит.

Пентландит $(\text{}^4\text{Fe}_4\text{}^6\text{Ni}_4)(\text{Co, Ni, Fe})_{1-x}\text{S}_8$ имеет структуру, в которой (в рамках ПКУ из атомов S) можно выделить чередующиеся по типу Na^+ и Cl в структуре NaCl восьмерки тетраэдров: четыре FeS_4 и четыре NiS_4 вокруг пустого октаэдра (рис. 30, а) и, наоборот, $(\text{Co, Ni, Fe})\text{S}_6$ -октаэдры, окруженные восьмеркой пустых тетраэдров. Тетраэдры в восьмерках имеют по три общих ребра; вся группа морфологически напоминает тетраэдр прорастания. В этой структуре часть анионов S^{2-} имеет КЧ=5 — они расположены на стыке четырех тетраэдров и одного октаэдра. В результате возникает дефицит электронов в катионном ансамбле и образуются островные кластеры из восьми (Ni, Fe)-катионов.

Уникальный по своему составу сульфид — джерфишерит, содержащий K, Na и Cl, с формулой $\text{K}_6\text{Na}(\text{Fe, Cu})_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ имеет подобно пентландиту ку-

бическую структуру с несколько увеличенным ребром ячейки (10,465 против 10,07 Å). В кластерах, совершенно аналогичных пентландитовым, с восемью тетраэдрами, облепляющими пустой центральный октаэдр, основное катионное содержание — атомы Fe, разбавленные (до 11%) атомами Cu. Но таких кластеров в элементарном кубе джерфшерита не четыре, как в пентландите, а только три: отсутствует тот, который в пентландите (рис. 30, б) представлен в вершинах элементарного куба. В связи с этим кубическая ячейка потеряла качество гранецентрированной, стала примитивной (вместо *ф. гр.* $O_n^5 = Fm\bar{3}m$ в джерфшерите $O_n^1 = Pm\bar{3}m$) с тремя ($6 \times 1/2$) кластерами в центре каждой грани куба (рис. 31). Уцелевшие кластеры уже не имеют кубической симметрии, оставаясь с одной четверной осью, перпендикулярной грани куба. В сохраняющих полную кубическую симметрию вершинах куба (в $8 \times 1/8$ вершинах) вместо четвертого кластера помещается атом хлора (рис. 31), окруженный по октаэдру шестью атомами К, которые сменили в пентландите шесть атомов S. Крупные атомы Cl в пустовавших ранее октаэдрах сильно распирают их, и подменившие шесть атомов S катионы К оказываются уже не в стандартных для ПКУ 12-вершинниках — кубооктаэдрах, а в их половинах — закрученных (томсоновских) кубах среди восьми S, дополняемых атомом Cl в центре отошедшей (ставшей катионной) квадратной грани исходного кубооктаэдра. Тем самым теснятся находящиеся в пентландите на ребрах куба (см. рис. 30, б) октаэдры с «девятью» Ni(Fe), не говоря о том, что такой Fe не может иметь непосредственными соседями атомы К. Три ($12 \times 1/4$) одиночных октаэдра из структуры пентландита в джерфшерите выпадают (остаются незанятыми), и сохраняется только центральный

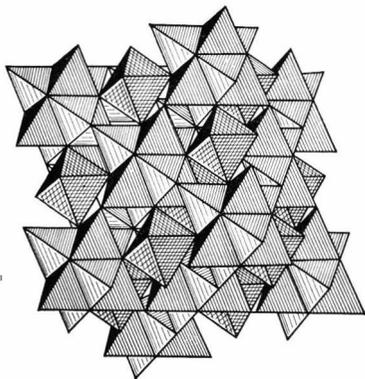
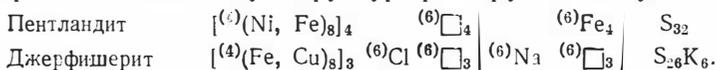


Рис. 30. Структура пентландита $({}^{(4)}\text{Fe}_4({}^{(6)}\text{Ni}_4(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}))_8)_n \text{S}_8$

NaCl-подобная укладка восьмерных кластерных групп из Fe, Ni-тетраэдров и дискретных (Co, Ni, Fe)-октаэдров, выделенных из ПКУ атомов S

октаэдр (рис. 31), который заселяется одиночным атомом Na (во второй позиции примитивного куба с полным набором кубической симметрии $m\bar{3}m$). Таким образом, сходство двух структур фиксируется следующей записью:



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ

К молекулярным халькогенидам относятся вещества, в структуре которых можно выделить отдельные молекулы (в том числе цепочечные, ленточные или слоистые «макромолекулы») с прочной ковалентной связью образующих их атомов внутри молекул и с более слабой остаточной связью между молекулами. В соответствии со значительным различием в строении отдельных молекул такие соединения существенно отличаются друг от друга.

Среди них прежде всего выделяются молекулярные кристаллы халькогенидов Va-элементов As, Sb и Bi, т. е. элементов, наиболее близких по СХ к VIa-элементам. Именно этим и определяется возникновение, с одной стороны, ковалентной связи между Va- и VIa-элементами (минимальные для халькогенидов величины $\Delta\text{СХ}$). С другой стороны, из-за недостаточного числа ковалентных связей (согласно правилу 8—N, две для VIa- и три для Va-элементов) вынужденно образуются не гомодесмические, а гетеродесмические кристаллы. Сюда относятся такие минералы, как реальгар, аурипигмент, антимонит, висмутин.

В структуре реальгара установлены молекулы As_4S_4 [238] состоящие, как и молекулы S_8 в ромбической α -S, из восьми атомов и имеющие близ-

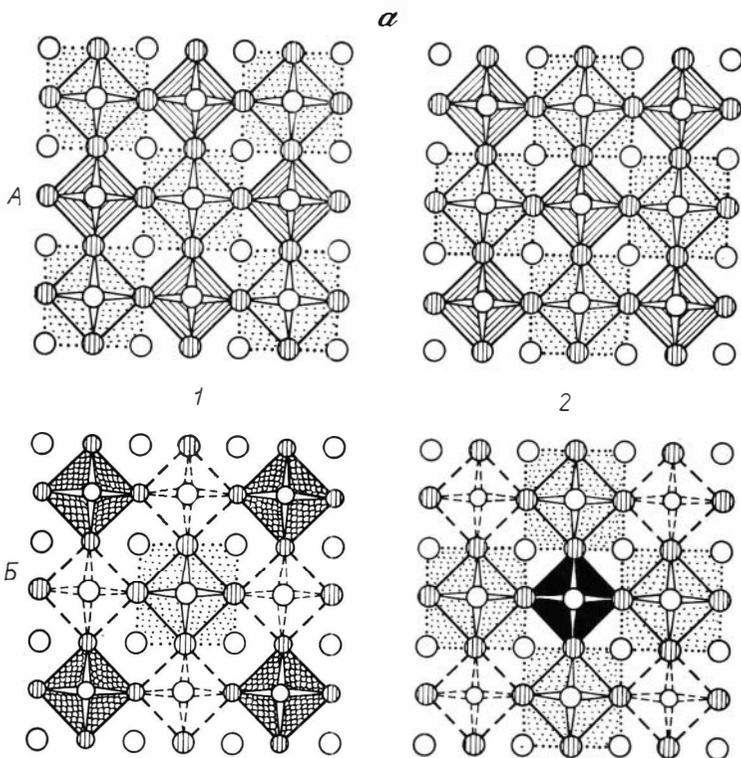
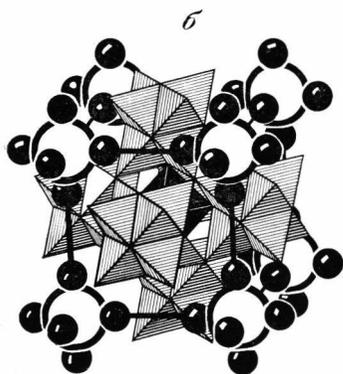


Рис. 31. Структура джерфишерита $K_6Na(Fe, Cu)_{24}S_{26}Cl$
a — поэтажная схема распределения катионов в структурах пентландита (*A*) и джерфишерита (*B*) в проекции вдоль четверной оси

Большие кружки — атомы S на двух уровнях; малые (в *B*) — атомы K, образующие совместно с S ПКУ; точечным пунктиром и штриховкой выделены восьмерные кластерные группы Fe, Ni (в *A*) или Fe-, Cu- (в *B*) тетраэдров с внутренним пустым октаэдром; линейной штриховкой — (Co, Ni, Fe)-октаэдры; черепичной — Cl-октаэдры, черным цветом — Na-октаэдры.

В пентландите кластерные группы и Fe-октаэдры подчиняются гранецентрированной F-решетке, совместно образуя NaCl-подобную укладку. В джерфишерите внутри одной F-подрешетки выделяются примитивная Cl(K_8)-подрешетка, внутри другой — примитивная Na (S_8)-подрешетка, совместно образующие CsCl-подобную укладку (см. *b*); *b* — общий вид структуры



кую с S_8 геометрию. В то же время схема связи у них различна: в молекулах S_8 каждый атом имеет по две связи и соответственно два ближайших соседа, тогда как в молекулах As_4S_4 атомы S имеют по две связи, а As — по три (третьей они дополнительно связаны друг с другом).

Слоистую структуру аурипигмента [238] $As_2S_3 \rightarrow [As_4S_6]_{\infty}$ (рис. 32, *a*)

можно представить как результат полной поликонденсации $\overset{\infty}{As}S_3$ -пирамид, вписанных в стандартные скошенно-призматические колонки из полуоктаэдров и (пустых) тетраэдров. Пирамиды попарно меняют ориентацию своих AsE-вершин относительно смежного слоя. В качестве характерной особенности надо отметить, что основаниями AsS_3 -пирамид служат не боковые (параллельные короткой *c*-оси) грани полуоктаэдров, как это типично для Sb- и Bi-колонок с подобной геометрией S-матрицы (см. ниже структуру Sb_2S_3), а наклонные (рис. 32, *b*). Как следствие этого, *c*-параметр обусловлен непосредственно величиной S—S-ребра пирамиды, а результирующая конструкция слоя-сетки достаточно гибкая для выполнения жестких угловых условий ковалентных связей. В двойных гофрированных макромолекулярных слоях все атомы As имеют по три связи (p^3 -гибридизация) и

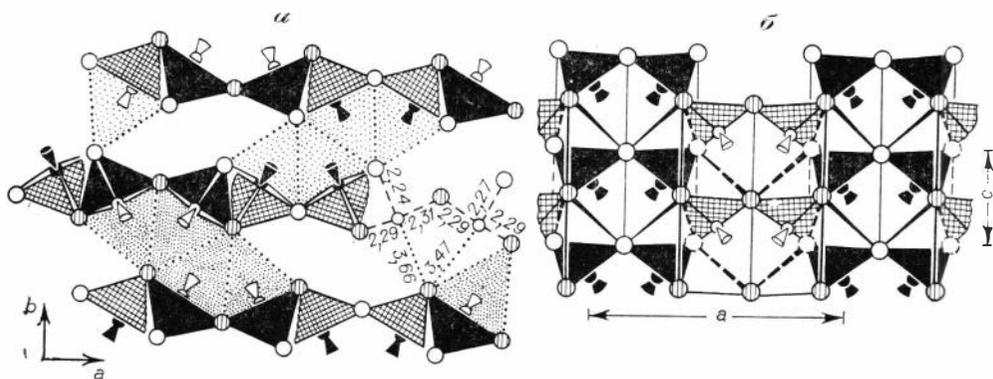


Рис. 32. Структура аурипигмента As_4S_6

a — проекция вдоль оси *c* — 4,26 Å. Большие кружки атомы S на уровнях около 0 и 0,5 ($\pm 0,09$), малые — атомы As около тех же уровней ($\pm 0,14$). Конусами помечены условные позиции неподеленных электронных пар у As внутри вертикальных тригональных призм, выделенных точечной штриховкой. Сплошной и клеточной штриховкой выделены AsS_3 -пирамиды в характерных скошенно-призматических (тетраэдр + полуоктаэдр) колонках (см. б)

б — фронтальная проекция одного из двух (на ячейку) гофрированных слоев... As_4S_6 ..., оформленного в виде спаренных лент — колонок из полуоктаэдров. Атомы As смещены из центра прямоугольных граней полуоктаэдров к верхним наклонным треугольным граням, служащим основаниями AsS_3 -пирамид. В смежном — инвертированном слое их ориентация обратная

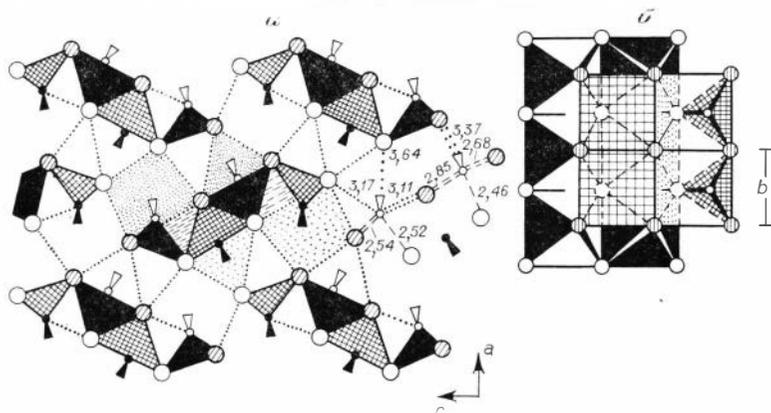


Рис. 33. Структура антимонита Sb_2S_3

a — проекция вдоль оси *b* ~ 3,84 Å. План укладки четырехниточных макромолекулярных лент. Большие кружки — атомы S на $1/4$ и $3/4$ (заштрихованы), малые — атомы Sb на $1/4$ (светлые) и $3/4$ (темные); треугольниками схематически обозначены неподеленные электронные пары (*E*). Справа-пунктиром показаны короткие связи Sb—S, точечным пунктиром — длинные. Соответственно полиэдры выделены сплошной (один уровень) и клеточной (другой уровень) штриховкой или, включая длинные связи, пунктирной и точечной (в центре рисунка) штриховкой

б — фронтальная проекция четверной ленты $Sb_2S_3 \rightarrow (3)Sb_2^{(5)}Sb_2^{(3)}S_4^{(2)}S_2$

одной неподеленной электронной паре, размещающейся в межслоевом пространстве в окружении шести атомов S (тригональная призма). Слои связаны друг с другом остаточной связью, расстояния $As(E)-S$ около 3,5 Å (при внутрислоевых $As-S \sim 2,3$ Å); $S-S$ около 3,25—3,5 Å.

Результатом полной поликонденсации YX_3 - и YX_{3+2} -пирамид можно считать и ленточные макромолекулы антимонита $Sb_2S_3 \rightarrow [^{(5)}Sb_2^{(3)}Sb_2S_6]_{\infty}$ [173] формульного аналога аурипигмента. Они имеют более сложное строение, чем слои As_4S_6 в аурипигменте, прежде всего за счет того, что по числу ближайших соседей КЧ у Sb^{3+} в них разное — у половины оно 3, а у второй половины — 5. Благодаря этому вокруг первых формируется 18-электронный ансамбль: $12 + (3 \times 2) = 18e$, а вокруг вторых — 22-электронный: $12 + (5 \times 2) = 22e$. Две полуоктаэдрические SbS_5 -колонки, спаренные по наклонным ребрам, создают центральный фрагмент в целом «четырёхниточной» ленты; в боковых колонках Sb-атомы смещены к наружным треугольным граням полуоктаэдра (рис. 33). Их вертикальные ребра определяют

величину параметра $b = 3,84 \text{ \AA}$. Ленты взаимно объединены остаточными связями, с учетом которых в структуре Sb_2S_3 можно выделить $(\text{Sb}E)$ -семи-вершинники в виде односторонних тригональных призм двух сортов — стоячих, с шапкой из SbS_5 -полуоктаэдров, и лежачих, с шапкой, включающей SbS_3 -пирамиду (рис. 33, *a*). Детализация координационного числа дает соответственно $(5 + 2)$ и $(3 + 3 + 1)$. Неподделенные электронные пары Sb^{3+} оказываются размещенными внутри стоячих и лежачих тригональных призм. Что же касается КЧ у S, то по этому признаку в антимоните можно выделить три различных типа атомов: для S(1) КЧ = $1 + 2 + 2 = 5$ (2,46; 2,85(2) | 3,11(2)); для S(2) КЧ = $2 + 1 + 2 = 5$ (2,54(2) | 3,17; 3,37(2)); для S(3) КЧ = 3 (2,52; 2,68(2)). При этом межатомные расстояния, превышающие 3 \AA , можно считать отвечающими остаточной связи (выше отделены вертикальной чертой).

Аналогичную ленточно-молекулярную структуру имеют также висмутин Bi_2S_3 и ряд синтетических веществ (например, Sb_2Se_3) с общей кристаллохимической формулой в виде $(b) Y_2^{3(3)} Y_2^{3+} X_6^{2-}$.

Оттеманит Sn_2S_3 , имеющий тот же тип валовой формулы, что и антимонит, также характеризуется ленточной молекулярной структурой [236]. Каждая из его лент содержит спаренные касситеритового (рутилового) типа колонки из SnS_6 -октаэдров в центре ленты и две цепочки из SnS_3 -пирамид сбоку (рис. 34). В SnS_6 -октаэдрах — катионы Sn^{4+} , в SnS_3 -пирамидах — Sn^{2+} , дополняющие последние до тетраэдра с «мнимой» E -вершиной. Подобная координация приводит к формированию 18-электронного ансамбля вокруг Sn^{2+} : $12 + (3 \times 2) = 18e$, и 22-электронного ансамбля вокруг Sn^{4+} : $10 + (6 \times 2) = 22e$, возникающего вследствие f^2sp^3 -гибридизации. Следует отметить, что полная координация Sn^{2+} с учетом дальних (остаточных) связей в оттеманите отвечает $3 + 1 + 2 + 2 = 8$: 2,64(2) + 274 | 3,15 + 3,38(2) + 3,65(2), причем несвязывающая электронная пара E -катионов Sn^{2+} оказывается внутри тригональной двухшапочной призмы, включая в свою координацию девятый атом S — третью «шапку», не входящую в формальную координацию Sn^{2+} , поскольку этот лиганд расположен на линии $\text{Sn}-E-S$ с расстоянием до Sn $4,47 \text{ \AA}$ ¹¹.

Из других молекулярных кристаллов простейшим примером может служить киноварь $\alpha\text{-HgS}$. Ее структура построена из винтовых Z_1 — цепочек $—S-Hg-S-Hg-S-Hg-$ с КЧ, у Hg и S равным 2. Расстояние $\text{Hg}-S$ в пределах цепочек $2,36$, между цепочками $3,3 \text{ \AA}$ ¹².

Более сложным является случай образования молекулярных кристаллов из нескольких атомных слоев. Генезис таких структур удобно рассмотреть на примере теллуридов и сульфотеллуридов висмута.

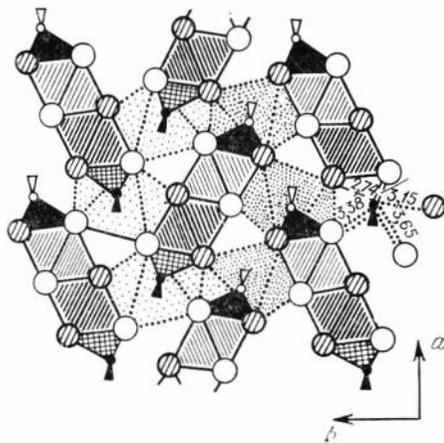


Рис. 34. Структура оттеманита $\text{Sn}^{2+}\text{Sn}^{4+}\text{S}_3$ в проекции вдоль оси $c = 3,75 \text{ \AA}$. План укладки лент $(b) \text{Sn}_2^{4+(3)}\text{Sn}_2^{2+}\text{S}_6$

Черное и клетчатое поля — SnS_3 -пирамиды на двух уровнях; точечная штриховка SnS_6 -октаэдры; линейная — шапочные тригональные призмы — вместилща E -пар-(треугольники) катионов Sn^{2+}

¹¹ Здесь полезно отметить, что в изотипных с оттеманитом хлоридах кадмия и крупного щелочного катиона ($M^+\text{CdCl}_3$, где $M^+ = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$) последний имеет девятерную координацию, размещаясь как раз внутри трехшапочной тригональной призмы [236].

¹² Аналогичная ситуация, когда в практически изотипных соединениях внутри одной и той же анионной матрицы крупные катионы, формально подобные неполновалентным (YE)-катионам, фактически занимают околокатионные E -позиции с увеличением КЧ, характерна, например, для трисульфидов урана, тория и нептуния $M_2\text{S}_3$ [277] — структурных квазианалогов описанных выше антимонита и висмутина.

Существует два подхода к описанию структур этих соединений. Один из них исходит из концепции ПУ атомов X ($X = \text{Te, Se}$, иногда S при целочисленных отношениях $\text{Te} : S$), в октаэдрических пустотах которой полностью располагаются атомы Y ($Y = \text{Bi, Sb}$) и других элементов, формально играющих роль катионов (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} и др.). Согласно другому подходу структура в целом трактуется как ПУ из слоев атомов X , Y и A ($A = \text{Pb, Sn, Ge}$ и т. д.). Последовательность чередования отдельных слоев приводит к образованию многочисленных молекулярных пачек перпендикулярно оси c . С внешних сторон такие многослойные пачки одеты атомами Te . В зависимости от состава они могут быть пятислойными, как это имеет место у теллурибисмута Bi_2Te_3 : $\dots \text{Te} | \text{TeBiTeBiTe} | \text{Te} \dots$ и тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$: $\dots \text{Te} | \text{TeBiSBiTe} : \text{Te} \dots$, или иной слоистости [67, 68, 141]. Характерны и двухслойные пачки типа YU или даже AA [81]. Такие многослойные молекулярные пакеты слабо связаны друг с другом. Так, в случае тетрадимита кратчайшие расстояния $\text{Bi}-S$ и $\text{Bi}-\text{Te}$ составляют 3,06 и 3,18 Å соответственно, тогда как расстояние $\text{Te}-\text{Te}$ между двумя молекулярными пакетами 3,70 Å. Можно отметить, что ближайшая координация атомов в таких структурах чаще $3 + (3)$, т. е. отвечающая формированию 18-электронных ансамблей вокруг Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} и т. п. катионов.

В качестве другого примера двумерного молекулярного мотива укажем хорошо известную структуру молибденита MoS_2 , содержащую трехсеточные пакеты $\dots S-\text{Mo}-S \dots$ с тригонально-призматической координацией катионов Mo^{4+} . Общая последовательность упаковки тригональных сеток выражается формулой $\dots \underline{AvA} \dots \underline{BaB} \dots$ (подчеркнуты внутривпакетные сетки из Mo , занимающих половину пустот между сетками, обозначенными одинаковыми буквами) в гексагональном $2H$ -политипе и $\dots \underline{AvA} \dots \underline{CaC} \dots \dots \underline{BaB}$ в ромбоэдрическом $3R$ -политипе. Расстояния $S-S$ внутри пакета равны $3,15 \text{ Å} \times 6$ и $3,108 \text{ Å} \times 1$ (ребро призмы), а между пакетами — $3,50 \text{ Å}$ [123]. Эти цифры объясняют наличие лишь остаточной связи между молекулярными пакетами, обуславливающей весьма совершенную спайность и низкую твердость молибденита. Судя по физическим свойствам, между атомами Mo осуществляется слабое взаимодействие ($\text{Mo}-\text{Mo} = 3,15 \text{ Å}$). Укороченные расстояния $S-S$ также указывают на тенденцию к взаимодействию анионов — «анионному сопряжению» [123]. Однако остается неясным, что существеннее для стабилизации структуры MoS_2 : взаимодействие $S-S$ или $\text{Mo}-\text{Mo}$.

ПОЛИАНИОННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ

Среди полианионных групп в халькогенидах наибольшее значение имеют гантельные анионы разного состава. Они могут быть как гомо- $(S_2)^{2-}$, $(Se_2)^{2-}$, $(As_2)^{2-}$, $(As_2)^{4-}$ и т. п., так и гетероатомные — $(AsS)^{3-}$, $(SbS)^{3-}$ и т. п. Реже встречаются более сложные островные полианионные радикалы типа $(As_4)^{4-}$. Известны также и гетероатомные цепочечные полианионные радикалы типа установленного в лаутите. Полианионные халькогениды в зависимости от соответствия числа донорных электронных пар анионов числу гибридизированных акцепторных орбиталей катионов могут быть нормальными, когда это соответствие имеет место (пирит и т. п.), или кластерными (леллингит).

Взаимодействием гантельных анионов типа $(S_2)^{2-}$ и $(AsS)^{3-}$, имеющих по шесть внешних электронных пар, с катионами, обладающими также шестью гибридизированными орбиталями, объясняется генезис «октаэдрических» структур полианионных халькогенидов. В этом случае вокруг низкоспиновых $VIIIb$ -катионов (Fe_L^{2+} в пирите, Co_L^{3+} в кобальтине, Ni_L^{4+} в раммельсбергите), имеющих по шесть собственных d -электронов, образуется тот же 18-электронный ансамбль: $6 + (6 \times 2) = 18e$; когда катионы имеют по пять d -электронов (Fe_L^{3+} в арсенипирите), получается 17-электронный ансамбль: $5 + (6 \times 2) = 17e$. Наряду с этим могут возникать и такие ситуации, когда число электронов, у катиона, характеризующегося d^2sp^3 -гибридизацией,

будет превышать 6. Это характерно, например, для Co_L^{2+} в каттерите CoS_2 со структурой типа пирита, поскольку Co_L^{2+} имеет не шесть, как Fe_L^{2+} а семь d -электронов. «Лишний» электрон катиона Co_L^{2+} (сверхшести электронов, заполняющих три d -орбитали) в этом случае не может принимать участия в связи, поскольку все вакантные орбитали Co_L^{2+} заняты донорными электронными парами и для него остается лишь одна возможность — перейти в зону проводимости. Благодаря этому каттерит в отличие от пирита обладает проводимостью металлического типа ¹³.

В структуре леллингита FeAs_2 с анионами $(\text{As}_2)^{2-}$, имеющими всего лишь четыре донорные электронные пары, происходит значительное сближение катионов Fe_L^{2+} по сравнению с расстоянием Fe—Fe в изоструктурном марказите FeS_2 , содержащем гантельный анион с шестью электронными парами (кратчайшие расстояния Fe—Fe в леллингите и марказите равны 2,86 и 3,39 Å соответственно), и появление поликатионных кластеров, вызывающих возникновение металлической компоненты связи (сравни с FeS).

Соответствием между числом вакантных орбиталей катионов и донорных электронных пар анионов объясняется и весьма своеобразная структура скуттерудита CoAs_3 , в которой КЧ у Co_L^{3+} равно 6, а КЧ у кольцевого аниона $(\text{As}_4)^{4-}$ равно 8 при кристаллохимической формуле минерала $\text{Co}_4(\text{As}_4)_3$ (подробное описание см. [13]).

Своеобразный полианионный гетероатомный радикал установлен в геометрически алмазоподобной структуре лаутита CuAsS . Она представлена зигзагообразной (из-за тетраэдрических углов связи) цепочкой из атомов As , поочередно в противоположном направлении дополненных одним S -выступом (рис. 35). В направлении четверной тетраэдрической связи атомы As имеют межцепочечные катионы Cu^+ , каждый из которых связывает три цепи, из них две трансляционно идентичные по b -оси. Общая архитектура такова, что все атомы оказываются в тетраэдрической координации, но с разным окружением: для As это $2\text{As} + \text{S} + \text{Cu}$, для S — и для Cu — $2\text{As} + 2\text{S}$. Вокруг каждого из них создаются устойчивые электронные ансамбли — 18-электронные (с учетом d -подоболочки) вокруг Cu и As и 8-электронный вокруг S .

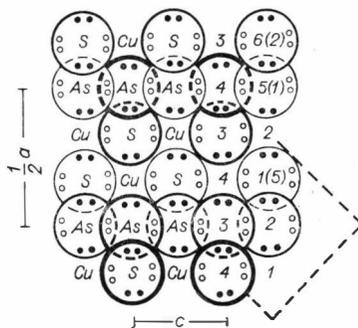


Рис. 35. Схема строения лаутита, CuAsS , в проекции вдоль оси $b = 5,46 \text{ \AA}$

Выделен цепочечный полианион $(\dots\text{AsS}\dots)^{-1}$ с донорно-акцепторными электронными парами наружной оболочке. Цифрами обозначены высоты атомов в четвертых долях b . Пунктиром намечена псевдокубическая алмазная субъячейка

СТРОЕНИЕ ХАЛЬКОСОЛЕЙ

Подавляющее большинство природных халькосолей является тиосолями Ib — IVa -катионов. Остальные халькосоли либо пока не установлены в виде минералов, либо малочисленны и далее их строение не рассматривается. В то же время надо отметить, что к тиосолям относится более 100 минеральных видов. Полный анализ их структур не входит в нашу задачу, и ниже описываются лишь структуры более распространенных минералов либо такие, которые иллюстрируют общие особенности кристаллохимии тиосолей ¹⁴.

¹³ Детали распределения электронов и их роль в структурах CoS_2 , NiS_2 и многих других халькогенидов можно понять, используя для анализа природы химической связи метод молекулярных орбиталей, как это сделано, например, А. С. Марфуниным [103].

¹⁴ Интересующимся историей вопроса и разными вариантами кристаллохимической систематики тиосолей можно рекомендовать работы Л. Дж. Берри [174, 175]; Е. Хельнера [206], Г. Б. Бокья [17], П. Б. Мура [232], Э. Маковичко [226], В. Новацкого [241—243], Ю. Такеучи и Р. Саданага [266], Е. Эденхартера [186].

Как уже было сказано, важнейшей стереохимической особенностью тиосолей является то, что катионы-анионообразователи в них — As^{3-} , Sb^{3+} и Bi^{3+} , обладают одной несвязывающей электронной парой. Такую же особенность имеют и некоторые из других неполновалентных катионов тиосолей — Tl^{+} , Pb^{2+} . Однако у Tl^{+} , Pb^{2+} с большим атомным номером и рыхлой электронной оболочкой несвязывающая электронная пара чаще не имеет определенной пространственной локализации, а «размазывается» по сфере. Поэтому в них она стереохимически инертна [31, 194]. В известной мере сказанное относится и к катионам Bi^{3+} , имеющим ту же величину n , что Tl^{+} и Pb^{2+} .

Появление несвязывающих стереохимически активных электронных пар у ионов, образующих кристаллическую структуру, вызывает, как частично было показано, что целый ряд существенных изменений в механизме ее генезиса. Это связано в первую очередь с тем, что подобные электронные пары являются носителями эффективного отрицательного заряда с достаточно большим эффективным радиусом действия и занимают определенное пространство, объем которого соизмерим с объемом анионов фтора или кислорода [31, 113, 115, 191, 194]. Благодаря этому они: 1) отталкиваются друг от друга, стремясь занять оптимально удаленное положение, 2) расталкивают моноанионы, увеличивая суммарное КЧ катионов Y^{3+} ($Y = As, Sb, Bi$), например, до $5 + 2 = 7$ и т. д., 3) отталкивают связывающие электронные пары других лигандов, уменьшая углы связи типа $S—Y—S$.

Все это приводит к большому разнообразию в анионном окружении катионов тиосолей (см. рис. 19). Так, помимо тригонально-пирамидальных (YES_3 -тетраэдров; рис. 19, а), тетраэдрических (рис. 19, б), тригонально-бипирамидальных (YES_4), полуоктаэдрических (рис. 19, в) и октаэдрических (рис. 19, г) полиэдров, в тиосолях, как и в молекулярных кристаллах, установлена координация катионов, которую можно описать как тригонально-призматическую с $KЧ=6$ (рис. 19, д), а также в виде одно- ($KЧ=7$), двух- ($KЧ=8$) и трехшапочной ($KЧ=9$) призмы (рис. 19, е, ж и з соответственно). Однако из-за наличия несвязывающих электронных пар у многих катионов, входящих в состав тиосолей, требующих определенного объема в структуре и помещающихся в пределах указанных (особенно 7-, 8- и 9-вершинных) полиэдров, последние сильно искажаются. Благодаря этому число ближайших соседей у катионов, находящихся обычно на расстояниях меньше 3 \AA , чаще 3—5, иногда даже 2, тогда как расстояния с остальными лигандами оказываются более 3 \AA и иногда настолько превышают ближайшие, что должны рассматриваться отвечающими остаточной связи¹⁵. В то же время именно ближайшее КЧ определяет построение электронного ансамбля вокруг катиона, отвечающего приведенным выше правилам. Несвязывающая электронная пара E у катионов обуславливает не только их грибоподобную — с тонкой ножкой и раздувшейся шляпкой — форму [11], но и появление типичных зонтичных YS_3 или полуоктаэдрических YS_5 -полиэдров с 18- или 22-электронным ансамблем вокруг Y соответственно.

В связи с усилением металлических свойств в ряду $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ происходят следующие наиболее важные в кристаллохимическом отношении изменения:

1) ослабляется стереохимическое влияние несвязывающей электронной пары, которая у Bi^{3+} может практически размазываться вокруг ядра (как у Tl^{+} , Pb^{2+} , о чем речь шла выше) и иногда становится стереохимически инертной;

2) усиливается участие в связи f - (или d)-орбиталей, что приводит к переходу от p^3 - к f^3p^3 (или p^3d^3)-гибридизация с изменением КЧ у Y с 3 до 6; КЧ 6 может быть следствием и p^3 -гибридизации с резонансом или f^2sp^3 -гибридизации (как у Pb^{2+} в галените; см. с. 84).

Это приводит к тому, что, например, в мышьяковых тиосолях обычно устанавливаются YS_3 -зонтичные радикалы с КЧ у Y , равном 3, тогда как,

¹⁵ На приводимых ниже схемах структур ближайшие расстояния показаны линейным пунктиром, более далекие — точечным.

для висмутовых тиосолей характерны октаэдрические и более сложные Y-полиэдры с КЧу Y, равном 6 и выше. Поэтому висмутовые тиосоли по своей структуре становятся близки к сложным халькогенидам. Особенно сильно это ощущается у многочисленных висмутовых тиосолей свинца, поскольку в них не только КЧ у Pb также равно 6 и выше, но из-за близости строения Pb^{2+} и Bi^{3+} часто наблюдается их замещение друг другом вплоть до неупорядоченного (статистического) распределения Pb и Bi в одних и тех же структурных позициях. Сурьмяные тиосоли в этом отношении занимают промежуточное положение между мышьяковыми и висмутовыми. В то же время существенной особенностью висмутовых тиосолей, отличающей их от сложных гомокоординационных халькогенидов типа халькопирита, остается то, что структуры у всех них являются гетерокоординационными. Таким образом, в ряду тиосолей наиболее типичными их представителями являются мышьяковые тиосоли, тогда как висмутовые занимают положение, промежуточное между тиосолями и сложными халькогенидами.

Пограничное положение между тиосолями и сложными халькогенидами занимают и минералы вроде энаргита Cu_3AsS_4 с полновалентным As^{5+} в тетраэдрической координации. Здесь AsS_4 -тетраэдры совместно с CuS_4 -тетраэдрами образуют структуру типа сфалерита с упорядоченным расположением в ней ковалентно связанных с S атомов Cu и As. В такой структуре у всех S^{2-} -ионов КЧ = 4. Это, в свою очередь, приводит к формированию как вокруг Cu^+ , так и вокруг As^{5+} одинаковых 18-электронных ансамблей: $10 + (4 \times 2) = 18e$. Таким образом, энаргит можно рассматривать как двойной сульфид $^{16}Cu^+$ и As^{5+} со структурой, производной от сфалеритовой.

Возвращаясь к структурам тиосолей, прежде всего следует сказать, что их YS_3 -радикалы могут выступать не только в изолированном виде, но конденсироваться в более сложные острова, цепочки, ленты, слои, в которых катионы Y^{3+} связываются мостиковыми S^{2-} -ионами.

В различных структурах относительная роль тиосолевых (в том числе полимерных) радикалов различна.

Не всегда они выступают на первый план на фоне доминирующих катионных субмотивов. Но вследствие различных даже размерных характеристик и в зависимости от качества и количества катионных партнеров геометрия структуры морфотропно меняется при переходе от мышьяковых тиосолей через сурьмяные к висмутовым. При подобии химических формул структурным сходством обычно обладают либо As- и Sb- (чаще, так как As и Sb и тип- и шелл-аналоги), либо Sb- и Bi- (реже, так как Sb и Bi только шринк-аналоги и то с большими Z), но не As- и Bi- тиосоли. В следующих примерах в одну строчку помещены изоструктурные соединения:

As	Sb	Bi
Зелигманит — $CuPbAsS_3$	Антимонит — Sb_2S_3	Висмутин — Bi_2S_3
Теннантит — Cu_3AsS_{3+x}	Халькостибит — $CuSbS_2$	Эмплектит — $CuBiS_2$
Прустит — Ag_3AsS_3	Скиннерит — Cu_3SbS_3	Виттихенит — Cu_3BiS_3
Маррит — $AgPbAsS_3$	(Sb — виттихенит)	
Пирсеит — $Ag_{16}As_2S_{11}$	Бурнонит — $CuPbSbS_3$	
	Тетраэдрит — Cu_3SbS_{3+x}	
	Пираргирит — Ag_3SbS_3	
	Фрейслебенит — $AgPbSbS_3$	
	Полибазит — $Ag_{16}Sb_2S_{11}$	

Примерами тиосолей с островными YS_3 -радикалами, на которых целесообразно остановиться, являются блеклые руды (теннантит и тетраэдрит), галхаит, прустит и пираргирит, зелигманит и бурнонит.

¹⁶ Если вторым катионом в подобном халькогениде выступает элемент с более низкой СХ, например, Na вместо Cu^+ , как это имеет место в Na_3AsS_4 , образуемся при растворении As_2S_5 в Na_2S : $As_2S_5 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3AsS_4$, возникает типичная тиосоле с анионными радикалами AsS_4^{3-} и ионной связью между ними и катионами. Для такой тиосоли характерна диссоциация по ионному типу с образованием в растворе катионов Na^+ и AsS_4^{3-} -ионов.

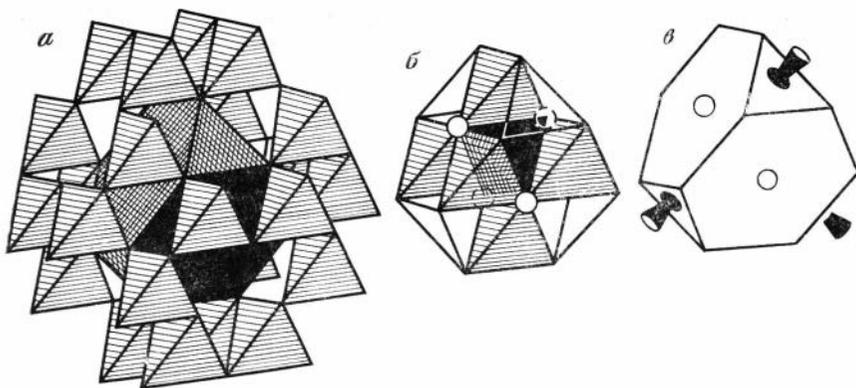


Рис. 36. Фрагменты структуры тетраэдрита

а — вязь из Cu(I)S_4 -тетраэдров вокруг лавесовского полиэдра; *б* — кластерная шестерка Cu(2) тетраэдров, вписанных в лавесовский полиэдр; две вершины каждого тетраэдра — «мнимые» (кружки), соответствующие неподеленным электронным парам E . Зачернен центральный тетраэдр обратной ориентации (пустой или резервный для тринадцатого — в формуле — атома S); *в* — лавесовский полиэдр с четырьмя позициями E -пар (кружки) и четырьмя примыкающими к нему SbE -атомами (конусы)

Блеклые руды представляют твердые растворы на основе двух крайних членов — теннантита $\text{Cu}_3\text{AsS}_{3+x}$ и тетраэдрита $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3+x}$, состав которых обычно отклоняется в сторону повышения относительной роли S вплоть до формулы типа $\text{Cu}_{12}\text{Y}_4\text{S}_{13}$. Катионы меди в блеклых рудах могут замещаться разнообразными ИП [36], что более подробно пока рассматривать не целесообразно.

В основе кубической структуры блеклых руд лежит сфалеритоподобный тетраэдрический каркас, в котором одна четверть TS_4 -тетраэдров заменена на YES_3 -тетраэдры, например $\text{Zn}_{16}\text{S}_{16} \rightarrow \text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{E}_4\text{S}_{12}$. Мнимые E -вершины собраны в структуре в тетраэдрические четверки, и неучет их означает пропуск в исходном каркасе целого тетраэдра с образованием крупных полостей лавесовского типа — двенадцативершинников, ограниченных по тетраэдру четырьмя шестиугольными гранями (рис. 36, *в*). В свою очередь, в лавесовский полиэдр можно вписать шесть малых тетраэдров, аналогичных CuS_4 -тетраэдрам основного каркаса блеклых руд (заштрихованы на рис. 36, *б*), расположенных вокруг такого же по размеру тетраэдра обратной ориентации (черный на рис. 36, *б*). Над центрами треугольных граней лавесовского полиэдра (снаружи него) находятся катионы Y^{3+} (As^{3+} или Sb^{3+}), образующие зонтичные группы YS_3 , или с учетом несвязывающей электронной пары E — YES_3 -тетраэдры, фиксация E -вершин которых восстанавливает сфалеритоподобный каркас. На элементарную ячейку блеклых руд, имеющую объем, эквивалентный тому, который занимают 32 формульные единицы ZnS в сфалерите (сравни с таллахитом с. 88), приходится два лавесовских полиэдра. При этом дополнительные тетраэдрические E -вершины одного из них оказываются над центрами шестиугольных граней другого (в общей вершине трех заштрихованных тетраэдров на рис. 36, *б*) и наоборот.

В результате каждый вписывающийся в лавесовский полиэдр тетраэдр основной («сфалеритовой») ориентации имеет две реальные S -вершины (на ребрах полиэдра) и две «мнимые» E -вершины (над шестиугольными гранями полиэдра. В таких S_2E_2 -тетраэдрах находятся атомы Cu, кристаллохимически резко отличные от упомянутых выше. Они смещены к S—S-ребру, имея КЧ по S, равным 2. Все строящие каркас S^{2-} -анионы в блеклых рудах имеют КЧ=4, и рассматриваемые катионы Cu^+ могут получить от двух S^{2-} лишь четыре электрона, т. е. вокруг них возникает не 18-, а 14-электронный ансамбль. Некоторое увеличение числа электронов в этом ансамбле возможно за счет E , но и в этом случае оно значительно ниже 18. «Резервная емкость» восполняется за счет кластерного взаимодействия шестерки атомов Cu внутри лавесовской полости, находящихся хотя и на значительном

расстоянии друг от друга (3,16 Å), но характеризующихся аномально высокими анизотропными тепловыми смещениями [275].

В данной интерпретации структуры в элементарной ячейке с ее 32 каркасно-упаковочными позициями содержится 24 атома S и 8 несвязывающих электронных пар E , отнесенных к восьми катионам Y^{3+} . Формула принимает вид $(4)Cu_{12}^{(2)}Cu_{12}^{(3+E)}Y_8E_8S_{24} \rightarrow 2Cu_{12}(YE)_4S_{12} \rightarrow 8Cu_3(YE)S_3$.

Анализы блеклых руд показывают, однако, в большинстве случаев избыток серы, и их состав ближе к формуле $Cu_{12}X_4S_{13}$ [46]. Экспериментальные исследования системы Cu—Sb—S [44, 45, 47, 71, 72, 196] показали, что тетраэдрита состава $Cu_{12}Sb_4S_{12} = 4Cu_3SbS_3$ получить не удастся. Вместо него образуется анизотропная (моноклинная, псевдокубическая) фаза Cu_3SbS_3 , названная стибивиттихенитом [45] и позже установленная в виде минерала скиннерита [213, 214]. Синтетический тетраэдрит близок по составу также к $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ и имеет сравнительно небольшую область гомогенности, причем он практически не образует твердых растворов со стибиволюционитом Cu_3SbS_4 .

Анализы природных блеклых руд показывают, что в большинстве из них присутствуют примеси Fe, Zn, Hg. Если считать, что все атомы Y в них трехвалентны, то следует признать, что вместе с Fe^{2+} , Zn^{2+} в них должны быть наряду с Cu^+ также Cu^{2+} , Hg^{2+} , причем отношение $M^+ : M^{2+}$ лежит в основном в пределах от 10 : 2 до 9 : 3.

Все эти особенности состава блеклых руд можно объяснить по крайней мере двумя путями. Прежде всего, согласно исследованиям структуры блеклых руд [248, 274, 275], в центре рассмотренного выше лавесовского полиэдра (или согласно использованной выше интерпретации в центре обратного по ориентации E_4 -тетраэдра) находится «лишний» анион S^{2-} , дополняющий координацию кластерной шестерки атомов Cu до трех при расстояниях Cu—S в пределах 2,20—2,34 Å. Тогда формула блеклой руды в общем виде запишется так: $Cu_{12}^{+,2+}(YE)^{3+}S_{13} \rightarrow (4)Cu_6^{(3)}Cu_6^{(3+E)}Y_4S_{13}$. Заметим, что смешанная, кристаллохимически неразличимая валентность меди характерна для ряда халькогенидов¹⁷.

Другое объяснение появления избыточной серы в анализах может быть сведено к «сульфуризации» [13], когда ее атомы оказываются не в центре фонарей, а на месте несвязывающей электронной пары. Увеличение содержания S в блеклых рудах должно сопровождаться окислением каких-то катионов, так как иначе нарушится электронейтральность. При этом окисляться могут либо катионы Y^{3+} до Y^{5+} , как это характерно для энэргита и стибиволюционита Cu_3YS_4 (тогда все катионы меди останутся формально одновалентными), либо катионы Cu^+ до Cu^{2+} . Отношение $M^+ : M^{2+}$ в блеклых рудах может изменяться от 12 : 0 до 9 : 3 (на формулу $Cu_{12}Y_4S_{13}$), что хорошо соответствует описанным выше особенностям их состава.

Структуру подобного типа, что и блеклые руды, имеет галхаит $(Hg_{0,76}(Cu, Zn)_{0,24})_{12}Tl_{0,96}As_8S_{24}$ [184, 185]. Учитывая несвязывающие электронные пары, его формулу в наиболее близком к блеклым рудам виде можно написать — $M_{12}S_{24}(As_8E_8)Tl$. Сфалеритоподобный каркас MS_4 -тетраэдров содержит также две полости лавесовских полиэдра — на элементарную ячейку, но один из них пустой, тогда как в другом помещается крупный катион Tl^+ контактирующий по тетраэдру с четырьмя E -парами и имеющий в своем окружении еще 12 S^{2-} -ионов.

Таким образом, структуры минералов типа блеклых руд и галхаита, с одной стороны, могут рассматриваться как островные, поскольку YS_3

¹⁷ Модель структуры блеклых руд с «тринадцатым» атомом S подтверждена недавним прецизионным исследованием синтетических тетраэдритов состава $Cu_{12,3}Sb_4S_{13}$ и $Cu_{13,8}Sb_4S_{13}$ [227]. Расстояния Cu—S в треугольниках 2,25—2,27 Å, в тетраэдрах 2,31—2,35 Å. Избыток катионов объясняется наличием подвижных атомов Cu (примерно 2 и 8 атомов на элементарную ячейку с параметрами соответственно 10,323 и 10,448 Å) при частичной дефектности тетраэдрических позиций (10 и 33%). Обе фазы являются твердыми электролитами. Эти данные представляют новые возможности для интерпретации состава и строения блеклых руд. С другой стороны, любопытный структурный аналог блеклых руд с октаэдрической кластерной шестеркой $(Ag_6)^{4+}$ представляют фосфиды, описанные в работе [208]: $Ag_6Ge_{10}P_{12} \rightarrow Ge_6^{4+}Ag_6Ge_4^{2+}P_{12}$, $Si_6Ag_6Sn_4^{2+}P_{12}$, $Ge_6^{4+}Ag_6Sn_4^{2+}P_{12}$. Расстояния Ag—Ag в кластере ~ 2,87 Å.

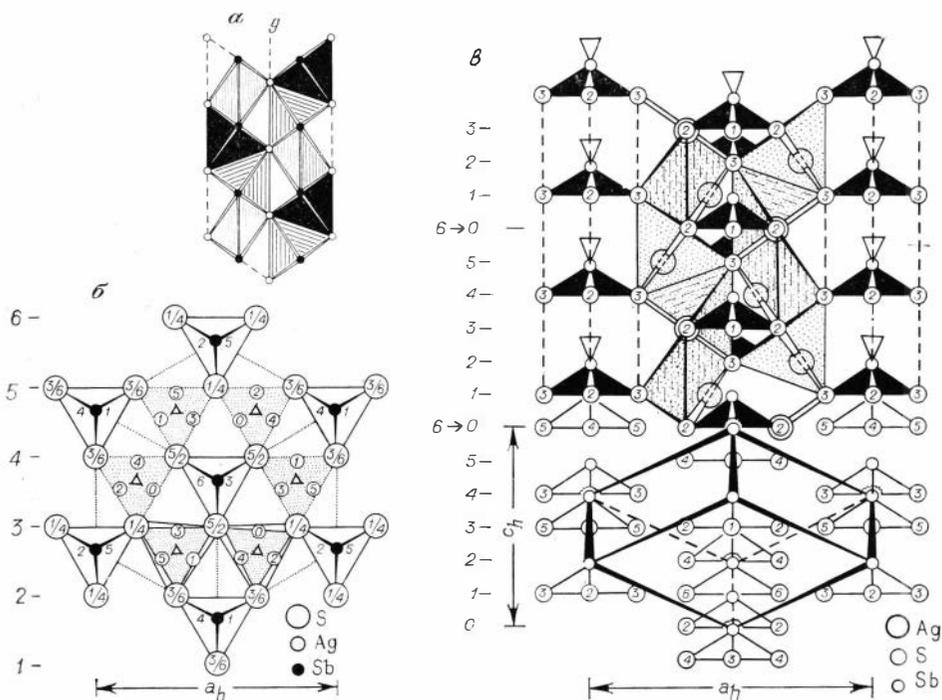


Рис. 37. Структура пираргирита Ag_3SbS_3

a — две спиральные ленты хизлевудитового типа из тетрагонально сжатых AgS_4 -тетраэдров, связанная плоскостью скользящего отражения g ; b — проекция вдоль C_{2h} -оси (план). Точечным пунктиром обозначены ребра ромбоэдрической ячейки и одновременно плоскости скользящего отражения (ф. гр. $R\bar{3}c$). Через вершины ячейки проходят тригонально-призматические колонки с вписанными в них SbS_3 -пирамидами; заштрихованы — спиральные ленты Σ_1 и Σ_2 тетраэдров с Ag -катионами, смещенными к одному из ребер. Все атомы S, а также Sb перекрываются на двух уровнях, которые обозначены цифрами в шестых долях C_{2h} -трансляции (см. рис. β , слева). Цифры слева показывают уровни фронтальных сечений и соответствуют высотам S-атомов на рис. 37, β ; α — фронтальная проекция. Вверху околонтурены две тригонально-призматические колонки со SbS_3 -пирамидами (треугольниками условно обозначены несвязывающие электронные пары) и две спиральные $(^{2+2})Ag$ -ленты из тетраэдров, на фоне которых объемными светлыми линиями выделены $(^2)AgS$ -цепочки. Внизу выделена ромбоэдрическая ячейка

(точнее YES_3)-полиэдры в них не имеют мостиковых атомов серы и обособлены, с другой — по узору катионных полиэдров они являются (суб)каркасными.

Изоструктурные прустит Ag_3AsS_3 и пираргирит Ag_3SbS_3 также относятся к островным тиосолям [189]. Катионы Ag^+ в них располагаются внутри тетраэдров, составляющих хизлевудитовые ленты (см. рис. 27, б), которые в данном случае связаны плоскостями скользящего отражения (рис. 37, а, б). Однако катионы Ag^+ смещены из центра тетраэдров к одной из сторон [221], из-за чего КЧ их не 4, а $2 + 2$ (например, для пираргирита 2,43; 2,46; 2,87 и 3,17 Å). Благодаря этому возникает спиральная цепочка — $Ag-S-Ag-S-Ag$ —, идущая по периферии хизлевудитовой ленты (рис. 46, б, в). Такие спиральные цепочки связаны YS_3 -пирамидами, нанизанными на тройные поворотные оси (рис. 37, б) и вписанными в тригонально-призматические колонки (рис. 37, в) с несвязывающими электронными парами катионов Y^{3+} внутри призм.

Необходимо отметить характернейшую архитектурную особенность пираргирита и прустита: каждая YS_3 -пирамида замыкает на себя три, например, только левые $(^2)Ag$ -спирали, тогда как правые спирали замыкаются на аналогичные YS_3 -пирамиды, но расположенные под (над) исходными на расстоянии $\frac{1}{2}c_1$ (см. рис. 37, в, сверху, в центре). В результате образуются две системы взаимопроникающих Ag_3YS_3 -каркасов, объединенных лишь сим-

метрическими преобразованиями, но материально несвязанных друг с другом. Если не учитывать слабое взаимодействие Ag и атомов S из второй координационной сферы (два расстояния Ag—S 2,9—3,2 Å, против двух близких собственно «цепочечных» 2,45 Å), то роль «распорок», точнее «прокладок» между двумя каркасами, целиком падает на несвязывающие электронные пары, на которые взаимно «опираются» основания YS_3 -пирамид из смежных каркасов¹⁸. Такое «двухкаркасное» спирально-цепочечное строение, очевидно, приводит к тому, что прустит и пиаргирит оказываются активными нелинейно-оптическими материалами. Единая ориентировка YS_3 -пирамид обуславливает полярность структуры, гемиморфию кристаллов, появление пьезоэффекта и ценных акустооптических свойств. В целом же эта островная по анионному радикалу структура должна рассматриваться как суб-цепочечно-каркасная, с чем, в частности, согласуется короткостолбчатый облик кристаллов этих минералов.

Изоструктурные зелигманит $CuPbAsS_3$ и бурнонит $CuPbSbS_3$ по мотиву YS_3 -радикалов являются также островными тиосолями. Их структурный тип ниже описывается на примере зелигманита [187].

Максимальная координация катионов Pb^{2+} в зелигманите восьмерная (двухшапочная тригональная призма) для $Pb_{(1)}$ и семерная (одношапочная призма) для $Pb_{(2)}$ (см. рис. 38, б). Однако число ближайших соседей у них можно ограничить тремя: расстояния $Pb_{(1)} - S$ составляют 2,79; 2,83 (2) | 3,04; 3,39 (2) и 3,58 (2) Å, а $Pb_{(2)} - S - 2,82$; 2,87 (2) | 3,14(2) и 3,30 (2) Å, т. е. разница между тремя кратчайшими и остальными расстояниями в обоих случаях достаточно ощутима. Тройная координация Pb^{2+} , отвечающая формированию 18-электронного ансамбля: $12 + (3 \times 2) = 18e$, позволяет выделять в рассматриваемой структуре PbS_3 -пирамиды, имеющие, так же как и AsS_3 -пирамиды, зонтичное строение. Естественно, расстояние S—S в PbS_3 -пирамидах заметно больше аналогичного в AsS_3 -пирамидах (4,20 Å против 3,43 Å).

Пирамидальные AsS_3 - и PbS_3 -группы соединяются, чередуясь, в характерные пилообразные цепочки, которые, в свою очередь, попарно обобщают зубцы и образуют вытянутые вдоль оси с $Pb_2As_2S_6$ -ленты с периодом повторяемости $3,43 + 4,20 = 7,63$ Å (рис. 38, а). К осевым S^{2-} -анионам таких лент примыкают смещенные на $\sim \frac{1}{4}c$ цепочки катионов Cu^+ , которые за счет краевых S от двух соседних лент дополняют свою координацию до тетраэдрической (расстояния Cu—S 2,26; 2,34 (2) и 2,38 Å). 4Cu -Цепочки связывают $Pb_2As_2S_6$ -ленты в трехмерный каркас (рис. 38, б), объемные полости которого в виде двойных колонок из тригональных призм являются вместилищами неподеленных электронных пар E катионов As^{3+} и, очевидно, Pb^{2+} .

Общий план структуры зелигманита подчиняется характерной квадратно-ромбической (1 : 1) схеме (рис. 38, б). Две трети S^{2-} -ионов образует почти плоские квадратно-ромбические (искаженные) сетки. Связанные зеркальной плоскостью квадратные петли смежных сеток служат днищем и крышкой тетрагональных призм (псевдокубов), а ромбические петли — пары тригональных призм с общей боковой гранью. В центрах кубов находятся оставшиеся S^{2-} -ионы, последовательность которых вдоль c отвечает осям строенных цепочек-лент ${}^4Cu_2{}^3Pb_2{}^3As_2S_{6+4}$. Каждое одноэтажное звено такой ленты вписано в искаженный куб, а вся лента — в колонку из кубов. Катионы As^{3+} находятся вблизи боковых граней подобных кубов, а Pb^{2+} даже несколько выходят из них, формально располагаясь в зоне смежных тригональных призм, имея кратчайшие расстояния с S^{2-} -ионами все же одного данного куба.

¹⁸ Можно отметить принципиальную геометрическую аналогию со строением, например, гидрохинона $3C_6H_4(OH)_2 \cdot M$ — соединения включения (клатрата), где объединенные водородными связями крупные молекулы-хозяева гидрохинона образуют два «вставленных» друг в друга ромбоэдрических (ф. гр. R_3) каркаса, взаимно опирающихся на гостевые мелкие молекулы $M = H_2S, SO_2, HCl$ и др.

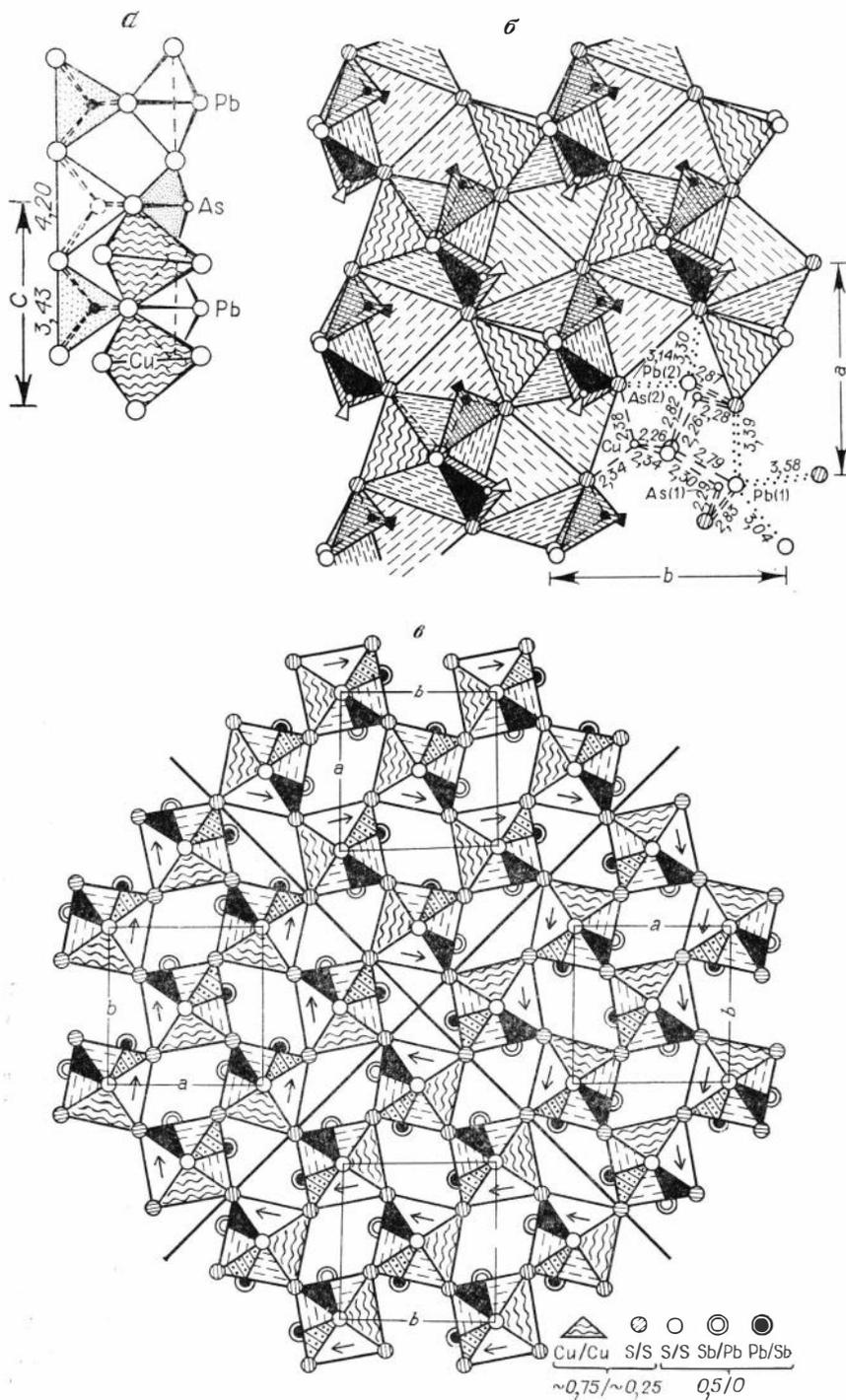


Рис. 38. Структура зелигманита CuPbAsS_3

a — строенная цепь — лента $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_{6+4}$ из As и Pb-пирамид — основной строительный блок структуры; *б* — проекция вдоль оси $c = 7,63 \text{ \AA}$

Большие светлые кружки — анионы S^{2-} на уровнях ~ 0 и $1/2$; темные — на уровнях $\sim 1/4$ и $3/4$; малые кружки — катионы As^{3+} на тех же уровнях; волнистой штриховкой выделены Cu-тетраэдры, сплошной и точечной — As-пирамиды на двух уровнях, чередующиеся с Pb-пирамидами (линейная штриховка). Катионы Pb^{2+} практически перекрываются с изображением несвязывающих электронных пар у As^{3+} (треугольники). Пунктирной штриховкой помечены Pb-полиэдры с учетом второй координационной сферы (соответствующие межатомные расстояния внизу справа даны точечным пунктиром)

в — схема двойного переплетения (четверникования). Стрелками подчеркнута направленная взаимная ориентация цепочек (субколонок) внутри лент

Каждую из колонок объемно-центрированных кубов можно рассматривать состоящей из четырех субколонок полуоктаэдров, переложенных тетраэдрами (на одно звено — один полуоктаэдр и один тетраэдр). В зелигманите одна из таких субколонок остается целиком пустой, одна содержит CuS_4 -тетраэдры при пустых полуоктаэдрах, а две наоборот — при пустых тетраэдрах чередующиеся $(^{3+2})\text{Pb}$, As-полуоктаэдры, в которых Pb^{2+} и As^{3+} смещены к одной из боковых граней. Это соответствует характеру деформации «исходного» куба: горизонтальные ребра в пустой субколонке максимальны по величине ($\sim 4,67 \text{ \AA}$), в Cu-субколонке — минимальны ($\sim 3,95 \text{ \AA}$), а в Pb-, As-субколонках — промежуточные ($4,5\text{—}4,55 \text{ \AA}$). Результатом определенной взаимной ориентации субколонок (горизонтальные ребра пустой субколонки ориентированы, хотя и по ломаной, вдоль оси *b*, а горизонтальные ребра Cu-субколонки — вдоль оси *a*) является различие в горизонтальных параметрах элементарной ячейки зелигманита, которую можно считать псевдотетрагональной (отклонение $\sim 7,5\text{—}8\%$ в зелигманите и $\sim 6,5\%$ в бурноните).

Все сказанное позволяет схематически представить структуру зелигманита состоящей из близких к квадратным (по сечению) колонок-стержней, каждый из которых состоит из двух цепочек (субколонок) AsS_3 — PbS_3 -пирамид, одной цепочки (субколонки) CuS_4 -тетраэдров и одной пустой субколонки. В ромбопризматические полости, окружающие такие стержни, попеременно (по высоте) «выходят» катионы As^{3+} и Pb^{2+} с их неподеленными электронными парами (рис. 38, б). Идеализированный мотив такой структуры наглядно объясняет возникновение столь типичных для рассматриваемых минералов двойников по $\{110\}$ и крестообразных («колесных») четверников (рис. 38, в). При повороте псевдотетрагональной структуры на 90° не возникает существенных стерических затруднений при легкой адаптации на двойниковой границе локально-балансовых валентных усилий за счет некоторого перераспределения их в рамках того же координационного (макси)многогранника вокруг атома Pb. Описанные особенности структуры делают понятным короткопризматический, иногда пинакоидальный облик кристаллов, нередко псевдокубического развития.

Совершенно иная структура у формульного аналога зелигманита и бурнонита, айкинита CuPbBiS_3 [244]. Из-за близости размерных и иных характеристик Pb^{2+} и Bi^{3+} выступают как равноправные строительные партнеры и структуру айкинита легко вывести из структуры висмутита Bi_2S_3 (см. с. 94) заменой в центральных полуоктаэдрах макромолекулярных Bi_4S_6 -лент половины катионов $(^{5})\text{Bi}^{3+}$ на $(^{5})\text{Pb}^{2+}$. Компенсация недостающей положительной валентности происходит за счет вхождения $(^{4})\text{Cu}$ в зелигманитового типа тетраэдрически-полуоктаэдрические субколонки между макромолекулами, связывающие последние друг с другом (рис. 39), т. е. по схеме $(^{4})\square(^{5})\text{Bi}^{3+} \rightarrow (^{4})\text{Cu} + (^{5})\text{Pb}^{2+}$. Столь большое структурное родство айкинита и висмутита объясняет габитусное сходство типичных для обоих минералов удлиненных, вплоть до игольчатых, кристаллов, хотя айкинит по понятным причинам несколько тверже висмутита и спайность его не так нежна, как у последнего.

В структуре галенобисмутита $[210]\text{PbBi}_2\text{S}_4$ у катионов Pb^{2+} КЧ = $5 + 2$ при расстояниях Pb—S 2,85; 2,98(2); 3,01(2); 3,21(2) Å; кроме того, на расстоянии 3,76 Å имеется еще один S^{2-} -ион. У катионов Bi^{3+} КЧ $3 + 3 = 6$ и $3 + 4 = 7$ при расстояниях Bi(1) — S 2,63; 2,73(2) | 2,99(2); 3 12 Å и Bi(2) — S 2,78(2); 2,79 | 3,00; 3,02(2); 3,10 Å. Эти величины позволяют говорить о проявлении стереохимической активности E-пар у катионов Bi^{3+} , которые, имея ближайшую тройную координацию, оказываются в обоих случаях в вершинах BiS_3 -пирамид. Пирамиды выстраиваются в характерные зубчатые цепочки состава BiS_2 с периодом повторяемости в одно звено, т. е. равным вертикальному ребру ($c = 4,08 \text{ \AA}$). Такие цепочки с Bi(2), попарно объединяя оба наклонные ребра S—S и тем самым вписываясь одна в другую, образуют своеобразные двусторонние ленты-стержни с катионами Bi^{3+} , попеременно направленными в разные стороны (рис. 40, а, б). Легко видеть, что формула такой ленты $(\text{Bi}_2\text{S}_2)^{2+}$. Составляющие ее пирамиды могут

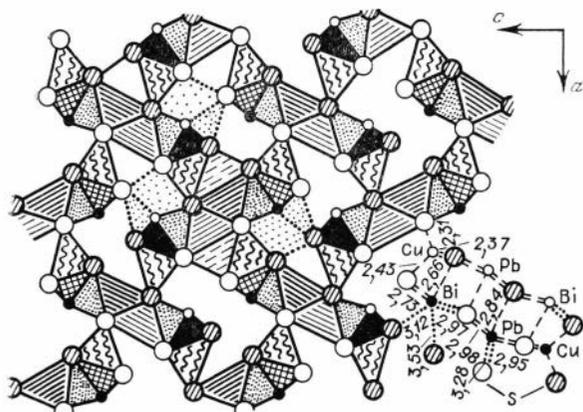


Рис. 39. Структура айкинита CuPbBiS_3 в проекции вдоль оси $b \sim 4,0 \text{ \AA}$

Штриховки: волнистая — Cu -тетраэдр, линейная Pb -полуоктаэдр, сплошная и в клетку — BiS_3 -пирамиды, густая точечная — их дополнение до полуоктаэдров.

В центральной части показаны также полиэдры с учетом дальней координационной сферы (вместилища неподеленных электронных пар E) пунктиром «стоячие» тригональные призмы для Pb , редкими точками — «лежащие» тригональные призмы для Bi

быть дополнены до одношапочных тригональных призм с расстояниями $\text{Bi} - \text{S} \geq 3 \text{ \AA}$ (рис. 40, б, в). Если ограничиться только ближней координацией для всех катионов, то в структуре, помимо описанной выше ленты, можно выделить еще следующий мотив: BiS_2 -цепочки с $\text{Bi}(1)$, чередуясь с «линейками» из Pb -полуоктаэдров, образуют гофрированную сетку $\parallel \{010\}$ состава $[\text{Pb}_2\text{S}_2(\text{BiS}_2)_2]^{2-}$ (в расчете на одну $(\text{BiS}_2)_2^{2+}$ -ленту). Подобные сетки и ленточно-стержневые элементы структуры напоминают бесконечные в двух и одном направлении макромолекулы, однако их формальные электростатические заряды не позволяют рассматривать структуру галенобисмутита как молекулярную, тем более, что связи между квазимолекулярными фрагментами не столь уже резко отличаются от внутрифрагментарных. По мотивам соединения BiS_3 -пирамид эта структура является цепочечно-ленточной, а с учетом Pb -полиэдров ленточно-сеточной. Если же не дифференцировать межатомные расстояния в пределах примерно $3,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$, то структуру нужно считать субкоординационной¹⁹.

Структура козалита $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ [263] при простой брутто-формуле²⁰ отличается кристаллохимическим разнообразием катионов. Так, Pb^{2+} насчитывают четыре типа координационных многогранников в диапазоне межатомных расстояний $\text{Pb}-\text{S}$ 2,72—3,47 Å: два октаэдра (со средними $\text{Pb}-\text{S}$ 2,81 и 2,93 Å) и две двухшапочные тригональные призмы, в одной из которых Pb смещен ближе к шапочке (пять расстояний около 3,0 Å при трех других около 3,4 Å). Четыре кристаллохимически независимых атома Bi имеют максимальную координацию 6 (октаэдр), однако она расчленяется на $5 + 1$, $3 + 2 + 1$ и $3 + 3$ (дважды). Разница между тремя короткими расстояниями $\text{Bi}-\text{S}$ (среднее значение около 2,7 и 2,8 Å) и следующими порядком 0,3—0,4 Å. Если посчитать ее достаточной для дифференциации тиосульфидных радикалов, то в структуре (рис. 41) можно выделить два типа изолированных цепочек стандартной конфигурации, тянущихся вдоль c -оси. При этом кристаллохимическая формула козалита принимает вид $(^8)\text{Pb}_2(^6)\text{Pb}_2\text{S}(^5)\text{BiS}_3(^3)\text{BiS}_2)_3$. Однако, как и в случае галенобисмутита, только при еще менее жестких допусках можно трактовать структуру как

¹⁹ Любопытно, что среди многочисленных формульных аналогов галенобисмутита AY_2X_4 удалось обнаружить группу изоструктурных оксидов именно с координационно-каркасным мотивом. Это двойные оксиды $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$, $\text{CaFe}_3^{3+}\text{O}_4$, $\text{CaV}_2^{3+}\text{O}_4$ [176]. При той же пространственной группе все параметры ячейки в них по сравнению с сульфосолями пропорционально уменьшены на $\sim 25\%$. Внутри подобной анионной «матрицы» M^{3+} -катионы двух кристаллохимических сортов нивелируют межатомные расстояния в октаэдрах, освобождаясь от седьмого, «шапочного», лиганда; катион Ca^{2+} занимает позицию Pb^{2+} , также лишь слегка перераспределяя свои валентные усилия в пределах двухшапочной тригональной призмы. На рис. 40, в галенобисмутитовая анионная матрица «раскрашена» в соответствии с координацией катионов в этих Ca , M^{3+} -оксидах, и требуется лишь незначительная деформация для приведения двух структур в полное соответствие (с точностью до масштабного коэффициента). Таким образом, галенобисмутит является еще одним примером (см. тиошпинелиды, кстати, с той же стехиометрией AY_2X_4) изотипности сложных халькогенидов и оксидов.

²⁰ Об отклонении в стехиометрии козалита см. с. 121.

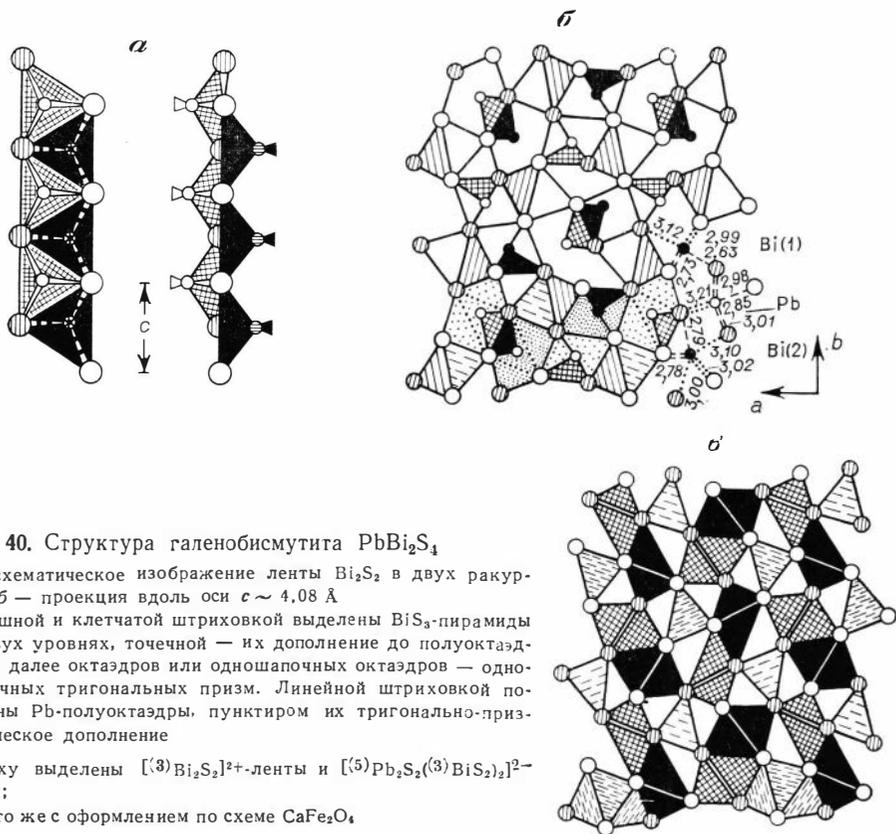


Рис. 40. Структура галенобисмута $PbBi_2S_4$

a — схематическое изображение ленты Bi_2S_2 в двух ракурсах; *b* — проекция вдоль оси $c \sim 4,08 \text{ \AA}$

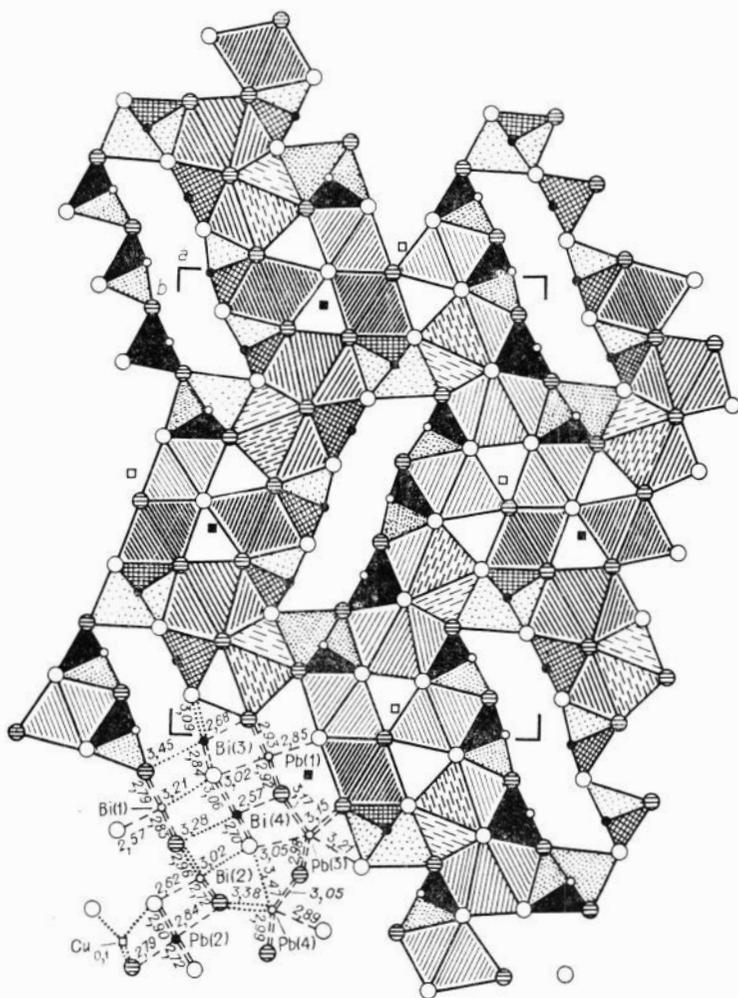
Сплошной и клетчатой штриховкой выделены BiS_3 -пирамиды на двух уровнях, точечной — их дополнение до полуоктаэдров и далее октаэдров или одношапочных октаэдров — одношапочных тригональных призм. Линейной штриховкой помечены Pb-полуоктаэдры, пунктиром их тригонально-призматическое дополнение

Вверху выделены $[(^{(3)}Bi_2S_2)]^{2+}$ -ленты и $[(^{(5)}Pb_2S_2(^{(3)}BiS_2)_2]^{2-}$ -сетки;

в — то же с оформлением по схеме $CaFe_2O_4$

субкоординационную. В пределах $Bi-S$ $2,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$ бывшие изолированными Bi -цепочки объединяются в четырехзвенные зубчатые ленты той же протяженности, где в качестве звеньев выступают цепи из полуоктаэдров. Все атомы Bi сосредоточены на одной стороне ленты, и в этом смысле ленты можно условно называть односторонними. Они попарно параллельны и с о их краев замыкаются через $Bi(2)$ -октаэдры (в тех же пределах $Bi-S < 3,1 \text{ \AA}$) с образованием ленточно-трубчатого мотива $(^{(6)}Bi_2^{(5)}Bi_8S_{18})$. Расположение параллельных исходных лент таково, что Bi -поверхности оказываются, во-первых, смежными, во-вторых, сдвинутыми одна относительно другой так, что каждый Bi -полуоктаэдр дополняется противлежащим S^{2-} до октаэдра. Это существенная деталь, отличающая козалит от мышьяковых и сурьмяных тиосолей, для которых более типичны околенточные стоячие или лежащие S -призмы, выступающие вместилищами несвязывающих электронных пар E . Такая особенность структуры находится в соответствии с относительной пассивностью (стереохимической инертностью) несвязывающей электронной пары у катионов Bi^{3+} , не требующей резко выраженного резервного объема в структуре. Дополненные с наружной поверхности катионами Pb^{2+} , попадающими в межзубчатое также полуоктаэдрическое пространство, ленты-трубки состава $Pb_8Bi_8S_{18}$ упаковываются паркетно «в елочку». Именно подобная укладка создает межленточные контактные зоны смешанной конфигурации, поскольку фронтальные поверхности лент сложены S -сетками с ортогональными петлями, а края S -сетками с тригонными петлями²¹. Этим путем, помимо эффекта плотного заполне-

²¹ Это два разных аспекта схемы плотнейшей упаковки — вдоль четверной оси (ортогональные сетки) или вдоль тройной оси (тригонные сетки). Масштаб этих поверхностей для идеализированной схемы различен: если расстояние $S-S$ в ортогональной проекции принять за d , то в тригональной это будет соответствовать (в том же направлении) проекции $S-S$, а именно $d \cos 30^\circ \sim 0,86 d$. Поэтому с рядом $6d$ соизмерим ряд $7 \times 0,86 d$, т. е. $6S \sim 7S$. На рис. 41 можно видеть, как в направлении a -оси чередуются такие ряды (сетки), хотя и волнистые: один ряд $6S$, (на a -период) — все S на одинаковой высоте, и два ряда $7S$ — на разных высотах.



Фиг. 41. Структура козалита $Pb_2Bi_2S_5$ в проекции вдоль оси $c = 4,06 \text{ \AA}$

Штриховки: зашты и в клетку — полиэдры атомов Bi с координацией 3 или 5, точками показано их дополнение до КЧ = $3 + 2$ или $3 + 3$; линейная — Pb-полиэдры: два октаэдра и две двухшапочные тригональные призмы, причем для одной из них пунктиром намечена более «рыхлая» часть (ср. Pb—S 3,4 Å), примыкающая к компактной полуоктаэдрической шапочке (ср. Pb—S 3,0 Å); в первом восьмивершиннике все Pb—S в пределах $3,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$; квадратики — тетраэдрические позиции, в которых может концентрироваться изоморфная примесь Cu.

ния объема, обеспечивается определенная гибкость координации межленточных Pb-катионов, необходимая для компенсации неравномерного распределения локально-балансовых усилий связи: наряду с полуоктаэдрическими, дополняющимися до октаэдра пустотами, как у Pb(1) и Pb(2), появляются тригонально-призматические пустоты — дополнение для Pb(3) и Pb(4) на стыке лент-трубок.

На рис. 41 торцы этих лент находятся в вершинах и в центре элементарной ячейки. Через середины ребер ячейки на стыке четырех лент проходят пары вертикальных рядов S-анионов, окружение которых состоит лишь из Pb(2) в компактной октаэдрической координации. Координационное число у этих внеленточных атомов равно 4, тогда как у других оно 5 и 6 (с учетом $M - S$ расстояний $\leq 3,5 \text{ \AA}$).

Столь отчетливо проявляющийся в структуре козалита принцип объединения одnorядных $(^5)YS_3$ - или $(^{3+2})YS_3$ -лент из полуоктаэдров в более широкие односторонние ленты, которые затем перекрываются своими Y-поверхностями с образованием сдвоенных (часто только формально) лент,

укладывающихся, в свою очередь, по паркетно-елочному мотиву, — этот принцип весьма характерен для целого ряда тиосолей, в частности тиосолей свинца. Внутри таких сдвоенных лент концентрируются неподделенные E -пары неполновалентных p -катионов, что дает основание называть их в дальнейшем E -лентами. И хотя выделение их выглядит достаточно формальным приемом и даже несколько парадоксальным (выделение антисвязывающего мотива, т. е. почти антимотива), результирующий эффект, как показывается далее, оправдывает такую формализацию.

E -ленты могут различаться прежде всего шириной — числом n полуоктаэдрических Y -рядов. При этом количество M -катионов, входящих в ленту и располагающихся снаружи, между Y -зубцами, равно $n - 1$ в каждой

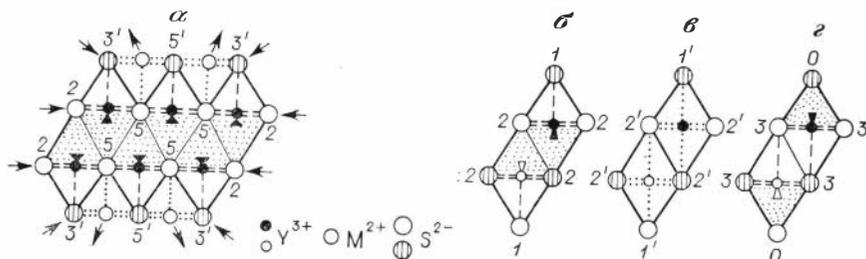


Рис. 42. Идеализированная схема распределения связей внутри некоторых E -лент

Связи разного качества. Цифры около S -анионов обозначают их координацию по Y и M в данной ленте, причем штрихом помечены цифры у анионов с преобладанием более слабых связей. Стрелки в (а) показывают направление потенциальных связей между избыточно-дефицитными атомами, б—г — трансформация однородной E -ленты (б) через формальный аналог ее (в) до инвертированной E -ленты (г)

половине ленты, т. е. в ленте их $2 \cdot (n - 1)$. Часть M -катионов, много кристаллохимического сорта может располагаться в межленточном пространстве; то же относится и к небольшой части S -анионов, не входящих в координацию Y -атомов, т. е. в состав лент. Дальнейшие различия в лентах одинаковой рядности связаны с особенностями геометрии внутриленточного пространства. Оно, очевидно, в зависимости от качества катионов Y (стереохимической активности их E -пар) разбивается на вертикальные тригонально-призматические отсеки (формально как бы за счет локального сдвига смежных S -поверхностей по закону r -плоскости скользящего отражения), горизонтальные тригонально-призматические отсеки (сдвиг по закону c -плоскости) и полуоктаэдрические-тетраэдрические (сдвиг по закону n -плоскости)²². При искажениях два последних случая могут дать промежуточный. Далее, E -ленты располагаются (выделяются) в структуре либо изолированно одна от другой, либо они стыкуются непосредственно за счет обобщения ребер или вершин с образованием субслоистых или субкаркасных мотивов.

Некоторые примеры тиосолей с такой структурой приведены на рис. 43. Однако прежде чем прокомментировать их, остановимся несколько подробнее на общих особенностях строения E -лент, обуславливающих их характерную паркетно-елочную укладку.

Если посмотреть на E -ленту с торца (любая составляющая рис. 43), хорошо видно, что они состоят из двух параллельных полулент, разделенных (частично связанных) внутриленточным E -пространством. Каждая полулента содержит n рядов из Y -полуоктаэдров²³, которые, обобщая свои боковые — вертикальные — ребра (горизонтальные обобщены по условию,

²² Возможно также разбиение на ортогонально-призматические отсеки (отображение смежных S -поверхностей по закону m -плоскости), но в случае тиосолей оно, по-видимому, не реализуется. Однако геометрически подобные ленточно-паркетные мотивы характерны и для других классов соединений, в частности интерметаллидов и фторидов, и поэтому полезно учитывать все случаи.

²³ Для целей схематизации мы не дифференцируем связи ни внутри, ни вне полуоктаэдров, иногда показывая дополнительные связи стрелкой.

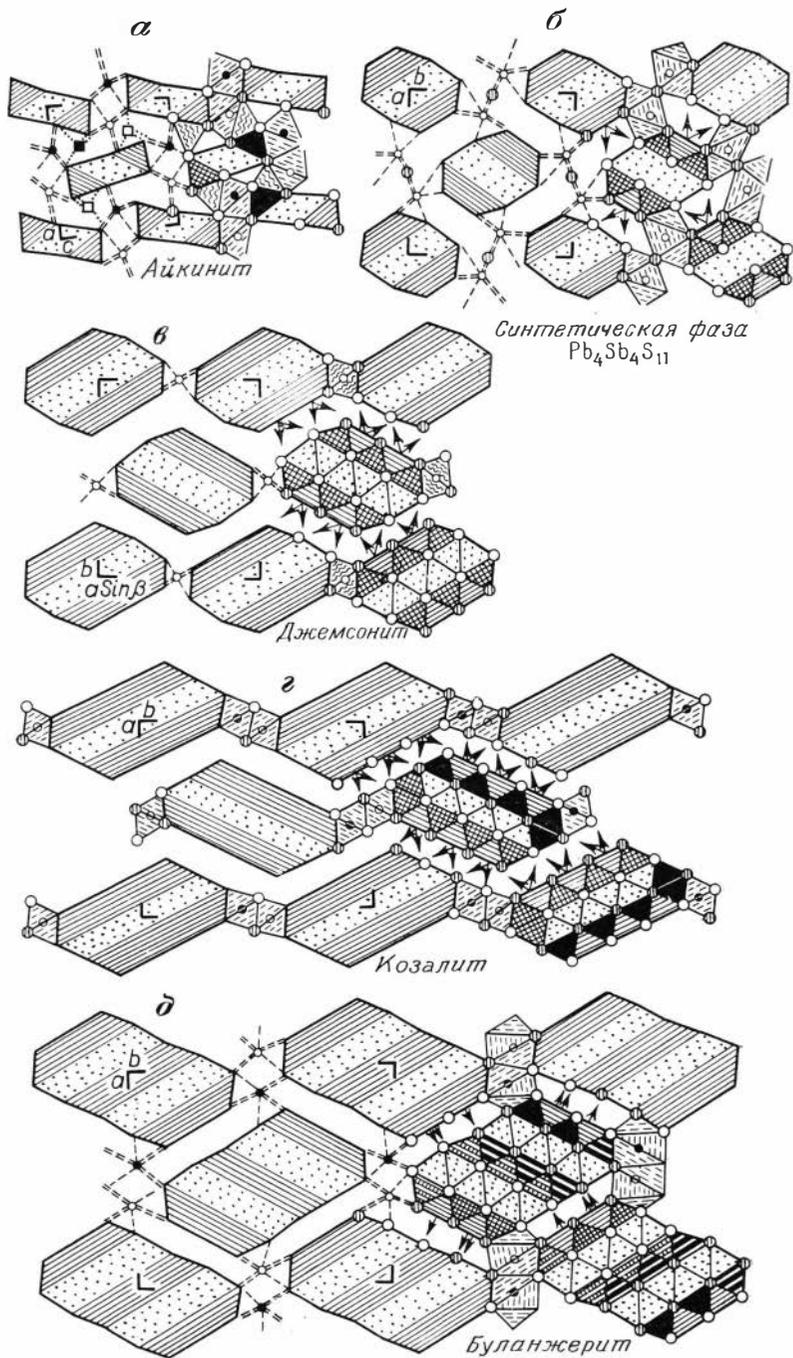


Рис. 43. Схематический план строения некоторых тиоселей на основе E -ленточного представления

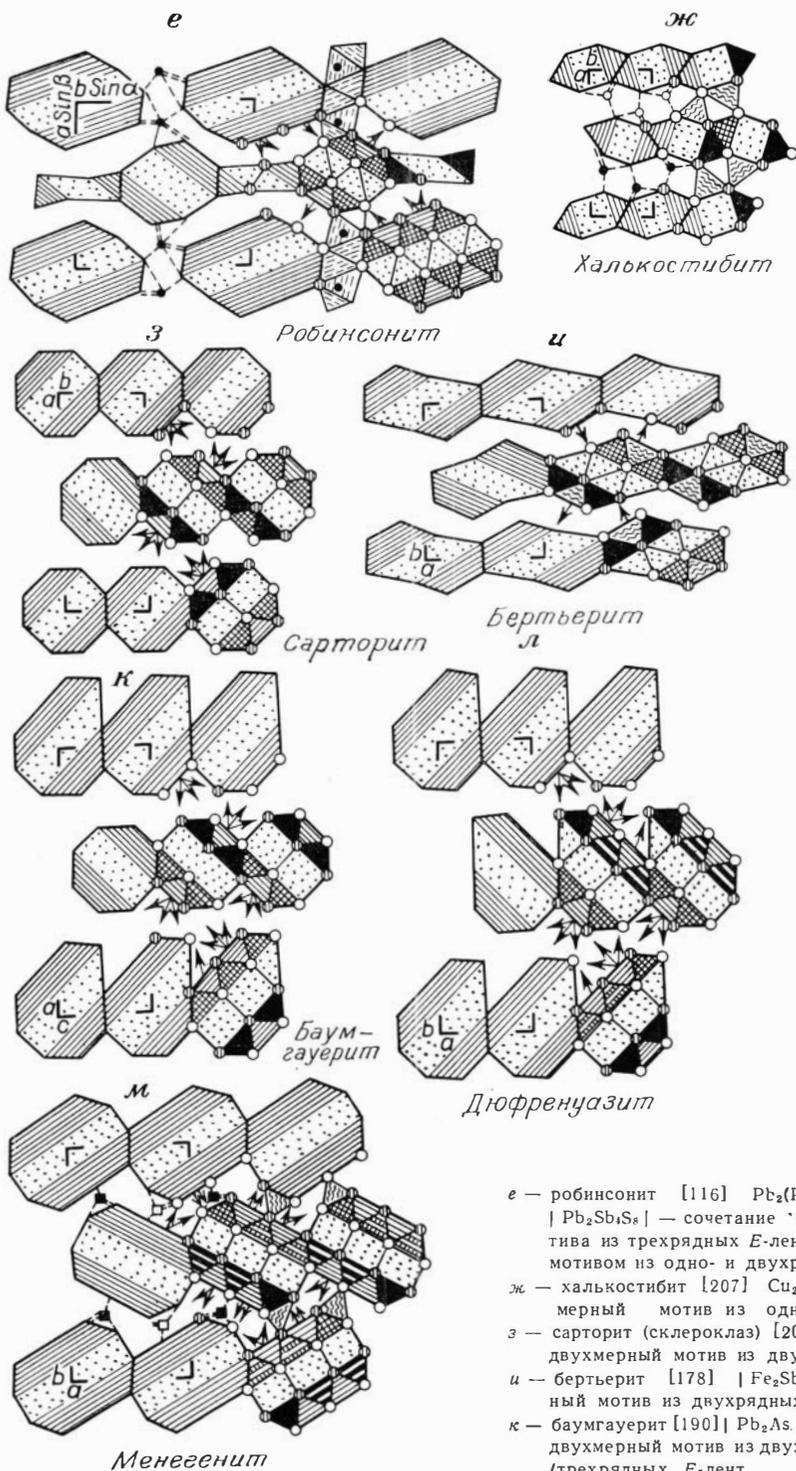
E -ленты выделены жирными линиями, штриховкой показана ориентация полулент в них, точками — собственно E -начинка. Дополнительные Pb-, Fe-, Si-катионы обозначены малыми кружками и квадратиками, а точечным пунктиром их связи. Частично выделенные полиэдры вокруг них заштрихованы пунктирно для Pb-катионов и волнисто для Fe, Si-катионов. Часть лент в каждой фигуре детализирована; Y -полиэдры выделены клеточной или сплошной штриховкой; M -полиэдры — линейной штриховкой; смешанная штриховка означает случай статистического замещения (или наложения). Стрелками показано направление межленточных $M-S$ связей до краевых анионов

a — айкинит [244] $Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)$ — одномерный мотив из однорядных E -лент;
 $б$ — синтетическая фаза [115] $Pb_2S(Pb_2Sb S_{10})$ — одномерный мотив из двухрядных E -лент; состав не сбалансирован по зарядам, авторы предполагают наличие Pb^{4+} , но возможны неполное статистическое размещение S в части позиций, $Pb_4Sb_4S_{11-1}$, как это фиксировано в козалите или связи $S-S$;

$в$ — джемсонит [240] $Fe(Pb Sb S_4)$ — одномерный мотив из трехрядных E -лент

$г$ — козалит [263] $Pb_2S_2(Pb, Bi Si)_2$ — одномерный мотив из четырехрядных E -лент

$д$ — буланжерит [117] $Pb_2(Pb, Sb, Sn)_1/Pb, Sb, Sn$ — одномерный мотив из спаренных по ребру двух/трехрядных E -лент (см. справа внизу). Геометрически спаренные ленты подобны пятирядным лентам с переменной функций фронтальных (здесь более узкие) и боковых (здесь более широкие) поверхностей



е — робинсонит [116] $Pb_2(Pb, Sb, Si_3) | Sb_2S_4 | | Pb_2Sb_4S_8 |$ — сочетание "одномерного" мотива из трехрядных *E*-лент с двухмерным мотивом из одно- и двухрядных лент

ж — халькостибит [207] $Cu_2 | Sb_2S_6 |$ — двухмерный мотив из однорядных *E*-лент

з — сарторит (склероклаз) [209] $Pb_2As_4S_6 |$ — двухмерный мотив из двухрядных *E*-лент

и — бертьерит [178] $| Fe_2Sb_4S_8 |$ — ?двухмерный мотив из двухрядных *E*-лент

к — баумгауерит [190] $| Pb_2As_4S_6 | || Pb_4As_4S_{10} |$ — двухмерный мотив из двухрядных и двух- /трехрядных *E*-лент

л — дюфренуазит [255] $| Pb_4As_4S_{10} |$ — двухмерный мотив из двух- или трехрядных *E*-лент

м — менегенит [192] $Cu_{0,8} | Pb_{0,6}Sb_{0,6}S_{12} |$ — двухмерный мотив из трехрядных *E*-лент. Минералогические и развернутые структурные формулы даны в табл.13

в частности, трансляционно при $t \sim 4 \text{ \AA}$), и образуют собственно n -рядную ленту. Состав отдельного ряда YS_3 ; при поликонденсации «экономится» один атом S на каждый последующий ряд, и общая формула Y_n -полуленты $Y_n S_{2n+1}$. Между концевыми и мостиковой вершинами смежных Y -полуоктаэдров (зубцов) имеются такой же конфигурации ряды. Они закрепляются по принятому здесь условию выделения полностью заселенных лент — за находящимися в непосредственной близости M -катионами, хотя последние могут иметь от одного до четырех дополнительных, обычно более удаленных S-партнеров вне ленты. В качестве M -катионов выступают преимущественно Pb^{2+} , частично Fe^{2+} и другие катионы. В результате формула полуленты запишется $M_{n-1}Y_n S_{2n+1}$, а общая формула E -ленты как состоящей из двух полулент одинаковой или разной рядности — $M_{m-2}Y_m S_{2m+2}$. Фиксируя заряды для Y -катиона 3^+ и для M -катиона 2^+ , имеем следующий набор составов и зарядов E -лент (табл. 14):

Таблица 14

Характеристика E -лент, выделяемых в структурах тиосолей

Число Y -зубцов в лентах	Соотношение $(Y+M)$ -рядов в полулентах	Условное название лент	Состав	Заряд изолированной ленты	Пример
2	$\frac{1}{1}$	Однорядная	Y_2S_6	-6	Айкиннит, халькостибит, галенобисмутит
3	$\frac{1}{2+1}$	Одно/двухрядная	MY_3S_8	-5	
4	$\frac{2+1}{2+1}$	Двухрядная	$M_2Y_4S_{10}$	-4	$Pb_4Sb_4S_{11}$ склероклаз, бертьерит
5	$\frac{2+1}{3+2}$	Двух/трехрядная	$M_3Y_5S_{12}$	-3	Буланжерит, дюфренуазит
6	$\frac{3+2}{3+2}$	Трехрядная	$M_4Y_6S_{14}$	-2	Джемсонит, робинсонит, менегинит, цинкениит
7	$\frac{3+2}{4+3}$	Трех/четырёхрядная	$M_5Y_7S_{16}$	-1	
8	$\frac{4+3}{4+3}$	Четырёхрядная	$M_6Y_8S_{18}$	0	Козалит
9	$\frac{4+3}{5+4}$	Четырёх/пятирядная	$M_7Y_9S_{20}$	+1	
10	$\frac{5+4}{5+4}$	Пятирядная	$M_8Y_{10}S_{22}$	+2	

Рассмотрим теперь схему распределения усредненных (без учета внутренней дифференциации) связей внутри разных E -лент (рис. 42). Уже в однорядной ленте (рис. 42, б) налицо резкая количественная неравноценность их. Учитывая, что заряд такой ленты (условно изолированной) минус 6, а за счет внутренней дифференциации связей $(^5)Y \rightarrow (^{3+2})Y$ могут быть в основном насыщены лишь два $(^2)S$ -аниона, остальные четыре должны координироваться дополнительными катионами (см. айкиннит; рис. 42, а) или «в порядке взаимовыручки» при их поликонденсации Y -катионами соседних лент (см. халькостибит; рис. 43 и табл. 14 — двумерный конденсат, т. е. стенка, и галенобисмутит, рис. 43 — трехмерный конденсат, т. е. каркас). При обобщении элементов лент как обычно «экономится» материал, а именно S^{2-} -анионы, и однорядная E -лента как составная часть стенки или каркаса имеет удельный заряд всего минус 2, т. е. резко сокращается и требуемое количество дополнительных катионов. Забегая вперед, заметим, что поликонденсат, например, двухрядных лент имеет уже нулевой заряд (рис. 43), т. е. не требует дополнительных катионов. Объединение E -лент большей рядности вообще дает плюсовой эффект, и для того чтобы конечный продукт был

нейтральным, часть Y^{3+} -катионов в лентах замещается, как правило, статистически катионами M^{2+} . Предрасположенность к такой замене в многорядных лентах (особенно в отсутствии дополнительных «буферных» атомов) обуславливается, как будет сейчас показано, и внутренними причинами.

На рис. 42, *a* представлена схема трехрядной *E*-ленты. Все ее *S*-атомы по числу *Y*, *M*-связей подразделяются на четыре сорта: 1) внутриленточные $(6)S$, с явным пересыщением, которое может быть снято за счет дифференциации *Y*-связей и уменьшения вклада M^{2+} -катионов; последние тем самым получают большие возможности для реализации внешних связей. К тому же эффекту приводит и частичная замена $Y^{3+} \rightarrow M^{2+}$; 2) внешнеленточные срединные $(5')S$, позиция которых обеспечивает им нормальный баланс; 3) внутриленточные краевые $(2)S$; 4) внешнеленточные краевые $(3')S$. Последние два сорта анионов недосыщены и, особенно последний из них, имеют минимум возможностей для исправления положения за счет, так сказать, внутренних резервов. Они-то и являются точками, по которым осуществляется «сшивание» *E*-лент при поликонденсации или проходят контакты с дополнительными катионами. Но самое главное, что такая геометрическая «поляризация» *S*-анионов обуславливает соответствующую взаимную ориентацию лент по паркетному мотиву, когда их боковые — «недосыщенные» — поверхности граничат с фронтальными — «пересыщенными» — поверхностями смежных лент и наоборот. Отметим, что толщина лент, определяющая площадь боковой поверхности, примерно постоянна (всегда трехслойный *E*-сэндвич), а ширина их различна при разном числе рядов. И здесь вступают в свои права закономерности плотнейшей упаковки, подобные таковым для взаимной укладки в макромолекулярных кристаллах. В зависимости от торцевой геометрии *E*-лент, требующих или не требующих прокладочных атомов, осуществляется той или иной конфигурации укладка, но всегда по паркетному мотиву. Различные характерные примеры приводятся на рис. 43. Надо заметить, что все фигуры сконструированы из эталонных деталей: стандартных *Y*-, *M*-полулент, отраженных по закону *g*-, *c*- или *n*-плоскости.

Не следует забывать, что выделение *E*-мотива все-таки в большой мере лишь геометрический прием, хотя и опирающийся на распределение валентных усилий в структуре. Это значит, что иногда одинаковой (подобной) анионной конфигурации могут соответствовать различные *M*-, *Y*-распределения, в том числе и постепенно переходящие одно в другое. Хорошей иллюстрацией служат однорядные *E*-ленты, в которых изменение координации у *Y* от 5 (или $3 + 2$) через $5 + 1$ до 6, свидетельствующее о постепенном затухивании роли электронной *E*-пары, и далее до 5' (см. рис. 42) при сохранении формы ленты может изменить ее интерпретацию. Так, оттемнит $Sn^{2+}Sn^{4+}S_3$ (см. рис. 34 и 45, *a*) можно интерпретировать как паркетную укладку *E*-лент $(Sn_2^2+S_6)^{8-}$, связанных дополнительной парой катионов Sn^{2+} в октаэдрической координации, но также как подобную укладку формальных аналогов *E*-лент $(Sn_2^4+S_6)^{4-}$, связанных парой катионов Sn^{2+} . Последние, хотя имеют координацию $3 + 1$ ($2 + 2$), из-за соотношения зарядов выполняют уже функции, типичные для катионов Pb^{2+} . Можно рассматривать оттемнит и как совместную укладку двух типов лент, объединенных частично по ребрам, частично по вершинам (в итоге обобщается каждая из шести вершин) в реберно-вершинный каркас: $(Sn_2^2+S_6)^{8-} + (Sn_2^4+S_6)^{4-} - S_6 = \{Sn_2^2+S_{(6-3)=3} \mid Sn_2^4+S_{(6-3)=3}\}^0$.

Аналогичной координации и связности (в плане) реберно-вершинный каркас из двух сортов лент выделяется в антимоните (висмутине) с той основной разницей, что одна из лент инвертированная. Кстати, в практически изоструктурном айкините именно эта лента становится формальным *Pb*-аналогом *E*-ленты. Таким образом, в зависимости от качества взаимодействующих катионов $Bi^{3+} - Bi^{3+}$, $(Cu^+)Pb - Bi^{3+}$, $Sn^{2+} - Sn^{4+}$ одна из *E*-лент от нормальной через «формальную» переходит в инвертированную. Вершинный каркас из нормальных и инвертированных однорядных *YE*-лент представлен в галенобисмутите (рис. 44). В качестве примеров частичного инвер-

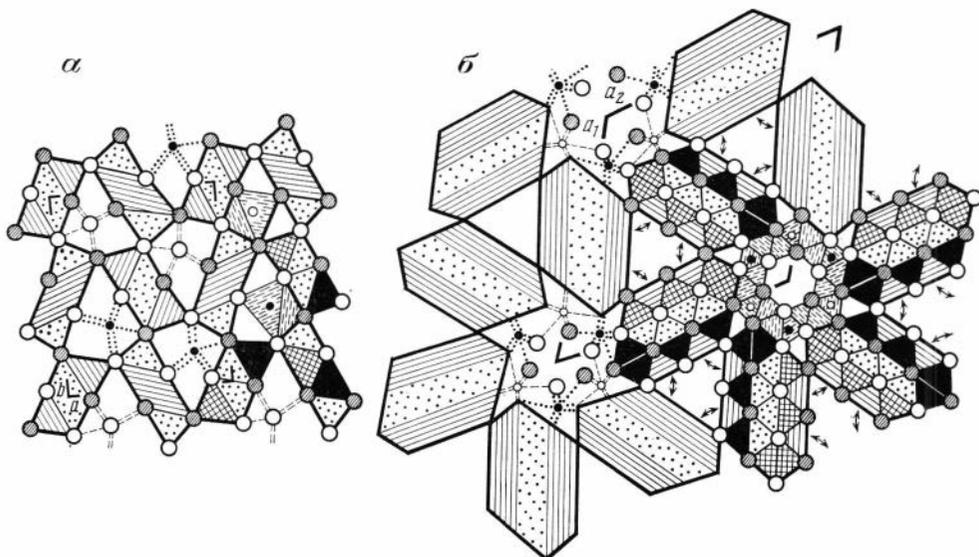


Рис. 44. Трехмерный мотив из однорядных E -лент двух сортов в структуре галенобисмута $Pb_2\{(Bi_2S_4)_2\}$ [210] (а). Трехмерный мотив из трехрядных E -лент в структуре цинкениита $(Pb, Sb)_{\leq 2}S_{\leq 2}\{(Pb_2\Box_2Sb_6S_{12})\}$ [250] (б). Пример паркетной укладки по закону тройной (шестерной) оси с частичным самонасыщением E -лент (экономией катионов M)

тирования в более сложных лентах укажем следующие. В козалите (см. рис. 41 и 43) два крайних ряда четырехрядной ленты можно считать «полуформальными», так как катионы Vi^{3+} в них имеют координацию, близкую к октаэдрической, обеспечивая дополнительный вклад в связь с недосыщенным $(^2)S$ -анионом. В цинкениите (рис. 44) два ряда (опять же крайних) уже можно считать наполовину инвертированными: расстояние $Sb-S$ до краевого внутриленточного S -аниона $2,63 \text{ \AA}$ против $2,93 \text{ \AA}$ до краевого внешеленточного мотива, мы же пока ограничиваемся самым общим подходом к композиционным особенностям строения халькосолой данного типа. При детальном анализе, видимо, надо оговорить граничные условия, различные усложнения, возможно, учитывать полуленты и т. д.

В заключение приведем еще два примера. Первый — структура ливингстонита. Ливингстонит — $HgSb_4S_8$ — интересен, во-первых, тем, что здесь бросается в глаза вершинно-связанный каркас из однорядных только инвертированных лент, и, во-вторых, наличием ковалентной связи $S-S$ у части S -атомов (рис. 45, д). Любопытно, что в плане идеализированный мотив топологически подобен мотиву оксида голландита $A_xMn_4O_8$, где A — крупные катионы и молекулы H_2O ; в ливингстоните A -позицию занимает Hg^{2+} , сильно искажая исходную схему. Кристаллохимическую формулу ливингстонита можно представить как $(^{2+4})Hg^{2+(5)}Sb_2^{3+}S_4^{(5)}Sb_2^{3+}S_2(S_2)$, а в E -ленточном исполнении $Hg^{2+}\{Sb_2S_{(8-2)=4} + Sb_2S_2(S_2)\}^{2-}$, или по формальной символике $M \left\{ \frac{1}{1} i \cdot \frac{1}{1} i \right\}$ (табл. 15).

В аурипигменте As_2S_3 также можно оформить мотив из одних инвертированных E -лент, объединяющихся ребрами в двумерные стенки и далее в трехмерный каркас $(As_2S_6)^{6-} \rightarrow |As_2S_{(8-2)=1}|^{2-} \rightarrow [As_2S_{(4-1)=3}]^0$ (рис. 45, в). Однако, достаточно произвольно здесь выделяются более крупные однородные блоки — несколько нестандартные двухрядные E -ленты, в которых (в отсутствии двухрядных партнеров) один из зубцов вакантный (рис. 45, з). Вместо стандартного состава $(M_2Y_4S_{10})^{4-}$ имеем $(\Box_2Y_4S_{10})^{8-}$ и в результате двойного объединения ребер $|Y_4S_{(10-2)=8}|^{4-} \rightarrow [Y_4S_{(8-2)=6}]^0$, т. е. реберно связанный каркас. Как всюду, E -ленты укладываются по елочно-паркетному мотиву.

Таблица 15

Формулы тиосолей, данных на рис. 43, на основе *E*-ленточного представления

Мотивы из <i>E</i> -лент			
Одномерные	Частично двумерные	Двумерные	Трехмерные
Айкинит $\text{CuPbBiS}_3 (\times 2)$ $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_6)^{6-}$ $T_2 M_2 \left(\frac{1}{1} \right)$ Синтетическая фаза $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ $\text{Pb}_2\text{S}(\text{Pb}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10})^{4-}$ $M_2 X \left(\frac{2+1}{2+1} \right)$	Буланжерит $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11} (\times 4)$ $\text{Pb}_2(\text{Pb}_{3+1}\text{Sb}_{5-1}\text{S}_{12-1} \text{Pb}_{3+1}\text{Sb}_{5-1}\text{S}_{12-1})^{1-}$ $M_2 \left(\frac{3+2}{2+1} \middle \frac{2+1}{3+2} \right)$ Робинсонит $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13} (\times 2)$ $\text{Pb}_2(\text{Pb}_1\text{Sb}_6\text{S}_{14})^{2-} \text{Sb}_2\text{S}_{6-2} \text{Pb}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10-2} ^{2-}$ $M_2 \left(\frac{3+2}{3+2} \right) \left \frac{1}{1} \right \left \frac{2+1}{2+1} \right $	Халькостибит $\text{CuSbS}_2 (\times 2)$ $\text{Cu}_2 \text{Sb}_2\text{S}_{6-2} ^{2-}$ $T_2 \left \frac{1}{1} \right $ Сарторит (склероклаз) $\text{PbAs}_2\text{S}_4 (\times 2)$ $ \text{Pb}_2\text{As}_4\text{S}_{10-2} ^0$ $\left \frac{2+1}{2+1} \right $ Баумгауерит $\text{Pb}_3\text{As}_4\text{S}_9 (\times 2)$ $ \text{Pb}_2\text{As}_4\text{S}_{10-2} ^0 \text{Pb}_{3+1}\text{As}_{5-1}\text{S}_{12-2} ^0$ $\left \frac{2+1}{2+1} \right \left \frac{3+2}{2+1} \right $ Менегинит $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24} (:2)$ $\text{Cu}_{0,5} \text{Pb}_{1+2,5}\text{Sb}_{6-2,5}\text{S}_{14-2} ^{-0,5}$ $T_{0,5} \left \frac{3+2}{3+2} \right $	Галенобисмутит $\text{PbBi}_2\text{S}_4 : (\times 2)$ $\text{Pb}_2\{(\text{Bi}_2\text{S}_6-2)_2\}^{4-}$ $M_2 \left\{ \frac{1}{1} \cdot \frac{1}{1} i \right\}$ Бертьерит $\text{FeSb}_2\text{S}_4 (\times 2)$ $ \text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10-2} ^0$ $\left \frac{2+1}{2+1} \right $ Дюфренуазит $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_3 (\times 2)$ $ \text{Pb}_{3+1}\text{As}_{5-1}\text{S}_{12-2} ^0$ $\left \frac{3+2}{2+1} \right $ Цинкениит $\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27} (:2)$ $(\text{Pb}, \text{Sb})_{\leq 2} \text{S}_{\leq 2} \{ \text{Pb}_{4 \times 0,5} \text{Sb}_{6\text{S}_{14-2}} \}^{2-}$ $(M, Y)_{\leq 2} X_{\leq 2} \left\{ \frac{3+2}{3+2} \right\}$

Примечание. После названия дана упрощенная (минералогическая) формула, далее — развернутая кристаллоструктурная формула с выделением *E*-лент, коэффициенты в которых следуют исходным (см. табл. 14) и изменяются для S в результате поликонденсации (уменьшаются на один или два), а для Y и M — направленного квазизоморфного замещения, обусловленного напряженностью локального баланса зарядов при «сшивании» многоядных лент. Нижняя формула — схематическая; цифры в ней показывают количество катионов Y (первая цифра в числителе или в знаменателе) и катионов M (цифра после знака плюс) в полуленте; штрихом помечены случаи замены одного из Y³⁺ на M²⁺, двумя штрихами — более чем однократной замены; буквой i — инвертированная (см. в тексте) лента; в круглые скобки взяты непосредственно не соприкасающиеся *E*-ленты (одномерные мотивы), в прямые — реберно-связанные *E*-ленты, образующие «стенки» (двумерные мотивы) или их фрагменты (реберно соединенные двух *E*-лент, обозначенное прямой чертой), в фигурные — трехмерные мотивы из вершинно-связанных *E*-лент; вне скобок буквами X обозначены дополнительные S-атомы (или вообще анионы); двухвалентные катионы — M, одновалентные катионы (в тетраэдрическом окружении) — T. Всюду дан только минимальный (базисный) фрагмент на основе *E*-представления.

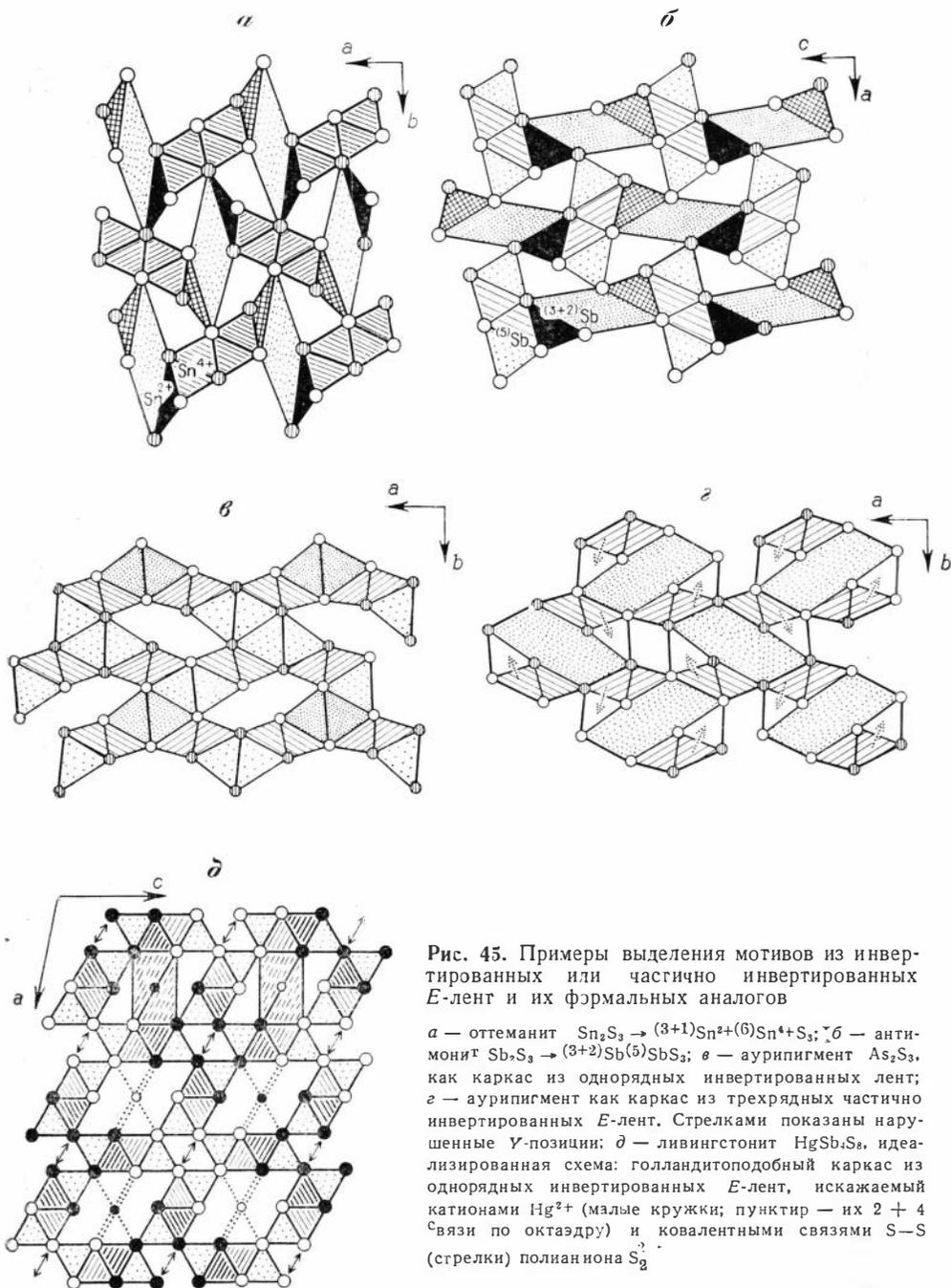


Рис. 45. Примеры выделения мотивов из инвертированных или частично инвертированных *E*-лент и их формальных аналогов

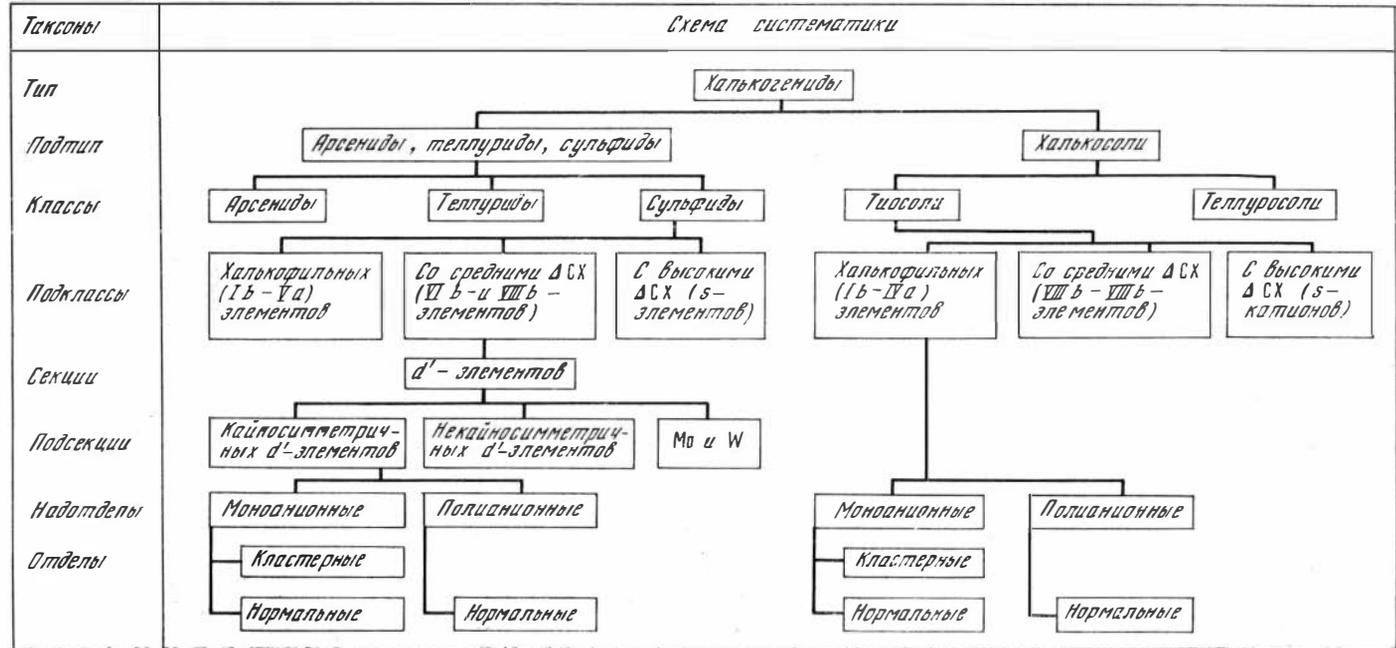
a — оттеманит $\text{Sn}_3\text{S}_3 \rightarrow (3+1)\text{Sn}^{2+} + (6)\text{Sn}^{4+} + \text{S}_3$; *б* — антимонит $\text{Sb}_3\text{S}_3 \rightarrow (3+2)\text{Sb} + (5)\text{SbS}_3$; *в* — аурипигмент As_2S_3 , как каркас из однорядных инвертированных лент; *г* — аурипигмент как каркас из трехрядных частично инвертированных *E*-лент. Стрелками показаны нарушенные *Y*-позиции; *д* — ливингстонит HgSb_3S_8 , идеализированная схема: голландитоподобный каркас из однорядных инвертированных *E*-лент, искажаемый катионами Hg^{2+} (малые кружки; пунктир — их $2 + 4$ связи по октаэдру) и ковалентными связями $\text{S}-\text{S}$ (стрелки) полианиона S_2^{2-} .

ОСНОВЫ СИСТЕМАТИКИ

Изложение полной систематики халькогенидов выходит за пределы данных очерков. Поэтому здесь ограничимся лишь общей схемой связи высших таксонов типа халькогенидов (табл. 16), принципы выделения которых приводились ранее (см. очерк III и табл. 10).

Поскольку содержание таких таксонов минералов типа халькогенидов, как подтипы и классы, уже рассматривалось достаточно подробно (см с. 78), имеет смысл остановиться, хотя бы кратко, на следующих за классами таксонах, иллюстрируя их отдельными примерами.

Таблица 16
 Схема связи высших таксонов в типе халькогенидов



Классы целесообразно в зависимости от СХ элементов и характера их связи с халькогенидами делить на подклассы. В отдельных классах число подклассов различно и наиболее полно в этом отношении выглядит класс сульфидов, в котором выделяются все три подкласса.

Наиболее богат представителями среди минералов класса сульфидов подкласс сульфидов халькофильных элементов, объединяющий сульфиды элементов, выделенных синим цветом в табл. 8 и тех, которые находятся правее, но имеют синюю компоненту штриховки, поскольку здесь оказываются сульфиды d'' (Ib- и IIb)- и легких p -элементов (IIIa-, Va- подгрупп) с высокими Z . Для этих сульфидов характерна типично ковалентная связь, и они могут быть либо гомо-, либо гетеродесмическими; к последним относятся молекулярные кристаллы. Среди этих минералов мало соединений кластерных, и то это лишь минералы содержащие Ib-элементы или включающие в свой состав d' (VIIb — VIIIb)-элементы. Напротив основная масса относится к нормальным сульфидам.

Меньше представителей насчитывает подкласс сульфидов со средними Δ СХ, хотя некоторые из них широко распространены в природе (пирит, пирротин, халькопирит). Для этих минералов также типична ковалентная связь, но многие из них обладают металлической компонентой связи, являясь кластерными соединениями. Напротив, молекулярные кристаллы в этом подклассе редки (молибденит). Среди этих минералов много полианионных веществ.

Совсем мало известно минералов, относящихся к подклассу сульфидов с высокими Δ СХ, обладающими ионным типом связи. Сюда относятся ольдгамит CaS, MgS и т. п. сульфиды.

В свою очередь, в зависимости от элементов, выступающих катионами, подклассы делятся на секции и подсекции. В качестве примера остановимся на выделении подсекций (принципы выделения секций изложены выше, см. с. 54) в классе сульфидов со средними Δ СХ, все представители которого относятся к одной секции — сульфидов d' -элементов. Учитывая особенности свойств d' -элементов, важные для понимания специфики химической связи и условий генезиса кристаллических структур, секцию d' -элементов следует делить на три подсекции: 1) сульфидов кайносимметричных d' -элементов (типичными представителями являются FeS и FeS₂), 2) сульфидов некайносимметричных тяжелых d' -элементов (сульфиды платиноидов типа куперита PtS), 3) сульфидов Mo и W (молибденит, вунстгенит). Уже простое перечисление приведенных примеров показывает, насколько важно такое деление и насколько сильно различаются указанные минералы по их известным свойствам и условиям образования.

Подсекции по типу аниона делятся на надотделы моно- и полианионных сульфидов. Примерами первых может быть пирротин, вторых — пирит и арсенопирит.

Рассмотрение кристаллических структур халькогенидов показало, сколь важны для понимания их свойств детали химической связи, принадлежность структур к кластерным, нормальным или молекулярным кристаллам. Именно этот признак и кладется в основу выделения отделов. Примеров представителей каждого из отделов достаточно много рассмотрено в предыдущем параграфе.

Содержание следующих за отделами таксонов легко понять из изложенного ранее (см. табл. 10), и далее рассматривать этот вопрос не целесообразно.

В заключение следует сделать ряд замечаний об отнесении «спорных» минералов к тому или иному таксону. Неясности такого рода начинают возникать уже на уровне подкласса. Так, например, халькопирит CuFeS₂ по Cu можно отнести к подклассу 1, а по Fe — к подклассу 2, аналогичные замечания можно сделать о минералах группы кубанита, семейства станни-на, группы борнита и ряду других. В качестве выхода из указанного положения удобно принять следующее условное (договорное) правило: минерал относится к тому или иному подклассу по признаку содержания типичного для этого класса элемента в количестве 1/3 и более от всех катионов; пред-

почтение же отдается элементу с более высокой СХ. Поэтому, например, халькопирит должен относиться по Fe (а не по Cu) к подклассу 2, напротив, станнин Cu_2FeSnS_4 — к подклассу 1 (по Cu + Sn).

Отнесение минеральных видов к тому или иному надотделу делается по присутствию или отсутствию полианионных групп независимо от их количественной роли. Поэтому минералы группы ковеллина рассматриваются среди полианионных. Точно так же к надотделу полианионных тиосолей относится, например, ливингстонит [239].

ОТКЛОНЕНИЯ СОСТАВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ ОТ ИДЕАЛЬНОГО

Отклонения состава халькогенидов от идеального могут иметь различную природу. При этом для минералов особенно большую роль играют изоморфные замещения, которые следует рассмотреть в первую очередь.

Специфика генезиса структур халькогенидов, значение для них типа гибридизации катионов и анионов определяет в пределах тип-аналогов и возможности изоморфных замещений в них. Так, широкий изоморфизм характерен для катионов тип-аналогов с одинаковым типом гибридизации и, еще лучше, одинаковым внешним электронным ансамблем, дающим изоструктурные соединения. Поэтому для сфалерита известны многочисленные изоморфные примеси — почти всех элементов, дающих катионы с sp^3 -гибридизацией ($KЧ = 4$), причем у некоторых из них (Fe_H^2 , Mn_H^2)-электронные ансамбли отличны от электронного ансамбля Zn^{2+} в сфалерите. Изоморфизм здесь может быть изовалентным — $Zn^{2+} \rightarrow Fe_H^2$, Mn_H^2 , Cd^{2+} , Hg^{2+} , гетеровалентным — $2Zn^{2+} \rightarrow M^+M^{3+}$, где $M^+ = Ag^+$, Cu^+ и т. п.; $M^{3+} = In^{3+}$, Ga^{3+} и т. п., с вакансиями — $3Zn^{2+} \rightarrow \square 2M^{3+}$, где $M^{3+} = In^{3+}$, Ga^{3+} . При этом количество гетеровалентных примесей p -элементов (In, Ga и т. п.) в сфалерите по крайней мере на порядок — два ниже, чем примесей изовалентных катионов d -элементов (высокое содержание Fe в сфалерите и непрерывные ряды твердых растворов $ZnS - MnS$, $ZnS - CdS$, полученные экспериментально). Различиями в свойствах p - и d -элементов объясняется и отсутствие изоморфизма между Ga и Fe в изоструктурных галлите $CuGaS_2$ (1-й подкласс) и халькопирите $CuFeS_2$ (2-й подкласс), тем более что Ga^{3+} и Fe_H^{3+} имеют 18- и 13-электронные ансамбли соответственно.

Особо следует отметить, что если в тетраэдрические соединения допускаются ИП VIIIb- и VIIb-катионов, обладающих в высокоспиновом состоянии тем же типом гибридизации (sp^3), что и типичные тетраэдрические катионы, примеси тетраэдрических катионов в октаэдрические соединения, образованные катионами VIIIb- и VIIb-подгрупп с d^2sp^3 -гибридизацией, практически запрещены (отсутствие ИП Zn в FeS , FeS_2 и т. д.).

Другим примером служит состав галенита. Галенит часто объединяют в одну группу с алабандином α - MnS и ольдгамитом CaS , описывая их как структурные аналоги $NaCl$ [121]. Однако в галените почти нет ИП Mn и Ca, хотя эти катионы часто присутствуют и в больших количествах в системах, из которых образуется галенит. Отсутствие смесимости объясняется разным строением катионов, разным типом связи в этих минералах. Так, галенит является типичным представителем сульфидов 1-го подкласса. В нем катион Pb^{2+} с p^3 -гибридизацией (с резонансом) характеризуется 18-электронным ансамблем: $12 + (3 \times 2) = 18e$. Что касается Ca^{2+} и Mn^{2+} , то благодаря низким СХ они образуют не ковалентные, а ионные сульфиды (см. положение CaS на рис. 12, а) и относятся к 3-му из выделенных выше подклассов.

В то же время для галенита обычны ИП Bi, Sb и Ag, достигающие нескольких вес. % [34, 35]. Это объясняется сходством в строении катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} , имеющих по 12 внешних электронов при стереохимически инертной несвязывающей электронной паре и p^3 -гибридизованные орбитали (с резонансом до $KЧ = 6$). Появление Ag^+ объясняется необходимостью ком-

пенсации заряда при гетеровалентном изоморфизме типа $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^+ \text{Vi}^{3+}$, причем Ag^+ по строению и кристаллохимическим свойствам наиболее близок к Pb^{2+} из всех *Ib*-катионов. Из-за кристаллохимической близости Vi^{3+} и Sb^{3+} , показанной при рассмотрении структур $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{Bi}_2\text{S}_3)$, а также тиосолей, наряду с изоморфизмом $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^+ \text{Vi}^{3+}$ для галенита характерно и замещение $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^+ \text{Sb}^{3+}$. Этим же объясняется существование высокотемпературных кубических модификаций AgBiS_2 и AgSbS_2 со структурой типа *PbS* при неупорядоченном распределении *Ag* и *Vi*(*Sb*), поскольку при повышении температуры *E*-пары *p*-катионов теряют свою стереохимическую активность.

Иные закономерности, управляющие изоморфизмом, проявляются в халькогенидах, близких по типу связи к интерметаллидам, и, в частности, кластерных халькогенидах. Здесь важнейшее значение приобретает электронная концентрация и ее постоянство в пересчете на один атом (сравни, например, с изоморфизмом в самородной меди [36]). Так, например, было показано [253], что структура пентландита стабилизируется при семи *d*-электронах на атом, чем определяются ограничения изоморфизма между *Fe*, *Co*, *Ni* и вхождение в пентландит ИП *Cu* и *Ag*. При высоком же содержании *Ag* в пентландите возникает новый минеральный вид — аргентопентландит $\text{Ag}(\text{Fe}, \text{Ni})_8\text{S}_8$ [130, 202].

Аналогичные ограничения накладываются и на изоморфизм $\text{CuFe} \rightarrow 2\text{Ni}$ в джерфшерите, кластерная структура которого близка к структуре пентландита, поскольку Fe_4Ni_4 кластеры в ней стабилизируются также при семи *d*-электронах на атом [62].

Своеобразно проявляется изоморфизм во многих тиосолях, обладающих достаточно рыхлой структурой при односторонней координации атомов. В этом случае обычен изоморфизм с заполнением пространства, сопровождающий замещение катионов Y^{3+} , тиосолевых радикалов на более низковалентные катионы, чаще всего Pb^{2+} , наиболее близкие в кристаллохимическом отношении к Vi^{3+} (например, ИП по схеме $\square \text{Vi}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^+ \text{Pb}^{2+}$). Подобные причины приводят к широкому отклонению состава многих тиосолей от стехиометрии, возникновению фаз, с трудом различающихся рентгенографически (например, в ряду висмутинов — айкинит), большой путанице и произволу в их номенклатуре, на что уже обращалось внимание [35].

Существенное влияние на изоморфизм оказывает наличие и степень стереохимической активности несвязывающих электронных пар неполновалентных *p*-катионов. Например, этим фактором объясняется изоморфизм между As^{3+} и Sb^{3+} , но не между As^{3+} и Vi^{3+} в тиосолях, поскольку у Vi^{3+} несвязывающая электронная пара стереохимически слабо выражена.

Изоморфные замещения между анионами подчиняются тем же правилам, причем в случае простых анионов накладывается дополнительное ограничение в виде требования изовалентности и близости строения: широкий изоморфизм между шринк-аналогами $\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$ и ограниченность изоморфизма $\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{As}^{3-}$ (не групп-аналоги) и $\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Te}^{2-}$ (не шелл- и не шринк-аналоги). Напротив, в гантельных анионах допускается достаточно заметное, хотя и ограниченное гетеровалентное замещение типа $\text{S}_2^{2-} \rightleftharpoons \text{AsS}^{3-}$ с сохранением электронейтральности за счет изменения валентности катионов. Этим объясняется, например, непостоянство отношения *As* : *S* во многих сульфоарсенидах, ИП *S* к полианионным арсенидам (особенно у минералов группы леллингита).

Для молекулярных кристаллов характерно согласование двух типов связи, плотнейшая укладка островных или цепочечных фрагментов в структуре (см. с. 27). Поэтому изоморфизм в них обычно крайне ограничен. Указанными особенностями объясняются, например, высокая степень чистоты реальгара, антимонита, киновари (в то время как сфалеритоподобная модификация *HgS*-метациннабарит может содержать до нескольких мас. % *Zn* и *Cd*), молибденита, лишь небольшие ИП *Sb* к аурипигменту As_2S_3 с появлением при высокой активности *Sb* самостоятельного минерала — гетчелита (AsSbS_3).

Изоморфные замещения с использованием вакансий типа рассмотренных выше примеров $3Zn^{2+} \rightarrow \square 2M^{3+}$ в сфалерите, $\square Bi^{3+} \rightarrow Cu^+Pb^{2+}$ в висмутине и некоторых тиосолях висмута приводят к отклонениям от целочисленных отношений $M : X$, т. е. к отклонениям в стехиометрии²⁴. Особенно типичны они для соединений d -элементов с переменной валентностью. Так, описанными причинами объясняется нестехиометрия халькозина $Cu_{1-x}S$ с замещением $2Cu^+ \rightarrow \square Cu^{2+}$, пирротина $Fe_{1-x}S$ с замещением $3Fe^{2+} \rightarrow \square 2Fe^{3+}$ и многих других минералов. В высокотемпературных фазах подобные вакансии обычно распределяются неупорядоченно в структуре, как это имеет место, например, в дигените $Cu_{1-x}S$, высокотемпературном гексагональном пирротине $Fe_{1-x}S$. При снижении температуры происходит упорядочение вакансий и может возникнуть большое число микрофаз [83]. установленные, например, в системах $Cu-S$ (низкотемпературный халькозин, джурлеит, аннит) и $Fe-S$ (FeS , Fe_nS_{n+1} с $n = 11, 10, 9$ и 7 вплоть до Fe_7S_8).

Наряду с нестехиометрией, связанной с вакансиями в катионной подрешетке, для некоторых халькогенидов установлены случаи одновременного появления вакансий в катионной и анионной подрешетках. При их равном количестве возникает своеобразный случай скрытой нестехиометрии, который может не отражаться на валовой формуле. В то же время подобные вакансии в структуре вызовут изменение ряда свойств халькогенидов и прежде всего их плотности, позволяющей вскрывать подобный механизм нестехиометрии.

Из синтетических халькогенидов классическим примером этого рода являются сульфид циркония $Zr_{0,75}S_{0,75}$ и сульфид иттрия $Y_{0,90}S_{0,90}$ [83]. Для сложных составов имеется тенденция упрощать формулу и тем самым маскировать скрытую нестехиометрию. Так, формула козалита пишется $Pb_2Bi_2S_5$, но прецизионный структурный анализ [263] показывает половинную занятость одной из четырех кристаллографически независимых одинаковой кратности позиций Pb и двух из десяти таких же позиций S . В результате более детальную формулу следовало бы писать в виде $Pb_{2-x}Bi_2S_{5-2x}$, где $x \sim 0,25$, не учитывая усложнения за счет дополнительного внедрения в тетраэдрические пустоты незначительных количеств Cu .

Другой пример замаскированной в упрощенной формуле нестехиометрии — цинкениит, формула которого в названии и реферате современной кристаллструктурной работы [250], откуда она, надо думать, в данном виде и перекоцует в справочники, $Pb_6Sb_{14}S_{27}$. Однако в элементарной ячейке содержится 1,5 таких формульных единиц, что дает 40,5 атомов S . Это связано с тем, что одна из семи S -позиций заполнена на 75%. Кроме того, имеется одна позиция, неполностью занятая совместно Pb и Sb , а также две позиции Pb , занятые примерно на 20%. Не детализируя катионную неупорядоченность, формулу цинкениита с учетом скрытой нестехиометрии следует писать в виде $Pb_3Sb_7S_{14-x}$, где $x \approx 0,5$.

Интересный случай отклонения от стехиометрии представляет купробисмутит. Его состав всегда отклоняется от принятого ранее $CuBiS_2$ в сторону более высоких содержаний Bi . При этом анионная подрешетка в купробисмутите не дефектна и отклонения от стехиометрии связаны с своеобразной заменой типа $3Cu^{3+} \rightarrow Bi^{3+}\square$ при замещении трех Cu , располагающихся в гранях координационного октаэдра на Bi , расположенный внутри него. Таким изоморфизмом затрагиваются лишь определенные участки структуры купробисмутита, тогда как две позиции Cu и две позиции Bi остаются неизменными. Поэтому формулу купробисмутита правильнее писать не в виде $Cu_{3-3x}Bi_{3+x}S_6$, а $Cu_2Cu_{1-3x}Bi_{1+x}Bi_2S_6$ или с указанием координационных чисел $(3-4)Cu_2^{(3)}Cu_{1-3x}^{(6)}Bi_{1+x}^{(3+2)}Bi_2S_6$.

Особый случай отклонения состава от стехиометрии широко проявляется в слоистых (молекулярных) теллуридах, сульфотеллуридах висмута

²⁴ Нестехиометрия часто трактуется гораздо шире [83]; с этих позиций многие примеры отклонения халькогенидов от стехиометрии рассмотрены Д. Д. Уэдсли [150] и Р. Колонгом [83].

и близких к ним минералах. Здесь может изменяться число слоев атомов X ($X = \text{Te, Se, S}$), Y ($Y = \text{Bi, Sb}$) и A ($A = \text{Pb, Sn, Ge}$ и т. п.) в пределах молекулярных пачек. Это вызывает образование пачек разной слойности $\dots X - Y - X - Y - X \dots$, $X - A - A - X \dots$, $\dots Y - Y \dots$ и др. [141], которые, чередуясь в разной последовательности, могут давать соединения с разной стехиометрией [81], вплоть до субсоединений с брутто-формулой BiTe , BiSe , Bi_4Se_3 и т. п. Стехиометрия подобных минералов нарушается и из-за большой кристаллохимической близости Bi^{3+} и Pb^{2+} , которые часто находятся в них в переменных количествах, что отмечалось ранее при рассмотрении особенностей состава этих минералов [48, 49] и особенно четко показано на примере раклиджита $(\text{Bi, Pb})_3\text{Te}_4$ [70] и многих синтетических веществ этого типа [67, 68, 81]. Поэтому формулы, учитывающие переменные отношения Bi и Pb , оказываются для подобных веществ предпочтительнее тех, которые подчеркивают их целочисленные отношения, т. е. $(\text{Bi, Pb})_3\text{Te}_4$ вместо PbBi_2Te_4 для раклиджита [70], $(\text{Bi, Pb})_3\text{Se}_4$ вместо PbBi_2Se_4 для синтетической фазы, $(\text{Bi, Pb})_3\text{Te}_2\text{S}_2$ вместо $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ для алексита [98], $(\text{Bi, Pb})_3(\text{Se, Te, S})_4$ вместо $\text{PbBi}_2(\text{Se, Te, S})_4$ для поубайта [180] и т. д. Наконец, для этих минералов допускаются отклонения от стехиометрии вследствие внутрислойных дефектов в упаковке, например Te и Bi в слоях ПУ [247].

СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Большинство халькогенидов, будучи соединениями с ковалентной связью и с высоким суммарным Z , является полупроводниками с небольшой шириной запрещенной зоны. Такие соединения уже при комнатной температуре имеют свободные электроны в зоне проводимости. Благодаря этому они непрозрачны в видимой области спектра и характеризуются полуметаллическим до металлического блеском. Появлению металлического блеска благоприятствует увеличение степени металличности связи как с ростом ΣZ (например, при переходе от сфалерита ($\Sigma Z = 46$) с алмазным блеском к метациннабариту ($\Sigma Z = 96$) с полуметаллическим до металлического блеском), так и при переходе от класса сульфидов к классу теллуридов или арсенидов, большинство из представителей которых по свойствам близки к интерметаллидам. Металлический блеск характерен и для всех кластерных халькогенидов, отличающихся явно выраженной металлической компонентой связи.

Меньшее число халькогенидов с достаточно большой шириной запрещенной зоны прозрачно. По мере увеличения степени металличности связи (роста ΣZ) для таких халькогенидов четко проявляется сдвиг коротковолнового края полосы поглощения в ИК-область. Поэтому сфалерит, не содержащий значительных ИП, — клейофан (ZnS с $\Sigma Z = 46$) — бесцветный или слегка желтоватый²⁵, хоулит (CdS ; $\Sigma Z = 64$) — желтый, тогда как метациннабарит (HgS ; $\Sigma Z = 96$) — темно-красный до черно-красного. Прозрачными в видимой области спектра оказываются и многие молекулярные кристаллы с достаточно большой шириной запрещенной зоны — реальгар, аурипигмент, киноварь, окрашенные в желтый или красный цвет; реже прозрачны в видимой области спектра тиосоли (темно-красный прустит, вишнево-красный пираргирит).

Следует отметить, что многие халькогениды d -элементов, особенно Fe , Ni , Co , Cu , имеют не только металлический блеск, но и специфический желтоватый, розоватый до медно-желтого и соломенно-желтого цвет — пирит, марказит, пирротин, пентландит, кубанит, халькопирит и т. п.

Формы выделения халькогенидов определяются особенностями их структуры. Так, нормальные координационные халькогениды, кластерные халь-

²⁵ Появление в сфалерите ИП d -элементов изменяет его цвет, который становится красным, а затем черным, что связано со специфическими свойствами этих элементов как хромофоров из-за электронных переходов на d -орбитали, расщепляющихся в поле лигандов на близкие энергетические уровни.

когениды с трехмерными или островными кластерами, некоторые островные (субкаркасные) тиосоли, т. е. халькогениды с изометрической структурой, обычно образуют изометрические же кристаллы и зерна высоких сингоний. Сложные халькогениды в случае упорядочения структуры приобретают более низкую, чем неупорядоченные, симметрию. Примером этого могут быть халькопирит, станнин и т. п. минералы. Известно и упорядочение структуры со снижением симметрии до моноклинной и даже триклинной при сохранении, например, псевдокубического облика кристаллов, как это имеет место у кобальтина.

Иное дело халькогениды, имеющие анизотропные структурные мотивы. Так, кристаллы халькогенидов с цепочечными кластерами (типа миллерита), цепочечных и ленточных тиосолей и молекулярных кристаллов обычно относятся к сингониям низшей категории. Они обычно вытянуты, известны и многочисленные тонкоигольчатые кристаллы, спутанно-волокнистые агрегаты (тиосоли типа айкинита, козалита, робинсонита, буланжерита, джемсонита, бертьерита; молекулярные кристаллы группы антимонита), хотя иногда наряду со столбчатыми кристаллами могут образовываться и более изометрические (ромбоэдрические кристаллы киновари).

Сеточные тиосоли и особенно халькогениды со слоистой структурой характеризуются уплощенными (до листоватых) кристаллами, листоватыми и тонкопластинчатыми агрегатами (аурипигмент, молибденит, гуанахуатит, теллуробисмутит, тетрадимит, жозеиты, сильванит).

Теснейшим образом со структурой халькогенидов связана их твердость.

Так, более высокую твердость имеют кластерные и полианионные халькогениды VIIIb-катионов. Для них характерны катионы со средним СХ, а часто и большими по сравнению с координационными нормальными халькогенидами КЧ (пирротин с КЧ $Fe_L^{2+} = 6$, пентландит). У нормальных координационных халькогенидов с катионами, имеющими КЧ = 4 (sp^3 -гибридизация), она в целом ниже (сфалерит и т. п.), хотя и возрастает в случае катионов с более высокими СХ (например, у халькопирита). Ниже она и у галенита с катионами Pb^{2+} , имеющими шесть связей, возникающих в результате резонанса p^3 -орбиталей. Еще ниже она у минералов Ib-элементов с трехмерными кластерами при КЧ анионов в два раза выше, чем КЧ катионов (аргентит, халькозин и т. п. минералы), многие из которых отличаются ковкостью. Тиосоли имеют среднюю, а молекулярные кристаллы — низкую твердость.

В тесной связи с составом и структурой халькогенидов находится их спайность. Так, нормальные координационные халькогениды обычно характеризуются спайностью в нескольких направлениях (ромбододекаэдрическая спайность сфалерита, кубическая галенита). Аналогичную спайность имеют и некоторые кластерные халькогениды с островными кластерами (пентландит). Тиосоли и молекулярные кристаллы с цепочечными или ленточными мотивами отличаются призматической, пинакоидальной и т. п. спайностью, направленной параллельно удлиненным мотивам структуры (айкинит, бертьерит, антимонит, висмутин). Халькогениды со слоистыми мотивами отличаются весьма совершенной базопинакоидальной спайностью (аурипигмент, молибденит, тетрадимит). У кластерных халькогенидов с цепочечными (пирротин) кластерами, отличающимися, как было уже сказано, более сильными связями в структуре, спайности либо вовсе нет, либо она проявляется очень слабо. То же относится и к большинству полианионных халькогенидов, для которых характерно более сильное взаимодействие между катионами и анионами (пирит, арсенопирит, кобальтин, леллингит).

Поскольку в состав халькогенидов входят в основном тяжелые элементы, они характеризуются средней до высокой плотностью и значительно превосходят по плотности большинство оксидов, гидроксидов, оксосолей, галогенидов. Плотность кластерных халькогенидов при этом максимальна, а молекулярных кристаллов типа реальгара, аурипигмента — минимальна.

ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕЗИСА

Для понимания условий образования халькогенидов важнейшими являются следующие особенности их свойств:

1. Относительно высокое давление пара.
2. Гидролиз халькогенидов с ионной связью.
3. Восстановительные свойства халькогенидов и сравнительная легкость их окисления.

Каждое из этих свойств и ограничения, накладываемые ими на генезис халькогенидов, следует рассмотреть отдельно.

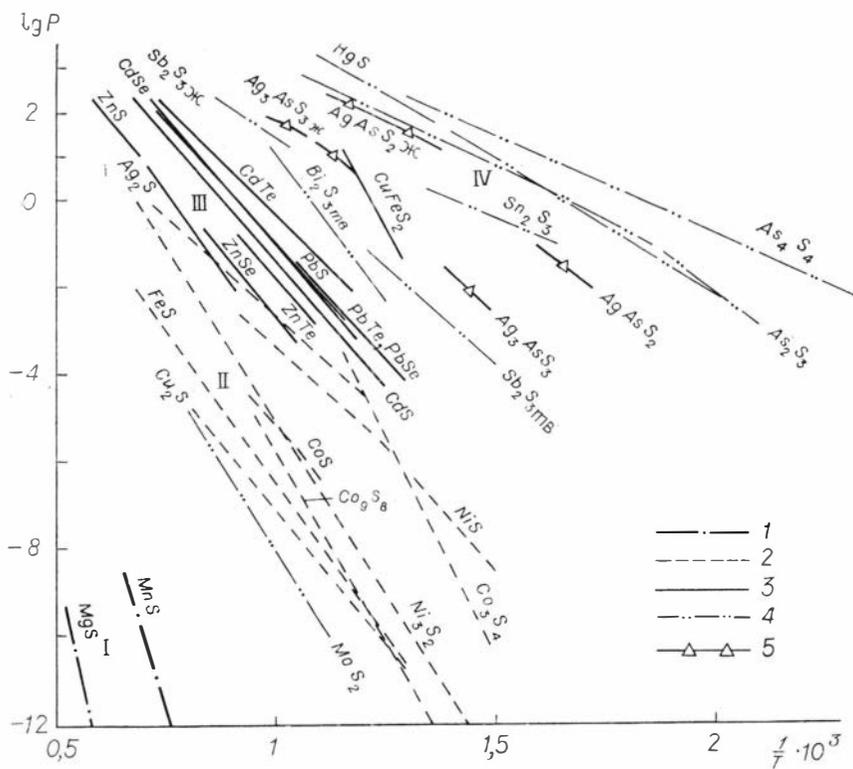
Давление пара над твердым веществом является, как известно, функцией температуры и возникает в результате по крайней мере двух процессов — испарения вещества и его диссоциации. Его величина при постоянных физико-химических параметрах зависит как от состава веществ, так и от типа химической связи между атомами кристаллической структуры. При этом зависимость от состава достаточно проста — давление пара диссоциирующих соединений тем выше, чем большую роль в его составе играет летучий компонент или чем более летучим он является. Поэтому давление пара увеличивается как в рядах типа Ni_3S_2 (хизлевудит) $\rightarrow NiS$ (миллерит) $\rightarrow Ni_3S_4$ (полидимит) $\rightarrow NiS_2$ (ваэсит), так и в рядах типа $NiS \rightarrow NiAs$. Зависимость давления пара от состава вещества, его термических констант, температуры исследовались на примере многих веществ [76, 95, 142], тогда как выяснением зависимости его от химической связи и структуры занимались пока недостаточно. Поэтому на последнем вопросе следует остановиться специально.

Рассмотрение величины давления пара для халькогенидов с разным типом связи, разной структурой (рис. 46) показывает, что зависимость ее от этих характеристик весьма значительна. Так, халькогениды с ионной связью четко выделяются среди остальных гораздо более низким давлением пара. Давление пара халькогенидов с ковалентной связью в целом выше. При этом среди последних наименьшей величиной характеризуются кластерные халькогениды. Для моноанионных соединений давление пара увеличивается в направлении кластерные халькогениды \rightarrow нормальные халькогениды \rightarrow молекулярные кристаллы типа реальгара, аурипигмента, антимонита, киновари. Каждая из перечисленных групп минералов образует четко определенную область на рассматриваемом графике. Они последовательно сменяют одна другую слева и снизу (низкое давление пара) вправо и вверх. В то же время давление пара молибденита оказывается гораздо ниже, чем у остальных из рассмотренных молекулярных кристаллов, что и понятно, поскольку макромолекулы MoS_2 отличаются не только высокой молекулярной массой, но и большой прочностью связи, затрудняющей их диссоциацию. Давление пара полианионных халькогенидов выше, чем у моноанионных, и оно близко к давлению пара молекулярных кристаллов типа Sb_2S_3 . Сказанное можно иллюстрировать давлением пара пиротина, пиррита и арсенипирита (торр, по Исаковой [75]):

Вещество	500°C	600°C
FeS	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$
FeS ₂	$1,1 \cdot 10^{-2}$	7,03
FeAsS	9,9	93,6

У халькосолей давление пара близко к давлению пара молекулярных кристаллов типа Sb_2S_3 и полианионных халькогенидов.

Поскольку Земля является планетой с определенным температурным градиентом, являющимся следствием более высокой температуры в ее центре и более низкой на поверхности, вещества с высоким давлением пара оказываются неравновесными в глубинных ее частях и в случае образования отгоняются в более верхние слои Земли — земную кору или даже атмосферу. За длительное время существования Земли этот фактор был одним из главных в глобальной дифференциации ее вещества, а стало быть, и обра-



Фиг. 46. Зависимость давления пара некоторых природных халькогенидов ($\lg P$) от температуры ($1/T \cdot 10^3$) [60, 75, 96, 112, 151].

I — поле ионных халькогенидов MgS и MnS (1); II—IV — поля ковалентных халькогенидов: II — кластерных (2), III — нормальных (3), IV — с остаточной связью — молекулярных кристаллов (4); 5 — тиосоли

зовании отдельных минеральных ассоциаций, отвечающих определенной температуре и глубинности, зависящих в свою очередь как от геотермического градиента в целом, так и от геологической истории данного конкретного района.

В свете сказанного понятно, что ионные халькогениды могут существовать в Земле только на больших глубинах, тогда как в земной коре основная масса их должна переходить в ковалентные халькогениды, либо гидролизироваться, поскольку значение μ_{H_2O} в земной коре, особенно в верхних ее частях, достаточно высоко. Этой же причиной объясняется то, что ионные халькогениды — обычные минералы метеоритов (табл. 17), нинингерит установлен и в породах Луны (табл. 18), поскольку условия образования минералов метеоритов и на Луне характеризуются низкой величиной μ_{H_2O} .

Сказанным объясняется то, что в абиссальных ассоциациях устанавливаются в значительных количествах прежде всего кластерные и нормальные халькогениды второго подкласса (типичная ассоциация — пирротин-халькопирит-пентландитовые месторождения типа Норильска и Седбери). Другие халькогениды в этих условиях из-за высокого давления пара должны были бы разлагаться с отгонкой легколетучих компонентов в более верхние слои земной коры. С этих позиций понятно и то, что эти же халькогениды являются обычными минералами метеоритов (см. табл. 17), известны в лунных породах (см. табл. 18).

Гидротермальные ассоциации меньшей глубинности характеризуются нормальными халькогенидами (галенит, сфалерит, халькопирит и т. п. минералы). Из кластерных халькогенидов в этих ассоциациях известен пирротин, значительные количества которого характерны для более глубоких, более высокотемпературных ассоциаций. С высоко- и низкотемпературными

Халькогениды, установленные в метеоритах [254]

Минерал	Формула	Примечания
Халькогениды с ионной связью		
Ольдгамит	CaS	Допускается возможность его присутствия в большинстве, если не во всех энстатитовых хондритах и ахондритах; в земных условиях легко замещается гипсом
Нинингерит	(Mg, Fe, Mn, Cr)S	Во многих сильно восстановленных богатых серой метеоритах встречается в качестве редкого компонента минерал, близкий к ольдгамиту, отличающийся от последнего более темным цветом (вплоть до непрозрачного) и гораздо более высоким показателем преломления. В метеорите Ncrtsp Co подобный минерал был определен как нинингерит
Алабандин	MnS	Возможно, не чистый MnS, а твердый раствор с MgS и FeS
Халькогениды с ковалентной связью Моноанионные халькогениды Кластерные халькогениды		
Троилит	FeS	Практически во всех метеоритах; крупные желваки в железных метеоритах
Макинавит	(Fe, Ni) _{1+x} S	Продукт распада халькопирротина и пентландита
Пентландит	(Fe, Ni) ₉ S ₈	Обычный минерал хондритов
Халькопирротин	(Cu, Fe)S	Обычный аксессуарный минерал хондритов; возможно высокотемпературный полиморф кубанита — CuFe ₂ S ₃
Добреелит	FeCr ₂ S ₄	Установлен во многих железных метеоритах, некоторых энстатитовых хондритах. В каменных метеоритах его нет, так как Cr — в окисленной форме
Нормальные халькогениды		
Сфалерит	ZnS	Отмечен в энстатитовых хондритах Pillistfer и Hvittis
Халькопирит	CuFeS ₂	В незначительном количестве в оливин-пижонитовом хондрите Кагоопда и в троилитовых желваках некоторых железных метеоритов
Полианионные халькогениды		
Пирит	FeS ₂	Единичная находка (мирмекитовое сращивание с пентландитом) в оливин-пижонитовом хондрите Кагоопда; возможно, результат распада минерала типа линнеита (Fe, Ni) ₃ S ₄ → FeS ₂ + 2(Ni, Fe)S

гидротермами связано и образование слоисто-молекулярных халькогенидов с низким давлением пара типа молибденита или тетрадимита.

Тиосоли, обладающие большим давлением пара, — типичные минералы средне- и низкотемпературных гидротермальных ассоциаций, возникающих на небольшой глубине.

Наконец, молекулярные кристаллы с очень высоким давлением пара — реальгар, аурипигмент, киноварь, антимонит — выделяются в близповерхностных, телетермальных месторождениях, не имеющих определенной связи с интрузивными породами, отлагаются в областях активного вулканизма. Различия в давлении пара этих минералов могут объяснить образование почти чисто киноварных или чисто антимонитовых и, наконец, аурипигмент-реальгаровых месторождений, хотя на некоторых из месторождений в небольших количествах известны и остальные из перечисленных минералов. В полном соответствии со сказанным висмутин, отличающийся от ан-

Халькогениды, установленные на Луне

Минерал	Формула	Примечания
Халькогениды с ионной связью		
Нинингерит	$(Mg, Fe, Mn, Cr)S$	В энстатитсесм хондрите из прсыбры грунта
Моноанионные халькогениды с ковалентной связью		
Кластерные халькогениды		
Троилит	FeS	Широко распространенный аксессуарный минерал
Макинавит (?)	$(Fe, Ni)_{1+x}S$	Мельчайшие пятна и полоски в железо-троилитовом шарике; аксессуарный минерал офитового и порфириновых базальтов
Пентландит (?)	$(Fe, Ni)_9S_8$	Возможно неидентифицированные пламевидные продукты распада, обнаруживаемые иногда на контакте троилита с самородным железом
Кубанит	$CuFe_2S_3$	По границам зерен в троилите из порфирикового базальта
Талнахит	$Cu_8Fe_9S_{16}$	Последняя фаза, выделяющаяся совместно с макинавитом в виде включений в троилите порфирикового базальта
Борнит	Cu_5FeS_4	В шарике, состоящем в основном из прорастанной шрейберзита и самородного железа
Халькозит (?)	Cu_2S	Возможно, это талнахит
Нормальные халькогениды		
Сфалерит	ZnS	Наиболее вероятным считается происхождение за счет взаимодействия летучих, обогащенных Zn и Cl, и троилита — каемки ZnS вокруг FeS , и, вероятно, $FeCl_2$ вокруг металлического (Fe, Ni)
Халькопирит	$CuFeS_2$	В каемках самородной меди вокруг зерна (Fe, Ni) в базальте; в троилите из порфирикового базальта
Молекулярные халькогениды		
Молибденит (?)	MoS_2	Чешуйки MoS_2 , вероятно, занесены, например, в составе смазки резьбы контейнера

тимонита большей степенью металличности связи и, как следствие, значительно меньшим давлением пара, является характерным минералом высоко- и среднетемпературных гидротермальных ассоциаций (кварц-вольфрамитовые жилы, грейзены, некоторые скарны).

Для образования полианионных халькогенидов необходимы высокие активности (высокие фугитивности) S, As, или S и As одновременно, предотвращающие их диссоциацию. Такие условия складываются обычно в гидротермальных процессах, особенно среднетемпературных, средней глубинности.

Восстановительные свойства халькогенидов обуславливают возможность их образования лишь при сравнительно невысоких величинах Eh . В противном случае в гидротермальных жилах небольшой глубинности или вулканогенных ассоциациях вместо халькогенидов образуются сульфаты (за счет серы), гидроксиды и оксиды (за счет катионов). В зоне окисления халькогениды окисляются с образованием гидроксидов, оксидов, сульфатов и других вторичных минералов. Одновременно в более глубоких зонах с более низкими Eh — зоне цементации (вторичного сульфидного обогащения) происходит образование халькогенидов (халькопирита, ковеллина, борнита). В поверхностных условиях халькогениды могут возникать и в результате других процессов, характеризующихся высокой активностью S и низким Eh , например, в областях сероводородного заражения, образуя-

щихся в результате гнилостного брожения и жизнедеятельности сульфат-редуцирующих бактерий (появление пирита, марказита, а иногда галенита, сфалерита, халькопирита в осадочных отложениях).

Полианионные халькогениды отличаются от моноанионных и тем, что их анионы имеют меньшее число внешних (способных к химической связи) электронов, приходящихся на один VIa - или Va -атом, и их образование можно представить как результат реакции окисления моноанионов $2S^{2-} - 2e \rightarrow S_2^{2-}$ или $2As^{3-} - 4e \rightarrow As_2^{3-}$. С этим связано то, что по мере развития гидротермальных процессов, происходящего обычно с повышением Eh , полианионные халькогениды образуются часто после (или по) моноанионных, причем последовательность выделения самих полианионных халькогенидов также подчиняется постепенной их смене (замещению) друг другом по мере увеличения степени окисленности аниона [12, 33].

В метаморфических процессах полианионные халькогениды из-за высокого давления пара устойчивы только на начальных этапах. С этим связано появление метакристаллов пирита в углистых и хлоритовых сланцах, конкреций пирита и марказита, иногда со сфалеритом и галенитом, в каменных углях. При более глубоком метаморфизме полианионные халькогениды диссоциируют, уступая место моноанионным халькогенидам, а затем и последние разлагаются с образованием оксидов, силикатов и отгонкой серы и других летучих в более верхние горизонты Земли.

VI

КЛАСС ОКСИДОВ

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Все природные оксиды в качестве анионов имеют одиночные отрицательно двухвалентные O^{2-} -ионы. Кроме того, в некоторых из них содержатся в подчиненном количестве F^- и OH^- -ионы, появление которых намечает переход от оксидов к гидроксидам.

В качестве катионов в природных оксидах выступают в основном элементы, лежащие в табл. 8 выше и левее халькофильных и благороднометаллических элементов, т. е. элементы с более низкими СХ. Типичны для них элементы, имеющие красную компоненту штриховки, а также полную красную раскраску; среди последних исключение составляют Li и элементы с низкими кларками и очень низкими СХ — K, Rb, Cs, Sr, Ba, для которых более характерны силикаты, другие оксосоли или даже галогениды. Для большинства минералов этих элементов типична ионная связь между катионами и анионами.

Оксидов с ковалентной связью гораздо меньше, хотя к ним относятся весьма широко распространенные минералы семейства кремнезема, являющиеся диоксидами кремния — элемента с достаточно высокой СХ. Ковалентной связью с кислородом характеризуются и более редкие оксиды некоторых халькофильных элементов — Cu, Zn, Cd, Hg, In, Sn, Pb, As, Sb, Bi, а также Se, Te.

Считая тип химической связи важнейшим следствием особенностей состава, определяющим законы формирования структур, изоморфизма, свойства, генезис, класс оксидов удобно разделить на три подкласса: 1) с высокими ΔC_X — ионные оксиды катионов, имеющих низкие значения γ_i (около 25% всех оксидов); 2) со средними ΔC_X — ионные оксиды катионов, имеющих средние γ_i (более 45% всех оксидов); 3) ковалентные оксиды халькофильных элементов и Si (около 30% всех оксидов). Разделение катионов по величине γ_i производится с учетом главного квантового числа аналогично тому, что делалось для силикатов (см. рис. 15).

В каждом из подклассов известны как простые, так и сложные оксиды.

К простым относятся оксиды, содержащие только один кристаллохимический сорт катионов, в том числе осложненные изоморфизмом. Поэтому к простым оксидам относятся периклаз MgO и магнезиовюстит $(Mg, Fe)^{2+}O$, курнакит $Mn_2^3+O_3$ и биксбит $(Mn, Fe)_2^3+O_3$. К простым оксидам ниже относятся и такие, в которых замещающие друг друга катионы с близкими СХ распределены в структуре не статистически, а упорядоченно, например, случаи упорядочения Mg^{2+} и Fe^{2+} в структуре $(Mg, Fe)O$ ($\Delta\gamma_i$ для Mg^{2+} и $Fe^{2+}_H = 0$) или Mn^{3+} и Fe^{3+} в структуре $(Mn, Fe)_2^3+O_3$ и ($\Delta\gamma_i$ для Mn^{3+}_H и $Fe^{3+}_H = 4$). К простым оксидам относятся и соединения включения, матрица которых является простым оксидом, тогда как остальные катионы размещаются в крупных полостях этой матрицы. Такие катионы замещаются другими обычно не по законам изоморфизма, а по законам ионного обмена. Примерами подобных простых оксидов являются минералы рода (?) криптомелана и группы псиломелана.

К сложным относятся оксиды, содержащие катионы, заметно различающиеся по СХ, независимо от их координации. В их число включаются и разупорядоченные, в том числе высокотемпературные фазы аналогичного состава. Поэтому среди сложных оксидов рассматриваются как ильменит $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ с упорядоченным распределением Fe^{2+} и Ti^{4+} по октаэдрическим позициям, так и ильменит с разупорядоченной структурой [14], поскольку $\Delta\gamma: \text{Fe}_H^{2+}$ и Ti^{4+} достигает 21.

Увеличение разности СХ катионов постепенно приводит к переходу от сложных оксидов к оксоосолям с четко выраженными анионными радикалами, в которых роль анионообразователя играет катион с высокой СХ.

В связи с этим, по нашему мнению, из класса оксидов можно исключить минеральные виды, выступающие в качестве оксоосолей слабых кислот:

- Трипкеит — $\text{Cu}(\text{As}_2\text{O}_4)$
 Манганостибит — $\text{Mn}(\text{Sb}_2\text{O}_4)$
 Шафарцикит — $\text{Fe}(\text{Sb}_2\text{O}_4)$
 Верзилианит — $\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}(\text{Sb}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_4\text{S}_{0,5x})$; $x \sim 0,3$
 Апуанит — $\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}(\text{Sb}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_4\text{S}_{0,5x})$; $x \sim 0,6$
 Бистремит — $\text{Mg}_{1-x}\text{Sb}_2^{5+}(\text{O}, \text{OH})_6$
 Трипугиит — $\text{Fe}^{2+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_6$
 Ордоньезит — $\text{ZnSb}_2^{5+}\text{O}_6$
 Сервантит — $(2+2)\text{Sb}^{3+(6)}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_4$
 Род стибиконита — $A_{2-x}X_{1-x}(\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_6)$
 $A = \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sb}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ag}; X = \text{O}, \text{OH}, \text{F}, \text{H}_2\text{O}$
 Стибиконит — $(\text{Sb}^{3+}, \text{Ca})_{2-x}(\text{O}, \text{OH}, (\text{H}_2\text{O})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_6))$
 Гидроромеит — $\text{Ca}_{2-x}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$
 Биндгеймит — $(\text{Pb}, \text{Ca})_{2-x}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$
 Ромеит — $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Fe}, \text{Mn})_{2-x}(\text{O}, \text{OH}, \text{F}, \text{H}_2\text{O})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$
 Монимолит — $(\text{Pb}, \text{Ca}, \text{Fe})_3\text{O}_2(\text{Sb}_2\text{O}_6)?$
 Штегефельдит — $\text{Ag}_y\text{Sb}_{2-y}(\text{O}, \text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_6) (?)$
 Партицит — $\text{Cu}_y\text{Sb}_{2-y}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_6) (?)$
 Сведенборгит — $\text{NaBe}_4\text{O}(\text{Sb}^{5+}\text{O}_6)$

В большинстве случаев в литературе они рассматриваются среди сложных оксидов [106, 121] по причине изоструктурности многих из них с типичными оксидами (например, минералов рода стибиконита с минералами рода пирохлора, группы ордоньезита с трирутилом), хотя они весьма существенно отличаются от последних практически по всем своим свойствам и, что особенно важно для минералога, условиям образования.

Говоря о химическом составе оксидов, особо надо обратить внимание на то, что среди простых оксидов наиболее распространены в природе минералы семейства кремнезема и гематит; достаточно широко распространен также корунд, образующий иногда крупные скопления, то же следует сказать о рутиле. Если исключить из дальнейшего рассмотрения минералы семейства кремнезема, являющиеся ангидридами слабых кремневых кислот, то остальные из приведенных минералов характеризуются катионами со средними СХ, лежащими в пределах от 42 (для $({}^6)\text{Fe}_H^{3+}$) — 46,6 (для $({}^6)\text{Al}^{3+}$) до 62,7 (для $({}^6)\text{Ti}^{4+}$). Указанные пределы СХ, очевидно, и можно принять как типичные для катионов, входящих в состав устойчивых в природе оксидов. Элементы с более низкими СХ следует считать избыточно-щелочными, с более высокими — избыточно-кислотными. Как те, так и другие встречаются также в составе минералов — либо более редких простых оксидах (периклаз и т. п.), либо более широко распространенных и более многочисленных оксидах, характеризующихся средней величиной СХ катионов, близкой к СХ катионов простых оксидов, устойчивых в природе, — в пределах 42—63 (табл. 19).

Таблица 19
Силловые характеристики (γ_i) катионов некоторых сложных оксидов

Минерал	СХ катионов				Среднее значение γ_i
	Группы А		Группы В		
	Катион	γ_i	Катион	γ_i	
Сложные оксиды с высокими Δ СХ (подкласс I)					
$Mn^{2+}Mn_6^{3+}O_8(SiO_4)$ (браунит)	(6) Mn_H^{2+}	17,5	(6) Mn_H^{3+}	46,2	53,4
			(4)Si	132,7	
(6) $(Mg_{3,5}Al_{1,5})^{(4)}(Al_{4,5}Si_{1,5})O_{20}$ (сапфирин)	(6)Mg	18,8	(6)Al	46,6	53,3
			(4)Al	60,5	
			(4)Si	132,7	
Al_2BeO_4 (хризсберилл)	(6)Al	46,6	(4)Be	52,0	48,4
$MgAl_4BeO_8$ (таафеит)	(4)Mg	22,8	(6)Al	46,6	43,5
			(4)Be	52,0	
$MgAl_2O_4$ (шпинель)	(4)Mg	22,8	(6)Al ³⁺	46,6	38,6
$FeFe_2O_4$ (магнетит)	(6) Fe_H^{2+}	18,8	(6) Fe_H^{3+}	42	38,2
$FeCr_2O_4$ (хромит)	(4) Fe_H^{2+}	22,8	(6)Cr ³⁺	44,6	37,2
			(4) Fe_H^{3+}	53,8	
$CaMn_2O_4$ (марокит)	(6+2)Ca	10	(6) Mn^{3+}	46,2	24,1
$Ca_{1,2}Al_4O_{33}$ (майенит)	(6)Ca	10	(6)Al	46,6	29,7
Сложные оксиды со средними Δ СХ (подкласс II). Оксиды f-элементов					
UMo_2O_8 (седовит)	(8)U ⁴⁺	34,2	(6)Mo ⁶⁺	98,2	77,0
$YNbO_4$ (фергуссонит)	(8)Y ³⁺	18,6	(4)Nb ⁵⁺	125,0	71,0
$ThTi_2O_6$ (торутит)	(6)Th ⁴⁺	31,1	(6)Ti	62,7	52,1
$YTiNbO_6$ (эксенит)	(8)Y ³⁺	18,6	(6)Ti ⁴⁺	62,7	50,2
			(6)Nb ⁵⁺	69,4	
$CeTiNbO_6$ (эшинит)	(8)Ce ³⁺	16,0	(6)Ti ⁴⁺	62,7	48,0
			(6)Nb ⁵⁺	69,4	
Оксиды d-элементов					
$FeWO_4$ (ферберит)	(6) Fe_H^{2+}	18,8	(6)W ⁶⁺	89,7	54,2
$Al_4Ta_3O_{13}(OH)$ (симпсонит)	(6)Al ³⁺	46,6	(6)Ta ⁵⁺	62,5	53,4
$FeNb_2O_6$ (колумбит)	(6) Fe_H^{2+}	18,8	(6)Nb ⁵⁺	69,4	52,5
$FeTiO_3$ (ильменит)	(6) Fe_H^{2+}	18,8	(6)Ti ⁴⁺	62,7	40,7
$NaCaNb_2O_6(OH, F)$ (пирохлор)	(8)Na ⁺	4,1	(6)Nb ⁵⁺	69,4	38,2
	(8)Ca ²⁺	9,9			
$NaNbO_3$ (луешит)	(12)Na ⁺	3,5	(6)Nb ⁵⁺	69,4	36,4
$CaTiO_3$ (перовскит)	(12)Ca ²⁺	8,3	(6)Ti ⁴⁺	62,7	35,5
$FeFeTiO_4$ (ульвит)	(6) Fe_H^{2+}	18,8	(6)Ti ⁴⁺	62,7	34,5
	(4) Fe_H^{2+}	22,8			
Fe_2TiO_5 (псевдобрукит)	(6) Fe^{3+}	18,8	(6)Ti ⁴⁺	62,7	33,1

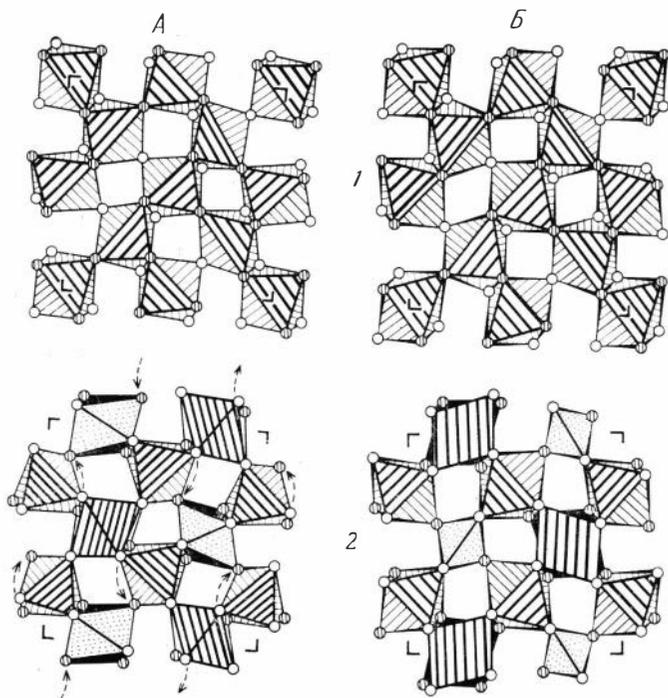


Рис. 47. Два последовательных этажа структур: А — курнакита $\beta\text{-Mn}_2^{3+}\text{O}_3 \rightarrow {}^{(6)}\text{Mn}_3\text{O}_{12}$; Б — браунита ${}^{(6)}\text{Mn}^{2+(6)}\text{Mn}^{3+(4)}\text{SiO}_{12}$

Этаж 1 подобен в А и Б; в верхней сетке выделена типичная «полевошпатовая» конфигурация треугольных петель. В этаже 2 этот мотив перекрыт аналогичной сеткой (светлые кружки), но сдвинутой: в А на $1/2$ вертикальной трансляции, в Б на $1/2$ диагональной трансляции. В них заштрихованы другие петли, и увидеть предыдущую конфигурацию удобно, например, ориентируясь на верхнее ребро крапчатого полиэдра, которое является общим ребром спаренных квадратов. Кроме сдвига, относительное подобие в этаже 2А и Б может быть восстановлено смещением одной четверти анионов (показано стрелками)

СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ С ВЫСОКИМИ Δ СХ (ПОДКЛАСС I)

Все оксиды с высокими величинами Δ СХ характеризуются ионной связью, и их структуры подчиняются правилам Магнуса, соотношениям валентностей, схеме взаимного распределения ионов (см. очерк I).

Основная масса оксидов данного подкласса имеет структуры, близкие к плотноупакованным. При этом многие минералы изоструктурны или близкородственны, что позволяет ограничиться описанием сравнительно небольшого числа, так сказать, типовых или модельных структур, описывать некоторые структуры сложных оксидов совместно со структурами простых оксидов, с которыми они тесно взаимосвязаны.

ПРОСТЫЕ ОКСИДЫ

Бромеллит VeO имеет структуру, в основе которой лежит ПГУ из O^{2-} -ионов. Катионы Ve^{2+} занимают половину тетраэдрических пустот. В целом VeO_4 -тетраэдры, связанные вершинами друг с другом, образуют структуру, геометрически подобную структуре вуртцита (см. рис. 20, б).

В основе структуры периклаза MgO лежит схема ПКУ из O^{2-} -ионов. Аналогичные структуры имеют известь CaO , хонгвинит TiO , манганозит MnO , иоценит (вюстит) FeO , бунзенит NiO .

Структуру курнакита $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ обычно представляют как простую кубическую упаковку анионов O^{2-} , упорядоченно дефектную на $1/4$ так, что все кубические пустоты, лишённые двух вершин по объёмной или гранной диа-

гонали, превращаются в искаженно-октаэдрические пустоты двух типов. В результирующей постройке координационного типа Mn -октаэдры связаны частично ребрами, частично вершинами. Такой подход [271] — понятная дань тенденции привязывания сложных структур к более простым схемам, в данном случае к классической флюоритоподобной. Однако более продуктивной представляется трактовка геометрии и генезиса этой поэтажно-организованной структуры на основе комбинирования стандартных анионных сеток [6, 7, 119, 137]. В качестве таковых здесь (рис. 47, А) выступают далекие от чисто квадратных флюоритовых, самостоятельные квадратно-треугольные «крученые» сетки, имеющие, по Шлэфли (см. [119]), символ $3^2 434 + 3^2 4^2$ (2 : 1). Можно видеть (рис. 47, А), что в данных сетках спаренные квадратные петли крутятся вокруг одиночной квадратной, а между ними заключены трапециевидные тройки треугольных петель; соотношение квадратов и треугольников 1 : 2¹. Очевидно, что разная ориентация или взаимные сдвиги смежных сеток обуславливают разную конфигурацию межсеточных пустот. В курнаките (рис. 47, А) с последовательностью сеток, например ... АВА ..., определяющей составом, ключевыми являются октаэдрические пустоты в обоих соседних этажах. Интересно, что в структурно родственном с курнакитом сложном оксиде брауните $Mn^{2+}Mn_6^{3+}SiO_{12}$ [233] (рис. 47, Б) наряду с аналогичными этажами АВ существует этаж ВС с иной конфигурацией пустот, поскольку наличие тетраэдрического катиона Si^{4+} обуславливает чередование сеток типа ...АВС... Таким образом, если изовалентный изоморфизм близких по γ_i катионов $Mn^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ приводит к роду курнакита — биксбиита в рамках курнакитовой структуры, то гетеровалентное замещение $2Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+}Si^{4+}$ приводит не просто к изоморфизму с заменой положения, но вызывает возникновение иной структуры. Это обстоятельство заставляет отнести браунит к сложным оксидам, так же как и промежуточный по составу (и структуре) браунит II $Mn^{2+}Mn_{14}^{3+}SiO_{24}$, который по соотношению разновалентных катионов, казалось бы, еще не претендует на эту категорию. С β - Mn_2O_3 изоструктурен авиценнит Tl_2O_3 , причем под давлением он переходит в фазу со структурой корунда, где M^{3+} -октаэдры контактируют не по ребрам и вершинам, но по ребрам и граням. Граница морфотропного перехода корунд (гематит) — курнакит (биксбиит) проходит чуть выше γ_i (Fe_H^{3+}).

В структуре типа корунда (⁶ $M_2^{3+}O_3$) (рис. 48) плотноупакованные сетки чередуются по двухслойной схеме. В каждом этаже равномерно заселены $2/3$ октаэдрических пустот по типичному «корундовому» узору. Смежные этажи стыкуются со сдвигом на один октаэдр и попарным обобщением граней у половины октаэдров. Благодаря этому катионы Al^{3+} попарно сближаются (рис. 48, б), давая островные кластеры. Таким образом, корунд и минералы с аналогичной структурой — гематит Fe_2O_3 , эсколаит Cr_2O_3 , карелианит V_2O_3 , так же как и минералы рода ильменита, представляют любопытный пример кластерных ионных соединений². В то же время, несмотря на геометрическое подобие структур корунда и перечисленных минералов, детали химической связи с них существенно различаются. Это вызвано

¹ Такие сетки характерны, например, для структуры полевых шпатов (псевдотетрагональный аспект) и данбурита-парацельзиана, отличающихся взаимным сдвигом или разворотом их, для структуры MnU_6 и др.

² Для минералов со структурой типа корунда нельзя не отметить частое развитие на их кристаллах граней пинакоида, уплощенный габитус кристаллов, особенно характерный для гематита, выделение которого иногда называют «железной слюдкой». Уплощенные кристаллы известны и у корунда, обычно они и для структурно родственного ильменита. Подобные особенности морфологии кристаллов можно объяснить повышением прочности связи в направлении оси c (обобществление MO_6 -октаэдрами своих граней), повышением вследствие этого ретикулярной плотности сеток (0001), оказывающихся габитусными из-за малой скорости роста. Это же направление является часто плоскостью двойникования, в том числе полисинтетического. В случае кристаллизации, например корунда, из среды, богатой кремнеземом, эти же плоские сетки служат основой однократного или многократного зарождения ориентированных пластинок пирофиллита или мусковита, появление которых либо прекращает рост корунда, либо становится причиной проявления столь характерной для его кристаллов пинакоидальной отдельности [13].

тем, что у катионов Al^{3+} практически все валентные электроны связаны анионами. Иное дело катионы типа Fe_N^{3+} , Cr_N^{3+} , V_N^{3+} обладающие достаточно подвижными d -электронами. Наличие последних объясняет проводимость, например, гематита, его металлический блеск, тогда как корунд является типичным диэлектриком со стеклянным блеском.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ³

Большинство относящихся сюда минералов имеет структуру типа шпинели ($^{(4)}A^{(6)}B_2O_4$) или связанную с ней.

Шпинель $MgAl_2O_4$ характеризуется схемой кубической плотнейшей упаковки анионов и (при кубической же элементарной ячейке) нормаль-

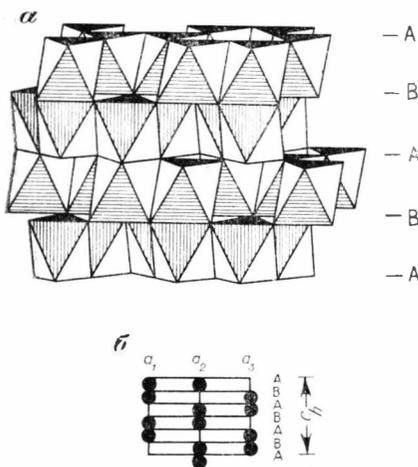
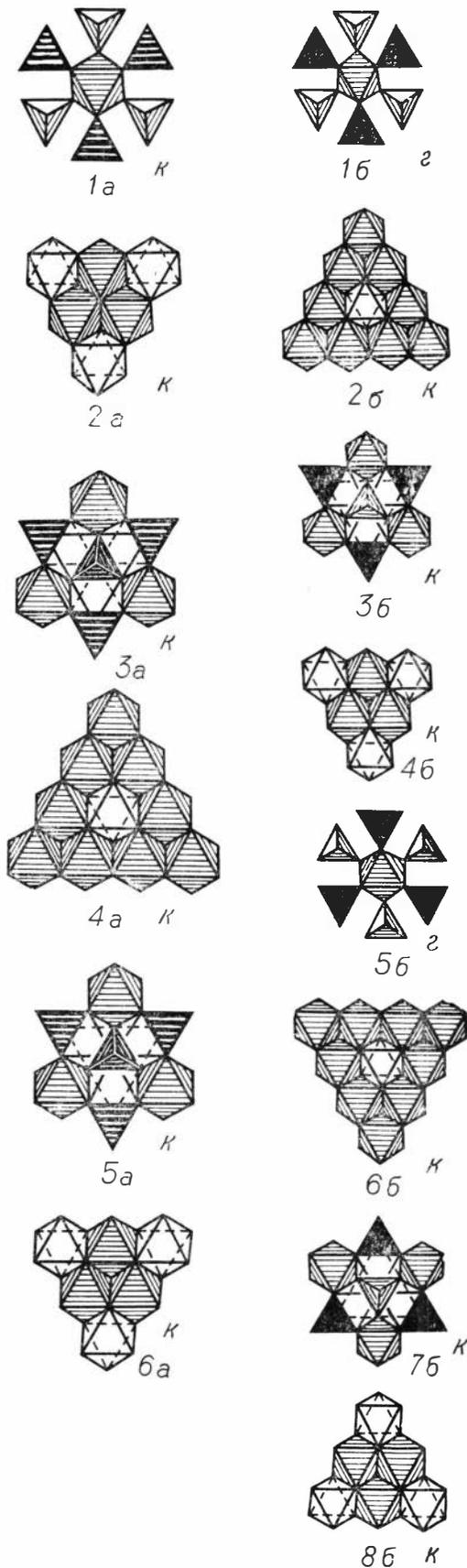


Рис. 48. Структура корунда Al_2O_3 (фрагмент, схема)

a — характер стыковки перфорированных на $1/3$ октаэдрических этажей, сдвинутых на один октаэдр с попарным обобществлением граней; *b* — схема чередования пар катионов в гранно-связанных октаэдрах (по ромбоэдрическому закону в рамках трижды двухслойной упаковки)

Рис. 49. Фрагментарная поэтажная схема в гранном аспекте шпинели $MgAl_2O_4$ (*a*) и таафеита $MgFeAl_4O_8$ (*b*)

Каждый этаж с большим номером накладывается на предыдущий с совмещением центра фигуры. Межэтажные буквы показывают кубический (*к*) или гексагональный (*г*) закон наложения. Заштрихованные тетраэдры — магниевые, залитые — бериллиевые



³ Структуры браунита и минералов рода ильменита описаны при рассмотрении структур простых оксидов.

но любой из четырех тройных осей имеет одинаковый набор октаэдрических и октаэдрическо-тетраэдрических этажей (рис. 49, а). Дважды трехслойная упаковка с учетом катионного распределения разбивается на три пары этажей. В одном этаже каждой пары заселенные Al-октаэдры чередуются с пустыми по типичному «шпинелевому» мотиву в отношении 3 : 1. В другом этаже Al-октаэдрический мотив дополнителен к первому (соотношение 1 : 3), но зато одиночные октаэдры связаны двойным числом Mg-тетраэдров двух ориентаций с образованием типичной же смешанной сетки. Суммирование содержимого обеих этажей и дает исходную стехиометрию $({}^6\text{Al})_3({}^6\text{Al})_1({}^4\text{Mg})_2 = \text{Mg}_2\text{Al}_4$. В аспектах вдоль четверной и двойной осей структура шпинели была представлена и описана при рассмотрении халькошпинелей (см. рис. 22). Такую структуру, называемую структурой нормальной шпинели, имеют также галаксит MnAl_2O_4 , кулсонит FeV_2O_4 и хромит FeCr_2O_4 . Однако известные минералы со структурой обращенной шпинели, в которой тетраэдрические позиции заняты половинным количеством катионов группы В, тогда как катионы А занимают октаэдрические пустоты. Таким примером является структура магнетита $({}^6\text{Fe}^{3+}({}^6\text{Fe}^{2+}({}^4\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, магнезиоферрита MgFe_2O_4 , яkobсита MnFe_2O_4 , треворита NiFe_2O_4 , искусственных ферритов Co^{2+} , Ni^{2+} .

Наряду с описанными известны дефектные структуры шпинели с дефектностью в катионных позициях. Так, кристаллохимическую формулу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит) следует писать $({}^6,{}^4\text{Fe})_{2,67}\text{O}_4$ [148]. Такова же природа скрыто нестехиометричной синтетической фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В магналюмоксите с идеализированным составом $\text{Mg}_5\text{Al}_{18}\text{O}_{32}$ дефектна меньшая часть катионных позиций $(\text{M}^{3+}, \text{M}^{2+})_{2,87}\text{O}_4$. Известна и более сложная пропорциональная дефектность в катионной и анионной подрешетках.

Таафеит (таффеит) $\text{MgAl}_4\text{ВеO}_3$, характеризуется суммарной гексагональной восьмислойной (...гккк...)₂ упаковкой (рис. 49, б). Она [125] составляется из шпинелевых этажей (четыре пары), но если в шпинели строго соблюдается кубический закон их взаимной укладки, т. е. верхний ложится на нижний тетраэдром на октаэдр, то в таафеите при каждом четвертом наложении (буква g в формуле и на рис. 49, б) верхний слой ложится на нижний октаэдром на октаэдр. Остается добавить, что в шпинели все тетраэдры одного сорта, в таафеите же двух, причем Ве-тетраэдры ориентированы в одном направлении, а Mg-тетраэдры — в противоположном, т. е. структура таафеита полярная; структурно-химическая неравноценность этажей (при единственной оси третьего порядка) позволяет выделить внутри координационного мотива субслоистый.

Еще один пример «гексагональной шпинели» — хёгбомит $(\text{M}^{3+}, \text{M}^{2+}, \text{Ti})_{6-x}(\text{O}, \text{OH})_8$, где $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}$, а $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}$. Его характерной структурной особенностью [228] является существование различных политипных модификаций [13], начиная от таафеитовой. Субъединицей в них служит упомянутый ранее двухэтажный шпинелевый пакет. Известны четырех-, пяти-, шести-, шести-, пятнадцати-, восемнадцатипакетные политипы. К этой серии, очевидно, относится и нигерит $(\text{M}^{3+}, \text{Sn}, \text{M}^{2+})_{6-x}(\text{O}, \text{OH})_8$, где $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}$; $\text{M}^{2+} = \text{Zn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}$, с шестислойной (...гкк...)₂ (?) упаковкой, гексагональный аналог трехпакетной же, но кубической шпинели.

По-видимому, структуру, близкую к «гексагональным шпинелям», имеет и гексагональный акадалит NAI_5O_8 [158].

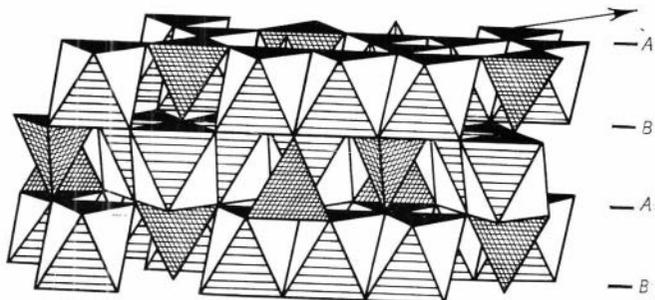
Значительной шпинелево-структурной составляющей характеризуется ряд соединений (особенно многочисленный для синтетических фаз), содержащих в подчиненных количествах крупные катионы. Это так называемые алюминаты или ферриты с общей формулой $\text{M}_2\text{O} \cdot m(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ и $\text{MO} \cdot n(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ ⁴.

⁴ С алюминатами и ферритами эти вещества имеют то общее, что часть катионов (Al, Fe)³⁺ в них находится в тетраэдрической координации. Доля этих катионов, однако, не настолько значительна, чтобы их рассматривать как настоящие алюминаты или ферриты. Таким образом, эти соединения намечают естественный переход от рассмотренных выше сложных оксидов к алюминатам и ферритам, в которых катионы ${}^4\text{Al}^{3+}$ и ${}^4\text{Fe}^{3+}$ оказываются в значительном (больше 20 ат.%) или преобладающем количестве. Примером таких соединений являются минералы рода магнетита (со структурой типа обращенной шпинели),

В заключение остановимся на структурах минералов, намечающих переход от сложных оксидов к оксоосолям, относящимся к бериллатам и алюминатам по признаку существенной роли в них $(^4)\text{Be}^{2+}$ и $(^4)\text{Al}^{3+}$ соответственно.

Из бериллатов в природе известен хризоберилл $(^6)\text{Al}_2(^4)\text{BeO}_4$. Несмотря на шпинелеподобную формулу, он имеет существенно иную структуру (рис. 51). В ее основе лежит схема не ПКУ, а двухслойной ПГУ из O^{2-} -ионов. Отличен от шпинелевого узор заселения октаэдрических и тетраэдрических пустот в этажах, оба этажа трансляционно двухэтажной структуры идентичны с точностью до инверсии. В каждом из них зигзагообразные («коливиновые») ленты из Al-октаэдров чередуются с такими же пустыми, и при стыковке смежных этажей заполненная лента ложится на пустую и наоборот, так что контакт реальных Al-лент осуществляется лишь через

Рис. 51. Структура хризоберилла $\text{Be}^{(6)}\text{Al}_2^{(4)}\text{O}_4$ в схеме двухслойной упаковки, стрелкой показано направление оси зигзагообразной Al-ленты, совпадающее с реберным направлением октаэдров, тогда как все изображение подчинено апофемальному аспекту (направлению высоты грани октаэдра)



вершины. Внутри этажа трансляционно параллельные ленты связаны Вететраэдрами обеих (относительно главной оси упаковки) ориентаций. Таким образом, хризоберилл, в отличие от предыдущих сложных оксидов, по соотношению $(^4)\text{Be}$ с другими катионами следует относить к бериллатам (сравни формульную аналогию с силикатом оливином $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$)⁵.

Пейнит $\text{CaZrVAI}_9\text{O}_{18}$ можно рассматривать как оксид алюминия с составом, усложненным весьма редкой ассоциацией трех катионов⁶. В структуре пейнита (рис. 52) анионная матрица ($X_{18} = \text{O}_{18}$) оказалась аналогичной таковой ($X_{15}X_3 = \text{O}_{15}(\text{OH})_3$) для еремеевита $\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}(\text{OH})_3$, являющейся, в свою очередь, производной ($X_3X_3 \times 3$) от флюоборитовой $\text{Mg}_3\text{BO}_3(\text{OH})_3$ [235]. В структуре сдвоенные реберные ленты из Al-октаэдров образуют каркас с каналами тригонального и гексагонального сечения. Первые содержат чередующиеся В-треугольники и Zr-призмы (уникальная координация Zr по кислороду), во вторых располагаются крупные катионы Ca, выполняющие функцию локальных компенсаторов валентности (в еремеевите и флюоборите эти каналы пустые). Без кальция (вариант $\text{Zr}^{4+}\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{B}_2^{3+}$) структура была бы нестабильна из-за резко неравномерного локального баланса зарядов: у всех анионов КЧ по Al равно 3, т. е. все они недосыщены на $1/4$ всего заряда, но анионы, выстилающие стенки малых каналов, куда только и могли бы войти дополнительные катионы В, за счет их были бы перегружены при оставшейся недогрузке других анионов. В отсутствие $(\text{OH}, \text{F})^-$ -ионов перераспределение валентных усилий достигается тем, что, с одной стороны, $(^6)\text{Zr}^{4+}$ с необходимым ослаблением ($2/6 < 3/3$) выполняет функции двух $(^3)\text{B}^{3+}$, тогда как Ca^{2+} «помогает» с другой стороны, в смежных каналах. Наличие в структуре пейнита Ca-каналов позволяет отнести ее к каркасным и даже соединениям включения канального типа.

⁵ Оливин $(\text{MgFe})_2[\text{SiO}_4]$ изотипен с хризобериллом; интересно, что при высоких давлениях он переходит в фазу со структурой шпинелл.

⁶ Окончательный состав и формула пейнита выявились лишь в результате рентгеноструктурного анализа. Если это редкое трио $(\text{CaZrB})^{9+}$ условно объединить в некий усредненный катион, получится упрощенная формула $\text{M}_3^{3+}\text{Al}_6\text{O}_{18} \rightarrow \text{M}^{3+}\text{Al}_3\text{O}_6 \rightarrow \text{A}_2^{3+}\text{X}_3$, т. е. оксид на основе (75%) глинозема.

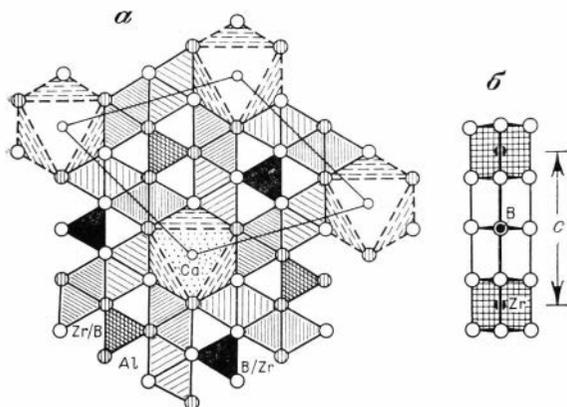


Рис. 52. Схема строения пейни-та $\text{CaZrBAl}_3\text{O}_{18}$

— общий план; каркас из двойных Al-октаэдрических лент, со- держащий $(^3)\text{B}$ и $(^6)\text{Zr}$ в малых отсе- ках и $(^9)\text{Ca}$ в больших; б — тригонально-призматическая колонка, в которой чередуются B-треугольники и Zr-призмы

Из алюминатов в виде минералов известны достаточно широко распро- страненный сапфирин и редкие браунмиллерит и майенит. Сапфирин (ок- сид Mg, Al и Si — $(^6)(\text{Mg}_{3,5}\text{Al}_{4,5})(^4)(\text{Al}_{4,5}\text{Si}_{1,5})\text{O}_{20}$) попадает в разряд алюми- натов, поскольку около половины всего количества Al находится в тетраэ- дрической координации, причем кислотная роль усиливается статистически дополняющим его Si ($\sim 25\%$)⁷. Структура близка к схеме ПКУ из O^{2-} -анио- нов и, как и другие структуры семейства шпинелидов и связанных с ними, содержит этажи двух типов (рис. 53): один чисто октаэдрический с амфиболо- подобными лентами апофемальной ориентации (ширина их в амфиболе 3,5 октаэдра, здесь 4,5 октаэдра, но из-за неполной занятости содержимое равно не $4 + 5 = 9$, а только 7M-катионов), другой преимущественно тет- раэдрический — MT_6 , причем ветвистые цепочки из тетраэдров последова- тельно меняют свою гранно-вершинную ориентацию. Обобщенная резуль- тирующая формула сапфирина $(^6)\text{M}_3(^4)\text{T}_6\text{O}_{20} \rightarrow \text{M}_8\text{O}_2(\text{T}_6\text{O}_{18})$. Мотив — координационный, но отчетливо субслоистый.

Структура браунмиллерита $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \rightarrow (^{9})\text{Ca}_2(^6)(\text{Fe}, \text{Al}) \cdot (^4)(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_5$ относится к разряду каркасных, и все M^{3+} -полиэдры в ней связаны только вершинами. Проще всего ее представить как упорядочен- но-дефектную (по анионам) структуру перовскита (рис. 54). Если разбить последнюю на сетчатые этажи из MO_6 -октаэдров в вершинной ориентации и в экваториальной плоскости каждого второго этажа убрать половину анионов (несколько скомпенсировав возникающую неравномерность за счет изменения конфигурации сетки), то чередующаяся последовательность их и дает структуру браунмиллерита. В формульном выражении это выгля- дит следующим образом: $\text{CaMO}_3 + \text{CaMO}_2 \square = \text{Ca}_2\text{M}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ca}_2(^6)\text{M}(^4)\text{MO}_5$. В дефектном этаже от каждого октаэдра остается его четвертая часть — неправильный тетраэдр (сравни, например, далее Fe-тетраэдры в псевдо- бруките Fe_2TiO_5), а в сумме от $(^6)\text{M}_2\text{O}_8$ -сетки — пироксеноподобные $(^4)\text{M}_2\text{O}_6$ -цепочки (рис. 54, б). Таким образом, по своей структуре браунмил- лерит должен рассматриваться как каркасный алюминат Ca и (Fe, Al).

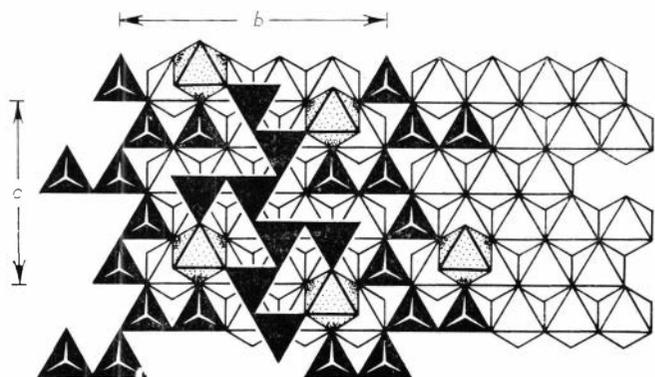
В недостаточно уверенно решенной структуре майенита (его искусствен- ного аналога $\sim 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) выделяют каркас из Al-тетраэдров и Al-пя- тивершинников, содержащий Ca в скрученных кубах [106]. Гранатоподоб- ная по размерам и O, Al-содержимому элементарная ячейка майенита за- ключает 8 формульных единиц $(^8)\text{Ca}_{4,5}(^5; ^4)\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Подытоживая рассмотрение структур минералов данного подкласса мож- но отметить следующее.

1. Среди них широко распространены структуры, близкие к плотноупа- кованным. Это касается всех простых оксидов и большинства сложных. В качестве примеров к сказанному можно привести минералы групп пери-

⁷ Общее соотношение Si и прочих катионов не позволяет отнести сапфирин к силика- там, хотя имеется целый ряд изоструктурных соединений с заменой $[(^4)\text{Al}(^6)\text{Al}]^{(6)+} \rightarrow [(^4)\text{Si}(^6)\text{M}^{2+}]^{6+}$, являющихся явными силикатами.

Рис. 53. Схема сочетания октаэдрического M_7 и тетраэдрического MT_6 этажей в структуре сапфирина $(^{6}M_8^{(4)}T_6O_{20} \rightarrow (Mg, Al)_8O_2 \times (Al, Si)_6O_{18}$



клаза (s -катионы) и вюстита (d -катионы); групп гематита (d -) и корунда (p -), групп курнакита (d -) и авиценнита (p -), родов хромита, магнетита (d -катионы) и рода шпинели ($Mg-Al$).

2. Из-за сходных кристаллохимических характеристик катионов большинства оксидов этого подкласса существенных геометрических различий в структурах оксидов катионов разных типов нет.

3. Несмотря на геометрическое подобие структур, химическая связь в приведенных в п. 1 парах соединений существенно различается. Это приводит к значительным различиям в свойствах подобных минералов и, как следствие этого, к разным условиям образования (см. с. 193 и далее).

4. Ряд минералов этого подкласса имеет в четверной координации Al^{3+} , Fe^{3+} , Be^{2+} и даже Si^{4+} . Это позволяет выделять среди них бериллаты, алюминаты, ферриты, намечающие закономерный переход к оксосолям. Особенно хорошо видно это на таком алюминате, как сапфирин, содержащем наряду с $(^{4})Al^{3+}$ заметное количество $(^{4})Si^{4+}$ и представляющем по существу силико-алюминат — промежуточное звено между сложными оксидами (алюминатами) и (алюмо)силикатами.

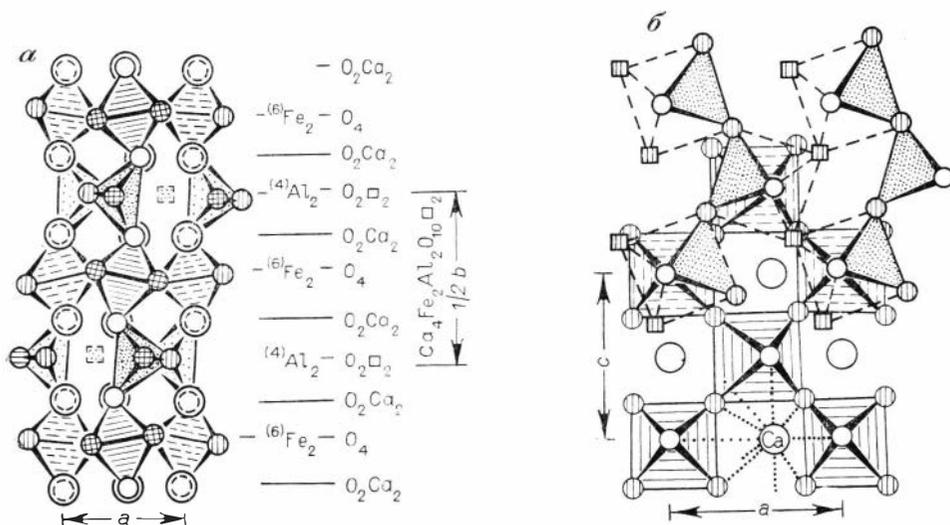


Рис. 54. Структура браунмиллерита $Ca_2(Al, Fe)_2O_5 \rightarrow ({}^{\leq 9})Ca_2^{(6)}(Fe, Al)^{(4)}(Al, Fe)O_5$

a — чередование октаэдрических и тетраэдрических этажей, справа показано содержимое слоев и этажей

Большие кружки — атомы Ca, малые — O на уровнях — 0; $1/2$; $1/4$; $3/4$; квадратики — гипотетические анионные вакансии, относительно исходной перовскитовой модели; b — схематический псевдотетрагональный план, показывающий перовскитовый этаж-сетку из октаэдров и сочетание его с дефектным перовскитовым этажом из тетраэдров (как реликтов октаэдров); Точечным пунктиром намечена координация Ca: 8(—1) в нормальном перовскитовом этаже плюс 1(+1) в дефектном перовскитовой модели;

СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ СО СРЕДНИМИ $\Delta S X$ (ПОДКЛАСС II)

Все оксиды данного подкласса являются f - или d -оксидами, причем основная масса минералов относится к последним. Поэтому удобнее сначала рассмотреть их структуры, описывая их от простых к сложным, от геометрически простых анионных схем (ПУ) к более усложненным.

ОКСИДЫ d -ЭЛЕМЕНТОВ

КЛАСТЕРНЫЕ ОКСИДЫ

Сюда пока относятся лишь сложные оксиды рода ильменита, имеющие структуру, производную от структуры корунда (см. с. 133).

НОРМАЛЬНЫЕ ОКСИДЫ

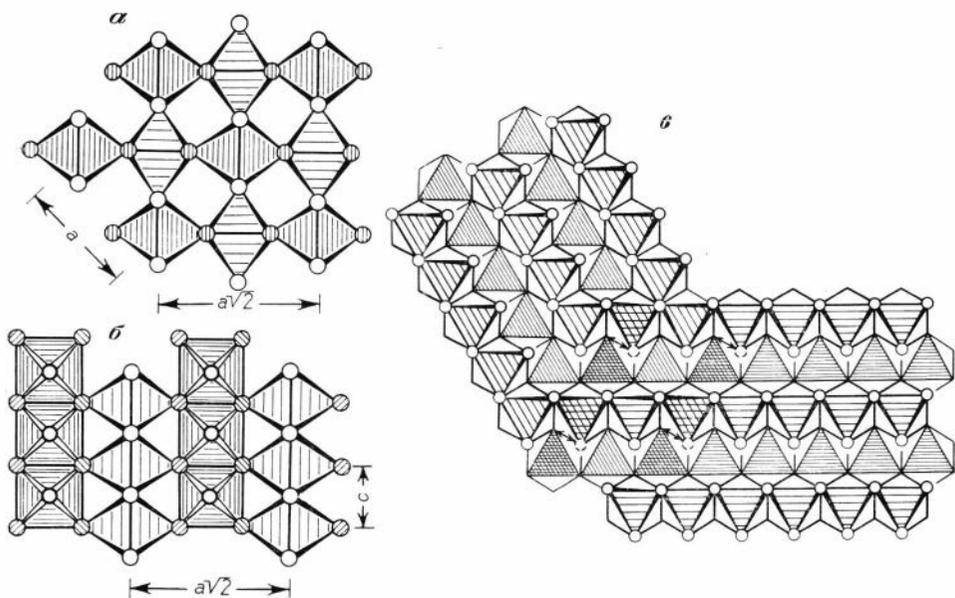
ПРОСТЫЕ ОКСИДЫ

Рассмотрение структур этих оксидов, к которым относится около 20 минеральных видов, удобно начать с диоксидов Ti, Mn и Zr, а затем перейти к структуре рамделлита, минералов рода криптомелана и группы псиломелана.

Тетрагональную структуру рутила TiO_2 в минералогической литературе обычно интерпретируют на основе схемы ПГУ с оговоркой, что четверная ось лежит в плоскости кислородной (тригонной) упаковки. Такая трактовка помогает объяснить некоторые морфологические и парагенетические особенности рутила [13], но слишком прямолинейное, вне определенного контекста толкование рутила как ПГУ-структуры некорректно, и распространенность такого толкования, видимо, связана с тем обстоятельством, что в двух других полиморфных разновидностях TiO_2 плотнейшая упаковка отчетливо проявляется геометрически. Геометрия же рутила (рис. 55, а) подчинена характерной для тетрагональной симметрии квадратно-ромбической (1 : 1) схеме⁸, где в шахматном порядке чередуются квадратные (в плане) и ромбические петли. Эти последние являются торцами прямолинейных лент и связанных ребрами TiO_6 -октаэдров. Смежные ленты развернуты на 90° и сдвинуты по высоте на половину ребра октаэдра (рис. 55, б), так что концевые вершины одной ленты стыкуются с двукоординированными мостиковыми вершинами другой. Анионы при этом координируются тремя катионами, находясь с ними в одной плоскости. Ленточный субмотив обуславливает удлиненный до игольчатого облик кристаллов.

Параллельно (100) и (010) можно видеть (рис. 55, а и в) гофрированные анионные плоскости с геометрией, близкой к тригонной схеме ПУ. Гофрировка — обязательный атрибут структуры, обусловленный тетрагональной симметрией ее, и непосредственное сопряжение гофрированной поверхности с ровными плотноупакованными затруднено, а скорее всего, невозможно без определенных посредников. Для рутила в роли таковых выступают прежде всего катионы Fe^{3+} [13], для которых, кроме шестерной координации, обычны также четверная и пятая, в том числе и в искаженных формах. В результате становится возможным образование буферных, переходных слоев от структуры, например, гематита или магнетита к структуре рутила. Подобный фактор, по-видимому, является решающим и при типичном двойниковании рутила, хотя здесь буферная прослойка уже не связана с нивелировкой квазиплотнейшей поверхности. На рис. 55, в схематически показан вариант образования коленчатого двойника рутила. В зоне срастания двух индивидов по плоскости (101) при пересечении под углом 120°

⁸ Для целей сравнительного анализа структур и выявления родственных соотношений в широком плане структуру рутила удобно рассматривать на основе схемы объемноцентрированной упаковки [8].

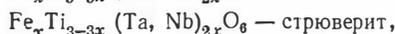


Фиг. 55. Структура рутила TiO_2

a — проекция вдоль оси c (план); b — боковая проекция вдоль $[110]$; c — вариант схемы коленчатого двойничкования по (101) в проекции вдоль a -оси; клетчатой штриховкой выделены полиэдры вблизи двойничковой границы, наиболее подверженные деформации с потенциальной заменой типа $(2\text{Fe}^{3+})^{6+} \rightarrow (2\text{Ti}^{4+} + \text{O})^{6+}$; вероятные дефектные позиции атомов O ($2\text{O} \rightarrow \text{O}$) показаны пунктиром и стрелками; разная толщина кружков отражает гофрированность поверхности

октаэдрических линеек заселенные октаэдры через один оказываются в позициях, которые для смежного индивида находятся в пустых линейках. Эти октаэдрические позиции иной конфигурации (на рис. 55, a они проектируются как квадраты), более тесные, и взаимная адаптация вряд ли возможна без уменьшения КЧ, в том числе и за счет изменения количества анионов на этом деформированном участке. Справедливость предложенного варианта можно попытаться проверить методами тонкой спектроскопии.

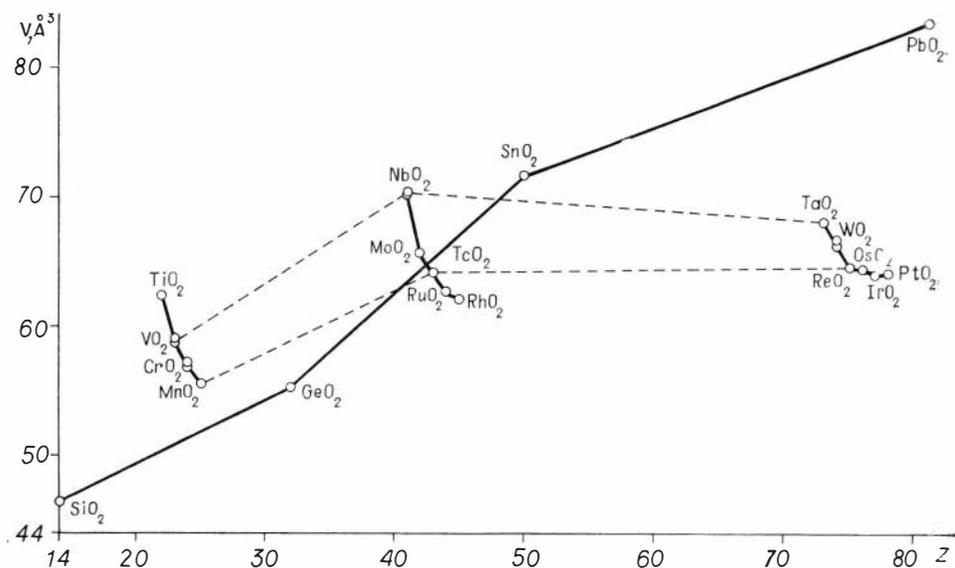
В природе известны ильменорутил и стрюверит, представляющие твердые растворы на основе рутила с изоморфизмом по схеме $3\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{Nb}, \text{Ta})_2^{5+}$ в случае ильменорутила или $3\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{Ta}, \text{Nb})_2^{5+}$ у стрюверита. При этом катионы Fe^{2+} и $(\text{Ta}, \text{Nb})_2^{5+}$, замещающие Ti^{4+} , распределяются статистически, благодаря чему сохраняется рутиловая структура. Учитывая сказанное ранее о понятии минерального вида и идентичности структуры этих минералов и структуры рутила, их следует рассматривать как разновидности последнего с формулами



в которых содержание $\Sigma (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_5$ может достигать до 47 вес. % [106].

Структуру, геометрически подобную структуре рутила, имеют и многие другие диоксиды, как ионные⁹, так и ковалентные. В первых из них структура типа рутила возникает при определенном соотношении $r_b : r_a$, отвечающем, согласно правилам Магнуса, шестерной координации M^{4+} . В ковалентных кристаллах веществ с формулой типа $M^{4+}\text{O}_2$ геометрически аналогич-

⁹ В некоторых диоксидах d -элементов с ионной связью возникает непосредственное взаимодействие между катионами, приводящее к сокращению расстояния между ними, появлению металлической компоненты связи и проводимости металлического типа [256]. При этом структура может оставаться рутиловой с равноотстоящими $M-M$ -атомами или искажаться с попарным расцеплением расстояния $M-M$. Так, в моноклинной низкотемпературной фазе VO_2 , являющейся полупроводником, расстояния $V-V=2,62$ и $3,17$ вместо однотипных $2,85$ в тетрагональной фазе с металлической проводимостью.



Фиг. 56. Изменение объема элементарной ячейки (V) веществ структурного семейства рутила в зависимости от атомного номера (Z)

ная структура возникает при шестерной координации катиона вследствие sp^3d^2 (или f^2sp^3)-гибридизации валентных орбиталей. Для выяснения того, какой тип связи имеется в данной структуре — ионный или ковалентный, можно воспользоваться зависимостью объема элементарной ячейки соединения от атомного номера катиона, памятуя, что у ковалентных кристаллов удельный объем обычно заметно выше, чем у ионных [41]. Такой график, для которого объемы элементарных ячеек взяты из работы Д. Б. Роджерса и др. [256], показывает (рис. 56) следующие важные закономерности:

1) для диоксидов каждой серии d -элементов объем элементарной ячейки заметно падает с увеличением Z ;

2) переходы к диоксидам p -элементов тех же периодов (GeO_2 , SnO_2 и особенно PbO_2) сопровождается резким увеличением объема элементарной ячейки;

3) для диоксидов p -элементов IVa-подгруппы объем элементарной ячейки непрерывно и весьма заметно растет по мере увеличения Z . Все это однозначно свидетельствует в пользу ковалентной связи в GeO_2 , SnO_2 и PbO_2 , которую можно объяснить sp^3d^2 -(GeO_2) и f^2sp^3 (или sp^3d^2)-гибридизацией (SnO_2 и PbO_2)¹⁰ валентных орбиталей катионов. В то же время в стишовите (⁶) SiO_2 связь более сложная, поскольку участие в гибридации d -орбиталей затруднено [128]. Это приводит к существенным различиям в расстояниях $Si-O$ ¹¹ и, очевидно, является причиной ограничений растворимости GeO_2 в SiO_2 и SiO_2 в GeO_2 под давлением, отвечающим стабильности стишовита [155]. При этом растворимость GeO_2 в SiO_2 меньше (~6 мол. %), чем SiO_2 в GeO_2 (~16 мол. %), что можно объяснить тем же эффектом резкого увеличения объема при переходе к ковалентной связи, типичной для Ge, благодаря чему Ge^{4+} входит в более плотную и сильно искаженную структуру SiO_2 в меньшем количестве, чем наоборот.

Кроме рутила, в природе известны две других полиморфных модификации TiO_2 — брукит (ромбической сингонии) и анатаз (тетрагональной сингонии).

¹⁰ Известна ромбическая модификация PbO_2 со структурой типа колумбита, полученная выше $300^\circ C$ под давлением выше 40 кбар.

¹¹ Расстояние $Si-O$ в SiO_6 -октаэдрах структуры стишовита заметно различаются: четыре из них равны 1,716, а два — 1,872 Å ($\Delta = 0,15$ Å). В то же время в SnO_2 расстояния $Sn-O$ лежат в пределах 2,03—2,07 Å, а в PbO_2 они равны 2,18 Å.

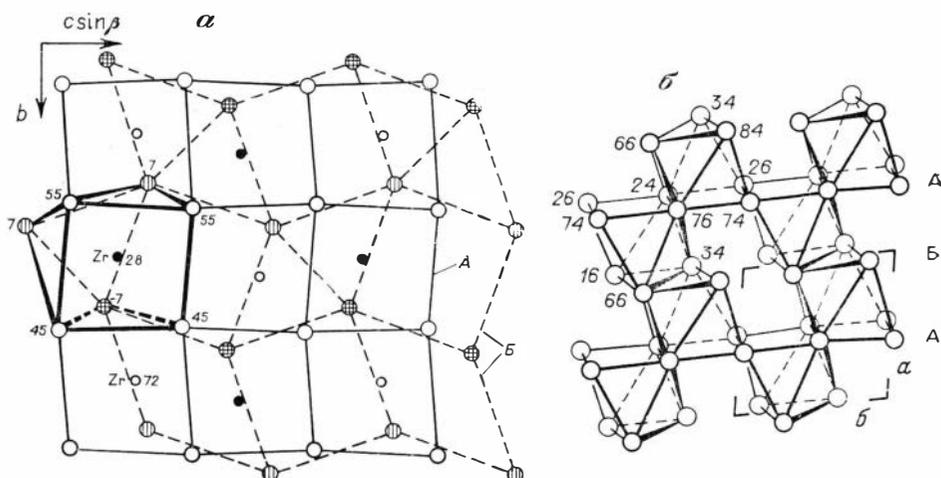


Рис. 57. Структура бадделейта (ZrO_2); координаты атомов по справочнику В. Уайкова [276]

a — проекция вдоль оси $a = 5,17 \text{ \AA}$. Суперпозиция слегка волнистых кислородных сеток двух типов; *A* — с квазиквадратными петлями, *B* — с квадратно-ромбическими петлями.

Цифрами обозначены идеализированные высоты атомов в сотых долях периода. Zr-семивершинник можно представить как деформированные одношапочные тригональные призмы с основаниями примерно в плоскости ac ;

b — проекция половины элементарной ячейки в направлении оси $b = 5,23 \text{ \AA}$. *A* и *B* — слои по рис. *a*. Здесь же можно видеть гексагонализированные анионные сетки, укладка которых приближается к простой гексагональной (или гексагонально деформированной простой кубической). Дополнение Zr-семивершинника до «куба» за счет включения в основание второй половины ромба выделяет шахматный мотив из спаренных по грани кубов (направление $[102]$). Следующие этажи ложатся по трехмерному шахматному закону

Структура брукита легко схематизируется до четырехслойной ...зкзк... плотнейшей упаковки атомов O, в которой характерные брукитовые (или также вольфрамитовые) зигзагообразные ленты из TiO_6 -октаэдров связываются с аналогичными в одном из смежных (по *z*-закону) этажей за счет общих вершин, а в другом (по *k*-закону) — также общих ребер. Некоторая неравноценность связи позволяет выделить в структуре двухэтажные пакеты и внутри координационного мотива выделить субслоистый. Кстати расстояния $Ti-O$ здесь разбросаны в пределах $1,87-2,04 \text{ \AA}$, тогда как в рутиле различия в длине связи порядка лишь $0,04 \text{ \AA}$.

Структура анатаза представляется как ПКУ атомов O, в которой ленты брукитового типа в обоих смежных этажах обобщают ребра октаэдров. В результате общий мотив остается типичным координационным (разброс расстояний $Ti-O$ в октаэдрах не превышает $0,03 \text{ \AA}$). Минимальные различия длин связей $Ti-O$ в высокосимметричных структурах анатаза и рутила, очевидно, и определяют стабильность и наибольшую распространенность в природе этих модификаций TiO_2 .

Бадделейт $\alpha-ZrO_2$ моноклинной сингонии имеет оригинальную структуру, в которой КЧ у Zr^{4+} равно 7. Такое КЧ объясняется тем, что в структуре бадделейта параллельно граням (100) идут слегка гофрированные слои атомов O с почти квадратными петлями, чередующиеся со слоями с квадратно-ромбическими петлями (рис. 57) и накладывающиеся друг на друга с перекрыванием квадрата и полуромба. Расположение атомов O почти по квадрату в одном из слоев (см. рис. 57, *a*) приводит к тому, что при повороте на 180° взаимное положение их почти аналогично. Это объясняет частое двойникование кристаллов бадделейта по (100) и столь обычные для них полисинтетические двойники. При нагревании до $1100-1200^\circ \text{ C}$ бадделейт переходит в тетрагональную модификацию — руфит $\beta-ZrO_2$, а при 1900° C — в кубическую — аркелит $\gamma-ZrO_2$, в которой КЧ у $Zr^{4+} = 8$ и ZrO_8 -полиэдры представляют собою почти правильные кубы, укладываемые по правилу объемной шахматной доски — изоструктурно с флюоритом.

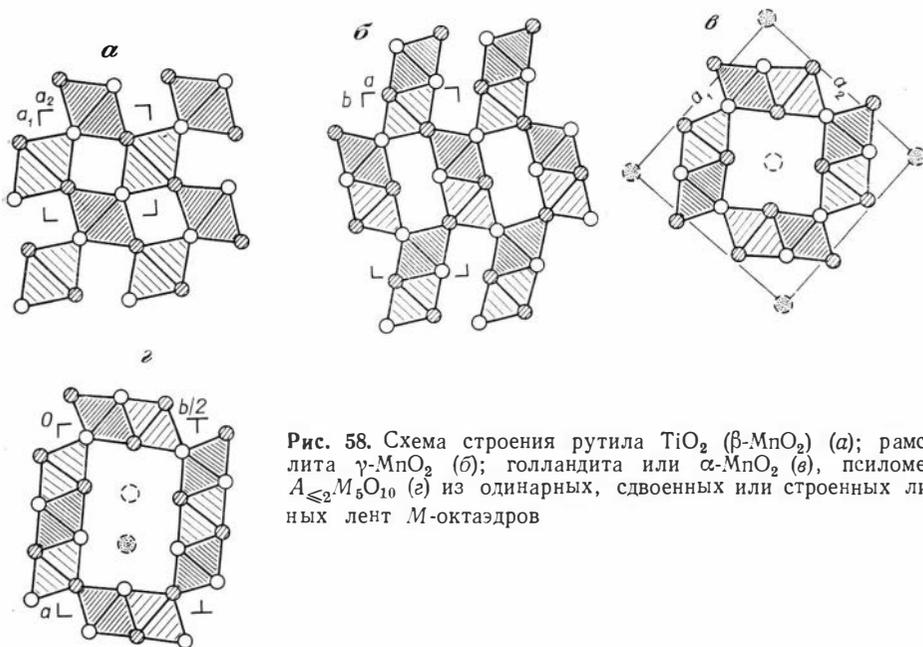


Рис. 58. Схема строения рутила TiO_2 ($\beta\text{-MnO}_2$) (а); рамделлита $\gamma\text{-MnO}_2$ (б); голландита или $\alpha\text{-MnO}_2$ (в), псиломелана $A_{\leq 2}M_5O_{10}$ (г) из одиночных, двойных или строенных линейных лент M -октаэдров

MnO_2 имеет несколько модификаций, из которых в природе, помимо наиболее широко распространенного тетрагонального пиролюзита со структурой типа рутила, известен менее распространенный ромбический рамделлит. Для его структуры характерны не одиночные, а двойные ленты MnO_6 -октаэдров, чередующиеся с такими же пустыми лентами (рис. 58, б).

Минералы рода криптомелана $A_{\leq 2}M_8(O, OH)_{16}$ и псиломелана $A_{\leq 2}M_5O_{10}$, где $M = \text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}$, имеют структуры, близкие к структуре рамделлита (рис. 58, в и г соответственно), но двойные или строенные ленты в них объединяются не по координационному принципу, а по каркасному, т. е. с выделением полостей канального типа с диаметром, соответствующим анионной вакансии. В них располагаются катионы A с избыточно-щелочными свойствами $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ и т. п., а также молекулы H_2O . Описанными особенностями структуры объясняется непостоянство состава рассматриваемых минералов, в частности переменное содержание в них избыточно-щелочных катионов, молекул H_2O , их способность к ионному обмену, цеолитный характер H_2O , т. е. возможность удаления H_2O без разрушения каркасной структуры и способность обезвоженных минералов к регидратации. Из-за непостоянства состава и потому, что ранее H_2O пересчитывали на OH^- , перечисленным минералам разные авторы приписывают разные формулы, рассматривая их то среди гидроксидов [106], то, что правильнее, как оксиды [139]. С этой точки зрения псиломелан, рассматриваемый совместно с гидроксидами [121], правильнее помещать в один подотряд с остальными субкаркасными оксидами рода криптомелана, принимая для псиломелана формулу $(\text{H}_2\text{O}, \text{Ba})_{\leq 2}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_5\text{O}_{10}$. Это согласуется с отношением рассматриваемых минералов к соединениям включения и объясняет большое непостоянство их химического состава [36].

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ

К сложным оксидам относятся минералы, содержащие катионы двух сортов — A и B . Из них A -катионы имеют низкие СХ (обладают основными или даже избыточно-щелочными свойствами), тогда как B -катионы имеют высокие СХ , и они тем выше, чем ниже СХ катионов группы A . В зависимости от ведущего B -катиона эти сложные оксиды целесообразно делить на ванадиаты(IV), титанаты, танталониобаты, вольфраматы, порядок перечисления которых отвечает повышению СХ катионов B и постепенному

переходу от оксидов к оксоосолям, в которых СХ катионов B столь высоки, что в структуре возникают обособленные анионные радикальные группы, отличающие оксоосоль от сложных оксидов. В то же время следует иметь в виду, что из-за диагонального сходства Ti и Nb и шринк-анalogии Nb и Ta во многих минералах широко развиты изоморфные замещения не только $Nb^{5+} \rightleftharpoons Ta^{5+}$, но и гетеровалентные типа $M^+Ti^{4+} \rightleftharpoons \square(Nb, Ta)^{5+}$, $M^+Ti^{4+} \rightarrow \rightarrow M^{2+}(Nb, Ta)^{5+}$ и т. п., что приводит к появлению наряду с титанатами и тантало-ниобатами титано-ниобатов, ниобо-титанатов и тому подобных веществ. Именно с учетом сказанного и следует подходить к указанной последовательности перехода от титанатов к тантало-ниобатам. Среди титанатов и тантало-ниобатов минералы целесообразно рассматривать в последовательности, отвечающей уменьшению СХ катионов A , т. е. усилению их избыточно-щелочных свойств.

Ванадиаты (IV)

Известен лишь один природный оксид ванадия(IV) — ноланит, упрощенная формула которого на основе 16 атомов кислорода в гексагональной элементарной ячейке может быть дана в виде $Fe_3V_7O_{16} \rightarrow ({}^4)Fe^{2+}({}^6)(V^{3+}, Fe^{2+})({}^6)(V^{4+}, V^{3+})_3O_8$ [203]. Анионную упаковку можно рассматривать как весьма искаженную четырехслойную, а в структуре выделить шпинелевого типа четверки искаженных октаэдров¹².

Титанаты

Ульвит, формулу которого обычно пишут как $Fe_2^+Ti^{4+}O_4$, имеет структуру субнормальной шпинели (см. с. 134), а его кристаллохимическую формулу следует писать $({}^6)Fe({}^4)Fe({}^6)TiO_4$.

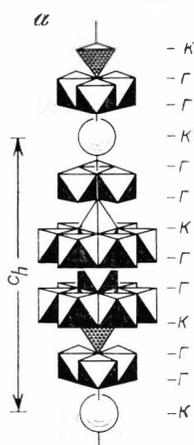
В основе структурного типа кричтонита [195, 197, 198] с общей формулой $M_{22}O_{38} \rightarrow AB_{21}O_{38} \rightarrow ({}^{12})A({}^4)B_2'({}^6)B_{19}O_{38}$ лежит схема девятислойной ПГУ (...*ггк*...)₃, в которой крупный катион A занимает одну из тринадцати анионных позиций X в k -слое (рис. 59, *а*). В *гг*-этаже заняты 7 из 13 октаэдрических положений, причем один из октаэдров изолирован (в данном этаже), будучи окружен шестеркой пустых октаэдров; остальные шесть объединяются общими ребрами в тройки (сравни структуру шпинели) и далее в ажурный сетчатый слой с двенадцатичленными петлями, облегающими шестерку пустых октаэдров (рис. 59, *б*). В двух смежных *гг*-этажах октаэдрический мотив является «дополнительным» к таковому *гг*-этажа — заняты как раз кольцевые шестерки октаэдров, пустующие в *гг*-этаже, и наоборот. Шестерные кольца из октаэдров связаны одиночными тетраэдрами, полярными в своем этаже. При стыковке двух смежных *гк*-этажей с противоположной ориентацией тетраэдров их основания взаимно центрируют шестерные кольца из октаэдров (рис. 59, *в*). Общая схема последовательности этажей дана на рис. 59, *а*. Результатом их компоновки по ромбоэдрическому закону является обобщение октаэдрами по 4—6 ребер с образованием весьма жесткого каркаса, содержащего в кубооктаэдрических полостях крупные катионы A . Дифференциация катионов внутри трехэтажных пакетов позволяет отнести данную структуру к субслоистым.

Шрейерит $V_2^3+Ti_3^4+O_9$ — член гомологической серии $M_2^3+Ti_{n-2}^4+O_{2n-1}$, известной для синтетических титанатов Fe^{3+} и Cr^{3+} , с $n = 5$ [199]. Его структура может рассматриваться как производная за счет кристаллографического сдвига от известного структурного типа иксиолита (см. ниже с. 150) $\alpha-PbO_2$. В результате наряду с зигзагообразными лентами из октаэдров иксиолитового (брукито-вольфрамитового) типа шириною в 1,5 октаэдра в структуре имеются ленты из октаэдров, где вдоль того же перио-

¹² В справочнике У. Штрунца [264] формула ноланита, по И. М. Тейлору и А. С. Радтке [267], $Fe_3^{3+} \cdot (Ti)V_2^4+V_3^5+O_{18}$, т. е. с иными состояниями для Fe и V , не говоря уже об иной анионной основе.

да $\sim 5 \text{ \AA}$ два октаэдра чередуются с одним; суммарная ширина ленты 2 октаэдра. Соотношения лент обоих типов 1:1 (рис. 60). Ленты располагаются в рамках анионной схемы двухслойной ПГУ, причем рентгеноструктурная элементарная ячейка (моноклинная; $a \sim 7,1$; $b \sim 5,0$; $c \sim 18,3 \text{ \AA}$; $\beta \sim 120^\circ$) охватывает в сумме 10 этажей, а моноклинная же кристаллохимическая ячейка может быть выделена в пределах двух этажей, но при сохранении двух параметров, третий c равен примерно 23 \AA — с нестандартным углом $\beta \sim 140^\circ$.

В структуре псевдобрукита $[246] \text{Fe}^{3+}\text{TiO}_5$ искаженные Ti-октаэдры (но Ti—O в узких пределах $1,91\text{--}1,95 \text{ \AA}$) образуют перовскитового типа цепочки вдоль короткого периода $b = 3,72 \text{ \AA}$. Атомы Fe имеют координацию $4 + 2$: первая четверка расстояний в пределах $1,90\text{--}1,93$, оставшиеся два — $2,25 \text{ \AA}$. Координационный полиэдр — очень деформированный октаэдр (рис. 61, а, справа), причем атом Fe располагается фактически в одном из четырех неправильных тетраэдров, или сфеноидов второго рода, на которые расчленяется любой октаэдр [171]. Если ограничиться для Fe первой координационной сферой, т. е. тетраэдрической координацией, то общий план строения псевдобрукита становится исключительно ясным (рис. 61, а, левая часть). Fe-тетраэдры спариваются по горизонтальному ребру (кстати, соответственно очень короткому $\sim 2,4 \text{ \AA}$), образуя димеры Fe_2O_6 , так называемые кленовые носики, уже неоднократно отмеченные для Li-Be-Zn-да и для Fe^{3+} -тетраэдров. Следует отметить, что расстояние Fe—Fe в димере-кластере $\sim 2,85 \text{ \AA}$, т. е. того же порядка, что и в корундоподобном $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в направлении [001] через общую α -вершину октаэдров. Здесь димеры, объединяя свободные вершины, выстраиваются в «антирутиловую» ленту Fe_2O_4 , точнее, в дополнительную к рутиловой ленте из октаэдров, комплементарную с ней¹³. Эти ленты сочленяются с TiO_5 -цепочками на двух уровнях (рис. 61, б), и в целом создается гибридный (анти)рутило-перовскитовый каркас из лент-цепей двух типов. Если перовскитоподобный каркас схематически обозначить как $\square\text{OX}_3$, где O — октаэдрический катион, \square — вакансия для крупного катиона, а (анти)рутиловый как $\text{OX}_2 \rightarrow$



13 Из антирутиловых лент сложена структура высокотемпературной модификации $\beta\text{-BeO}$ [261] с расстоянием Be—Be $2,24 \text{ \AA}$.

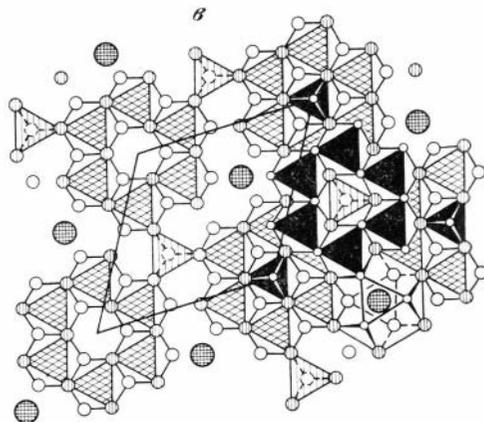
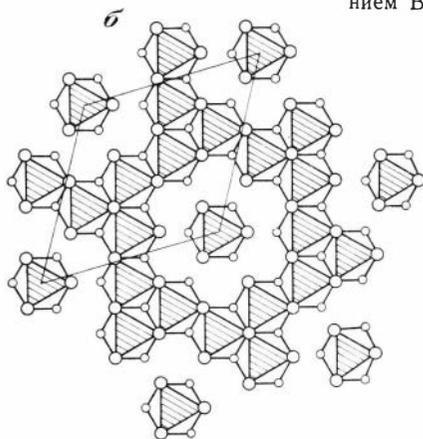


Рис. 59. Схема строения структуры типа кричтонита $(^{12})\text{A}^{(4)}\text{B}_2^{(6)}\text{B}_{19}\text{O}_{38}$

а — чередование этажей в рамках девятислойной плотнейшей упаковки. Шарик — атом А, б — g_2 -этаж; в — g_1 -этаж, расположенный выше g_2 -этажа, и фрагмент стыковки его со смежным k_2 -этажом. Справа внизу выделен один А-кубикооктаэдр

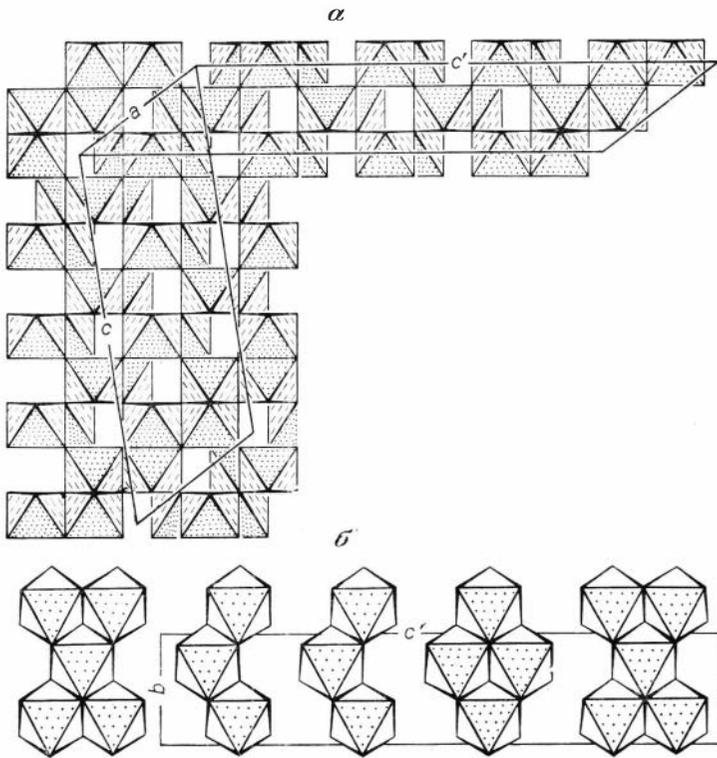


Рис. 60. Схема строения структуры шрейерита $V_2^{2+}Ti_3O_9$

a — выделение «рентгеноструктурной» элементарной ячейки на ac -трансляциях в рамках двухслойной плотнейшей упаковки. На ac -трансляциях выделена двухэтажная «кристаллохимическая» ячейка; b — план строения одного этажа — чередование лент двух типов

$\rightarrow T_2X_2$, где T — тетраэдрический катион, то их сумма $\square OX_2 + T_2X_2 = \square OT_2X_5 \rightarrow \square TiFe_2O_5$. Позиция вакансии \square в псевдобруките имеет окружение по тригональной призме (не считая еще одной смежной призмы и полукктаэдрических шапочек, имеющих общие грани с занятыми полиэдрами). При изоморфных замещениях эта позиция, очевидно, может иметь ограниченные возможности. Кстати, ромбическая элементарная ячейка псевдобрукита псевдотетрагональна: $a = 9,81$ и $b = 9,95$ Å, среднее значение $\sim 9,88$ Å почти точно совпадает с суммой соответствующих горизонтальных параметров рутила и перовскита (для субъячейки): $4,6 + 5,35 = 9,95$ Å.

Аналогичную структуру имеют карунт $MgTi_2O_5$ и твердые растворы карунта и псевдобрукитов — кеннедит $MgFe_3^{3+}Ti_3O_{10}$ и армолколит $(Mg, Fe)Ti_2O_5$.

Фройденбергит, которому первоначально была приписана идеализированная формула $Na_2Fe_3^{3+}Ti_7O_{18}$ на основании аналогии в метрике элементарной ячейки [172, 270] следует считать изоструктурным синтетической фазе Na_xTiO_2 , где $0 < x < 0,25$, или $Na_{\leq 1}(Ti^{4+}, Ti^{3+})_4O_8$ [169]. В этой структуре наряду с псевдобрукитовыми элементами каркаса — обобщением наклонных ребер октаэдров при характерном вершинном аспекте (что было типично еще для структуры анатаза TiO_2), появляются также типичные перовскитовые фрагменты — крупные катионы в вакантных анионных позициях ПКУ в окружении вершинно связанных M -октаэдров. Исходя из обобщенной формулы AM_4X_8 и данных химического анализа, формулу фройденбергита можно написать в виде $Na_{\leq 1}(Ti, Fe^{3+})_4O_8 \rightarrow NaFe^{3+}Ti_3O_8$. Некоторый дефицит Na, Fe и Ti по сравнению с теоретическим составом при наличии в анализах заметных количеств SiO_2 , H_2O (плюс K_2O , а также Nb — естественного заместителя Ti) позволяет, опи-

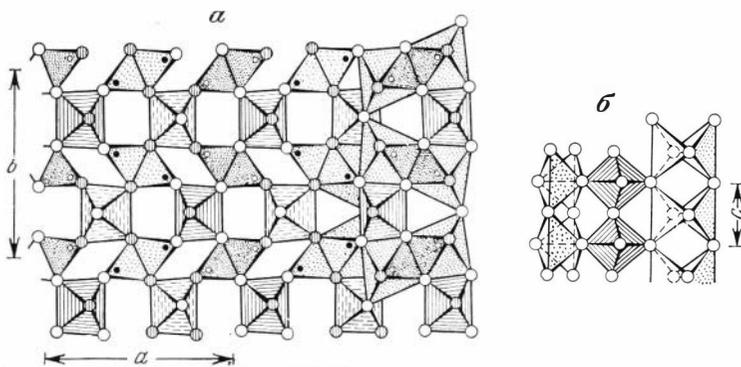


Рис. 61. Структура псевдобрукита Fe_2TiO_5

a — проекция вдоль короткой оси $c = 3,72 \text{ \AA}$. Штриховкой линейно выделены Ti -октаэдры на двух уровнях, точечной — Fe -тетраэдры или $\text{Fe}(4+2)$ -октаэдры (справа); *b* — схематическое профильное изображение перовскитового типа цепочек $\dots\text{TiO}_5\dots$ из октаэдров и «антирутиловых» лент $\dots\text{Fe}_2\text{O}_4\dots$ из тетраэдров. Большие кружки — атомы O , малые — Fe на высотах ~ 0 (светлые) и $1/2$ (темные)

раясь на общий план строения фройденбергита Na_xTiO_2 (рис. 62) и известные аналогии, сделать следующее предположение об изоморфных замещениях. Среди реберно связанных октаэдров выделяются коленчатые четверки их, в которых октаэдры переложены пустыми тетраэдрами (обычное следствие ПУ). Эти позиции, особенно между центральной парой октаэдров, представляются удобными для заселения с естественным уклоном

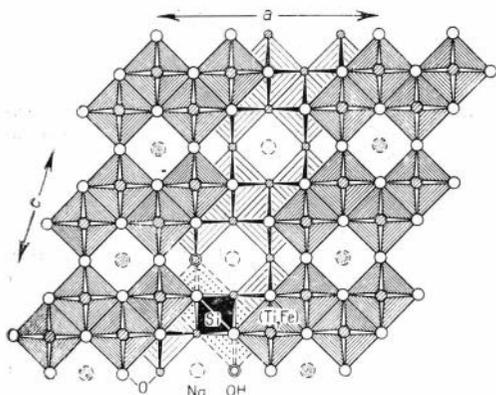


Рис. 62. Схема строения фройденбергита $\text{NaFe}^{3+}\text{Ti}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Na}_{1-y}\text{Fe}_{1+2x}^{3+}\text{Ti}_{3-2x}\text{Si}_x\text{O}_8\text{H}_{3x+y}$ в проекции вдоль оси $b = 3,82 \text{ \AA}$

катионов из смежных по z -граням октаэдров и замены периферийных O^{2-} -анионов на OH -группы, например, $(4)\text{Si} + 3\text{H} \rightarrow (6)\text{Ti} + (6)\text{Fe}$. Кстати, по аналогии с псевдобрукитом для Fe позволительно КЧ трактовать как $4+2$, что способствует исправлению баланса валентных усилий и нестандартному изоморфизму. Вариант усложненной (реальной?) формулы фройденбергита можно написать в виде $(\text{Na}, \text{K})_{1-y}\text{Fe}_x^{3+}\text{Ti}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_8\text{H}_{3x+y}$.

В каркасе фройденбергита выделяются пакеты реберно связанных октаэдров, сочлененные между собой лишь вершинами (плюс полиэдрами катионов Na в координации ≤ 12). В итоге мотив можно считать субслоистым.

Перовскит CaTiO_3 обладает уже типично каркасной структурой. Каркас (см., например, [13, 126]) построен из TiO_6 -октаэдров, связанных друг с другом своими вершинами, тогда как Ca , занимая одну четверть анионных позиций в схеме ПКУ, располагается в крупных кубооктаэдрических пустотах, несколько деформированных в результате искажения псевдокубической ячейки. Аналогичную структуру имеют такие титано-ниобаты, как лопарит, ниоболопарит, иринит, ниобат луешит, возможно, улигит-титанат с ИП Al и Zr и большое число синтетических фаз.

В заключение обзора структур титанатов следует сказать, что известны еще три минерала, являющихся цирконо-титанатами, в которых нет изоморфизма между Ti и Zr (соотношение их определяется простыми числами): кальциртит, циркелит и полимигнит, причем два последних минерала обычно находятся в метамиктном состоянии и структура их до сих пор не ясна [27]. Кальциртит с идеализированным составом $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$, подобно рассмотренному ранее курнакиту Mn_2O_3 , относится к серии поэтаж-

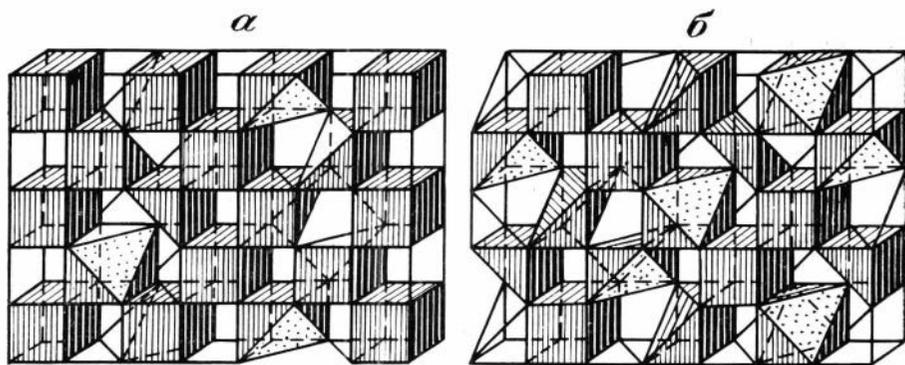


Рис. 63. Два смежных *ac*-этажа (*a* и *б*) в идеализированной структуре кальцитита $(^{6})\text{Ca}^{(8)}(\text{Ca}, \text{Zr})_2^{(7)}\text{Zr}_4^{(6)}\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ как производной вычитания от структуры типа флюорита [127]

но организованных структур с «кручеными» анионными сетками из квадратных и тригонных петель. В результате наложения таких сеток образуются деформированные полиэдрические полости с КЧ от 4 до 8. В ряде случаев, считая центры некоторых больших квадратов потенциальными анионными вакансиями, можно все петли свести к четырехугольным, идеализируя их далее до квадратных. Сочетание сеток только с квадратными петлями, естественно, дает простые по геометрии структуры типа CsCl , CaF_2 и их производных. Этим объясняется распространенная и в определенном отношении удобная интерпретация ряда структур как производных вычитания от CaF_2 . Структура кальцитита — еще один пример такой трактовки [27], когда соединение рассматривается как член гомологической серии MnO_{2n-2} . При данном подходе одна девятая часть анионов в структурном типе CaF_2 упорядоченно «выкидывается», и после деформации наряду с полиэдрами кубической конфигурации образуются семивершинники и октаэдры (следует помнить, что это лишь удобный геометрический прием). На рис. 63 два фрагмента структуры оформлены на основе идеальной схемы $\text{MO}_2 \rightarrow \text{M}_9\text{O}_{18-2}$. В одном из *ac*-этажей имеются только Ca-кубы и Zr-семивершинники, в другом (Ca, Zr)-кубы, Zr-семивершинники и Ti-октаэдры. Трансляция содержит три пары этажей. Структурная формула $(^{6})\text{Ca}^{(8)}(\text{Ca}, \text{Zr})_2^{(7)}\text{Zr}_4^{(6)}\text{Ti}_2\text{O}_{16}$, мотив координационного типа.

Тантало-ниобаты

В тантало-ниобатах в качестве катионов А выступают (перечислены по мере снижения ν_i): $(^6)\text{Al}^{3+}$ (46,6), $(^6)\text{Fe}_H^{2+}$ (18,8—23,4), $(^6)\text{Mn}_H^{2+}$ (18,2—20,8) Ca^{2+} (8,3—9,9) и Na^+ (4—4,7). При этом из тантало-ниобатов Al в природе известен лишь редкий симпсонит. Установлены также редкие тантало-ниобаты, в которых в качестве значительной ИП обнаруживается Sn-икснолит, уджинит и оловотанталит. Гораздо шире распространены тантало-ниобаты Fe_H^{2+} , Mn_H^{2+} (род колумбита-танталита, икснолит, тапиолит), Ca, Na (род пирохлора, группа луешита). Учитывая это и генетические связи отдельных минералов друг с другом, тантало-ниобаты Fe_H^{2+} , Mn_H^{2+} и Sn^{4+} целесообразно объединить в одно семейство колумбита. Симпсонит в этом случае выделяется в самостоятельную группу, и его структуру целесообразно рассмотреть прежде всего.

Структура симпсонита $\text{Al}_4\text{Ta}_3\text{O}_{13}(\text{OH}) = 7(^6)\text{MX}_2$ [21], основана на схеме двухслойной ПГУ, в одном этаже которой заселены катионами Al четыре октаэдра (из семи на петлю гексагональной элементарной ячейки), а в другом — катионами Ta три октаэдра, которые располагаются под тройкой пустых октаэдров первого этажа (рис. 64). Октаэдры собраны в тройки вокруг тройных осей, причем замена $\text{OH} \rightarrow \text{O}$ осуществляется внутри Al-тройки; четвертый Al-октаэдр другого кристаллографического сорта,

он располагается на оси 6_3 . Совместно Al-октаэдры обоих сортов образуют реберно связанную сетку с просветами в три октаэдра. В соответствии с неравноценностью этажей в рамках координационного мотива выделяется субслоистый.

Тантало-ниобаты Fe_H^{2+} и Mn_H^{2+} известны в виде разных полиморфных модификаций. Они могут иметь упорядоченные структуры типа тапиолита колумбита; существуют полностью неупорядоченные и частично упорядоченные фазы. Появление той или иной конкретной структуры определяется не только температурой и давлением, но также составом — соотношениями между Fe_H^{2+} и Mn_H^{2+} , Nb^{5+} и Ta^{5+} , степенью замещения части $(Fe, Mn)^{2+}$ на $(Fe, Mn)^{3+}$, зависящей от Eh среды.

Тапиолит $Fe(Ta, Nb)_2O_6$ имеет триутиловую структуру, т. е. структуру типа рутила, в которой из-за упорядоченного заселения октаэдрических пустот в лентах (два октаэдра с $(Ta, Nb)^{5+}$, затем один с Fe^{2+} и т. д.) параметр c увеличивается в 3 раза по сравнению с тем же параметром у рутила.

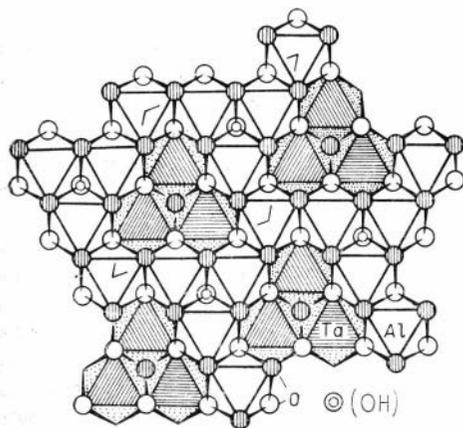


Рис. 64. Структура симпонита $Al_4Ta_3 \times O_{13}(OH)$ в схеме двухслойной плотнейшей упаковки (проекция вдоль оси $c = 4,52 \text{ \AA}$)

Структуры минералов семейства колумбита с общей формулой $n \cdot (MO_2)_2$ построены из реберно-связанных зигзагообразных октаэдрических лент брукитового типа, но укладываемых по закону двухслойной ПУ, т. е. с обобщением в смежных этажах только вершин. Минимальная элементарная ячейка состава M_4O_8 содержит две M_2 -ленты (по одной в каждом этаже). В случае их кристаллографической идентичности возникает структура иксиолита (рис. 65, а) $(Ta, Nb, Sn, Fe, Mn)O_2$ со статистическим распределением и характерными параметрами ячейки¹⁴. Колумбит $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ имеет структуру, производную от иксиолита за счет упорядоченного размещения катионов (рис. 65, б). В ней выделяются

по составу двухэтажные (Nb, Ta) -сетки, связанные (Fe, Mn) -лентами, что делает мотив субслоистым.

Относительно условий появления той или иной структуры в природных минералах данных недостаточно, и здесь приходится использовать экспериментальные результаты исследования соответствующих систем [84]. Эта зависимость достаточно сложная, и на нее оказывают влияние температура, давление, состав системы. Опираясь на свои исследования, А. И. Комков и О. Ю. Дубик высказывают сомнение в возможности существования в природе колумбита $FeNb_yTa_{2-y}O_6$ с $y < 1,5$, тогда как тапиолитовой структурой могут обладать как $FeTa_2O_6$, так и $FeNb_2O_6$, $MnTa_2O_6$ и изоморфные смеси рядов $FeTa_2O_6$ — $FeNb_2O_6$ и $FeTa_2O_6$ — $MnTa_2O_6$. Кроме того, они обращают внимание на стабилизацию неупорядоченных тапиолитовой и колумбитовой структур присутствием в соединении ИП Fe^{3+} и Mn^{3+} , что подтверждено ими экспериментально.

Ринурсунит $Ca(Ta, Nb)_2O_6$, обнаруженный недавно в пегматит-апликовой дайке [193], — структурный аналог эшинита [2] и синтетического $CaTa_2O_6$ [211]. Структура каркасного типа из сдвоенных по ребру перовскитовых цепочек (рис. 66) и условно может рассматриваться как производная от перовскита за счет кристаллографического сдвига. В результате сдвигаются и цепочка и межцепочечные каналные полости, причем крупные катионы А фактически занимают сдвоенные пустоты с «автоэкономией»: $ABX_3 \times 2 = A_2B_2X_6 \rightarrow A \square B_2X_6$. Их координационный полиэдр — двухша-

¹⁴ Его синтетический структурный аналог α - PbO_2 .

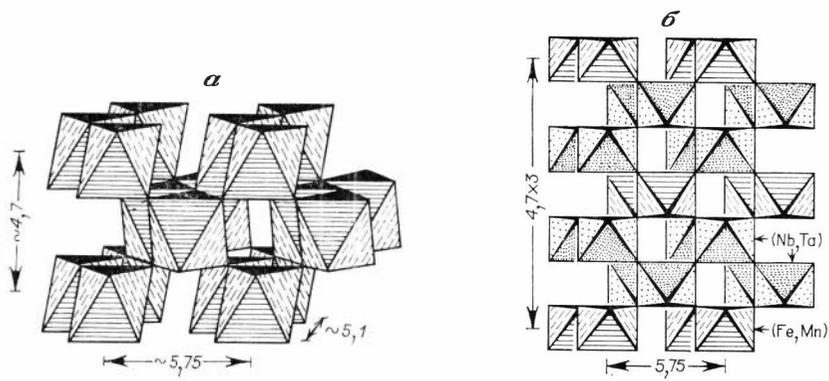


Рис. 65. Структура иксиолита $(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_2$ (а) и колумбита $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ (б) в рамках схемы двухслойной плотнейшей упаковки

В колумбите ленты брукитового типа упорядочены в пределах утроенной иксиолитовой ячейки, в сумме шестиэтажной

почная тригональная призма, девятый лиганд (третья шапочка) выбивается из стандартных пределов межатомных расстояний. Структурные соотношения и изоморфизм катионов в титано-тантало-ниобатах состава $A\text{B}_2\text{X}_6$ рассматриваются в работе В. Б. Александрова [3].

Ниобат натрия луешит NaNbO_3 и ниоботитанат кальция и натрия латрапит $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ относятся к структурному типу перовскита, каркасные.

Минералы рода пироклора с общей формулой $A_2\text{B}_2\text{X}_7 \rightarrow {}^{(8)}\text{A}_2\text{X}^{(6)}\text{B}_2\text{O}_6$, где $A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{TR}, \text{U}, \text{Th}, \text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}, \text{Sr}$; $B = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+}$; $X = \text{O}, \text{OH}, \text{F}, \text{H}_2\text{O}$, характеризуются, как и перовскит, каркасной структурой из B -октаэдров, обобщающих все свои вершины (и только вершины). Стехиометрия каркаса соответственно такая же: $\text{B}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{BO}_3$, а седьмой анион X из общей формулы особый не только по составу, но и по положению и роли в структуре — он занимает центр крупной полости в каркасе на стыке двух систем сквозных каналов и окружен по тетраэдру катионами A . Полость напоминает лавесовские «фонари» в структуре содалита, имея, в частности, четыре шестиугольной формы «окна», расположенные по тетраэдру. В центрах шестиугольных «окон» помещаются A , а поскольку они являются смежными для двух X -полостей, координация A -катиона состоит из шести O -анионов (окно-кольцо) плюс два X -аниона. Кольца заметно гофрированы, и если четверку атомов (ребра октаэдров, см. рис. 67)

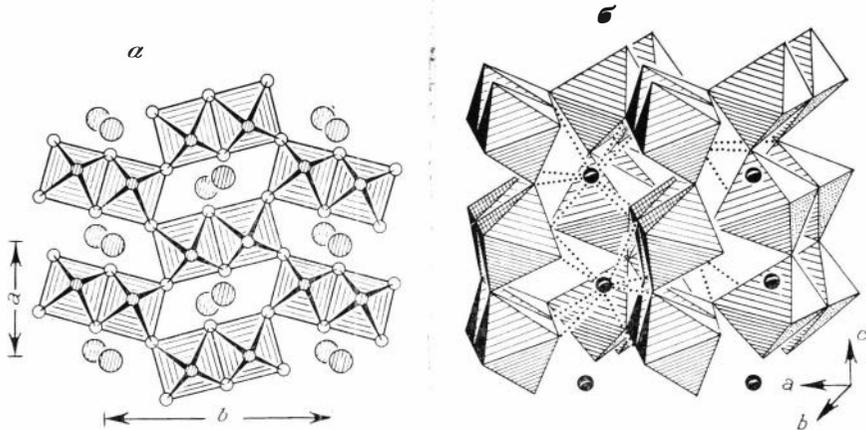


Рис. 66. Структура ринурсунита $\text{Ca}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ — эшшинита $(\text{Ce}, \text{TR})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$

а — схематический план — каркас, образованный двояными по ребру перовскитовыми цепочками из $\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}$ -октаэдров: большие кружки — атомы $({}^{(8)})\text{Ca}, \text{Ce}, \text{TR}$ на уровнях апикальных O -анионов; б — общий вид с акцентом на профильное изображение качающихся цепочек с периодом в два октаэдра [2]

более решительно вывести из плоскости кольца, то на месте гексагональной бипирамиды при желании можно увидеть деформированный куб с двумя X -вершинами по объемной диагонали.

Фактически восьмерка расстояния $A-O$, X распадается на $2 + 6$. Любопытно также, что XA_4 -тетраэдры образуют трехмерную связь кристобалитового типа (точнее, антикристобалитового, $XA_2 \rightarrow A_2X$, как и одна из двух систем — любая — в Su_2O ; см. ниже). Этот каркас взаимно пронизывает каркас из B -октаэдров, катионная геометрия которого такая же: центры октаэдров — B -катионы — располагаются по мотиву O -анионов в кристобалите. Если в кристобалите O -тетраэдры содержат атом Si , то здесь в соответствии с иными масштабам и функциями B -тетраэдры содержат (формально — с внешней стороны каждого из шести ребер) шесть O -анионов в форме пустого октаэдра. Таким образом, математическая аналогия приводит к следующей форме записи: $(SiO_2) \cdot (SiO_2)' \rightarrow (XA_2) \cdot (O_6B_2) \rightarrow A_2X \cdot B_2O_6$. Если в структуре Su_2O имеются два одинаковых антикристобалитовых каркаса, то в пирохлоре эти каркасы разные. Естественно, что все эти эффекты не более чем следствие симметрии и данные выкладки приведены лишь с целью способствовать пониманию и усвоению общей схемы строения важного структурного типа.

Пирохлоровый каркас из октаэдров весьма стабилен и реализуется для больших групп составов с разными валентностями у A и B [271], причем он устойчив и при дефиците в части атомов A и X . Описание геометрии каркаса может быть дано с разных точек зрения. Наиболее корректным и в тоже время простым нам представляется следующее, отраженное, в частности, в рис. 67, *а, б*. Каркас может быть поэтажно собран из перовскитовых цепочек, простирающихся в двух взаимоперпендикулярных направлениях, по диагоналям любой грани куба, например [110] и $[1\bar{1}0]$. Цепочки «качающиеся», как это наблюдается и для ромбической структуры перовскита: в $CaTiO_3$ период цепочки в два звена $\sim 7,6 \text{ \AA}$ (против $\sim 7,9$ высокосимметричной «натянутой» цепочки), в кубическом пирохлоре с $a \sim 10,5 \text{ \AA}$ он равен $a\sqrt{2}/2 \sim 7,4 \text{ \AA}$. Цепочки укладываются «поленницей», взаимно перекрываясь теми участками, которые стянуты до размера ширины цепи, т. е. до ребра октаэдра (рис. 67, *а, б*). В месте их контакта O -анионы образуют конфигурацию октаэдра, такого же размера, что и BO_6 -октаэдры, но пустого (об этом октаэдре и шла речь при обсуждении геометрии B -каркаса.)

На рис. 67, *в* представлен еще один аспект структуры пирохлора — вдоль тройной оси. Здесь характерно выделяется сеточный мотив из октаэдров с тригональными и гексагональными петлями. Тригональные стягиваются октаэдрами же, но иной ориентации, а в гексагональных располагаются катионы A (в центре) и X -анионы (выше и ниже). Но это не сквозной гексагональный мотив со свойственными ему каналами, и группы A_2X вдоль каждой из тройных осей блокируются октаэдрами смежных двухэтажных фрагментов. Последние, сочленяясь по закону F -решетки, включают A_2X -содержимое в отсеки-соты в форме малого (примитивного) ромбоэдра этой F -ячейки, впрочем, оставляя для каждого по шесть гексагональных окон-выходов. Так как в каждом окне находится катион A , также наполовину принадлежащий данному отсеку, получаем формульное соотношение $A_2X + 6/2A = A_4X_2 \rightarrow A_2X$. Вдоль направлений гранных диагоналей ячейки эти окна, хотя и наклонные, выстраиваются в сквозные каналы (рис. 67, *б*). Разветвленная система ходов при стабильном каркасе из октаэдров обуславливает ионообменные свойства пирохлора [156].

На рис. 67, *г и д* структура пирохлора модельно оформлена на основе матрицы флюорита. После упорядоченного исключения из сверхструктуры типа CaF_2 одной восьмой части анионных позиций можно получить топологическую схему строения пирохлора. Анионные вакансии при деформации попадают в центры выше упомянутых пустых октаэдров на стыке пирохлоровых цепочек. Эта модель привязывает пирохлор к наиболее простой геометрии, но с оговоркой, что терпимость пирохлора все-таки не столь велика, чтобы его архитектура реально приблизилась к флюоритовой.

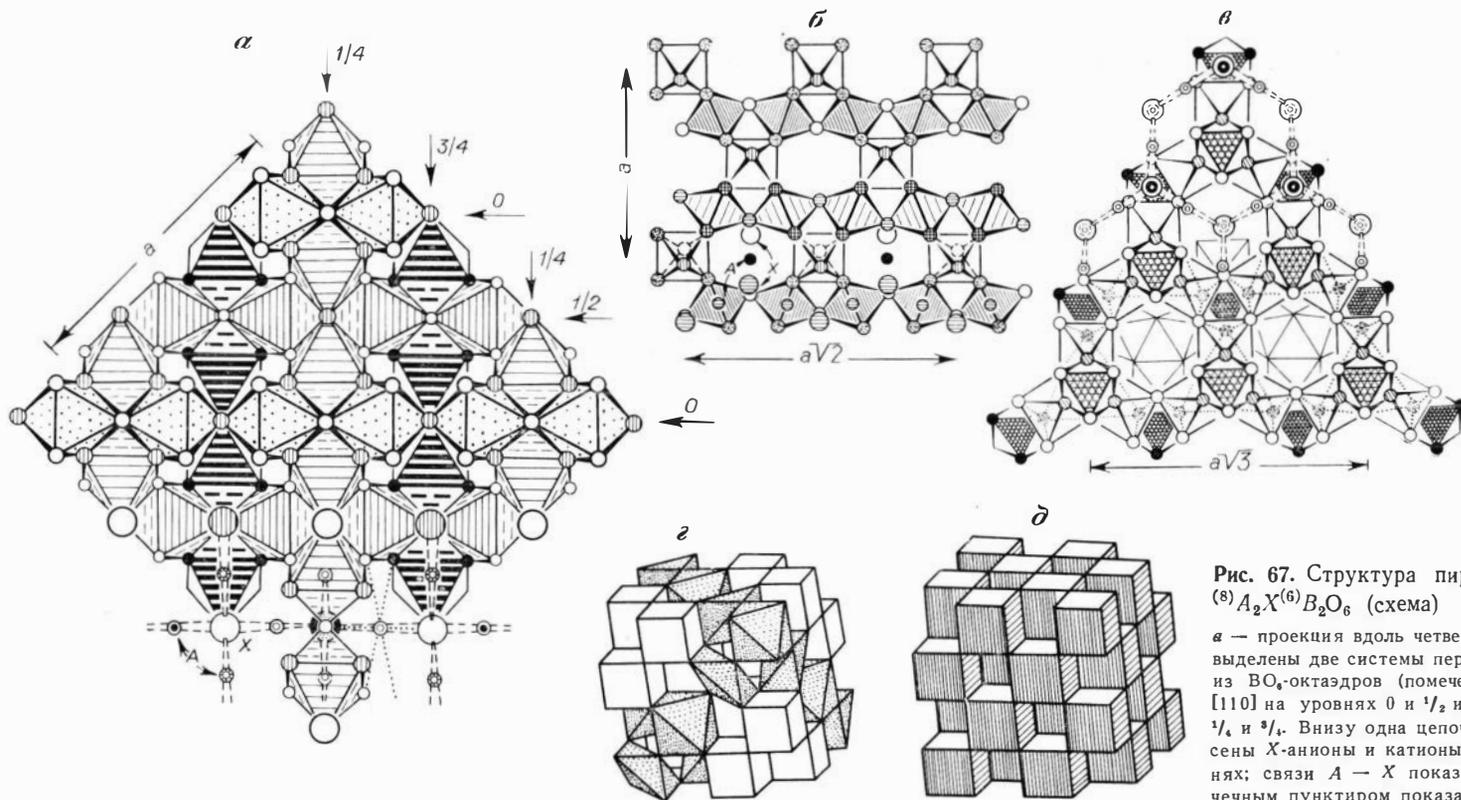


Рис. 67. Структура пирохлора
 $(^{8})A_2X^{(6)}B_2O_6$ (схема)

α — проекция вдоль четверной оси. В каркасе выделены две системы перовскитовых цепочек из BO_6 -октаэдров (помечены стрелками): по $[110]$ на уровнях 0 и $1/2$ и по $[\bar{1}\bar{1}0]$ на уровнях $1/4$ и $3/4$. Внизу одна цепочка опущена и нанесены X-анионы и катионы A на четырех уровнях; связи A — X показаны пунктиром; точечным пунктиром показана координация одного из катионов A;

β — проекция вдоль $[110]$ — «поленица» из перовскитовых цепочек, уложенных в двух взаимно перпендикулярных направлениях; внизу показано A_2X -содержимое полостей, образованных пересечением двух систем сквозных каналов;

γ — частичная проекция вдоль $[111]$; в гексагонально-тригональной сетке из BO_6 -октаэдров в вершинной ориентации (светлые) тройки их стянуты попеременно сверху и снизу октаэдрами в гранной ориентации (заштрихованы); вверху показана «антикristобалитовая» вязь A_2X ;

δ — модельная схема пирохлора как дефектно-трансформационной производной флюорита (δ)

Структура рассматриваемых среди сложных оксидов минералов рода вольфрамита с формулой $ABX_4 \rightarrow ({}^{6}Fe, Mn)({}^{6}WO)_4$ является производной упорядочения от структуры иксиолита (см. рис. 65, а). Брукитовой конфигурации ленты из искаженных Fe, Mn и W-октаэдров, часто называемые собственно вольфрамитовыми, размещаются каждая в своем этаже. Изолированность лент каждого сорта от себе подобных при резком различии сортов выдвигает на первый план субленточный мотив в рамках субслоистого — координационного. Следует отметить, что структура вольфрамитового типа возникает при относительно высокой СХ катионов А. В случае катионов с более низкими СХ усиливаются связи В—Х с образованием типичных оксосолей тетраэдрических радикалов, например $(WO_4)^{2-}$, как это имеет место в шеелите $({}^8Ca({}^4)WO)_4$. Между структурами типа шеелита и вольфрамита можно найти топологическую связь и переход деформационного плана; минимальные (но остающиеся принципиальными из-за

разной симметрии) различия в геометрии связей существуют на морфотропной границе $({}^6Cd({}^6)WO)_4 \rightarrow ({}^8Cd({}^4)WO)_4$ [61]. Учитывая это, а также тесную генетическую связь вольфрамитов с шеелитом, в систематических курсах минералогии их следует не разделять по формально-структурному признаку, а рассматривать совместно в классе вольфрамов, памятуя указанную специфику структуры вольфрамитов, показывающую их органическую связь со сложными оксидами и постепенный переход от последних к оксосолям (см. положение класса вольфрамов по СХ/КЧ; с. 53).

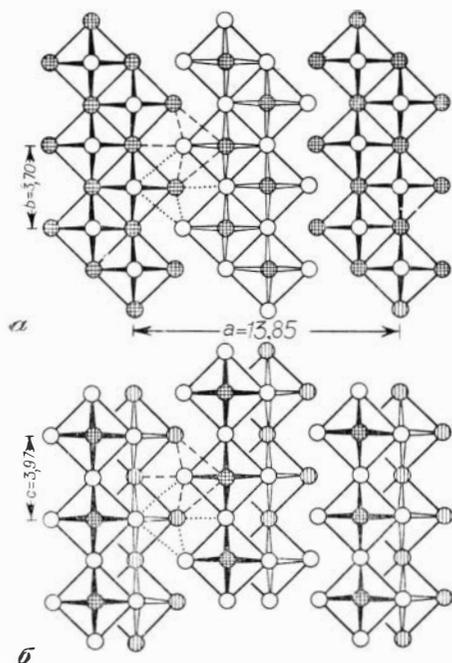


Рис. 68. Две проекции структуры молибдита MoO_3 (идеализация в схеме ПКУ)

Кроме фактического, непоказанного здесь искажения октаэдров в слое за счет смещения атомов Мо к односвязанным (концевым) анионам с дифференциацией КЧ до $2 + 3 + 1$, несколько раздвинуты сами слои. Пунктиром частично обозначены пустые межслоевые октаэдры

октаэдров (высота этажа — диагональ октаэдра), а затем попарно объединить такие сетки с обобщением двух ребер у каждого октаэдра, образуются полуплоскостные сетки-стенки, параллельные (100) (рис. 68, а, б). Пренебрегая искажениями, анионы можно расположить по схеме ПКУ с одной третьей частью занятых октаэдрических пустот. Сетки-стенки представляют своеобразные двумерные молекулы, удерживающиеся за счет остаточных связей. Внутрислойные связи Мо—О резко различны в соответствии с наличием трех разнокоординированных атомов О: одно-, двух- и трехсвязных с расстоянием Мо—О в диапазоне 1,8—2,35 Å [168].

Структура щербинаита V_2O_5 , по данным исследования синтетического пентоксида ванадия [170], состоит из двусторонних сеток V-пятивершинни-

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Из молекулярных кристаллов в рассматриваемом надотделе в природе известны лишь два простых оксида — щербинаит V_2O_5 и молибдит MoO_3 .

Генезис слоистой структуры молибдита с искаженно-октаэдрической координацией атомов Мо удобно представить следующим образом. Если структуру типа перовскита расчленил на одноэтажные сетки из вершинно-связанных

ков в форме, промежуточной между тригонально-бипирамидальной и полуоктаэдрической. Расстояния V—O неравномерны: 1,585 Å (ванадилная связь); 1,780; 1,878 (дважды) и 2,021 Å. Следующее расстояние, условно дополняющее полиэдр до октаэдра, равно уже 2,785 Å. Схему строения V_2O_5 можно представить, исходя из молибдитовой. Если смежные стенки Mo_2O_6 (рис. 68) сдвинуть на полпериода по v и s осям, объединив их боковые вершины, лежащие теперь в зеркальных плоскостях, а затем слегка растянуть конструкцию (уже состава M_2X_5) вдоль оси c_m до 4,37 Å, сместив пару катионов около одной m -плоскости в верхние (относительно c -оси) полуоктаэдры, а около соседней — в нижние, получим идеализированный вариант структуры щербинаита. Второй короткий период сохранился ($b_{щ} = 3,56$ Å; $b_m = 3,70$ Å), а длинный уменьшился за счет сдвига и утоньшения стенок ($a_{щ} = 11,51$ Å; $a_m = 13,85$ Å). Как и в молибдите, здесь можно увидеть искаженную схему ПКУ с упаковочным коэффициентом $V_0 = 17,9$ Å³. У каждого полиэдра три O-вершины в тройной координации по ванадию, одна в двойной и последняя в одинарной. В соответствии со слоистым мотивом V_2O_5 обладает совершенной спайностью по (001).

ОКСИДЫ f -ЭЛЕМЕНТОВ

ПРОСТЫЕ ОКСИДЫ

Простые оксиды f -элементов — торанит ThO_2 , церанит CeO_2 и уранинит UO_2 — относятся к структурному типу флюорита (см. рис. 67, d). В уранините отмечается отклонение от стехиометрии за счет окисления части U^{4+} до U^{6+} . Исходя из стерических соображений, можно было бы ожидать модель нестехиометрической фазы, связанную с образованием катионных вакансий¹⁵: $U_{1-x}^{4+}U_x^{6+}O_2$. Однако все данные свидетельствуют в пользу образования фазы внедрения¹⁶, содержащей избыточный кислород [148]: $UO_{2+x} \rightarrow U_{1-x}^{4+}U_x^{6+}O_{2+x}$. Исходная кубическая координация части U, очевидно, искажается за счет появления линейных уранильных групп $(UO_2)^{2+}$.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ

Сложные оксиды f -элементов в зависимости от преобладания того или иного катиона группы В, так же как и предыдущие сложные оксиды, делятся на титанаты, тантало-ниобаты и молибдаты, хотя во многих случаях они относятся например к титано-тантало-ниобатам, цирконо-ниобато-титанатам и т. д.

Титанаты

В природе известны три минеральных вида, которые можно отнести к титанатам f -элементов: браннерит $U^{4+}Ti_2O_6$, торутит $ThTi_2O_6$ и кобейт $(Y, U)(Ti, Zr, Fe, Nb)_3(O, OH)_7$. Все они метамиктные, и об их строении можно судить лишь по структуре синтетических аналогов; при метамиктизации U-содержащих минералов происходит частичное окисление $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$, сопровождающееся появлением H_2O (сравни далее с семейством седовита). В структуре торутита — синтетический $ThTi_2O_6$ [260] — выделяются ступенчатые слои-этажи из реберно связанных Ti-октаэдров, проложенные лентами рутилового типа из Th-октаэдров (рис. 69, a). Каждая ступенька — это пара перовскитовых цепочек, объединенная по общему ребру; смежные ступеньки взаимно «прорезают» друг друга с обобщением двух наклонных ребер у каждого октаэдра. Все анионы имеют КЧ = 3

¹⁵ Такая модель применяется Г. А. Сидоренко в «Кристаллохимия минералов урана» [135].

¹⁶ В системе U—O известно большое число микрофаз в терминологии Р. Колонга [83] с общей формулой UO_{2+x} , данные по которым суммированы Ю. М. Дымковым [64].

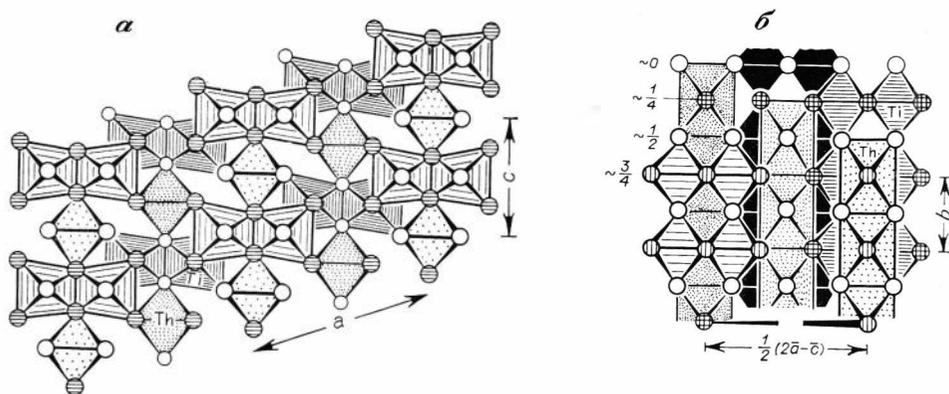


Рис. 69. Идеализованное изображение структурного типа торутита ThTiO_6

a — проекция вдоль оси $b \sim 3,8 \text{ \AA}$; торцовая укладка двоянных перовскитовых цепей из Ti-октаэдров и рутиловых лент из Th-октаэдров; b — проекция на плоскость, перпендикулярную c -оси, подчеркивающая соразмерность длинных ребер у крупных Th-октаэдров с диагоналями у Ti-октаэдров

($2\text{Ti} + \text{Th}$ или $2\text{Th} + \text{Ti}$), как это характерно для соединений типа $(M^{4+})_m\text{O}_{2m}$. Однако существенное размерное различие двух сортов катионов M^{4+} обуславливает оригинальный мотив, в котором вершинно-связанные цепи из Ti-октаэдров сочленяются с реберно-связанными лентами из более крупных Th-октаэдров (рис. 69, б) ¹⁷.

Браннерит изоструктурен торутиту; кристаллоструктурные данные для кобеита отсутствуют.

Тантало-ниобаты

Самарскит ($\text{Y, Ln, U, Ca, Fe}^{2+}$) ($\text{Nb, Ta, Fe}^{3+}, \text{Ti}$) O_4 и иттротанталит ($\text{Y, Er, Fe}^{2+}, \text{U}$) (Ta, Nb) O_4 обычно метамиктны, после прокаливания выявляется вольфрамитоподобная (см. также иксиолит) метрика элементарной ячейки. В некоторых случаях упорядочение реализуется на основе утроенной вольфрамитовой субъячейки [106], т. е. в колумбитоподобной (а точнее, видимо, в ферсмитового типа) структуре.

Ферсмит (Ca, TR) (Nb, Ti) O_6 и эвксенит (Y, Ln) (Nb, Ta, Ti) O_6 изоструктурны [1]. Общая организация структуры подобна таковой в колумбите (Fe, Mn) (Nb, Ta) O_6 (см. рис. 65, б). Мотив из октаэдрических лент сохраняется, а замена Fe, Mn на более крупные Ca, TR вызывает направленное искажение тригональных сеток плотнейшей упаковки, ограничивающих А-этаж (рис. 70), в сторону их ромбо-квадратизации с повышением координации катиона А до восьми ¹⁸. Структура остается субслоистой.

Дальнейшее относительное укрупнение А в соединениях с формулой AB_2O_6 приводит к морфотропному переходу структурного типа ферсмита эвксенита в структурный тип эшинита (Ce, Th, Ca) (Nb, Ti, Ta) O_6 с каркасным мотивом из В-октаэдров (см. описание ринурсунита и рис. 66).

Характеристика метамиктного самирезита противоречива и недостаточно надежна, в некоторых справочниках [121, 264] он отнесен к U, Pb-пирохлору. Рентгенограммы некоторых прокаленных образцов показывают аналогию с синтетическим UTa_2O_8 [106], в свою очередь изоструктурным с U_3O_8 . Основываясь на этих данных, структуру самирезита можно предположительно связать с производными U_3O_8 , снабдив его формулой типа $(\text{U, TR, Pb})(\text{Nb, Ti})_2(\text{O, OH})_8$.

¹⁷ В структуре можно выделить типичные рутиловые фрагменты (смешанные ленты, параллельные c -оси на рис. 69, а, это вырезка из рутиловых стенок, параллельных (110) (см. рис. 55)), но они стыкуются иначе, в рамках анионной промежуточной между объемноцентрированной и ПКУ [8, 171].

¹⁸ Аналогичная ситуация характерна для КЧ Mg и Ca, например, в пироксенах гиперстене $(Mg)_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и диопсиде $(Ca)_2\text{MgSi}_2\text{O}_6$. В рамках схемы плотнейшей упаковки октаэдров легко перевести в «нормальный восьмивершинник» за счет присоединения трех смежных тетраэдрических отсеков-сфероидов $2T + t$ [171].

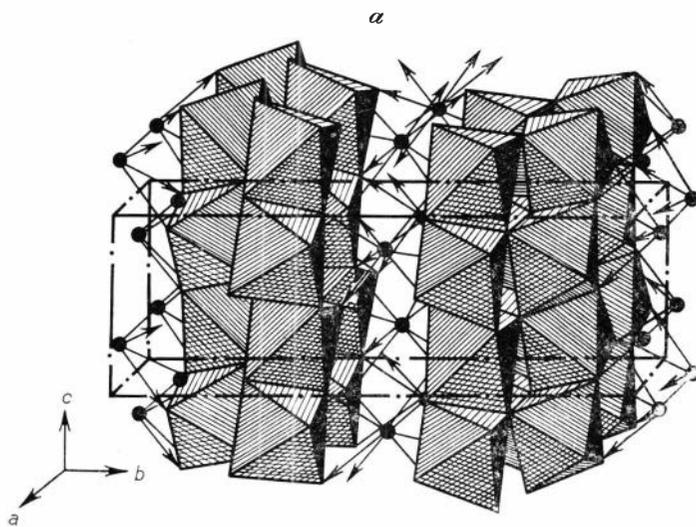
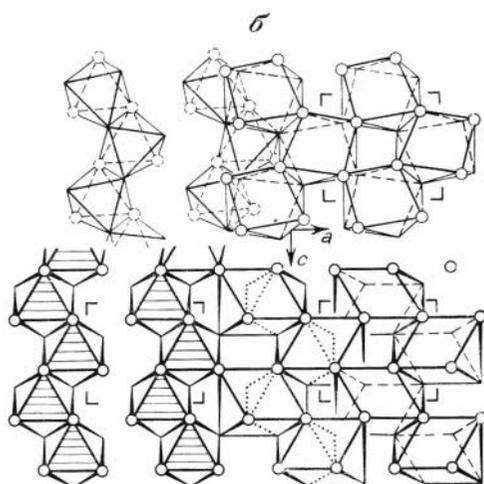


Рис. 70. Структура ферсмита-эвксенита $(^{8})A(^{6})B_2O_6$

a — общий вид; чередование вдвоенных этажей *B*-октаэдров и одиночных этажей *A*-катионов в восьмерной координации; *б* — вверху — реальная конфигурация и сочленение *B*-октаэдров и *A*-восьмивершинников в гранном аспекте деформированной плотнейшей упаковки. Внизу — идеализированная схема ПУ и эволюция колумбитовых-брукитовых лент из октаэдров (слева) до перфорированной стенки из «нормальных восьмивершинников» (справа)



Минералы рода фергуссонита $Y(Nb, Ta)O_4$ имеют структуру, геометрически подобную структуре шеелита $(^{8})Ca(^{4})WO_4$, т. е. с тетраэдрической координацией у Nb, Ta. Это позволяет рассматривать их как соединения, логически намечающие переход от сложных оксидов к оксосолям. Учитывая, однако, что в природе таких минералов мало и генетически они связаны с другими рассмотренными здесь сложными оксидами, отрывать их в курсах минералогии вряд ли целесообразно. С другой стороны, такая дифференциация не исключена при систематизации неорганических соединений в целом, поскольку известно большое число синтетических ниобатов и танталатов с аналогичной структурой.

Молибдаты

Сюда относятся два редких минерала — седовит UMo_2O_8 и моурит UMo_6O_{20} , объединяемые (предположительно) в структурное семейство седовита. Их структуры трактуются как гомеотипные со структурами синтетических оксидов урана и молибдена и производные по структуре ромбической модификации U_3O_8 [135]. Для структур этого семейства характерны каркасные мотивы из связанных вершинами октаэдров и частично пентагональных или гексагональных бипирамид. Наличие U^{4+} делает седовит и моурит неустойчивыми (окисление $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$), с усложненным составом, включающим уранильные группы и H_2O .

Из обзора кристаллических структур оксидов данного подкласса вытекает ряд общих выводов, основные из которых сводятся к следующему.

1. Все рассмотренные оксиды характеризуются ионной связью катионов с кислородом при КЧ катионов 6 или выше; КЧ, равное 4, для этих оксидов исключительно редко (обычно это относится к небольшим количествам Si, оно же установлено для Fe^{2+} в ульвите).

2. Среди минералов данного подкласса очень немногие относятся к кластерным (род ильменита) и молекулярным кристаллам (молибдит), подавляющая же их масса — нормальные оксиды.

3. Схемам плотнейших или плотных упаковок подчиняются структуры меньшего числа оксидов этого подкласса.

4. Характерно уменьшение числа общих элементов полиэдров у катионов с большими СХ, например, переход от мотивов из октаэдров, имеющих все общие ребра (из предыдущего подкласса это оксиды со структурой типа MgO; в данном подклассе таких оксидов нет), к мотивам из октаэдров с четырьмя (анатаз) → тремя (брукит) → двумя (рутил) общими ребрами и, наконец, к мотивам из октаэдров, имеющих только общие вершины.

5. В сложных оксидах параллельно с изложенной тенденцией, определяющей мотив из *B*-катионов, уменьшается СХ катионов *A*, увеличивается их размер. Это приводит к обособлению субмотивов, переходу от координационных к субцепочечным (субленточным), субслоистым и, наконец, каркасным структурам (перовскит, пироклор и др.), а также переходу к структурам оксосолей (род фергуссонита) или легкой к ним трансформации (род вольфрамита → шеелит), что отвечает промежуточному положению сложных оксидов данного подкласса между оксидами и оксосолями.

6. Из-за больших различий в СХ катионов в ряде случаев сложные оксиды можно трактовать как соединения включения — клеточные (перовскит), клеточно-канальные (пироклор), канальные (род криптомелана, группа псилломелана), обладающие ионообменными свойствами.

7. Специфической особенностью большинства сложных *f*-оксидов является то, что для них характерно метамиктное состояние; сказанное относится и к некоторым сложным *d*-оксидам (семейство кальциртита, род лопарита, род пироклора), содержащим радиоактивные *f*-элементы в качестве ИП.

СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И Si (ПОДКЛАСС III)

Оксиды, объединяемые в подкласс III, характеризуются ковалентной связью. При этом в простых оксидах все связи катионов с кислородом ковалентны. Иное дело сложные оксиды, где известны случаи, когда лишь часть катионов имеет ковалентную связь с кислородом, тогда как у других катионов химической связи следует приписать ионную природу. Часть именно таких оксидов имеет структуры, укладываемые в простые схемы плотных или плотнейших упаковок, тогда как в большинстве случаев структуры соединений этого подкласса относятся к молекулярным или структурам, приближающимся к таковым оксосолей. Это же является и причиной большого разнообразия структур описываемых оксидов. Ниже их удобно рассмотреть, начиная со структур *d*-оксидов, а затем перейти к структурам *p*-оксидов — сначала неполновалентных, а затем полновалентных. В каждом случае рассматриваются сначала кластерные, затем нормальные оксиды и, наконец, молекулярные кристаллы; описание простых оксидов предшествует сложным.

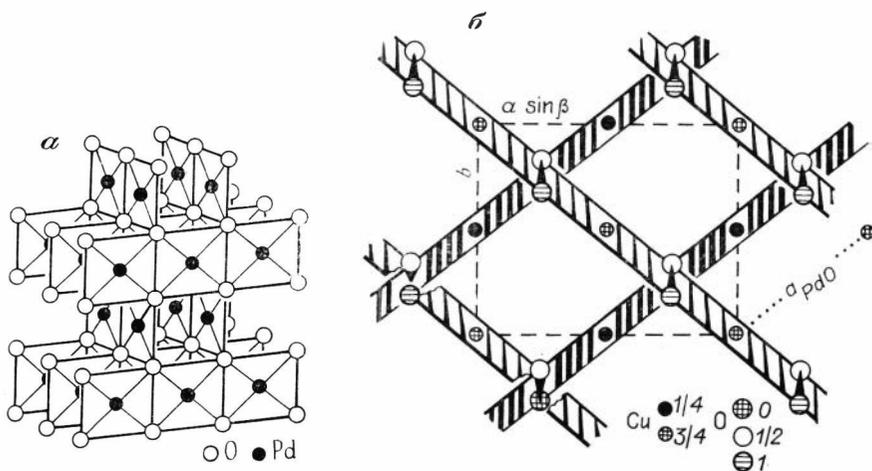


Рис. 71. Структура типа PdO (а) и схематическая проекция структуры тенорита CuO как моноклинно искаженного варианта PdO ($c_{CuO} \sim c_{PdO}$) (б)

ОКСИДЫ d'' -ЭЛЕМЕНТОВ

КЛАСТЕРНЫЕ ОКСИДЫ.

ПРОСТЫЕ ОКСИДЫ

Сюда относятся минералы групп куприта и тенорита. Куприт Cu_2O является простым оксидом со структурой, геометрически и функционально аналогичной структуре аргентита (см. с. 91).

Структуры относительно редких в природе моноклинного тенорита CuO и тетрагонального оксида палладия PdO (рис. 71) определяются плоско-квадратной координацией атомов Cu^{2+} и Pd^{2+} (dsp^2 -гибридизация). В структуре тенорита CuO_4 квадраты искажены так, что углы связи $O-Cu-O$ составляют $84,5$ и $95,5^\circ$ тогда как все расстояния $Cu-O$ равны $1,96 \text{ \AA}$. CuO_4 -квадраты (прямоугольники со сторонами $2,88$ и $2,66 \text{ \AA}$) объединены в линейные ленты, которые, перекрещиваясь под углом порядка 75° , образуют штабельную укладку. Сопряжение CuO_4 -квадратов сторонами позволяет относить эту структуру к объемным кластерным (расстояние $Cu-Cu$ равно $2,90 \text{ \AA}$). Это в свою очередь дает возможность рассматривать структуру CuO как искаженную ПКУ структуру элементарной меди, в половину тетраэдрических пустот которой внедрились атомы O (расстояния $Cu-Cu$ в меди равны $2,56 \text{ \AA}$, т. е. примерно на 14% меньше). Структуру PdO можно считать более симметричным прототипом структуры тенорита, однако координационное окружение Pd еще более отличается от квадратного.

К этой же группе условно относится парамелаконит $Cu_4O_3 \rightarrow 2CuO \cdot Cu_2O$, структура которого представляется переходной (промежуточной) между структурами куприта и тенорита [182, 245].

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ

К сложным кластерным оксидам рассматриваемого подкласса относятся минералы группы деляфоссита $Cu^+Fe^{3+}O_2$. В структурном типе деляфоссита $(^{2+}M^{+6}M^{3+}X_2)$ кристаллизуются многие сложные оксиды одновалентных Cu и Ag с трехвалентными Cr , Mn , Fe , Co , Rh , Al , Ga , In , Tl . Из них в виде минералов, помимо деляфоссита, известны макконелит $CuCrO_2$ и креднерит $CuMnO_2$. Модельным аналогом структуры может служить известный тип $NaHF_2$ [10], но в обратном написании, $HNaF_2$, с гантельными анионами $(HF_2)^-$. В деляфоссите гантельную координацию имеют атомы $Cu(Cu-O =$

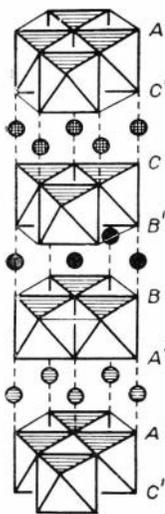


Рис. 72. Структурный тип деляфоссита $(2)Cu^{1+(6)}Fe^{3+}O_2$ (схема)

Чередование этажей из Fe-октаэдров и пустых тригональных призм в рамках шестислойной («расщепленной» трехслойной) упаковки $\dots AABVCC\dots$. Пунктиром обозначены гантельные связи Cu—O. Относительно плоскости фронтального разреза атомы Cu расположены на разных высотах, что условно показано штриховкой.

$2,88 \text{ \AA}$ (цепи вдоль короткого b -периода). Такая дифференциация (с учетом и Mn—O расстояний) обуславливает в креднерите совершенную спайность не только по (001), как в деляфоссите, но и по (100). Кроме того, здесь можно определенно говорить о переходе от двумерного к одномерному кластерному мотиву.

НОРМАЛЬНЫЕ ОКСИДЫ.

ПРОСТЫЕ ОКСИДЫ

Цинкит ZnO имеет структуру типа вюрцита (см. рис. 20,б), определяющуюся sp^3 -гибридизацией орбиталей катионов Zn^{2+} .

Монтепонит CdO имеет структуру типа MgO—FeO(PbS), возникающую, очевидно, благодаря sp^3d^2 -гибридизации орбиталей катионов Cd^{2+} . Однако из-за различий в типе связи монтепонит существенно отличается по своим свойствам как от минералов группы периклаза, так и от минералов группы вюститита. Из этих свойств следует назвать прежде всего значительно более высокий показатель преломления и гораздо более высокое давление пара (см. ниже).

$= 1,9 \text{ \AA}$). Гантели располагаются перпендикулярно плотноупакованным слоям из атомов Fe, создавая им октаэдрическую координацию, а в целом последовательность неравновысоких октаэдрических и тригонально-призматических этажей (рис. 72). CuO_2 -гантели, будучи ребрами тригональных призм, укладываются по строгому гексагональному узору, и каждый атом Cu имеет шесть компланарных Cu соседей на расстоянии $3,04 \text{ \AA}$. В куприте Cu_2O у атомов Cu имеется 12 соседей практически на том же расстоянии $3,0 \text{ \AA}$ (напомним, что в металлической меди $Cu-Cu = 2,56 \text{ \AA}$). Таким образом, деляфоссит можно отнести к двумерным кластерным оксидам с ковалентной связью (если допустить d^2sp^3 -гибридизацию орбиталей у Fe^{3+}). Ясно выраженная субслоистость структуры объясняет пластинчатый габитус кристаллов и совершенную пинакоидальную спайность. Ковалентная природа связи при малой ширине запрещенной зоны обуславливает черный цвет деляфоссита, металлический блеск и полупроводниковые свойства.

Креднерит $Cu^+Mn^{3+}O_2$ по структуре является деформационным производным (моноклинное искажение) деляфоссита. КЧ у Mn равно $4 + 2 : 1,92$ и $2,28 \text{ \AA}$; два расстояния Cu—O равны $1,80 \text{ \AA}$ [85]. Шесть расстояний Cu—Cu, которые в деляфоссите одинаковы, здесь расщепились на четыре по $3,14 \text{ \AA}$ и два по

ОКСИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ d' - И НЕПОЛНОВАЛЕНТНЫЕ p -КАТИОНЫ (pE)

НОРМАЛЬНЫЕ ОКСИДЫ.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ

Структурой, подчиняющейся анионной схеме ПКУ, обладают относящиеся сюда минералы группы франклинита, для которых характерна шпинелевая структура (см. с. 134), хотя четверная координация катионов A (Cu^+ , Zn^{2+}) в этом случае объясняется sp^3 -гибридизацией их орбиталей.

Остальные оксиды имеют структуры с более сложной и разнообразной геометрией, хотя в ряде случаев их также можно свести к стандартным схемам.

Особое место среди них занимают соединения, содержащие катионы с неподеленными электронными парами E . Как упоминалось ранее при описании халькосолей, E -парам можно приписать эффективный объем, соизмеримый с объемом O^{2-} -аниона, условно локализовать их в качестве лиганда при p -катионе и графически визуализировать. Учет этого обстоятельства, например включение E -пар в число узлов анионной (здесь в основном кислородной) схемы-матрицы, позволяет интерпретировать, на первый взгляд, идиосинкразические [119] структуры на основе привычных моделей. Подробная характеристика стереохимических особенностей E -пар имеется, например, в работе Ж. Гали и др. [194]. Здесь мы лишь отметим в дополнение к схематически представленным в разделе о халькосолях четверную одностороннюю координацию неполновалентных p -катионов по кислороду, более характерную для этого лиганда, нежели для халькогенидов. Наряду с тетрагонально-пирамидальной конфигурацией, когда основанием пирамиды является квадрат, существует другая стереохимически устойчивая конфигурация, изображенная на рис. 74,а. К ней легко перейти от предыдущей, деформировав квадрат в ромб и «сломав» его по короткой диагонали ¹⁹.

Прежде чем рассмотреть структуры с такой координацией pE -катионов, опишем структуру сложного и редкооксидов титана, железа и сурьмы дербилита, где $1/8$ часть всех катионов приходится на долю Sb^{3+} в привычной тригонально-пирамидальной, а с учетом E -пары в тетраэдрической координации. Его правильный состав и формула установлены лишь недавно в результате кристаллоструктурного анализа [234]: $(^{6}Fe_4^{3+(6)}Ti_3^{4+(3)}Sb_3^{3+}O_{13}(OH))$. Несмотря на внешнюю формульную близость, например, к симпсониту-велиниту $Al_4Ta_3O_{13}(OH)-Mn_6^{2+}Mn_2^{4+}Si_2O_{14}$ с 14 анионными позициями в рамках плотнейшей двухслойной упаковки, дербилит организован иначе вследствие E -пар у Sb^{3+} , совместно претендующих на равный с анионами объем и, следовательно, на дополнительную пятнадцатую позицию в общей анионной схеме. Средний объем на один гибридный (O , E) упаковочный узел равен $16,5 \text{ \AA}^3$; соответствующий упаковочный коэффициент, например, в гематите Fe_2O_3 равен $16,8 \text{ \AA}^3$. Но дело даже не столько в цифровых характеристиках, сколько в общей геометрии структуры. Она определяется укладкой стандартных по конфигурации октаэдрических лент в достаточно строгой схеме плотнейшей девятислойной упаковки (.) с отличительной особенностью — $1/15$ часть анионных упаковочных позиций кажется вакантной ²⁰, а фактически занята (сформирована) E -парами расположенных рядом катионов Sb^{3+} . Последним, таким образом, можно приписать суммар-

¹⁹ Внешне такая фигура при определенном ракурсе напоминает «лодочку» с E -парой в качестве своеобразного паруса. С учетом E -вершины получается полидр в форме тригональной бипирамиды. Наряду с этим термином для простоты можно использовать и первый, в грубых схемах иногда отождествляя его также с полуоктаэдром, тем более что существуют и переходные конфигурации.

²⁰ В сложном оксиде лития и вольфрама также фиксирован мотив с пятнадцатой «дыркой» в схеме ПУ: $Li_2W_2O_7 \rightarrow Li_4W_4O_{14}$ [99]. Структура содержит анатазовую же конфигурацию ленты из W -октаэдров, и размеры псевдоортогональной петли элементарной ячейки совпадают с дербилитовыми.

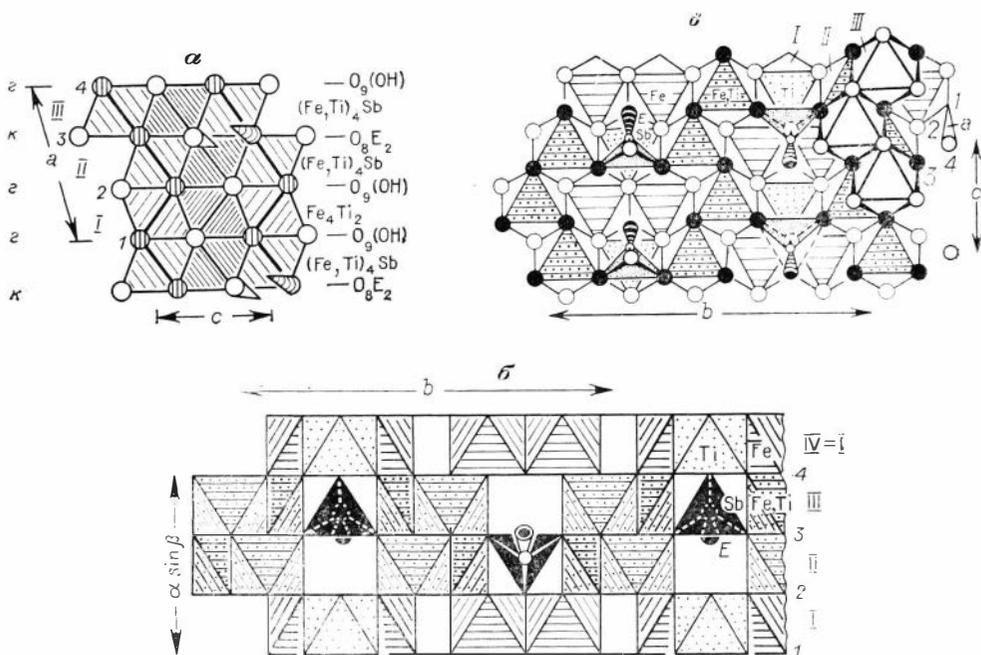


Рис. 73. Структура дербилита $(6)Fe_4^{3+(6)}Ti_3^{(3)}Sb^{9+}O_{13}(OH)$ (схема)

a — выделение трехэтажной моноклинной ячейки в рамках девятислойной (...ккг...) плотнейшей упаковки (реберный аспект) и поэтажный состав ее (справа). Конусами обозначены позиции E -пар у Sb^{3+} . Цифры слева — номера анионных слоев и этажей для сопоставления с рис. b и v ; b — проекция вдоль оси $c = 4.97 \text{ \AA}$ (апофемальный аспект). Двухэтажные анатазового типа ленты из (Fe, Ti) октаэдров перекрываются сверху и снизу линдгренитового типа лентами из Fe и Ti -октаэдров, а в образующихся канальных двухэтажных же просветах размещаются катионы Sb^{3+} в тригонально-пирамидальной (с учетом E -вершины — в тетраэдрической) координации; z — частичная проекция на плоскость bc . Этажи I и II показаны полностью, этаж III — частично, как и слой 4

ную (гибридную) тетраэдрическую координацию $Sb(E)O_3$. Естественно, что все другие тетраэдрические и октаэдрические пустоты, замыкающиеся на «инертную» позицию E , остаются вакантными. Три аспекта структуры, приведенные на рис. 73, и развернутые подписи к ним дают достаточно полное представление об этом новом структурном типе. Координационный мотив может быть подразделен на субленточно-каркасный, поскольку ленты двух типов с реберной связью октаэдров (у Fe -октаэдров по три общих ребра, у Ti -и Fe , Ti -октаэдров по четыре) между собой сцепляются только вершинами.

Торолит $Sn^{2+}Ta_2O_6$ и стибьотанталит $Sb^{3+}TaO_4$, как оказывается, попадают в структурно родственное семейство, и причиной прежде всего являются однотипные координации («лодочки») и однотипные ассоциации и структурные функции неполновалентных катионов двух соседей по периодической системе Sn и Sb . Хотя торолит содержит относительно меньшее количество pE -катионов, описание удобнее начать с его более просто устроенного партнера²¹ стибьотанталита.

²¹ Отметим общую для многих структур особенность, с которой приходится сталкиваться при их упрощении, схематизации, часто необходим при кристаллохимическом анализе, а именно некоторое двойственное относительно определенных стандартизированных схем положение всех или части анионов. Идеализируя их позиции, в ряде случаев можно прийти, например, к «сжатой» схеме на N_{O-} -узлах или к «растянутой» на $N_{O+\square}$ -узлах. Этим объясняются вариации в трактовке одной и той же структуры разными авторами. Пример тому — слоистая структура молибдата MoO_3 , описанная выше как схема ПКУ из атомов O , в которой атомы Mo занимают $1/3$ октаэдрических пустот. Однако в литературе [181] слои в MoO_3 , видимо, так растягиваются, что структура описывается как дефектная ПУ-схема с $1/4$ вакантных позиций. Очевидно, это вызвано стремлением приблизить структуру MoO_3 к структуре WO_3 , обобщенная формула которой четко содержит анионную вакансию $WO_3\square$. Расчет объема ячейки, приходящегося на один атом O , вроде бы подсказывает такую ана-

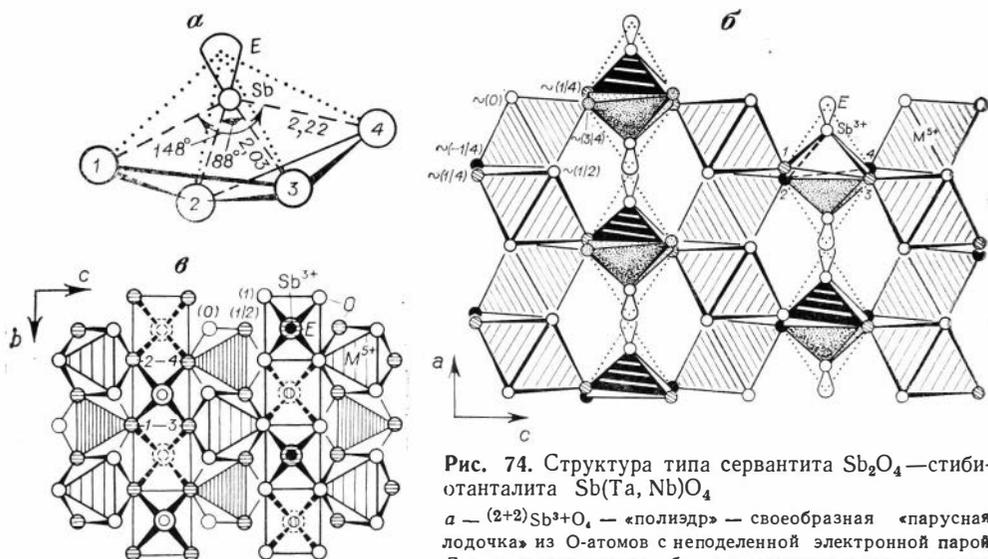


Рис. 74. Структура типа сервантита Sb_2O_4 — стибьотанталита $Sb(Ta, Nb)O_4$

a — $(2+2)Sb^{3+}O_4$ — «полиэдр» — своеобразная «парусная лодочка» из O -атомов с неподеленной электронной парой E в качестве паруса; b — схематизированная проекция

вдоль оси b — $5,5$ Å (реберный аспект). Бесконечные вдоль b -оси ленты из тригональных бипирамид с E -вершинами, поочередно ориентированными в противоположном направлении, стягивают параллельные (001) сетки из вершинно связанных M^{5+} -октаэдров. Высоты атомов (в скобках) идеализированы, характер гофрировки сеток лишь намечен (ср. M^{5+} -полиэдр вверх справа с фигурой a); b — схематизированная проекция вдоль a -оси (гранный аспект)

Структура стибьотанталита $SbTaO_4$ и изотипного ему сервантита α - $Sb_2O_4 = Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$ [183] схематически представлена на рис. 74. Стереохимическая характеристика $(2+2)Sb^{3+}$ (рис. 74, a) взята из работы по структурно весьма близкому синтетическому полиморфу β - Sb_2O_4 [257]; в синтетическом аналоге стибьокolumбита $SbNbO_4$ [271] координация Sb^{3+} уже не $2 + 2$, а ближе к $3 + 1$: четыре расстояния $Sb-O$ равны 2,01, 2,06, 2,13 и 2,33 Å при углах $O-Sb-O$ 95 и 151°. Один из характерных фрагментов структуры стибьотанталита — параллельная (001) сетка вершинно-связанных Ta -октаэдров состава $(TaO_4)^{3-}$. На рис. 74, b она дана в реберном аспекте с O -атомами на двух парах уровней (b -период равен длине двух вертикальных ребер). Для данной сетки этот аспект не очень представительен; фактически же она гофрирована, и если ее расправлять растяжением, получится перовскитоподобная конфигурация. Сопряжение таких сеток напрямую, без посредства катионов Sb^{3+} , привело бы собственно к $[BX_3] \square$ -каркасу (сравни луешит $Na[NbO_3]$). Однако конфигурация сетки значительно ближе к «сжатому» варианту, в котором свободные (не мостиковые) вершины смежных октаэдров в реберном аспекте перекрываются не с вакансиями, а одна с другой и сетка становится фрагментом двухслойной ПУ (тройная ось вдоль направления x) с заселением половины октаэдров в шахматном порядке, что на рис. 74, b отражено частотой штриховки.

Соседние сетки в (псевдо)энантиоморфном варианте связаны катионами $(4)Sb^{3+}$, неподеленные электронные пары которых размещаются в гексагонализированных каналах, образуя своеобразный узловой ряд $E-E$ аналогично рядам $O-O$ вдоль b -оси. Объем на один смешанный упаковочный узел в (O, E) в ячейке $15,3-16,2$ Å³ в сервантите-стибьотанталите соответственно против $19,1-20,2$ Å³ без учета E . Это соответствует нормам плотной упа-

логу: в $WO_3 V_O = 17,5$ Å³, а в $MoO_3 V_O = 17,1$ Å³ с учетом вакансии 13,1 и 12,8 Å³ соответственно. Тем не менее близость этих характеристик случайна и обусловлена различиями в размерах Mo и W -октаэдров (средняя длина ребра 2,9 Å в MoO_3 и 2,7 Å в WO_3) при резко отличном способе их сочленения. В этом случае интерпретацию Дж. М. Кларка [181] следует признать неудачной, а существенным выводом из данного сопоставления является необходимость осторожного использования таких критериев, как V_O , в предсказании анионных вакансий.

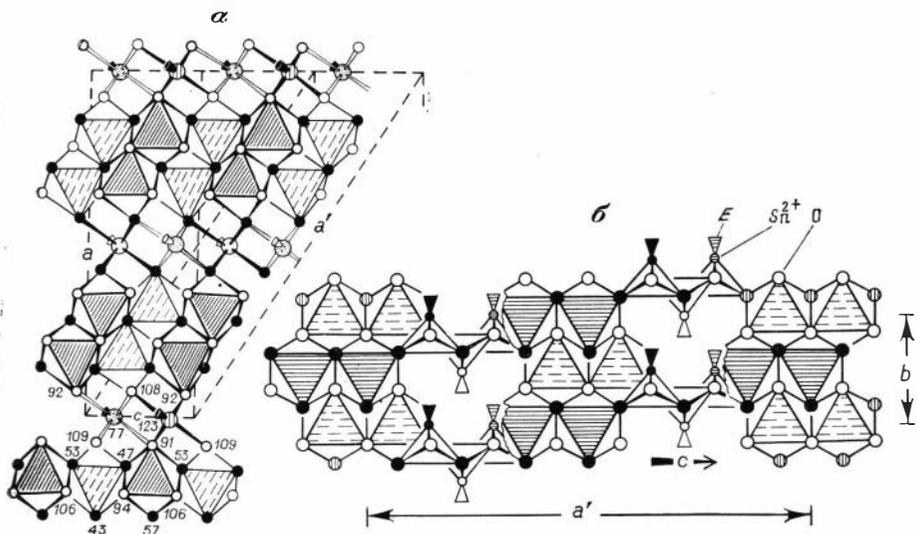


Рис. 75. Структура торолита $(4)\text{Sn}^{2+}(6)\text{Ta}_2\text{O}_6$

a — проекция вдоль оси $b = 4,85 \text{ \AA}$. Внизу даны высоты в сотых долях b -периода. Атомы Ta в октаэдрах на уровнях $\sim 0,25$ и $\sim 0,75$ (редкая и частая штриховка). У атомов Sn (большие кружки) кокусом в двух ориентациях условно обозначена область вероятного расположения E -пары. Выделена «кристаллохимическая» ячейка на трансляциях $a'c$, в которой сечение $a'b$ далее схематизируется до двухслойной ПУ; *b* — представление двух этажей направленно деформированной структуры в проекции вдоль $[501]$ — схема двухслойной ПУ

ковки для соединений с катионами средних размеров; например, для рутила упаковочный коэффициент 22 равен $15,6 \text{ \AA}^3$. Для рассматриваемых соединений с pE -катионами также характерны промежуточные по геометрии схемы, что обуславливается стереохимическими требованиями партнеров. На рис. 74 общая геометрия идеализирована до гексагонального узора узловых рядов с таким распределением высот, которое в сечении bc дает узловые сетки с линейной последовательностью квадратно-ромбических петель в соотношении $(2 : 3)$ 23 . Фактически, не считая гофрировки сеток по высоте, ортогональные петли ромбически искажены (сравни с рис. 75, *a*).

Общий мотив структуры субслоистый. M^{5+} -октаэдры искажены незначительно вследствие достаточно равномерного распределения (M —O)-связей: O-анионы координированы двумя катионами $(6)M^{5+}$ или одним $(6)M^{5+}$ и двумя $(4)M^{3+}$.

Проводя условную границу между $(\text{Ta}, \text{Nb})^{5+}$ и Sb^{5+} , минералы рода (?) стибитанталита относим к сложным оксидам с ионной (M^{5+} —O) и ковалентной (Sb^{3+} —O) связью, тогда как изоструктурный сервантит попадает в оксосоли (антимонит сурьмы; см. с. 130).

Расшифровка кристаллической структуры торолита имеет любопытную предысторию, связанную с особенностями входящего его состав p -элемента. Приписанная минералами торолиту формула $\text{Sn}^{4+}\text{Ta}_2\text{O}_7$ дважды — в 1967 и 1970 гг. — сохранялась рентгенооструктурщиками, находившими в структуре места для всех атомов кислорода, в том числе и для «седьмого» из них, оказавшегося впоследствии $[101]$ мнимым. Исправленная формула торолита $\text{Sn}^{2+}\text{Ta}_2\text{O}_6$. Псевдофиксация O-атома в присутствии «тяжелых» Sn и Ta извинительна, мы же касаемся этого вопроса лишь затем, чтобы еще раз подчеркнуть равнообъемность и сходство функций O^{2-} -аниона и неподе-

22 Напомним, что рутил характеризуется не плотнейшей, а именно плотной упаковкой анионов, которую удобно аппроксимировать схемой кубической объемноцентрированной кладки.

23 Такая геометрия присуща структуре ряда соединений, например лавсонита $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [106], анионная матрица которого подобна стибитанталитовой, а две $\text{Sb}(E)$ -позиции заняты $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Si}_2(\text{O})$ (Si-тетраэдры смежны по грани с вакантным Sb-«полуоктаэдром»).

ленной электронной пары, в примерную позицию которой и помещали дополнительный кислородный анион $\text{Sn}^{2+}(E) \rightarrow \text{Sn}^{4+}(O)$. В торолите удельные объемы упаковочных единиц $V_O = 19,2 \text{ \AA}^3$, а $V_{O,E} = 16,5 \text{ \AA}^3$. Общий принцип организации структуры (рис. 75) тот же, что и в стибитанталите: сетки из M^{5+} -октаэдров связаны лентами из (ME) -лодочек. Но сетки здесь не одиночные, а сдвоенные посредством обобщения одного ребра у каждого октаэдра с результирующей формулой $(\text{TaO}_4)^{3-} + (\text{TaO}_4)^{3-} - \text{O}_2^{4-} = (\text{Ta}_2\text{O}_6)^{2-}$. Геометрия на периферии сдвоенных сеток сохраняется, разве что несколько перераспределяются заряды на концевых анионах, которые контактируют теперь со Sn^{2+} вместо Sb^{3+} , но в односторонней аналогичной координации. Четверка расстояний Sn^{2+}O разбивается на следующие: 2,12; 2,18; 2,29 и 2,45 \AA , т. е. как и в SbNbO_4 , с тенденцией к КЧЗ + 1, что в проекции на рис. 75, а условно выражено наклоном E -конуса. Разброс расстояний $\text{Ta}-\text{O}$ значителен: 1,83—2,21 \AA .

Торолитовая сдвоенная сетка по составу и геометрии представляет собой вырезку из каркаса как рутило-тапиолитового типа, так и иксиолито-колумбитового типа одновременно. Это как бы своеобразный «нейтральный» зародыш обеих указанных структур. Если наращивать сетки, объединяя ребра октаэдров и далее в направлении $[20\bar{1}]$ (a' на рис. 75, а), получатся отрезки прямолинейных лент наподобие трирутиловых, тетрарутиловых и т. д. (в торолите они дирутиловые). Если же стыковать их по цис-ребрам с общим направлением $[100]$, получатся отрезки зигзагообразных колумбитовых лент. В любом случае стибитанталит, торолит и гипотетические усложненные вариации можно рассматривать как члены гомологического ряда $(M'E)M_n\text{O}_{2n-2}$, где $M'E$ — pE -катион типа Sn^{2+} , Sb^{3+} , V^{3+} и др., а M — Ta^{5+} , Nb^{5+} и другие обычные их спутники — катионы средних размеров, но с меньшим зарядом. Дело в том, что уже при $n = 3$ сетки, содержащие только Ta и Nb , имели бы слишком малый остаточный заряд $(M_3^5\text{O}_8)^{-2}$ и для нормальных взаимодействий с pE -катионами необходимо разбавление типа $(M_2^5M^4\text{O}_8)^{2-}$ и т. п.

В самом торолите характер искажения сеток из октаэдров — отклонения от схемы ПУ — промежуточен между таковыми в рутиле и колумбите с той еще разницей, что в соседних сдвоенных сетках «волны гофрировки» не совпадают по фазе. Это было бы заметно в проекции вдоль a -оси, т. е. нормали к сеткам. В проекции же вдоль b -оси (рис. 75, а) наклон октаэдров относительно плоскости чертежа лишь угадывается. В проекции вдоль c -оси торолит очень похож на стибитанталит (см. рис. 74, б), отличаюсь лишь двойной толщиной октаэдрических сеток. Характерно, что два параметра этих структур практически одинаковы: 4,85—4,93 и 5,56—5,55 \AA , а третий увеличен на 17,1—11,8 = 5,3 \AA , что соответствует удвоенной толщине сетки (апофеме октаэдра) плюс поправка на несколько большие размеры Sn^{2+} по сравнению со Sb^{3+} .

В структуре торолита можно выделить направление $[201]$, небольшое встречное кручение вокруг которого привело бы ее к схеме двухслойной ПУ (деформация напоминает таковую в структуре рутила при ее также несколько искусственной схематизации.) На рис. 75, б представлен результат такой схематизации, имеющей целью показать еще один ракурс сдвоенной сетки, а главное — позиции E -пар как равноправных участников общей плотной укладки, как это было показано для дербилита.

Македонит PbTiO_3 , недавно открытый в пегматоидных жилах амазонит-кварцевых сиенитов [252], имеет структуру синтетического аналога [271], которую можно рассматривать как сильно искаженную перовскитовую. Искажения касаются и самих TiO_6 -октаэдров, связанных в перовските общими вершинами в каркас. Из-за специфических свойств Pb^{2+} по сравнению с Ca^{2+} он смещен в структуре PbTiO_3 на 0,47 \AA из исходной с равномерным кислородным окружением — «перовскитовой» — позиции, но как следствие смещен и Ti^{4+} на 0,30 \AA в том же направлении. В результате одна из связей $\text{Ti}-\text{O}$ укорачивается до 1,78 \AA против четырех экваториальных на расстоянии 1,98 \AA ; расстояние же $\text{Ti}-\text{O}$ для противоположащего O^{2-} -иона увеличива-

ется до 2,38 Å (разность 0,6 Å!). Таким образом, возникает более прочная связь Ti—O, приближающаяся к таковой в титаниле TiO²⁺; Ti⁴⁺ фактически оказывается в пятерной координации. Все TiO₅-пирамиды ориентированы в структуре македонита своими концевыми вершинами в одну сторону. Смещение катионов позволяет в рамках каркасного мотива выделить субслоистый. Изменяется и координация Pb²⁺: 12 расстояний распадаются на три четверки по 2,53; 2,80 и 3,20 Å с тенденцией к односторонней четверной координации, как в PbO (см. ниже), но при меньшей стереохимической активности E-пары. Все это заставляет рассматривать структуру македонита как своеобразную переходную — с учетом морфологии — к молекулярным. Описанные ее особенности приводят к ценным пьезоэлектрическим свойствам PbTiO₃ (полярность структуры), что вызывает повышенный интерес к синтезу этого соединения.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Сюда пока относятся всего два минерала: простой оксид монтроидит HgO и сложный оксид кёхлинит Vi₂MoO₆.

Известны два полиморфа оксида ртути — ромбический и метастабильный тригональный; из них только первый встречается в виде минерала монтроидита. Структуру монтроидита слагают плоские зигзагообразные бесконечные цепочки-молекулы —Hg—O—Hg—O—, в которых расстояние Hg—O=2,05 Å, а углы O—Hg—O и Hg—O—Hg равны 180 и 107° соответственно. Следующие четыре расстояния Hg—O (до соседних молекул) порядка 2,8 Å. Тригональная форма HgO изоструктурна с кинноварью HgS и состоит из геликонидальных цепочечных молекул, в которых длины и углы связей те же, что и в плоских молекулах монтроидита.

В структуре кёхлинита Vi₂MoO₆ (рис. 76) установлена последовательность чередующихся молекулярных молибдено-кислородных трехслойных пачек и такой же слоистости висмутокислородных пачек. Первая — это, в сущности, деформированная перовскитоподобная сетка из объединенных по четыре вершины искаженных MoO₆-октаэдров с расстоянием Mo—O [188] от 2,24 (мостиковые связи) до 1,75 Å (концевые связи типа молибдильных). Второй строительный элемент может быть схематически представлен как двусторонняя сетка-стенка из ⁽⁴⁾Vi-пирамид, объединяющих в экваториальной плоскости

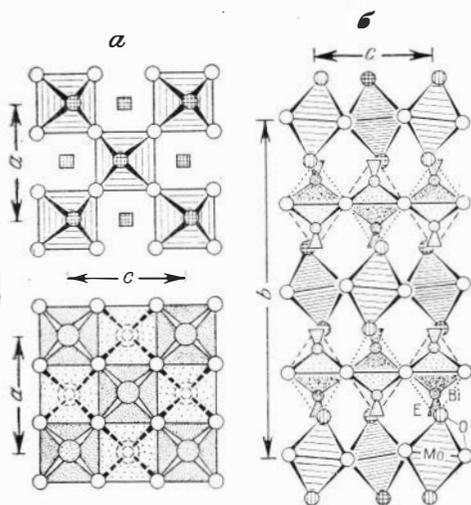


Рис. 76. Общая идеализированная схема строения кёхлинита Vi₂MoO₆

a — сверху — сетка из MoO₆-октаэдров, внизу — стенка из Vi(E)O₄-пирамид (полуоктаэдров). Квадратики — вакантные анионные позиции, в которые при наложении стенки на сетку попадают E-пары атомов Vi, обозначенные перекрывающимися большими и малыми кружками; *b* — чередование сеток и стенок вдоль *b*-оси в схеме ПКУ (реберный аспект) из O и E (Vi)

сти все четыре свои O—O ребра, а Vi(E)-вершины попеременно — в шахматном порядке — ориентирующих вверх и вниз от этой плоскости. Сама плоскость гофрирована, ее тетрагонные петли деформированы, расстояния Vi—O «растянуты» в пределах 2,15—2,72 Å.

И все же схема строения кёхлинита достаточно просто связана с перовскитовой схемой. Уже параметры ромбической ячейки $a = 5,50$; $b = 16,24$; $c = 5,49$ Å указывают на ее производность от кубической субъячейки: $a \sim \sim c \sim 1/3b$. Упаковочный коэффициент в расчете на O + E (Vi) равен 15,3 Å³ (в PbTiO₃ он равен 15,75 Å³), общая анионная O, E(Vi)-матрица под-

чиняется ПКУ-схеме. Этаж из Мо-октаэдров в ней — готовый перовскитовый фрагмент состава MoO_4 , а смежный — такой же исходной конфигурации, но со смешанными узлами состава Vi_2O_2 и «пустой», если считать Vi только упаковочным атомом, как Ca в перовските, или одновременно и заселенный, если считать Vi^{3+} уступившим упаковочную функцию своей неподеленной электронной паре $\text{Vi}_2\text{E}_2\text{O}_2$. Связь формул следующая: ABX_3 (перовскит) $\rightarrow A_2B_2X_6 \rightarrow (\text{EA})_2 \square \text{BX}_6$ (кёхлинит)²⁴. Уместно напомнить, что в македоните PbTiO_3 уже намечилось расслоение перовскитового каркаса на молекулярные смешанные пачки из TiO_5 -полуоктаэдров и $\text{Pb}(\text{E})$ -пирамид. Эти пачки по геометрии подобны $\text{Vi}(\text{E})$ -пачкам в кёхлините; аналогия в составах видна из следующего написания: $\text{Vi}(\text{E}) \cdot \text{Vi}(\text{E}) \cdot \text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{E}) \cdot \text{TiO} \cdot \text{O}_2 = \text{PbTiO}_3$. Кстати, дальнейшая замена группы $(\text{TiO})^{2+}$ в македоните на равнозарядную и равнообъемную «группу» $\text{Pb}(\text{E})^{2+}$ просто перевела бы македонит в глёт PbO (см. 173): $\text{Pb}(\text{E}) \cdot \text{TiO} \cdot \text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{E}) \cdot \text{Pb}(\text{E}) \cdot \text{O}_2 = 2\text{PbO}$. Таким образом, глётотипные пачки в состоянии как самостоятельно составить перовскитоподобный каркас, так и комбинироваться с его n -слойными фрагментами в качестве «вставных».

ОКСИДЫ НЕПОЛНОВАЛЕНТНЫХ p -КАТИОНОВ ($p\text{E}$)

НОРМАЛЬНЫЕ ОКСИДЫ.

Сюда относятся простые оксиды Vi^{3+} и Te^{4+} — бисмит, силленит и парателлуриит.

Строение оксидов висмута, среди которых фигурируют две природные фазы — бисмит и силленит, до последнего времени оставалось недостаточно изученным. Рентгенографическое и нейтронографическое (в том числе высокотемпературное) исследование Vi_2O_3 Г. А. Харвига [204], использующего также результаты других авторов, внесло в этот вопрос определенность. Известны четыре полуторных оксида висмута, из них две — β и γ — метастабильных, а один — δ - Vi_2O_3 , образующийся при 729° из низкотемпературного α - Vi_2O_3 , стабилен только в области предплавления (температура плавления 824°C). Устойчивая α -фаза, моноклинная, известна в природе как минерал бисмит. Ее структура достаточно сложна [204, 229] и содержит два сорта атомов Vi . У одного из них пять ближайших Vi — O расстояний в рамках искаженного полуоктаэдра разбиваются на $3 + 2$ (2,13; 2,21; 2,22 и 2,55; 2,63 Å; два следующих равны 3,27 и 3,40 Å). Область расположения неподеленной электронной пары у Vi^{3+} , как дополняющей полуоктаэдр до октаэдра, достаточно ясна. С учетом двух дальних атомов O -полиэдр вокруг $\text{Vi}(\text{E})$ — одношапочная тригональная призма, т. е. типичный, например, для ряда Vi -тиосолей. У другого атома Vi расстояния Vi — O дифференцированы менее четко: 2,13; 2,20; 2,28; 2,42; 2,56 и 2,79 Å. Лишь с большой долей условности эту шестерку можно разбить на $3 + 2 + 1$, а конфигурацию представить как сильно искаженный октаэдр с одной уменьшенной гранью; очевидно, роль E -пары у этого Vi стереохимически более пассивна. Октаэдры и полуоктаэдры, объединяя ребра и вершины, образуют трехмерную квазикординатную вязь, внутри которой, однако, можно выделить канального типа просветы (вдоль оси $c = 7,51$ Å) с эффективным «диаметром» $\sim 2,5$ Å, которые и служат вместилищами E -пар.

В высокотемпературном δ - Vi_2O_3 (кубическая фаза с флюоритоподобной F -ячейкой, $a = 5,66$ Å) уже характер тепловых эффектов и высокая ионная проводимость указывали на большую степень беспорядка, сравнимую с таковой в жидкости. В структуре статистически дефектная на $1/4$ анионная подрешетка еще более усложнена статистическим же расщеплением каждой позиции по тетраэдру. Расстояния Vi — O равны $2,32 \text{ Å} \times 3$ и $3,1 \text{ Å}$; в бисмите среднее Vi — $\text{O} = 2,35 \text{ Å}$.

²⁴ Кёхлинит можно считать изоструктурным с синтетическими оксигалидами типа $\text{Vi}_2\text{NbO}_5\text{F}$, $\text{Vi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ и, следовательно, открывающим гомологическую серию $(\text{Vi}_2\text{O}_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ при $n = 1$, где A — крупные двух- или однозарядные катионы, а B — Nb, Ta, Ti. Известны представители серии с $n = 1, 2, 3, 4, 5$ [150].

При 639° С δ-фаза переходит в метастабильную кубическую γ-фазу с *I*-решеткой и $a = 10,27 \text{ \AA}$. Она имеет структурный тип оксида $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} \rightarrow \text{Bi}_{24}\text{Ge}_2\text{O}_{40}$ [167], где Ge^{4+} в тетраэдрической координации стабилизирует каркас из Vi^{3+} -полиэдров в виде одношляпочных тригональных призм, близких по форме и размерам к таковым в бисмите. Здесь семь расстояний также четко разбиваются на $3 + 2 + 2$: 2,08; 2,22; 2,23 Å; 2,63; 2,63 Å; 3,08; 3,17 Å. В собственно γ- Bi_2O_3 стабилизация, возможно, осуществляется Vi^{5+} в рамках формулы $\text{Vi}_{25}^{3+}\text{Vi}^{5+}\text{O}_{40}$. Эта форма может быть сохранена до комнатной температуры, причем интервал стабильности увеличивается при введении мелких высокозарядных катионов типа В, Si, Ge и др. [147]. Природную находку кубического оксида висмута — силленит ($a = 10,1 \text{ \AA}$) следует отнести к этому структурному типу, приписав ему формулу $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Химический анализ силленита отсутствует, но спектральный обнаруживает примеси Si, Al и др.; метрика ячейки синтетического $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ совпадает с силленитовой.

Структура метастабильной тетрагональной фазы β- Bi_2O_3 ($a = 7,74$; $c = 5,61 - 5,73 \text{ \AA}$), также образующейся при охлаждении δ-фазы, связана с упорядоченно-дефектной структурой флюорита MX_2 . В ней Vi-подрешетка практически сохраняется, а в анионной $1/4$ узловых рядов направления [001] вакантна, диагонально-чередующиеся с ними ряды сдвинуты на $0,15 z$, а два остальных — также по диагонали исходного X_8 -куба — качающиеся. Координация Vi^{3+} — искаженная полуоктаэдрическая; четырехугольные грани полуоктаэдров являются частью стенок каналов вокруг вакантных X-рядов, причем попарно располагаются напротив одна другой на двух уровнях. Расстояние между находящимися визави атомами Vi 3,87 Å. Очевидно, при понижении температуры, сопровождающемся возрастанием ковалентности связи, меняется характер гибридизации с усилением эффекта обособленности E-пары; возникающие при этом стерические затруднения (грубо расчетная сумма расстояний (ViE)—(EVi) $\sim 4,4 \text{ \AA}$, что существенно больше имеющегося лимита), обуславливают перестройку структуры до α-формы — бисмита. Любопытно, что и в бисмите имеются атомы Vi(1) и Vi(2) на коротком расстоянии 3,47 Å без «разделительных» O-анионов в ближней области; но она и не прикрыта так жестко смежными полиэдрами, один из которых к тому же иного сорта, с большей делокализацией E. Фазовые соотношения Bi_2O_3 подробно рассмотрены в работе Г. А. Харвига и Д. В. Винка [205].

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [146], интересующей нас в связи с обнаруженным в ней составом, близким к некоторым минералам, при комнатной температуре кубическая фаза ($a \sim 5,55 \text{ \AA}$) стабилизируется введением не менее 9 вес. % WO_3 ; при меньшем содержании стабилизируется тетрагональная модификация ($a \sim 10,93$; $c \sim 5,63 \text{ \AA}$). В этой системе фиксирована ромбическая фаза переменного состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1,4\text{WO}_3$ с параметрами $a = 5,436$; $b = 5,456$; $c = 16,416 \text{ \AA}$, которые позволяют предположить родственность ее с минералом кёхлинитом Bi_2MoO_6 с параметрами 5,49, 5,50; 16,24 Å; формула W-кёхлинита $\text{Bi}_{2-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_6$, где $0 \leq x \leq 0,16$. Наконец, известен природный тетрагональный оксид Bi и (W, Mo)-расселит с вариацией в их соотношении около наиболее вероятного 2 : 1 $\text{Bi}_{2\pm x}(\text{W}, \text{Mo})_{1\pm 0,50x}$; его кёхлинитовый состав сопровождается параметрами ячейки, кратными таковым тетрагональной фазы: $a = 5,43 \text{ \AA}$ ($a_T/2$) и $c = 11,32 \text{ \AA}$ ($c_T \times 2$).

В структуре парателлурита TeO_2 четырехвалентный теллур находится в типичной четверной координации в форме «лодочки» (см. рис. 74, а), дополняемой E-парой до тригональной бипирамиды. Четверка расстояний Te—O разбивается на два по 1,903 и два по 2,082 Å, углы O—Te—O равны 102 и 168, 5° [224]. TeO_4 -полиэдры объединяют все свои вершины с образованием каркасной структуры, причем каждый атом O имеет один Te на более коротком расстоянии 1,903 Å, а другой на более длинном 2,082 Å. В результате, если ограничить координацию Te ближайшими двумя O-атомами, в рамках каркасной структуры выделится субмолекулярная. Это обстоятельство находит свое отражение в граничном положении парателлурита в систематике.

В плане тетрагональная структура парателлурита (рис. 77) общей конфигурацией напоминает схему строения рутила TiO_2 . Каждая Te -«лодочка» (без E -пары) в проекции занимает половину октаэдров в реберной ориентации, а по объему равна четверти октаэдра, т. е. является сфероидом (тетраэдром) второго рода t [171]. Если условно включить в координацию Te два дальних O -атома на расстоянии $2,9 \text{ \AA}$, вокруг Te (вместе с его E -парой) образуется искаженный с одним весьма длинным ребром октаэдр, а вся структура топологически впишется в схему рутила с удвоенным c -периодом («дирутил»). Удвоение периода вместе с «расщеплением» октаэдров переводит рутиловую ось 4_2 в 4_1 , а группу $P4_23mn$ в $P4_12_12$ или $P4_32_12$. Внутри каркаса можно выделить вьющиеся вокруг осей 4_1 спиральные цепочки из Te -сфероидов²⁵. Однако приведенная аналогия корректна только в безмасштабно-геометрическом (топологическом) плане и может быть полезна лишь для самого общего, упрощенного представления о структуре парателлурита. Учет E -пар у катионов Te^{4+} переводит неравномерную «рыхлую» кислородную матрицу в плотную (упаковочный коэффициент $14,6 \text{ \AA}^3$) укладку O и E уже по «трирутиловому» принципу: каждый узловой ряд на период $c = 7,62 \text{ \AA}$ содержит

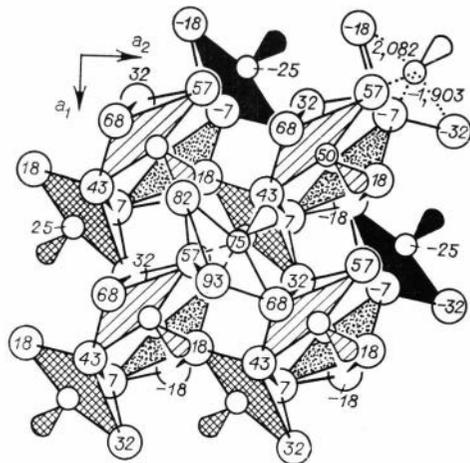


Рис. 77. Структура парателлурита $(4)\text{TeO}_2$ в проекции вдоль оси $c = 7,62 \text{ \AA}$

Каркас из TeO_4 -пирамид («лодочек») в наклонно-реберной ориентации. Цифры показывают относительные высоты атомов в сотых долях c -периода. Через центры квадратов проходят оси 4_1 .

два узла O и один E . Как можно видеть на рис. 77, эти ряды несколько изломаны и смещены по высоте относительно друг друга вследствие необходимости согласования трехузельных рядов с четверной винтовой осью. Итогом такого согласования и является упомянутая α -кristобалитовая анионная схема.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Островные низкотемпературные оксиды мышьяка и сурьмы — арсенолит As_4O_6 и сенармонтит Sb_4O_6 — построены из конечных, изометричных, на первый взгляд, молекул M_4O_6 в форме октаэдра с низкими M -пирамидами на четырех гранях, выбранных из восьми его граней по закону тетраэдра. Однако учет «невидимых» E -пар превращает октаэдр в крупный тетраэдр $\text{M}_4\text{E}_4\text{O}_6$ с четырьмя E -вершинами и шестью O -атомами в середине всех ребер (рис. 78, а). Вершины тетраэдра надо считать слегка притупленными за

²⁵ Вся анионная схема в парателлурите удивительно точно совпадает с таковой в тетрагональном α -кristобалите — при близких параметрах и одинаковой федоровской группе. Обе они — однотипные деформационные производные от рутиловой схемы. Различие в катионном мотиве заполнения: в парателлурите заняты сфероиды 2-го рода, в кристобалите — дополнительные к ним сфероиды 1-го рода. Если в парателлурите стабилизаторами данной геометрии можно считать E -пары катионов Te^{4+} , то в α -кristобалите соответствующие позиции резервны, но часть их, несомненно, участвует в стабилизации за счет изоморфных примесей типа $\text{Si} \rightarrow \text{Al} + \text{Na}$. Той же федоровской группой $P4_12_12$ характеризуется плотная модификация SiO_2 -китит, также содержащая винтовые цепочки из SiO_4 -тетраэдров. Иные угловые параметры связей приводят к другой общей архитектуре китита (см. рис. 42 в [13]). Это как бы раздвинутая структурная схема «дирутила», кстати, весьма близкая по анионной матрице к схеме сурика $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$ — шафарчикита $\text{Fe}^{2+}\text{Sb}_2^{3+}\text{O}_4$ с учетом E -пар: $(\text{ME})_2\text{MX}_4 \rightarrow \text{M}_3\text{E}_2\text{X}_4 \rightarrow \text{M}_3\text{X}'_6 \rightarrow \text{MX}'_2$. Собственно рутиловая схема осуществляется в другой модификации SiO_2 — стишовите; «расщепление» ее на SiO_4 -тетраэдры нереально, но известно для β - BeO , правда, по иной, чем в TeO_2 , схеме — с объединением одного ребра.

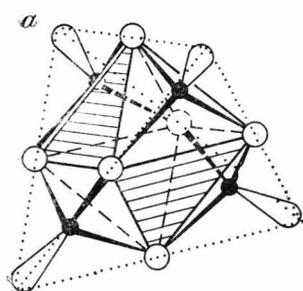
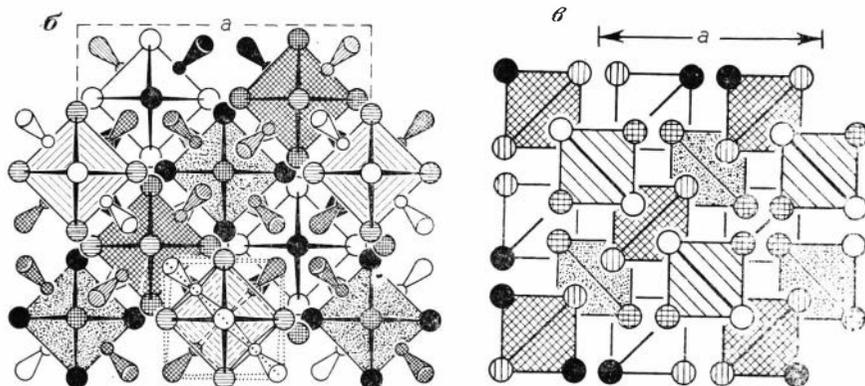


Рис 78. Схема строения арсенолита As_4O_6 и сенармонтита Sb_4O_6

a — молекулярная группировка $M_4(E)_4O_6$; каплеобразной конфигурацией обозначены *E*-пары, *b* — укладка по закону федоровской группы $Fd\bar{3}m$ молекул с эффективной тетраэдрической конфигурацией (окоптурена одна из них). Относительные уровни атомов *O* (большие кружки) выражены различной штриховкой: белые ~ 0 и 1, черные $\sim 1/4$, клетчатые $1/2$, линейчатые $\sim 3/4$. *E*-пары, заштрихованные также, только приближаются к каждому из этих уровней сверху и снизу; катионам M^{3+} , которым принадлежат *E*-пары, условно приписана та же штриховка; *в* — та же укладка в более схематическом виде



счет несколько меньшего эффективного радиуса *E*-пар, причем для Sb^{3+} это выражено заметно сильнее, чем для As^{3+} [194]. Тетраэдрические молекулы укладываются в кубической *F*-ячейке по «алмазному» закону (рис. 78, *б*, *в*), разбиваясь на две взаимнопроникающие системы «левых» и «правых» молекул. На рис. 78, *в* это, например, полосчатые плюс крапчатые тетраэдры и белые плюс клетчатые тетраэдры. Каждая левая молекула окружена четырьмя правыми, и наоборот. Ориентация их такова, что $E(M)$ вершины тетраэдрических молекул одной системы располагаются над (под) гранями молекул-тетраэдров другой системы, благодаря чему осуществляется межмолекулярное взаимодействие. Эти связи характеризуются величинами $As-O=3,0 \text{ \AA}$ и $Sb-O=2,9 \text{ \AA}$ против внутримолекулярных ковалентных $As-O=1,8 \text{ \AA}$ и $Sb-O=2,0 \text{ \AA}$ [106]. В соответствии с большей степенью ковалентности связи арсенолит обладает совершенной спайностью по октаэдру против аналогичной, но несовершенной у сенармонтита. Кроме того, он является устойчивой модификацией лишь ниже 0°C , а в пределах $0-278^\circ \text{C}$ метастабилен, тогда как сенармонтит устойчив до 570°C .

Высокотемпературная модификация Sb_2O_3 (минерал валентинит) устойчива выше 570°C ; при обычных температурах она метастабильна. Координационное число Sb^{3+} в этом оксиде номинально равно трем, как и в сенармонтите, при тех же длинах связей $Sb-O=1,98-2,02 \text{ \AA}$, однако следующая координационная сфера уже приближена: имеется два атома *O* на расстояниях $2,52$ и $2,62 \text{ \AA}$ [265]. Структура цепочечного типа. Цепочки составлены SbO_3 -пирамидами ($SbEO_3$ -тетраэдрами), объединяющими все свои *O*-вершины в рамках двухполосной слегка гофрированной анионной ленты с ромбическими петлями (рис. 79, *б*). Петли (их полуромбы) служат основаниями Sb -пирамид, ориентированными поочередно — в шахматном порядке — по обе стороны ленты. С учетом одной большой связи (до четвертой вершины ромба) каждая полоса подобна однополосной ленте в структуре стибитанталита $SbTaO_4$ (рис. 74), а две полосы — это уже базисный фрагмент кёхлинитовой стенки (см. рис. 76).

В структуре валентинита двойные двусторонние цепи $(Sb_4O_6)_\infty$ укладываются параллельно $[001]$ по гексагонализированному мотиву (рис. 79, *а*). Гексагональную (тригонную) сетку нетрудно увидеть и в расположении анионных, включая *E*-пары, рядов. Каждый ряд, несколько ломаный, содержит

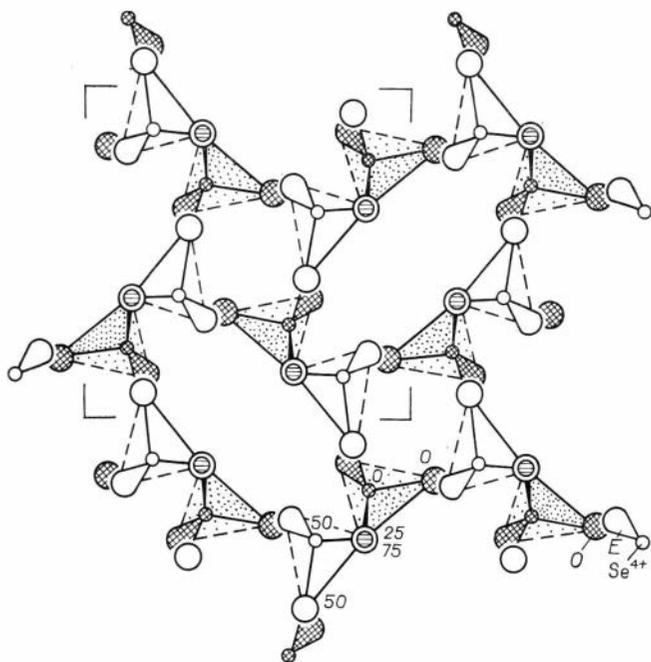


Рис. 80. Структура селенолита $(3)\text{SeO}_2$ в проекции вдоль оси $c = 5,06 \text{ \AA}$

Проекция выполнена по координатам из справочника Р. Уайкова [276] с исправлением опечатки в символе пространственной группы

вершин цепочек приводит к циклическому (в плане) мотиву расположения цепочек, причем (поскольку уже была затронута силикатная терминология) именно к типично полевошпатовому мотиву с четверными и восьмерными петлями из тетраэдров ²⁶.

Габитус кристаллов селенолита игольчатый в соответствии с цепочечной внутренней архитектурой. Данные о спайности отсутствуют: следует ожидать ее по $\{110\}$, но не явно выраженную.

Моноксид свинца PbO кристаллизуется в двух формах: в виде глѣта (красная тетрагональная форма $\alpha\text{-PbO}$) и массикота (желтая ромбическая форма $\beta\text{-PbO}$). Массикот при обычных температурах метастабилен; переход происходит в области $\sim 500^\circ \text{ C}$. Структуры обеих модификаций слоистые, но в массикоте выделяются также субцепочки, что в принятой иерархии структурных мотивов ставит его впереди глѣта. Тем не менее описание удобнее начать с более просто устроенного $\alpha\text{-PbO}$.

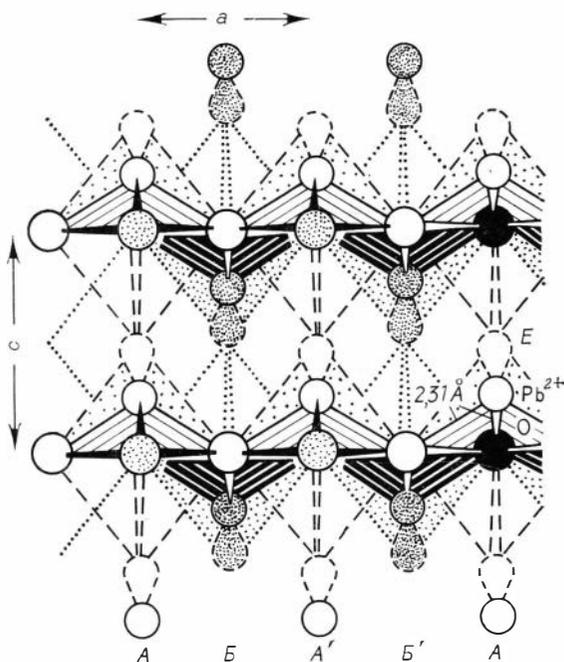
В структуре глѣта имеются плоские сетки из атомов O, квадратные, петли которых служат основаниями правильных пирамид с концевыми Pb-вершинами, ориентированными в шахматном порядке по обе стороны сетки. Образующаяся двусторонняя стенка из пирамид (рис. 81, а внизу) была использована при описании структуры кѣхлинита, где стенка Vi_2O_2 является деформированным вариантом Pb_2O_2 . Расстояния $\text{Pb}-\text{O}$ равны $2,3 \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{O} = 2,80 \text{ \AA}$ [223]. Рифленные стенки укладываются вдоль c -оси по кратчайшей трансляции — выступ против впадины и наоборот — вплоть до расстояний между смежными «обнаженными» атомами Pb $3,83 \text{ \AA}$ (при расстояниях между трансляционно идентичными атомами Pb $3,97 \text{ \AA}$).

В металлическом свинце (ПКУ-схема) расстояния $\text{Pb}-\text{Pb}$ равны $3,5 \text{ \AA}$. Видимо, это обстоятельство — кажущееся незначительным увеличение $\text{Pb}-$

²⁶ Подобные по геометрии плоские сетки, расчленяемые на квадраты и треугольники, упоминались при описании структуры курнакита Mn_2O_3 . Здесь, несмотря на неплотнейшую схему размещения узлов, объем на один узел (O, E) равен $14,7 \text{ \AA}^3$. Столь малая его величина объясняется малыми абсолютными величинами межузельных расстояний: $\text{O}-\text{O} = 2,5 \text{ \AA}$. Поправку на масштаб нужно всегда учитывать при оперировании упаковочными коэффициентами.

Рис. 81. Структура тетрагональной модификации $(4)\text{PbO}$ -глетта в проекции вдоль оси $a = 3,97 \text{ \AA}$

Двусторонние слой-стенки из PbO -пирамид (PbEO_4 -полуоктаэдров), объединяющих все экваториальные ребра. Pb -полиэдры проектируются в вершинной (вдоль диагонали) ориентации. Все атомы расположены на уровнях 0 (или 1) — темные кружки! и $1/2$ — светлые кружки. $(\text{O} + \text{E})$ -матрица разграничена пунктиром на октаэдрические отсеки в рамках схемы ПКУ. Точки-маши заштрихованы дополнения Pb -пирамид до полуоктаэдров. А, Б — цепочки для сопоставления со структурой массивкота (рис. 82)



Pb -расстояний при координации атомов O четырьмя атомами Pb по тетраэдру — послужило основанием трактовать в ряде руководств структуру глетта как слегка тетрагонально деформированную ПКУ атомов Pb , половину тетраэдрических пустот в которой занимают атомы O по слоистому мотиву типа $\text{Li}(\text{OH})$ (естественно в антиструктурном исполнении).

Учет неподеленной E -пары у Pb^{2+} , которая для тетрагонально-пирамидальной конфигурации по всем нормам еще достаточно стереохимически дифференцирована, позволяет интерпретировать геометрию данной структуры в ином ключе, едином для оксидов этого отдела. E -пара Pb^{2+} ориентирована по нормали к основанию пирамиды и дополняет ее до полуоктаэдра, чуть вытянутого; высота PbO_4 -пирамиды $1,20 \text{ \AA}$ плюс $\text{Pb}-E \sim 0,86 \text{ \AA}$ [194] дает в сумме $> 2,0 \text{ \AA}$ при расчетной (исходя из $\text{O}-\text{O}$ -основания $2,8 \text{ \AA}$) высоте правильного полуоктаэдра $< 2,0 \text{ \AA}$. На рис. 81 геометрия E -схемы несколько идеализирована, полуоктаэдры еще более вытянуты, занятые и пустые сделаны одинакового объема. Условность положения E -пары отражена пунктирным исполнением ее контуров. Как видно из рисунка, размеченная пунктирными же линиями схема размещения узлов O и E близка к схеме ПКУ (с точностью до псевдокубичности элементарной ячейки; реально эта процедура потребовала бы сближения атомов Pb до расстояний порядка $3,5 \text{ \AA}$). Сейчас упаковочный коэффициент (O, E) -узлов равен $19,6 \text{ \AA}^3$. В этой квазиплотнейшей матрице атомы Pb занимают полуоктаэдры одного из октаэдрических NaCl -подобных этажей, оставляя свободным промежуточный. Условная обобщенная формула будет выглядеть $\text{PbEO} \rightarrow \text{MX}_2$. E -пары дислоцируются в плоскости (001) , чередуясь в антипараллельной ориентации.

Вопреки «визуальному прогнозу» спайности по (001) у глетта нет, и особенности химической связи в нем остаются предметом дискуссии [109]. Одним из объяснений (помимо возможного участия E -пар в связи) может служить наличие в PbO интервала гомогенности $\text{PbO} - \text{PbO}_{1,10}$ с возможной заменой $\text{Pb}^{2+} + E \rightarrow \text{Pb}^{4+0}$ и укреплением межслоевых связей. Наблюдаемую спайность по $\{110\}$ также затруднительно объяснить, исходя из идеальной структуры $\alpha\text{-PbO}$.

В структуре массивкота КЧ у Pb^{2+} равно также 4, а точнее $2+2$ и форма полиэдра — «лодочка» с E -дополнением до тригональной бипирамиды. Как и в глетте все $0-0$ ребра обобщены в слое, но слои сильно гофрированы

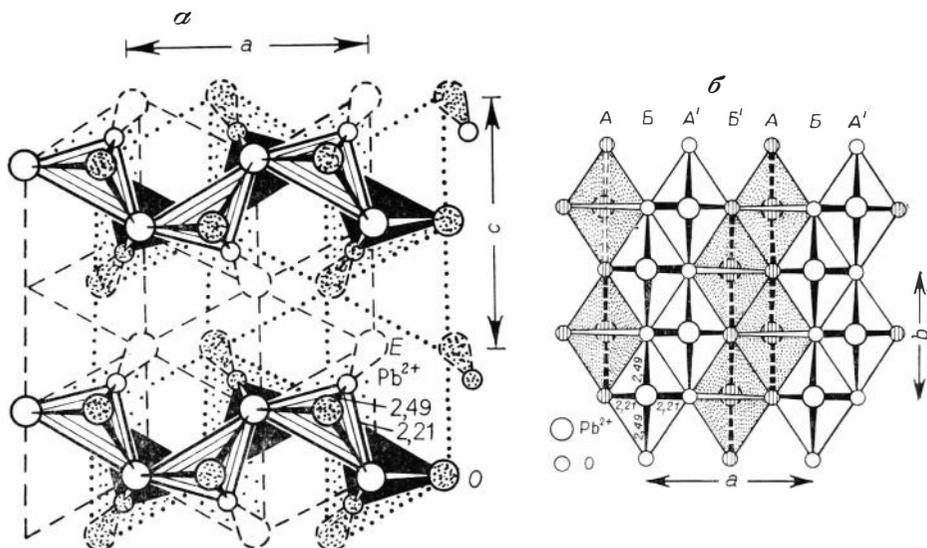


Рис. 82. Проекция ромбической модификации $(^{2+2})\text{PbO}_4$ -массикота (вдоль оси $b = 4,77 \text{ \AA}$) — двусторонние гофрированные стенки из PbO_4 пирамид («лодочек»), объединяющих все наклонные O—O ребра (a)

Пунктиром показаны тригональные сетки из анионов O и E -пар на двух уровнях, образующие схему ПГУ

b — схема «растянутой» (выпрямленной) стенки из PbO_4 -пирамид. Штриховкой выделены O -атомы, располагающиеся в реальной гофрированной стенке на заднем плане. Буквами обозначены цепи из Pb -пирамид вдоль b -оси; инверсия Pb -атомов в цепях A' и B' приводит к схеме низкотемпературной модификации PbO -глетта

(рис. 82). Если из двух пар расстояний Pb—O 2,21 и 2,49 \AA [218, 222] учесть только первую, стенку из Pb -пирамид можно расчленить на —O—Pb—O—Pb— цепи тянущиеся вдоль оси $a = 5,49 \text{ \AA}$. Ими обусловлена спайность массикота по (010) наряду с более отчетливой по (001), обусловленной слоями. На рис. 82, a координационные фигуры $(^{2+E})\text{Pb}$ проектируются как треугольники. Цепи из треугольников перекрываются на двух уровнях, видимо взаимно центрируя одна другую в рамках схемы ПГУ. Включение этих центрирующих атомов O в координационную сферу Pb и создает укладку тригональных дипирамид в волнистую стенку. Высота бипирамиды и есть «вертикальный» период двухслойной плотнейшей упаковки — 4,77 \AA .

Интересно, что плотность у этой высокотемпературной формы PbO выше, чем у низкотемпературной. (O , E)-укладка в ней отвечает тригонной схеме с ребрами O—O в пределах 2,97—3,15 \AA . Соответственно упаковочный коэффициент равен 19,1 \AA^3 .

Интересна связь между структурами двух модификаций и вероятный механизм их превращения. Искажения квадратного основания — пирамиды в глетте до сломанного ромба (основание «лодочки») превращает период $a_r = 3,97$ в $b_m = 4,77 \text{ \AA}$ (длинная диагональ ромба). Две коротких диагонали дают в сумме $3,15 + 3,15 = 6,3 \text{ \AA}$, но за счет гофрировки происходит сокращение до 5,49 \AA : $2b_r \rightarrow a_m$. Более «толстые» гофрированные слои увеличивают c -трансляцию (за счет результирующего сокращения a -параметра): $c_r = 5,02 \text{ \AA}$, $c_m = 5,83 \text{ \AA}$. Ориентация PbE -вершин в стенках отличается инверсией половины из них в цепочках, например A' и B' (рис. 81, 82, б). При этом для переориентации не обязательно «переворачивание» пирамид в процессе деформации смежных цепочек: к тому же эффекту может привести последовательное согласованное перемещение части Pb -атомов (в цепях A' и B') от одного O -слоя-«хозяина» к соседнему в пределах половины межслоевого пространства. Правда, этот вариант требует разрыва Pb—O связей и кажется менее предпочтительным.

Модификация As_2O_3 , устойчивая в пределах 0—309° C , носит название клодетит и характеризуется слоистой структурой (рис. 83). Координация

As^{3+} по кислороду, как и в арсенолите, типичная тригонально-пирамидальная с дополняющей до тетраэдра E -вершиной. Расстояние $As-O$ в пределах 1,74—1,82 Å [276]. Удельный объем на один O , E -узла равен 15,3 Å³ (без учета E он резко возрастает до 25,5 Å³). Эта величина свидетельствует о достаточно плотной упаковке структурных единиц, хотя и не плотнейшей, если принять во внимание небольшие размеры As -полиэдра (кратчайшее ребро $O-O = 2,40$ Å).

Включение E -пары в окружение As^{3+} с ее условной визуализацией, как и в предыдущих случаях, представляется исключительно полезным для понимания геометрии мотива, его упаковочных эффектов, установления структурно-родственных соотношений. «Тетраэдризация» As^{3+} -полиэдра снова приводит к аналогиям с тетраэдрическими T -кислородными мотивами, создаваемыми мелкими катионами T и особенно теми, усилия связей

которых $T-O$ номинально равны единице. Конечно, прежде всего это уже упоминавшиеся выше кремнекислородные радикалы. $As(E)O_3$ -тетраэдры с одной индифферентной вершиной подобны (с поправкой на размерные различия) тетраэдрам $SiO_3(OH)$, или — в аналогичном написании — $Si(OH)O_3$. Те и другие имеют по три вершины, потенциально способные стать мостиковыми в T -поликонденсатах. Объединение всех трех приводит к формуле $T_n(X)_nX_{3n-3} \rightarrow T_2(X)_2X_3$, т. е. метадисиликатной — «метадиярсенитной». Конкретно первая записывается как $Si_2(OH)_2O_3 \rightarrow H_2Si_2O_5$. Она характеризуется двумерным радикалом, построенным по принципу сочленения двухзвенных цепочек (сжатых и повернутых пироксеновых с периодом $t < 5,0$ Å) в волнистую — до двухэтажности — сетку. Существует ряд их модификаций без изменения t -периода и основного конструктивного принципа.

По такому принципу построена и клодетитовая сетка $As_2E_2O_3$ (рис. 83). Ее ближайшим аналогом по общей конфигурации и трансляционным смещениям является не упомянутая выше $H_2Si_2O_5$, а ее литиевая соль $Li_2Si_2O_5$, что следует из сравнения метрики элементарных ячеек [276]:

Вещество	a	b	c	β
Клодетит	5,26	12,90	4,55	93,8°
$Li_2Si_2O_5$	5,82	14,66	4,79	90°

Ячейки (и мотивы) подобны с точностью до масштабного коэффициента $\sim 1,1$; то же можно сказать о структуре петалита $LiAl(Si_4O_{10})$ — производной упорядочения от предыдущих. Можно добавить, что синтетическая фаза As_2O_3 , названная клодетитом-II [106], судя по параметрам ячейки, является структурно-геометрическим аналогом $\beta-Na_2Si_2O_5$ [276]:

Вещество	a	b	c	β
Клодетит-II	7,99	4,57	9,11	101,7°
$\beta-Na_2Si_2O_5$	8,07	4,80	12,26	104,3°

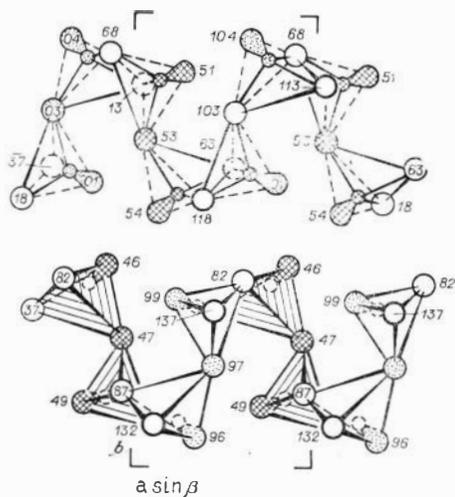


Рис. 83. Структура клодетита As_2O_3 в проекции вдоль оси $c = 4,55$ Å

Выделены волнистые двухэтажные сетки из $AsEO_3$ -тетраэдров, объединяющих все O -вершины: $As_2E_2O_3 \rightarrow T_2X_5$. В верхней сетке [оформлены As -пирамиды, в нижней — $As(E)$ -тетраэдры. Сетки параллельны (010) и могут рассматриваться как конденсат сжатых пироксеноподобных цепочек, простирающихся вдоль [001]: $T_2X_6 + T_2X_6 - 2X \rightarrow T_4X_{10} \rightarrow As_4E_4O_8$. Атомы As' и один из атомов O располагаются вблизи уровней 0_1 и $1/2$ другие два сорта атомов O занимают промежуточные уровни, в растянутых цепях группированных бы на высотах $1/4$ и $3/4$

Вдоль c -оси чередуются слои-сетки, и наличие крупного межслоевого Na сказывается на отличном от прочих соотношении этих параметров.

В клодетите в соответствии со слоистым мотивом (и расположением E -пар «визави») имеется совершенная спайность по (010).

Кроме рассмотренного выше тетрагонального парателлурида TeO_2 , известен также ромбический диоксид теллура — теллурит. Хотя его следует считать низкотемпературной формой — точка инверсии лежит в интервале $600\text{--}650^\circ\text{C}$ [157], — в природных условиях он менее устойчив, чем парателлурит. Остается также не совсем ясным вопрос об условиях существования теллурида в системе Te—O ; возможно, он кристаллизуется только при наличии стабилизирующих примесей.

Координационное окружение Te в структуре теллурида [177] является искаженным вариантом парателлуритовой «лодочки». Четыре независимых расстояния Te—O равны 1,88, 1,93, 2,07 и 2,19 Å; углы O—Te—O практически те же (101 и 169°). Но самая примечательная деталь структуры —

объединение двух Te -полиэдров по общему ребру в centrosимметричный димер $(\text{Te}_2\text{O}_6)^{4-}$, который геометрически можно рассматривать как зародыш Sb^{3+} -ленты в стибиотанталите²⁷. Короткое расстояние Te—Te в димере (3,17 Å против 3,74 Å в парателлуритовом каркасе) может быть причиной желтоватого цвета теллурида.

Дальнейшая стыковка димеров осуществляется посредством объединения всех концевых атомов O с образованием волнистых сеток (двухэтажных, с общими ребрами Te -полиэдров в межэтажном слое); сетки перпендикулярны длинному периоду $a = 12,04$ Å — в стандартной установке $Pbca$ (рис. 84). Димеры выстраиваются так, что их «дальние» ребра O—O (2,82 Å) ориентированы вдоль оси $c = 5,6$ Å и ребро одного димера продолжает с незначительным изломом ребро другого. Центры димеров находятся на двух уровнях по c -оси — 0 и $1/2$. Сами же они в наклонном положении транслируются винтовой осью 2_1 вдоль b , сцепляясь на промежуточных уровнях. Общая планировка мотива сходна с описанной для предыдущего слоисто-молекулярного оксида клодетита. Упаковочный коэффициент равен $15,4$ Å³. Несколько изломанные двухузельные ряды вдоль c -оси упаковываются со смещениями по искаженно-ортогональной сетке. С этим обстоятельством связана вытянутость уплощенных (в форме планок) кристаллов по [001], уплощенность же и спайность по (100) обусловлены слоистостью мотива с размещением E -узлов на двух смежных уровнях по a -оси.

Рис. 84. Структура теллурида $\alpha\text{-TeO}_2$ в проекции вдоль оси $c = 5,6$ Å

Параллельные (100) волнистые сетки из спаренных по ребру Te -полиэдров транслируются $\perp b$ -плоскостью скользщего отражения. В одной сетке (верхней) оформлены Te -пирамиды, в двух (средней и нижней) — TeE -тригональные бипирамиды, у которых верхние тетраэдрические половины заштрихованы. Вдоль c атомы размещаются вблизи четырех уровней (все ± 5): ~ 13 (линейчатые), ~ 36 (свеглые), ~ 63 (клетка), ~ 8 (точка)

Типичным представителем сложных оксидов с неполновалентными p -катионами является сурик.

В структуре сурика $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow ({}^3)\text{Pb}^{2+}({}^6)\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$ неполновалентные катионы свинца имеют относительно редкую тригонально-пирамидальную коор-

²⁷ Более высокая степень поликонденсации по общим ребрам наблюдается при уменьшении валентности (ME)-катиона (сдвоенная лента в торолите SnTe_2O_6) или также ослаблении стереохимической активности его E -пары (стенки в массивоте PbO и кёхлините V_2MoO_6). Для Te^{4+} описаны только димеры, известные, кроме теллурида, для ряда солей теллуристой кислоты, в том числе природных.

динацию с *E*-парой на месте четвертой вершины тетраэдра. Pb^{4+} -октаэдры ($Pb-O = 2,14 \text{ \AA}$) образуют рутилового типа прямолинейные ленты, взаимно ориентированные в тетрагональной ячейке так же, как в структуре рутила, но раздвинутые, не связанные непосредственно друг с другом (рис. 85) и потому выражаемые формулой $(PbO_4)_\infty^{4-}$. На период $c = 6,5 \text{ \AA}$ приходится два октаэдра. Между раздвинутыми лентами образуются полосы из ромбовидных петель; их полуромбы через один служат основаниями Pb^{2+} -пирамид, причем апикальными вершинами они направлены поочередно в обе стороны. Эти двусторонние цепочки из пирамид и осуществляют связь между октаэдрическими лентами, в сумме образуя каркас, отдаленно напоминающий голландитовый, с каналами вдоль *c*-оси. Канал «заполнен» неподеленными *E*-парами катионов Pb^{2+} , расположенными попарно на двух чередующихся уровнях. Как показывает расчет с использованием $Pb-E = 0,86 \text{ \AA}$ [194] и значений $Pb^{2+} - O = 2,13-2,18 \text{ \AA}$ и $O-O = 3,25 \text{ \AA}$ в сурике с $a = 8,80 \text{ \AA}$ [271], расстояние *E-E* на линии $Pb-E-E-Pb$ равно $\sim 2,4 \text{ \AA}$, т. е. r_E в данном направлении $1,2 \text{ \AA}$ в согласии с обычными нормами ²⁸.

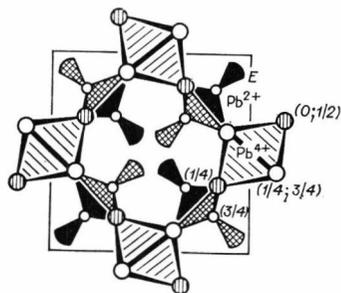


Рис. 85. Структура типа сурика $Pb_2^{2+}Pb^{4+}O_4$ в проекции вдоль тетрагональной оси $c = 6,5 \text{ \AA}$

ОКСИДЫ ПОЛНОВАЛЕНТНЫХ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

НОРМАЛЬНЫЕ ОКСИДЫ

Наряду с другими сюда относятся такие широко распространенные минералы, как представители семейства кремнезема и касситерит.

Для минералов семейства кремнезема из-за sp^3 -гибридизации, типичной для Si^{4+} , характерны структуры из SiO_4 -тетраэдров, связанных общими (мостиковыми) анионами кислорода в каркас. Каркасы у отдельных минералов различаются углом разворота тетраэдров относительно друг друга (углом $Si-O-Si$) и, как следствие, разной симметрией структуры, разными размерами и формой пустот в каркасе из SiO_4 -тетраэдров [13].

Все это приводит к низкой плотности большинства из рассматриваемых минералов (от $2,3-2,5$ до $3,0 \text{ г/см}^3$ в коэсите, являющемся фазой высокого давления). Наиболее рыхлой формой, которую несмотря на усложненный состав причисляют к семейству кремнезема, является меланофлогит с плотностью всего $2,05 \text{ г/см}^3$. Для него предполагается строение клатратного типа и формула $\sim 46 SiO_4 \cdot C_2H_{17}O_5$ [278], причем органическая составляющая, очевидно, включается в качестве молекулярного «гостя» в кремнекислородный каркас — «хозяин».

²⁸ Интересным следствием такой геометрии структуры явилось обнаруженное [230] в изотипном с суриком шафарчиките $Fe^{2+}Sb_2^{3+}O_4$ замещение $(Fe_2^{2+}Sb_2^{3+}E_2)^{10+} \rightarrow (Fe_2^{3+}Fe_2^{3+}S_2)^{10+}$. Здесь двоящую позицию *E*-пар занимает крупный S^{2-} -анион при параллельной замене $2Sb^{3+} \rightarrow 2Fe^{3+}$ и сопровождающей компенсационной замене $2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$. В результате совместного упорядоченного участия в структуре Fe^{2+} , Sb^{3+} , *E*, Fe^{3+} и S^{2-} возникают два самостоятельные минерала — верзилиант и апунит.

В свете этого примера любопытно указать еще одну чисто геометрическую аналогию между структурным типом арсенита шафарчикита и боросиликата грандидерита $MgAl_3O_2(SiO_4)(BO_3)$. Метрика ромбической (псевдотетрагональной, как у верзилианта) ячейки грандидерита подобна шафарчикитовой, лишь пропорционально уменьшена. Общая архитектура сохранена, но с полной заменой катионного материала по схеме $(^{6}Fe^{2+}(E_1)^{(3)}Sb_4O_8) \rightarrow (^{6}Al_2O^{(5)}Mg^{(4)}Si^{(3)}Al^{(3)}BO_8)$. На месте тетраэдрической группы $4E$ располагается «девятый» атом *O* с компенсационной заменой $2Fe^{2+} \rightarrow 2Al$, а четыре Sb^{3+} в координации $O_3 + E$ заменяются последовательно *B* в тройной, *Al* в $4 + 1$, *Mg* в $4 + 1$ и *Si* в четвертой координации.

При давлениях выше 90—100 кбар возникает наиболее плотная из известных природных модификаций SiO_2 — стишовит ($d = 4/3 \text{ г/см}^3$). Для нее характерна сильно искаженная октаэдрическая координация Si^{4+} , связанная, очевидно, с вовлечением в гибридизацию двух внешних d -орбиталей (см. с. 142). Структуру стишовита можно рассматривать как геометрически и по типу связи подобную структуре касситерита и платтнерита.

Структуры оксидов полновалентных Sn^{4+} и Pb^{4+} — касситерита SnO_2 и платтнерита PbO_2 — определяются $sp^3d^2(f^2sp^3)$ -гибридизацией и, как следствие, образованием октаэдрических катионных полиэдров. Геометрически такие структуры подобны структуре пиролюзита и рутила, из-за чего эти минералы часто описывались в одной группе [106, 121, 264]. Однако различия в типе связи в MnO_2 и TiO_2 , с одной стороны, и в SnO_2 и PbO_2 — с другой, о чем речь шла выше (см. с. 142 и рис. 56), приводят к существенной разнице как в их свойствах, так и в условиях образования. Например, MnO_2 и TiO_2 характеризуются совершенной и ясной спайностью по призме (110), тогда как у SnO_2 и PbO_2 ее практически нет. Кроме того, PbO_2 , являющийся ковалентным соединением с узкой запрещенной зоной, отличается темным цветом, полуметаллическим блеском. Имеется и ряд других различий, которые здесь не рассматриваются; о различиях в генезисе речь пойдет ниже при анализе этих вопросов в целом.

Рассмотрение особенностей структур оксидов подкласса III показывает, таким образом, что:

1. Структуры оксидов полно- и неполновалентных p -катионов имеют существенные отличия. Так, первые из них значительно различаются по степени анионной упаковки. С одной стороны, среди них имеются оксиды со структурами, близкими к ПУ (группа касситерита), с другой — существенно отклоняющиеся от ПУ (семейство кремнезема). Для оксидов с неполновалентными p -катионами структуры оказываются близкими к плотноупакованным, если при определении мотивов и упаковочных коэффициентов принимать во внимание несвязывающую электронную пару E у p -катионов, которая частично имитирует функции O -лиганда.

2. Структуры простых оксидов с ковалентной связью определяются типом гибридизации валентных орбиталей катионов, с чем согласуется и КЧ последних. В оксидах это главным образом dsp^2 -гибридизация (Cu^{2+} , Pd^{2+} в плоскоквадратной координации), sp^3 (Zn^{2+} в тетраэдрической координации), sp^3d^2 - или f^2sp^3 -гибридизация (Cd^{2+} , Si^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} октаэдрической координации). В некоторых оксидах установлены более редкие типы гибридизации — p^3d или fp^3 , обеспечивающие координацию катиона над квадратом лигандов (fp^3 в глёте) или sp^3d -над искаженным до сломанного ромба квадратом (Sn^{2+} в торолите, Sb^{3+} в стибитанталите, Te^{4+} в теллури-те и парателлури-те).

3. Среди сложных оксидов данного подкласса установлены гомо- и гетеродесмические соединения. К последним относятся такие минералы, в структурах которых проявляется ионная связь катионов A с кислородом (это касается катионов с низкими — Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} — и средними СХ — Nb^{5+} , Ta^{5+}) и ковалентная между катионами B (Cu^+ , Cu^{2+} ; Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ; Sn^{2+} , Pb^{2+} ; As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}) и кислородом.

4. При рассмотрении структур оксидов с неполновалентными p -катионами следует учитывать стереохимически активную роль несвязывающей электронной пары у этих катионов. При этом ее стереохимическая активность ослабевает по мере уменьшения атомного номера элемента в пределах периода и по мере увеличения его в пределах подгруппы. Кроме того, она ослабевает и при увеличении КЧ у pE -катионов в соответствии с уменьшением доли E -пары в общем координационном ансамбле. Так, например, E -пара для Pb^{2+} стереохимически отчетливо выражена при координации (по кислороду) 3, т. е. (3 + E)-тригонально-пирамидальной (в сурике), или далее 4, т. е. (4 + E)-тетрагонально-пирамидальной или (4 + E)-тригонально-би-пирамидальной (в глёте, массивоте), тогда как при изометричной координации 6 и более E -пара стереохимически более инертна (в македоните). При кристаллохимическом анализе структур (учете стериических и объемно-

упаковочных эффектов) важна такая общая условная характеристика E -пар, как квазисферический объем, соизмеримый с объемом O^{2-} -аниона. Условное же разделение p -катиона и его E -пары, ее «визуализация», является весьма эффективным кристаллохимическим приемом вскрывающим, в частности в оксидах, тенденцию к совместной плотнейшей или плотной укладке O^{2-} -анионов и E -пар (pE -катионов).

СИСТЕМАТИКА ОКСИДОВ

В соответствии с изложенными выше общими принципами систематики минералов (см. очерк III) и конкретным материалом по химии и кристаллохимии практически всех известных природных оксидов их систематика разработана и изложена значительно полнее, чем для халькогенидов [43]²⁸. Это избавляет от необходимости приводить ее в полном виде. В то же время обоснование главных таксонов и изложение связи их друг с другом представляется необходимым.

Как уже отмечалось, класс оксидов делится на три подкласса.

I. Оксиды с высокими ΔCX .

II. Оксиды со средними ΔCX .

III. Оксиды халькофильных элементов.

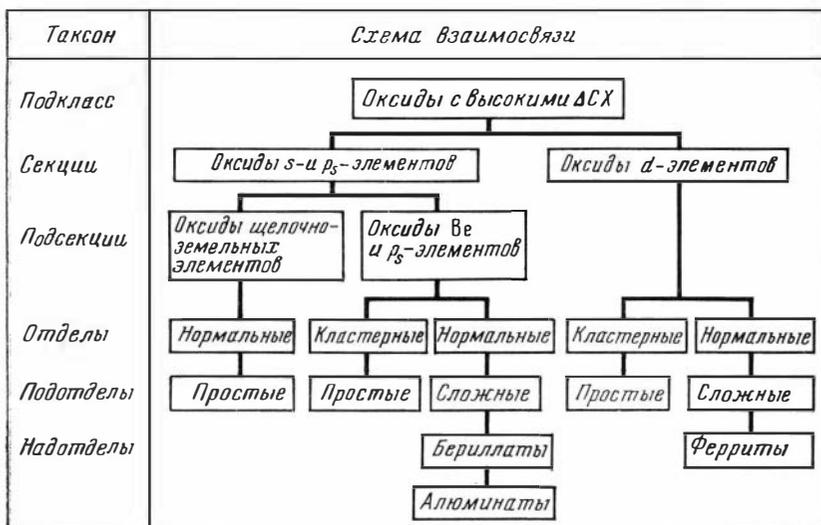
Два первых включают минералы с ионной связью, третий — с ковалентной, либо ионной для части катионов и ковалентной связью для остальных. Остановимся несколько подробнее на характеристике состава минералов каждого из подклассов, схеме выделения в них высших таксонов.

Оксиды с высокими ΔCX (подкласс I) включают оксиды щелочноземельных элементов (в том числе Be) и IIIa- или p_s -элементов²⁹, поскольку они обладают низкими CX , среди которых особое положение по пространственности занимают оксиды Al, объединенного в одну минералогическую группу с Be. Сюда же относятся оксиды неполновалентных (низковалентных) d' -элементов. В природе это чаще всего оксиды Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} и т. д. Приведенный перечень элементов, выступающих в виде катионов в оксидах подкласса I, показывает, что здесь оказываются катионы, существенно различающиеся по своим свойствам (см. очерк II). Этот признак кладется в основу выделения секций (табл. 20), которых в данном подклассе две: 1) оксиды s - и p_s -элементов, 2) оксиды d' -элементов. В свою очередь, первая из них делится на две подсекции: 1) оксиды щелочноземельных элементов, выделенных в табл. 8 красным цветом, 2) оксиды Be и p_s -элементов (в первую очередь Al — красная компонента штриховки у Be и Al(Ga) в табл. 8). Секцию оксидов d' -элементов на подсекции делить не имеет смысла.

Представителями подсекции оксидов щелочноземельных элементов являются периклаз MgO и редкая в природе известь CaO, т. е. нормальные простые оксиды. Их число среди минералов незначительно. Гораздо больше представителей насчитывает подсекция оксидов Be- и p_s -элементов. Среди них имеются как кластерные (корунд), так и нормальные оксиды. Последние, в свою очередь, могут быть простыми (бромеллит) и сложными. Именно подотдел сложных нормальных оксидов Be- и p_s -элементов насчитывает наибольшее число представителей. Среди них минералы рода шпинели, групп нигерита, таафеита, а также минералы, объединяемые в надотряды бериллатов (хризоберилл) и алюминатов (сапфирин), намечающие переход от сложных оксидов к оксосолям.

²⁸ В этой статье принята менее удачная терминология. Так, нормальные оксиды называются средними, d' -элементы тогда еще не делились на d' - и d'' -элементы, поэтому d' -элементы обозначены как d_p -элементы. В то же время ниже основы систематики оксидов изложены с учетом всего того, что сказано в очерках I—III; приняты и введенные там обозначения.

²⁹ Элементы других типов, причисляемые по химическим свойствам в указанные таксоны, обозначаются соответствующими подстрочными индексами, например, p_s для Al, Ga, In, Tl, объединяемых далее в одну секцию с s -элементами.

Схема взаимосвязи высших таксонов в подклассе оксидов с высокими Δ СХ

В секции оксидов d' -элементов объединены как кластерные (гр. гематита), так и нормальные оксиды. Среди последних имеются как простые (гр. вюстита, род курнакита), так и сложные оксиды (гр. браунита, род хромита) в том числе и ферриты (род магнетита).

Оксиды со средним Δ СХ (подкласс II) наиболее многочисленны среди минералов. Они включают в себя оксиды f -элементов и высоко- или polyvalентных катионов d -элементов. Эти различия кладутся в основу выделения двух секций: 1) оксиды f -элементов, 2) оксиды d' -элементов (табл. 21).

В свою очередь, первая из них включает четыре подсекции: 1) оксиды только f -элементов, 2) оксиды с кайносимметричными d' -комплексообразователями, 3) оксиды с некайносимметричными d' -комплексообразователями, 4) оксиды, содержащие Mo. Первая из них включает простые оксиды типа уранинита, торианита, а каждой из следующих подсекций отвечает само), стоятельный надотряд оксидов: второй — титанатов (группа браннерита третьей — тантало-ниобатов (группы самарскита, эвксенита, эшинита, род фергуссонита), четвертой — молибдатов (группы седовита и моурита).

По тому же признаку выделены подсекции и в секции оксидов d' -элементов (см. табл. 21). При этом подсекция оксидов кайносимметричных d' -комплексообразователей включает отделы кластерных, нормальных оксидов и молекулярных кристаллов. Представителями первого из них являются сложные оксиды рода ильменита. К отделу нормальных оксидов относятся как простые (группы рутила, рамделлита, псиломелана), так и сложные оксиды. Среди последних выделяются надотряды ванадиатов(IV) (группа ноланита) и титанатов (группы ульвита, кричтонита, перовскита, роды псевдобрукита, лопарита). К молекулярным оксидам относится щербинаит.

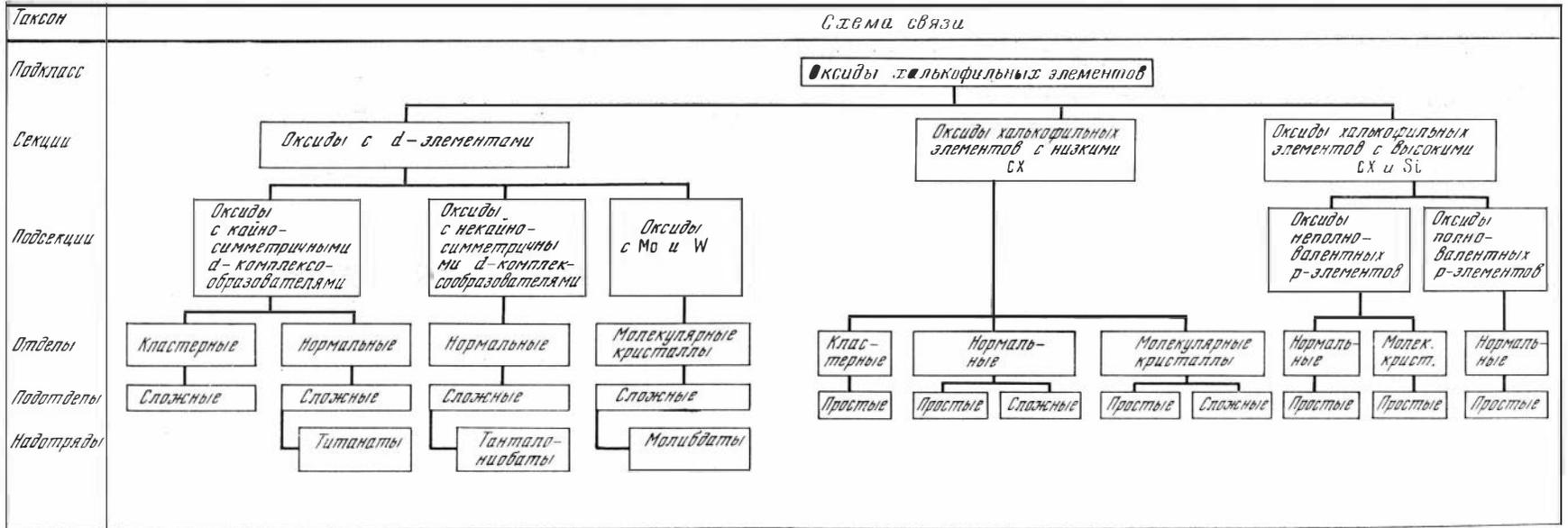
Подсекция оксидов некайносимметричных d' -комплексообразователей включает только нормальные оксиды, среди которых имеются как простые (группа бадделлента), так и сложные (семейство кальцитрита, надотряд тантало-ниобатов, группы симпсонита, ринурсунита, луешита, семейство колумбита—тапиолита, род пирохлора).

Подсекция оксидов Mo и W включает нормальные сложные оксиды надотряда вольфраматов (род вольфрамита) и молекулярные кристаллы (простые оксиды группы молибдита).

Оксиды халькофильных элементов и Si (подкласс III) делят на секции: 1) оксиды с d -элементами, 2) оксиды халькофильных элементов с низкими СХ, 2) оксиды халькофильных элементов с высокими СХ (табл. 22).

Таблица 22

Схема взаимосвязи высших таксонов в подклассе оксидов халькофильных элементов и Si



Оксиды первой из названных секций делятся на три подсекции: 1) с кайносимметричными *d*-комплексобразователями, 2) с некайносимметричными *d*-комплексобразователями, 3) оксиды с Mo и W.

Первые из них включают кластерные оксиды группы делафосита) и нормальные оксиды (сложные оксиды группы франклинита, надотряда титанатов — группы дербилита и македонита). Ко второй подсекции относятся нормальные сложные оксиды, объединенные в надотряд тантало-ниобатов (группа торолита, род стибитанталита), к третьей — молекулярные кристаллы, включающие сложные оксиды надотдела молибдатов (группа кёхлинита).

Секция оксидов халькофильных элементов с низкими СХ объединяет оксиды типично халькофильных элементов, выделенных на табл. 8 синим цветом. Среди минералов в основном это оксиды Cu, Zn, Cd, Hg, Pb. Подсекций в этой секции выделять не имеет смысла. В то же время здесь известны представители каждого из трех отделов — кластерных, нормальных оксидов и молекулярных кристаллов. Примерами первых являются минералы групп куприта и тенорита, вторых — простые оксиды групп цинкита, монтепонита, платнерита, сложные оксиды группы сурика. К молекулярным кристаллам относятся простые оксиды групп монтроидита, массикота, глётта, сложные оксиды группы сантанита (?).

Секция оксидов халькофильных элементов с высокими СХ включает оксиды *p*-элементов, лежащих на табл. 8 правее типичных халькофильных элементов, выделенных синей компонентой штриховки (кроме Ga, редкие оксиды которого относятся к предыдущей секции), а также Si. Эти элементы могут находиться в оксидах в полно- и неполновалентном состоянии, что с учетом различий в свойствах соответствующих катионов и прежде всего специфической кристаллохимической роли неподеленных *E*-пар заставляет делить эту секцию на две подсекции: 1) оксиды неполновалентных *p*-элементов, 2) оксиды полновалентных *p*-элементов.

Подсекция оксидов неполновалентных *p*-элементов включает как нормальные простые оксиды (группы висмита, силленита, парателлурита), так и молекулярные кристаллы (простые оксиды групп арсенолита, валентинита, клодетита, теллурита).

Подсекция оксидов полновалентных *p*-катионов включает нормальные простые оксиды группы касситерита и семейства кремнезема.

ОТКЛОНЕНИЕ СОСТАВА ОКСИДОВ ОТ ИДЕАЛЬНОГО

Состав оксидов может отклоняться от идеального вследствие различных причин. Из них для минералога особый интерес представляют явления изоморфизма (изо- и гетеровалентного), нестехиометрии³⁰, ионного обмена, перехода в метамиктное состояние.

Изовалентный изоморфизм часто и в широких пределах проявляется между следующими катионами (в скобках справа γ_i): ${}^{(4)}\text{Mg}^{2+}$ (22,8), ${}^{(4)}\text{Mn}_H^{2+}$ (20,0), ${}^{(4)}\text{Fe}_H^{2+}$ (22,8), ${}^{(6)}\text{Mg}^{2+}$ (18,8), ${}^{(6)}\text{Fe}_H^{2+}$ (18,8); ${}^{(6)}\text{Mn}_H^{3+}$ (46,2), ${}^{(6)}\text{Fe}_H^{3+}$ (42,0), ${}^{(6)}\text{Cr}^{3+}$ (44,3), ${}^{(6)}\text{V}^{3+}$ (41,2), ${}^{(6)}\text{Al}^{3+}$ (46,6); ${}^{(8)}\text{Th}^{4+}$ (30,0), ${}^{(8)}\text{Ce}^{4+}$ (34,8), ${}^{(8)}\text{U}^{4+}$ (34,2); ${}^{(6)}\text{Nb}^{5+}$ (69,4), ${}^{(6)}\text{Ta}^{5+}$ (62,5).

В качестве примеров таких замещений можно привести непрерывные ряды твердых растворов периклаз—вюстит (Mg, Fe)O, торинит—церинит (Th, Ce)O₂, род танталита—колумбита (Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆, ограниченные изоморфные смеси (Mg, Mn)O (до 26 мол. % MnO в периклазе), (Mn, Fe)₂O₃ (до $\text{Mn}^{3+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1$ в биксбиите), (Cr, V)₂O₃ (до 4,6 вес. % V₂O₃ в эсколаите), (V, Fe, Cr)₂O₃ (до 4,1 вес. % Fe₂O₃ и 3,7 вес. % Cr₂O₃ в карелианите), Mg(Al, Fe)₂O₄ (до 13,7 вес. % Fe₂O₃ в шпинели), Mg(Al, Cr)₂O₄ (до

³⁰ Многие из незатронутых здесь вопросов нестехиометрии, в частности нестехиометрия как результат кристаллографического сдвига, рассмотрены в работах Ф. Крёгера [94], А. Д. Уэдсли [150], Р. Коллонга [83], Ю. Д. Третьякова [148].

10,9 вес. % Cr_2O_3 в шпинели), $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ (до 8,4 вес. % Mn_2O_3 в якобсита). Примеров, аналогичных приведенным, существует очень много. Все они показывают, что заметное изовалентное замещение одних катионов другими в ионных оксидах, вплоть до полного изоморфизма, наблюдается для катионов с близкими величинами γ_i . В то же время оно более типично для сложных оксидов, чем для простых, для эквиорбитальных³¹ катионов, чем для неэквиорбитальных. Последняя причина приводит к ограничению изоморфизма между такими широко распространенными катионами, как $(^6)\text{Fe}_{\text{H}}^{3+}$ и $(^6)\text{Al}^{3+}$ даже в сложных оксидах (шпинелидах!) и тем более в простых оксидах: примеси Al_2O_3 к гематиту и Fe_2O_3 к корунду не превышают 0, *n* вес. %, что обычно связывается с большой разницей в ионных радиусах $(^6)\text{Al}^{3+}$ и $(^6)\text{Fe}_{\text{H}}^{3+}$, достигающей более 26%. В то же время полуторные оксиды *d*-элементов проявляют значительно более широкий (замещение $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ в биксбиите) и даже полный изоморфизм — ряд гематит—эсколаит, установленный экспериментально [145]. С другой стороны, некоторые катионы элементов тип- и шринк-аналогов характеризуются непрерывным изоморфизмом, как это наиболее ярко проявляется для пары $(^6)\text{Nb}^{5+} \rightleftharpoons (^6)\text{Ta}^{5+}$.

Большие ограничения на изовалентный изоморфизм накладывает различие в типе химической связи отдельных минералов. Хорошей иллюстрацией к сказанному является пара рутил(ионная связь) — касситерит (ковалентная связь). Полная смешимость для них установлена только выше 1300° С, тогда как при нормальных условиях она крайне ограничена [145], с чем и связаны лишь незначительные примеси SnO_2 к рутилу и TiO_2 к касситериту [36], и это несмотря на то, что межатомные расстояния *M*—*O* в TiO_2 и SnO_2 достаточно близки: 1,94—1,99 Å в рутиле и 2,03—2,07 Å в касситерите. В то же время между рутилом, с одной стороны, и изоструктурными VO_2 , NbO_2 , TaO_2 — с другой, изоморфизм проявляется в очень широких пределах, вплоть до 75 мол. % VO_2 и NbO_2 , 50 мол. % TaO_2 [146].

Наряду с изовалентным изоморфизмом в оксидах (и опять-таки в первую очередь в сложных) широко распространен гетеровалентный изоморфизм. При этом широкий изоморфизм вплоть до полного проявляется для изоморфных пар с близкими суммарными величинами γ_i (табл. 23), хотя и в этом случае иногда возникают структуры распада твердых растворов, устойчивых при более высоких температурах, характерные для минералов с структурной координационной, близкой к ПУ и проявляющей кластерные взаимодействия (гемойльмениты, титаногематиты, титаномагнетиты). Иное дело сложные оксиды с субслоистой и субкаркасной структурой. Для них, очевидно, из-за более рыхлой в целом кристаллической структуры структуры распада не столь характерны (перовскиты, пироксены, эшинит).

При увеличении различий в суммарных величинах γ_i замещаемых и замещающих катионов до 15—30 ед. непрерывный изоморфизм невозможен, тогда как ограниченный, но достаточно заметный изоморфизм в ряде случаев даже неэквиорбитальных катионов наблюдается (рутил → ильменорутил; рутил → стрюверит; $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}\text{Fe}^{3+}$ в перовскитах).

Описанные примеры изоморфных замещений обычно не относят к ряду отклонений от стехиометрии, за исключением более широкого рассмотрения этих явлений [83, 94, 150]. Напротив, изоморфизм с участием вакансий является классическим для случаев нестехиометрии. Особо широко распространен он в *d*-оксидах, катионы которых могут менять валентность. В качестве примера можно привести переход от магнетита к маггемиту, осуществленный полностью в экспериментальных условиях. Он происходит по схеме $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow \square 2\text{Fe}^{3+}$ или $\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2+2x}^{3+}\square_x\text{O}_4$ при $x \leq 0,33$. Интересно, что номинально аналогичный результат возникает и в других шпинелидах при замещении двухвалентных *s*- или *d*-катионов трехвалентными p_s -катио-

³¹ Эквиорбитальными называются элементы (катионы), в которых происходит достройка одинаковых орбиталей, т. е. все элементы каждого из типов *s*, *f*, *d* и *p* образуют свою эквиорбитальную группу с достройкой ns -, $(n-2)f$ -, $(n-1)d$ - и np -орбиталей соответственно.

Таблица 23

Примеры гетеровалентного изоморфизма в оксидах

Тип замещения	Изменение средней величины γ_i	Разность γ_i	Разность r_i (%)	Примеры	Примечания
Изоморфизм без образования вакансий широкий, вплоть до непрерывного					
$(6)Fe_2^{3+} \leftrightarrow (6)Fe^{2+}(6)Ti^{4+}$	42,0 → 40,7	-2,4	+18; -6	Гемонильмениты, титаногематиты, титаномагнетиты. (магнетит-ульвиты и магнетит-ильмениты), магнетоплюмбит (?)	В магнетоплюмбите $(Fe, Mn, Al)_2^{3+} \rightarrow M^{2+}Ti^{4+}$ (?)
$(\leq 12)Ca^{2+}(6)Ti^{4+} \leftrightarrow (\leq 12)Na^{+}(6)Nb^{5+}$	35,5 → 36,5	1,6	-2; +4	Перовскиты	
$(\leq 12)Ca_2^{2+} \leftrightarrow (12)Na^{+}(\leq 12)Ce^{3+}$	8,3 → 8,6	0,9	-2; -4		
$(8)Ca^{2+}(6)Nb^{5+} \leftrightarrow (8)Ce^{3+}(6)Ti^{4+}$	39,7 → 39,3	-0,7	+2; -4	Эшинит, пирохлоры	
Ограниченный					
$(6)Ti_3^{4+} \leftrightarrow (6)Fe^{2+}(6)Nb_2^{5+}$	62,7 → 52,6	-30,3	+25; +4	Рутил → ильменорутил	
$(6)Ti_3^{4+} \leftrightarrow (6)Fe^{2+}(6)Ta_2^{5+}$	62,7 → 54,6	-24,2	+25; +4	Рутил → стрюверит	
$(\leq 12)Ca_2^{2+}(6)Ti^{4+} \leftrightarrow (\leq 12)Ce^{3+}(6)Fe^{3+}$	35,5 → 28,1	-14,8	-4; +6	Перовскиты	
Изоморфизм с участием вакансий (ограниченный)					
$(4)Mg_3^{2+} \leftrightarrow (4)\square Al_2^{3+}$	22,8 → 60,5	-37,7	-40	Магналиумоксид	Широкий изоморфизм при высокой температуре $MgAl_2O_4 \leftrightarrow Al_{2,67}O_4$ ($\gamma-Al_2O_3$)
$(6)Fe_3^{2+} \leftrightarrow \square (6)Fe^{3+}$	18,8 → 27,9	17,5	-18	Магнетит и другие шпинелиды; род колумбита-танталита	Для рода колумбита-танталита $(Fe, Mn)_3^{2+} \leftrightarrow (Fe, Mn)_2^{3+}\square$
$(6-4)Mg_2^{2+} \leftrightarrow \square (6)Ti^{4+}$	22,8 → 31,4	17,2	+4	Хегбомиты	$Mg^{2+} = (Mg, Fe)^{2+}$
$(6-4)Mg_2^{2+} \leftrightarrow \square (6)Sn^{4+}$	22,8 → 30,2	14,8	+17	Нингериты	$Mg^{2+} = (Mg, Mn, Fe, Zn)^{2+}$

нами. Благодаря этому у шпинели $MgAl_2O_4$ вблизи температуры плавления ($1600^\circ C$) наблюдается взаимодействие с Al_2O_3 и возникает фаза $Mg_{1-3x} \times Al_{2+2x} \square_x O_4$ при $x = 0,28$; до $x = 0,15$ (при $1600^\circ C$) простирается область нестехиометрии $ZnAl_2O_4$, возникающая, однако, не за счет реакции с Al_2O_3 , как в случае с $MgAl_2O_4$, а за счет потери части ZnO [83].

Случаи появления вакансий одновременно в катионной и анионной подрешетках известны для TiO , MnO , FeO и ряда других оксидов; при равном числе вакансий возникает скрытая нестехиометрия и, например, востит с формулой FeO на самом деле имеет соотношенный со структурой состав $Fe_{1-x}O_{1-x}$ при $x = 0,15$.

Отклонения за счет вакансий в анионной подрешетке известны для многих веществ, представляющих изоморфные смеси на основе ZrO_2 .

Пределы различий величин γ_i в случае изоморфизма с участием вакансий примерно те же, что и при изовалентном изоморфизме без вакансий (см. примеры в табл. 23). При этом в обоих случаях изоморфизм обычно проявляется в направлении некоторого увеличения средней величины γ_i (вакансии принимаются в расчет как катионы с нулевым значением γ_i)³².

Говоря об изо- и гетеровалентном изоморфизме в оксидах, следует отметить, что он проявляется лишь в оксидах с ионной связью. В то же время оксиды с ковалентной (куприт, кварц, касситерит и др.) и остаточной связью (монтроидит, арсенолит, сенармонтит, молибдит и др.) характеризуются высокой чистотой и обычно близки к своим теоретическим формулам.

Явления ионного обмена отличающиеся по своей природе от изоморфизма, характерны для минералов рода псиломелана и группы криптомелана, имеющих каркасную структуру с полостями канального типа. В них могут содержаться в переменных и иногда значительных количествах Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , а также H_2O , способные к взаимному замещению — ионному обмену.

Примером сложных оксидов, состав которых изменяется в результате ионного обмена, являются минералы рода пирохлора [156], отличающиеся наиболее рыхлой каркасной структурой среди рассмотренных выше оксидов, что позволяет относить пирохлоры к соединениям включения (клеточно-канального типа).

Явления ионного обмена в минералах рода пирохлора дают возможность причину дефицита катионов A идеализированно выразить в виде схемы $Ca_2Nb_2X_7 \rightarrow TR_{1,33}Nb_2X_7 \rightarrow UNb_2X_7$. Замещение U или Th на низковалентные катионы ведет к увеличению A от 1 до 2, как это имеет место в бетафите с формулой от $A_{1,30}B_2X_7$ до $A_2B_2X_7$; в $Ca-Na$ -пирохлорах дефицит A доходит до 15—25 ат. %.

В то же время в пирохлорах наряду с ионным обменом известны случаи гетеровалентного изоморфизма типа $Ca^{2+}Nb^{5+} \rightleftharpoons Ln^{3+}Ti^{4+}$. Аналогичные случаи установлены и в некоторых других сложных оксидах. Так, в эшинит-приоритовых и эксенит-ферсмитовых твердых растворах присутствие TR^{3+} обычно вызывает замещение Nb на Ti , а появление U и Th приводит к дефициту катионов A до 20 ат. %. В неизменном же ферсмите дефицита катионов A часто нет или в случае ИП он доходит лишь до 10 ат. %.

В самарските вхождение U^{4+} частично компенсируется замещением $Nb(Ta)$ на Fe^{3+} и Ti^{4+} , но дефицит катионов A достигает 20—30%, который, правда, в значительной мере характерен для метамиктных образцов, характеризующихся частичным окислением Fe^{2+} в Fe^{3+} . В итротанталите, в ко-

³² Рассматривая приведенные примеры (табл. 23), нужно подчеркнуть, что природа изоморфизма значительно лучше понимается, если сравниваются эквиорбитальные элементы по SX катионов (их γ_i), нежели по эффективным ионным радиусам, как это до сих пор обычно делается [149, 159]. Так, случай широкого, вплоть до непрерывного изоморфизма проявляется для эквиорбитальных катионов, Δr_i которых достигает 18% (замещение $Fe_2^{3+} \rightarrow Fe^{2+}Ti^{4+}$ в гемонильнитах и т. п. при $\Delta \Sigma \gamma_i = -2,4$). Напротив, ограниченный изоморфизм проявляют неэквиорбитальные катионы с небольшими различиями ионных радиусов (4—6% для пары $CaTi \rightleftharpoons CeTi$ в перовскитах; 4% для $Mg_2^{2+} \rightleftharpoons Ti^{4+}$ в хегбомитах и т. д.), для которых велики $\Delta \Sigma \gamma_i$ (—14,8 и 17,2 в перовскитах и хегбомитах).

тором содержание U гораздо ниже, а TR — выше, первичный дефицит катионов A только 10—15%.

Катионы A тантало-ниобатов можно расположить в ряд постепенного уменьшения подвижности во вторичных процессах: $Na^+ \rightarrow TR^{3+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow U^{4+}$; Mn^{2+} , Mg^{2+} , Th^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} — инертны; Pb^{2+} , Ba^{2+} , K^+ — не только сохраняются при вторичных процессах, особенно гипергенных, но даже привносятся; иногда в гипогенных условиях привносятся Na^+ и Ca^{2+} .

Появление в группе A более подвижных катионов приводит к образованию минералов с дефицитом A (от 0—10 ат. % у ферсмита $CaNb_2O_6$ до 16—25% в $Ca-Na$ -пирохлорах и даже 80% в Ba -пирохлорах).

Поэтому из всех тантало-ниобатов наиболее устойчивыми являются минералы группы колумбита $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$. Этим объясняется и переход самарскита в пирохлор (обручевит) $(Y, U)(Nb, Fe^{3+})_2O_6 + Ca^{2+} + H_2O \rightarrow (Ca, Y, U)_{2-0,76}(Nb, Fe^{3+})_2O_{7-0,76}(OH)_{0,76}$, сопровождающийся частичной заменой O^{2-} на OH^- , пропорциональной количеству привнесенного Ca^{2+} . С выносом катионов группы A из пирохлора связан переход его в колумбит (или предварительно в ферсмит). Гипогенное изменение самарскита в пирохлор, а последнего в ферсмит и в конечном счете в танталит-колумбит — широко распространенное явление, установленное на многих месторождениях.

Наконец, отклонения от стехиометрии типичны для многих сложных ионных оксидов со средними ΔCX (подкласса II), содержащих разнообразные и значительные примеси, в том числе U и Th , в случае перехода их в метамиктное состояние. Это явление типично почти для всех тантало-ниобатов, кроме минералов семейства колумбита.

При метамиктизации катионы группы A постепенно выщелачиваются. Лишь небольшая часть их остается на месте или окисляется (Fe^{2+} в Fe^{3+}). Одновременно поглощается большое количество H_2O . Поэтому минералы, которые находятся в метамиктном состоянии достаточно долго, переходят в гидратированные смеси оксидов элементов группы B . Прокаливание их, естественно, не может привести к восстановлению структуры исходного минерала, в отличие от частично метамиктных минералов, способных восстанавливать исходную структуру.

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЕНЕЗИСА ПРИРОДНЫХ ОКСИДОВ

Для понимания основных закономерностей генезиса оксидов важнейшими являются следующие их свойства: 1) активность оксидов как оснований или ангидридов; 2) величина давления пара; 3) окислительно-восстановительные свойства оксидов.

Активность оксидов как оснований или ангидридов приводит к тому, что среди минералов нет оксидов с сильно щелочными (основными) или сильно кислыми свойствами, т. е. простых оксидов, содержащих катионы со слишком низкими или слишком высокими γ_i , поскольку такие оксиды, прореагировав друг с другом, перейдут в оксосоли. Напротив, для природных условий типичны простые оксиды, обладающие амфотерными (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2) или слабо кислыми свойствами (SiO_2).

Катионы с более низкими γ_i , как показано выше, известны лишь в сложных оксидах, где их избыточно-щелочные свойства уравниваются более кислыми свойствами второго катиона; средняя величина γ_i таких катионов остается близкой к γ_i катионов наиболее типичных для простых оксидов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}) (см. табл. 19). Поэтому образование таких оксидов, как периклаз MgO и тем более известь CaO в природе возможно лишь в присутствии ангидридов (CO_2 , SiO_2 и т. п.), которые в противном случае пере-

вели бы их в оксосоли. К тому же необходима и низкая активность H_2O , поскольку иначе они превратятся в гидроксиды. В связи с этим периклаз известен в ассоциациях, образующихся в условиях сухого термометаморфизма карбонатных отложений, где он обычно возникает за счет диссоциации $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Если в карбонатных породах содержится кремнезем, вместо периклаза образуются силикаты Mg. Вторичные процессы, развивающиеся с повышением активности H_2O , приводят к замещению периклаза бруситом, а в случае CO_2 — карбонатами (в том числе основными кристаллогидратами). Более щелочной CaO не может образовываться даже при сухом термометаморфизме, так как из-за высокой своей химической активности крайне неустойчив и вместо него при термометаморфизме возникают различные силикаты Ca.

С другой стороны, оксиды Va- и VIa-элементов, обладающие кислотными свойствами, могут также образовываться в природе в специфических условиях — при низкой активности H_2O , так как иначе они гидратируются, растворяются, переходят в кислоты, а затем образуют оксосоли. При этом оксиды Va-элементов, более легких, чем As, и VIa-элементов, более легких, чем Se, обладающие свойствами сильных ангидридов, в виде минералов вообще не известны. Такие же оксиды, как As_2O_3 , Sb_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 , возникают относительно редко при окислении рудных месторождений аридной зоны.

Величина давления пара оксидов играет не меньшую роль в распределении их в Земле, чем для халькогенидов (см. очерк V). Говоря об этом, прежде всего необходимо выяснить основные особенности в изменении этой величины в зависимости от типа химической связи, свойств элементов, образующих тот или иной оксид.

Здесь в первую очередь надо отметить, что давление пара ковалентных оксидов в целом выше, чем ионных. Сказанное особенно четко видно на графике связи между $\lg P$ и обратной температурой $1/T \cdot 10^3$ (рис. 86, а) для оксидов s- и p-элементов, где ковалентные оксиды (сплошные линии) группируются в правом верхнем поле, отвечающем более высоким величинам давления пара. Ионные оксиды, напротив, располагаются в левом нижнем углу, отвечающем минимальным величинам давления пара. При этом между обоими полями можно провести достаточно четкую границу (штрихпунктирная линия на рис. 86, а). На этом же графике нанесены линии зависимости $\lg P$ от $1/T \cdot 10^3$ для TiO_2 и Fe_2O_3 , чтобы легче было бы сравнивать этот график со следующим, построенным для d-элементов (рис. 86, б), а также для того, чтобы более четко показать различия в свойствах TiO_2 и SnO_2 . Такое сравнение показывает, что и по величине давления пара TiO_2 и SnO_2 различаются достаточно сильно, причем TiO_2 оказывается в поле ионных, а SnO_2 — ковалентных оксидов, что еще раз подтверждает различия в характере связи в TiO_2 и SnO_2 , обсуждавшиеся выше. В то же время линии для ZnO , CdO — типичных ковалентных оксидов лежат в поле последних.

Менее четкая картина наблюдается для оксидов d-элементов (рис. 86, б). Выше границы ионные \rightleftharpoons ковалентные оксиды (штрихпунктирная линия), перенесенной с предыдущего рисунка, оказываются не только прямые для ковалентных оксидов ZnO , Cu_2O , CuO , CdO , но и прямые ряда ионных оксидов Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Rh_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_2O_3 . В то же время ниже этой границы лежат прямые только ионных оксидов. Таким образом, среди оксидов d-элементов некоторые подчиняются той же закономерности, что и оксиды s- и p-элементов, тогда как другие ей не подчиняются. Бросается в глаза, что к последним относятся в основном оксиды VIIb- и VIIIb-элементов, и такую их особенность можно попытаться связать со специфическим строением и свойствами соответствующих элементов. Здесь прежде всего следует напомнить о кайносимметричном характере V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и эффекте обратного экранирования, типичном для Fe, Co, Ni, отчасти Mn. Именно этим, очевидно, и можно объяснить указанные отклонения величин давления пара. Сказанное четко проявляется на графиках зависимости СХ катионов ($\gamma_{\text{об}}^{n+}$, приведенной к одному атому O) и температуры при постоян-

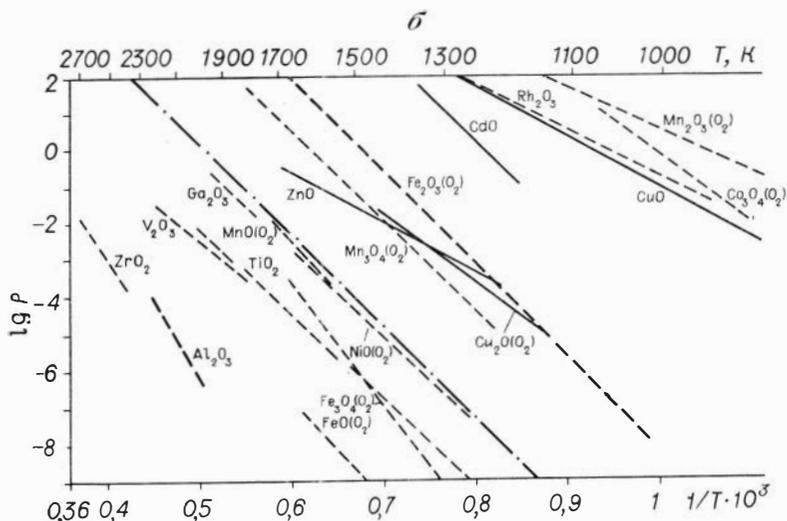
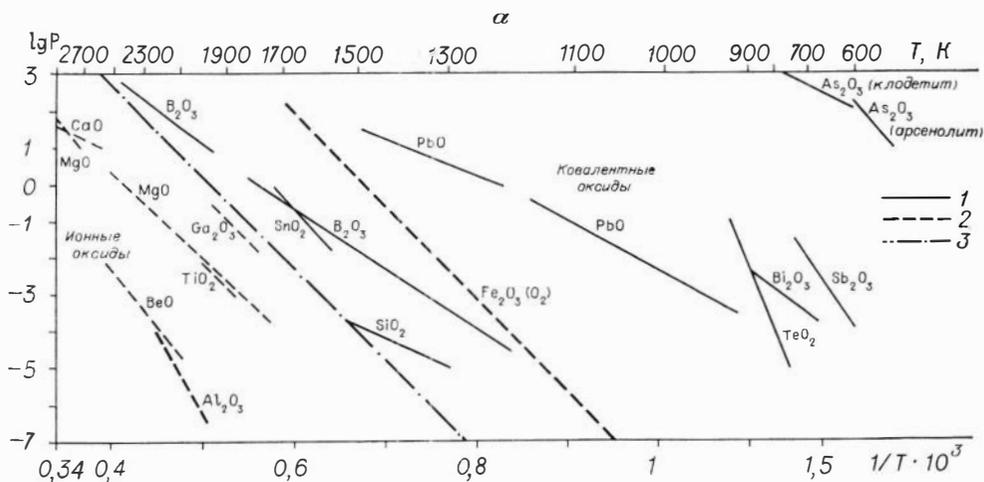


Рис. 86. Зависимость давления пара оксидов ($\lg P$, торр) от температуры ($1/T \cdot 10^3$)
 а — оксиды *s*- и *p*-элементов; на этот же график нанесены данные для TiO_2 и Fe_2O_3 ; б — оксиды *d*-элементов; на этот же график нанесены данные для Al_2O_3 ; 1 — ковалентные; 2 — ионные оксиды; штрихпунктирная линия (3) на первом графике отвечает границе между ионными (левый нижний угол) и ковалентными (правая верхняя часть графика) оксидами, которая для ориентации нанесена и на втором графике

ном давлении пара различных оксидов. Так на ориентировочном графике изобарических зависимостей $1/T \cdot 10^3$ от $\gamma_{\text{орбл}+}$ для оксидов со структурой типа NaCl (рис. 87, а) видно, что эти величины связаны, как это и следует ожидать, прямой зависимостью не для всех, а лишь для некоторых оксидов, а именно $\text{MgO} \rightarrow \text{CaO}$; $\text{MgO} \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{CdO}$, тогда как для MnO , FeO , CoO , NiO устанавливается прямо противоположная зависимость. То же можно сказать об аналогичных зависимостях для веществ с разной структурой. Так, прямым зависимостям $\lg P - 1/T \cdot 10^3$ отвечают линии $\text{BeO} \rightarrow \text{SiO}_2$; $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZnO}$; $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$ наряду с $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3$, тогда как обратным зависимостям отвечают прямые $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$; $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$. Последняя из них обращает на себя особое внимание, поскольку очень четко подчеркивает различие в давлении пара TiO_2 (ионный оксид) и SnO_2 (ковалентный оксид). В то же время этот график показывает резкое изменение величин P при изменении не только химической связи, но и типа кристаллической структуры: ломаные $\text{BeO} \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZnO}$, $\text{BeO} \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$, тогда как на одной прямой могут оказываться

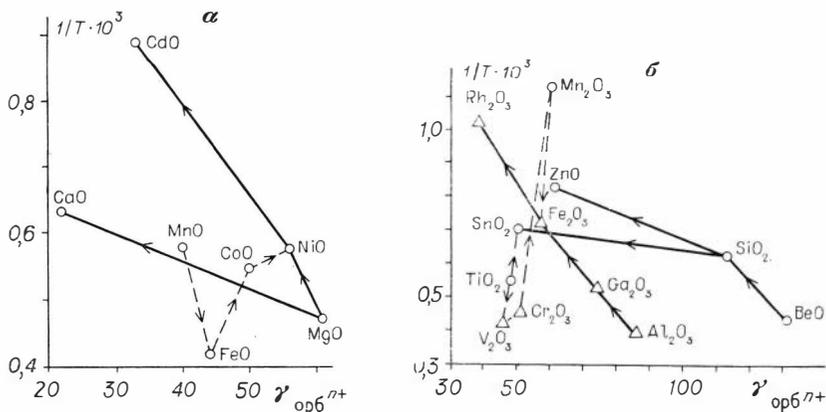


Рис. 87. Связь между силовой характеристикой ионов — $\gamma_{\text{орб}}^{n+}$ (а) и $\gamma_{\text{орб}}^{n+}$, отнесенной к одному атому кислорода (б), и температурой постоянного давления пара оксидов ($\lg P = -2$ для а и $\lg P = -3,5$ для б)

а — оксиды со структурой MgO(NaCl); б — оксиды со структурой корунда (треугольники) и иной структурой (кружки). Сплошными линиями связаны точки прямой, а пунктирными — обратной зависимости между СХ и температурой равных давлений пара

изоструктурные оксиды как *p*-, так и *d*-элементов: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3$ (близка к этому и линия $\text{MgO} \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{CdO}$ на рис. 87, а).

Приведенные данные по давлению пара оксидов показывают, что прямые зависимости $\lg P - 1/T \cdot 10^3$ оксидов, наиболее распространенных в литосфере, находятся между прямыми, отвечающими Al_2O_3 и Fe_2O_3 . В частности, в этот интервал попадают прямые, отвечающие TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 ; Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , т. е. минералов эндогенных ассоциаций или полигенных минералов; последнее особенно характерно для SiO_2 и Fe_2O_3 . Ниже этого интервала или вблизи от прямой Al_2O_3 находятся наиболее высокотемпературные фазы — MgO и минералы, образующиеся в эндогенных, преимущественно магматических условиях, — ZrO_2 . Ближе к верхнему интервалу (линия Fe_2O_3) лежат прямые полигенных и гидротермальных минералов, а затем идут оксиды, наиболее типичные для поверхностных образований, — Cu_2O , CuO , Mn_2O_3 , оксиды Bi , Sb и As . Таким образом, и в случае оксидов в условиях термического градиента Земли должна проявляться та же пространственная дифференциация в зависимости от их давления пара, как и у халькогенидов³³, хотя давление пара оксидов в целом заметно ниже последних. При этом увеличению давления пара отвечают ряды типа $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, т. е. определяющие величину давления O_2 (p_{O_2} или фугитивности O_2) в различных геосферах Земли.

Со сказанным согласуются представления о металлическом ядре Земли, поскольку в ее центре из-за высокой температуры оксиды должны диссоциировать с образованием металлической фазы³⁴. В доказательство этого А. П. Виноградов [24] обращал внимание на то, что элементы-примеси в железных метеоритах отвечают лишь тем элементам, которые образуют оксиды с низким давлением пара (P_{O_2}). В связи с этим он привел следующую таблицу P_{O_2} (в атм.) в обратимом равновесии оксидов с металлами при температуре плавления железа (1803°K):

³³ Иногда дифференциацию вещества Земли связывают с летучестью отдельных элементов [262], что вряд ли оправдано, поскольку следует принимать во внимание не столько летучесть элементов, сколько летучесть (давление пара) их соединений [25].

³⁴ Касаясь гипотез внутреннего строения Земли, не следует забывать, однако, экспериментально установленные факты перехода под давлением оксидов в фазы с металлической проводимостью [22, 215—217] и возможность изменения в последовательности заселения электронных орбиталей [79], доказанной на примере Ce [144].

La — La ₂ O ₃	3,2 · 10 ⁻¹⁰	Zn — ZnO	3,2 · 10 ⁻¹²
Ta — Ta ₂ O ₅	2,0 · 10 ⁻¹¹	W — WO ₂	1,0 · 10 ⁻¹¹
Nb — NbO ₂	6,3 · 18 ⁻⁷⁴	Mo — MoO ₂	7,4 · 10 ⁻⁹
Th — ThO ₂	2,0 · 10 ⁻²⁵	Fe — FeO	4,0 · 10 ⁻⁹
Be — BeO	1,0 · 10 ⁻²⁵	Ga — Ga ₂ O ₃	n · 10 ⁻⁹
U — UO ₂	1,2 · 10 ⁻²⁴	As — As ₂ O ₃	3,2 · 10 ⁻⁸ (542° K)
Sc — Sc ₂ O ₃	5,0 · 10 ⁻²³	Sn — SnO ₂	7,0 · 10 ⁻⁷
Al — Al ₂ O ₃	5,0 · 10 ⁻²²	Ge — GeO ₂	2,0 · 10 ⁻⁷
Zr — ZrO ₂	1,0 · 10 ⁻²²	Ni — NiO	2,0 · 10 ⁻⁵
Ti — TiO ₂	7,9 · 10 ⁻¹⁹	Sb — Sb ₂ O ₃	1,3 · 10 ⁻⁵
Si — SiO ₂	6,3 · 10 ⁻¹⁷	Co — CoO	6,3 · 10 ⁻⁴
Mn — MnO	4,0 · 10 ⁻¹⁵	Cu — Cu ₂ O	2,0 · 10 ⁻⁴
Y — Y ₂ O ₃	4,0 · 10 ⁻¹⁴	(Pt, Pd, Ir, Os,	
Cr — Cr ₂ O ₃	1,0 · 10 ⁻¹³	Ru, Rh, Au)	

Обогащение внешних оболочек Земли кислородом легко обнаруживается и при сопоставлении среднего состава Земли со средним составом земной коры (табл. 24). Из этих данных видно также, что земная кора резко обогащена не только кислородом, а также Al, Si, Ca, Na, K.

Таблица 24
Сопоставление среднего состава Земли и земной коры, (вс. %)

Компонент	Средний состав		Разность	Компонент	Средний состав		Разность
	земли, по Б. Мейсону [26]	земной коры [258]			земли, по Б. Мейсону [26]	земной коры, [258]	
O	29,53	46,22	-16,69	Σ	95,02	97,96	
Fe	34,63	5,18	29,45	S	1,93		
Si	15,20	26,91	-11,71	Cr	0,26		
Mg	12,70	2,34	10,36	Mn	0,22		
Ca	1,13	5,00	-3,87	Co	0,13		
Al	1,09	8,17	-7,08	Ti	0,05		
Na	0,57	2,12	-1,55	C		0,35	
P	0,10	0,10	—	H		0,13	
K	0,07	1,92	-1,85	Σ	97,61	98,44	

Напротив, она значительно беднее Fe и Mg. Все это, с одной стороны, подтверждает гипотезу о металлическом ядре, с другой — о силикатной коре, для которой кроме наиболее широко распространенных силикатов характерны оксиды, гидроксиды, а также другие оксосоли. Таким образом, давление O₂ совместно с давлением S_n (pS_n или фугитивности S) определяет типичную для различных геосфер величину окислительно-восстановительного потенциала, от которого, в свою очередь, зависит состав и других образующихся в этих условиях минералов.

Однако давление пара, хотя и важная, все-таки не единственная характеристика, управляющая распределением оксидов в отдельных ассоциациях. Так, говоря о магматических ассоциациях оксидов, надо отметить отсутствие в них FeO, MnO, Cr₂O₃, редкость Al₂O₃ (эклогитовые ксенолиты в кимберлитах), хотя по величинам давления пара они лежат в области наиболее устойчивых оксидов. Это связано с тем, что все указанные оксиды достаточно активны в химическом отношении, особенно при высоких температурах, существующих в магматических очагах. Поэтому они легко реагируют с другими компонентами магмы и прежде всего кремнеземом, давая силикаты.

Иные ассоциации возникают в гидротермальных жилах. Для них из простых ионных оксидов характерны гематит, реже рутил, уранинит и ковалентные простые оксиды — кварц, реже касситерит, т. е. минералы с до-

вольно широкими колебаниями в величинах давления пара. В то же время даже при высокой активности Ca^{2+} в гидротермальных растворах сложные оксиды не образуются, а возникает кальцит. Скорее всего это можно объяснить тем, что гидротермы имеют обычно высокую активность CO_2 . Угльная же кислота, будучи сильнее кремневой, с одной стороны, препятствует образованию силикатов, с другой — легко соединяется с такими «избыточно-щелочными» катионами гидротерм, как Ca^{2+} , Mg^{2+} , частично Fe^{2+} , с образованием кальцита, доломита, анкерита.

Для контактовых и метаморфических ассоциаций характерны кварц, магнетит (часто вместе с гематитом), иногда рутил (в том числе в виде крупных скоплений), а в случае недостатка SiO_2 и высокой активности Mg- и Al-шпинель и даже корунд.

Появление тех или иных минералов при метаморфизме тесно связано с величинами общего и парциального (P_{O_2}) давления пара. Поэтому, в частности, при метаморфизме осадков, содержащих оксиды марганца, последние, обладая высоким давлением пара, диссоциируют с восстановлением марганца до Mn^{2+} , который, вступая в реакцию с другими компонентами исходных пород, образует спессартиновые гранаты, родонит и даже тефроит. Для ковалентных молекулярных оксидов, отличающихся в большинстве своем очень высоким давлением пара, высокотемпературные ассоциации запрещены. Это типичные минералы зон окисления и поверхностных процессов. Слабые остаточные межмолекулярные связи приводят (из-за низкой твердости) к невозможности их сохранения в россыпях. Говоря о молекулярных оксидах, особо следует обратить внимание на группу льда, которую часто из-за каркасной структуры помещают в один отдел с минералами семейства кремнезема и купритом [121]. В то же время по условиям своего образования эти минералы, характеризующиеся разным типом связи, резко различаются друг от друга. При этом минералы группы льда, для которых типична водородная связь, известны лишь в самой верхней части земной коры, образуясь при отрицательных температурах. Специфика этих минералов привела к практическому исключению их из объектов минералогии, переходу в главный объект самостоятельной науки — гляциологии.

Определенные различия в генезисе типичны и для оксидов различных подклассов, секций, отделов и подотделов. Они являются следствием различий в химических свойствах *s*-, *f*-, *d*- и *p*-элементов, из которых важнейшими с рассматриваемой точки зрения оказываются: 1) низкие величины γ_i *s*-катионов, приводящие к ионной связи их с кислородом, и высокие γ_i *p*-катионов, вызывающие образование ковалентной связи; *f*- и *d*-катионы занимают промежуточное положение; 2) переменная валентность *f*-, *d*- и *p*-элементов, приводящая к тому, что на образование конкретных минералов решающую роль оказывает *Eh*; 3) ограничение наиболее устойчивых в земных условиях ионных оксидов средней величиной γ_i катионов, близкой к этой величине у $\text{Al}^{3+} - \text{Fe}_{\text{II}}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$.

Именно этим в основном определяются геохимические различия *s*-, *f*-, *d*- и *p*-элементов, что приводит к образованию оксидов с преимущественным содержанием элементов того или иного типа в специфических условиях и в типичной для данного минерала ассоциации. В связи с этим оксиды с высокими $\Delta \text{СХ}$ (подкласса I) типичны для ассоциаций термометаморфизма, магматических пород нормального ряда от ультраосновных до кислых гранитных пегматитов.

Образование оксидов Mg и Al, для большинства из которых ведущим условием является высокая активность глинозема или MgO, происходит в системах, недосыщенных кремнеземом, при десицификации (пегматиты линии скрещения, десицицированные граниты, снениты, ассимилировавшие карбонатные породы), при контактово-метасоматических изменениях или метаморфизме карбонатных осадочных пород, также бедных кремнеземом (образование кальцифиров и т. п. ассоциаций). Образование оксидов *d*-элементов этого же подкласса определяется широким спектром значений *Eh* (~ от FeO до Fe_2O_3), хотя в основном они заключены в более узком пределе (~ $\text{FeFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$). В целом эти минералы типичны для ультраоснов-

ного (хромит), среднего (магнетит, ульвит), кислого (магнетит, гематит) магматизма, скарнов (магнетит, гематит), гипергенных ассоциаций (браунит, гаусманит), некоторых кислых метаморфических комплексов (гематит, магнетит).

Образование оксидов со средними Δ СХ (подкласса II) тесно связано с процессами кристаллизации щелочных магм и карбонатитов и остаточными продуктами кристаллизации силикатных расплавов (гранитные и щелочные пегматиты). Объясняется это тем, что как те, так и другие характеризуются высокими активностями избыточно-щелочных (K^+ , Na^+ , Sr^{2+} и т. п.) и основных (Fe^{2+} , Mn^{2+}) катионов, с другой — катионов со средними γ_i (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}). Помимо этого, для ряда оксидов со средними Δ СХ типичны гидротермальные ассоциации (уранинит, частично минералы семейства колумбита, род вольфрамита), преимущественно гипергенные ассоциации с высоким Eh , характеризующиеся присутствием Mn^{4+} (пирролизит, род псиломелана, группа криптомелана). Реже эти минералы возникают метаморфическим путем (наиболее типично это для рутила).

Определенной спецификой образования характеризуются и минералы каждой из секций рассматриваемого подкласса. Так, f -оксиды типичны для гранитных пегматитов (уранинит, группы самарскита, эвксенита, эшинита, фергуссонита), гидротермальных жил, связанных с кислым магматизмом (уранинит, настуран), хотя условия образования некоторых из них довольно разнообразны (уранинит, настуран).

Оксиды d -элементов этого подкласса в основном типичны для щелочных пород, щелочных пегматитов, карбонатитов, гидротермальных жил, связанных с щелочным магматизмом, фенитов. Более широки условия образования ильменита, рутила, являющихся типичными акцессорными минералами пород ультраосновного — кислого ряда, с некоторыми из которых связаны их концентрации промышленного значения. Менее характерны для этих минералов метаморфические процессы. Здесь следует отметить лишь рутил. Для минералов, содержащих Mn^{4+} , типично, как уже отмечалось, гипергенное образование. Один из представителей молекулярных кристаллов этой секции — молибдит — является редким гипергенным минералом.

Иные условия образования отличают оксиды халькофильных элементов (подкласса III). Основная их масса является гипергенными минералами, возникающими при окислении рудных месторождений, меньшее их число возникает в результате эндогенных процессов.

При этом гипогенными являются в основном представители секции оксидов с d -элементами и подсекции оксидов полновалентных p -элементов. Первые из них типичны, например, для своеобразных контактовых ассоциаций, возникающих при высокой активности халькофильных элементов (минералы рода франклинита), редкометалльных (литиевых) пегматитов (титанаты групп дербилита, македонита, тантало-ниобаты группы торолита, рода стибитанталита). Оксиды подсекции полновалентных p -элементов типичны для гидротермальных процессов (группа касситерита) или являются полигенными минералами, возникающими при малой активности оснований или невысокой активности кислот, более сильных, чем кремневые (минералы семейства кремнезема). Все остальные минералы этого подкласса, относящиеся к секции оксидов халькофильных элементов с низкими СХ и подсекции оксидов неполновалентных p -элементов, являются типичными минералами зоны окисления рудных месторождений. Для этих же процессов характерны и некоторые минералы секции оксидов с d -элементами (группы делафосита, кёхлинита).

Рассматривая генезис оксидов, нельзя не обратить внимание на то, что изотипность минералов отнюдь не предрешает общности их генезиса, которая в большой мере зависит от состава минералообразующей системы, соотношения в ней s -, f -, d - и p -элементов. Это и делает недостаточным для минералога такой признак, как структурная изотипность для объединения минералов в единый таксон. Более того, это заставляет таксоны, опи-

Таблица 25
Семейства изотипных оксидов

Оксиды со структурой типа MgO	Подкласс I		Подкласс III	
	Секция оксидов <i>s</i> - и <i>p_s</i> -элементов Периклаз MgO Известь CaO	Секция оксидов <i>d</i> -элементов Хонгвиит TiO Мангансцит MnO Бунзенит NiO	Секция оксидов халькофильных элементов с низкими СХ Монтепонит CdO	
Оксиды со структурой типа рутила	Подкласс II		Подкласс III	
	Секция оксидов <i>d'</i> -оксидов Рутил TiO ₂ Пирролюзит MnO ₂	Секция оксидов халькофильных элементов с низкими СХ Платтнерит PbO ₂	Секция оксидов халькофильных элементов с высокими СХ Стишовит SiO ₂ Касситерит SnO ₂	
Оксиды со структурой типа корунда	Подкласс I		Подкласс II	
	Секция оксидов <i>s</i> - и <i>p_s</i> -элементов Корунд Al ₂ O ₃	Секция оксидов <i>d</i> -элементов Гематит Fe ₂ O ₃ Карелианит V ₂ O ₃ Эсколант Cr ₂ O ₃	Секция оксидов <i>d</i> -элементов Ильменит FeTiO ₃ Гейкилит MgTiO ₃ Пирофанит MnTiO ₃	

рающиеся на химические признаки, ставить выше тех, которые учитывают тип структуры, ее геометрию³⁵.

Для подтверждения сказанного рассмотрим некоторые примеры.

Так, оксиды, изотипные MgO (табл. 25), весьма существенно различаются не только по своим свойствам, что затрагивалось выше, но и условиям образования. В то время как периклаз является типичным минералом сухого термометаморфизма магнезиальных карбонатных пород и на его образование не оказывает влияние *Eh*, изотипные оксиды *d*-элементов (хонгвиит, мангансцит, вюстит и бунзенит) могут возникнуть лишь при очень низком *Eh*. По этой причине все они являются редкими минералами в земной коре. В то же время в условиях больших глубин не исключена возможность образования ассоциаций минералов, в частности с MgO, FeO, хотя этому и будет препятствовать сравнительно высокая их активность как оснований. Монтепонит CdO является также очень редким минералом, образование которого связывают с выделением из вулканических возгонов, что хорошо согласуется с высоким давлением пара CdO.

Более пестры условия образования минералов со структурой типа рутила. Так, для рутила типичными следует признать метаморфические ассоциации и разнообразные изверженные породы, где он является аксессуарным минералом. Образование пирролюзита определяется прежде всего высокой

³⁵ В данном случае не затрагиваются различия в других свойствах изотипных соединений *s*-, *f*-, *d*- и *p*-элементов. На это в ряде случаев обращалось внимание выше при рассмотрении типа связи, свойств минералов со структурой типа MgO, Al₂O₃ и т. д.; существенны и различия в такой важной характеристике соединений, как давление пара, что затрагивается ниже.

величиной *Eh*. Поэтому пиролюзит типичен для гипергенных ассоциаций. Остальные оксиды, изотипные рутилу, являются *p*-оксидами с ковалентной связью. Из них стишовит — типичный минерал ассоциаций очень высоких давлений (больших глубин, импактных), касситерит — гранитов, пегматитов и особенно грейзенов и гидротермальных жил, с ними связанных, платтерит — редкий минерал зоны окисления.

Разительны различия в генезисе оксидов со структурой типа корунда. Так, корунд (*p_s*-оксид) образуется из недосыщенных кремнеземом систем, что является важнейшим условием его выделения. С этим связано образование корунда в десилицированных породах и пегматитах, кальцифирах, наждаках. Гематит *d*-оксид, напротив, образуется в кислых породах, с которыми связаны иногда весьма значительные его концентрации, в железистых кварцитах. Образование ильменита требует присутствия Ti, характерного для средних и щелочных пород, гранитных пегматитов — именно с ними генетически тесно связан ильменит.

Минералы со структурой шпинели — нормальной, субнормальной и обращенной (табл. 26) — также образуются в существенно разных условиях. Последние определяют три важнейших фактора.

Таблица 26
Оксиды со структурой типа шпинели $MgAl_2O_4$

Подкласс I		Подкласс II	Подкласс III
Секция оксидов <i>s</i> - и <i>p_s</i> -элементов	Секция оксидов <i>d'</i> -элементов	Секция оксидов <i>d'</i> -элементов	Секция оксидов с <i>d</i> -элементами
Структура нормальной шпинели			
Шпинель $MgAl_2O_4$ Герцинит $FeAl_2O_4$ Галаксит $MnAl_2O_4$	Хромит $FeCr_2O_4$ Магнохромит $MgCr_2O_4$ Кулсонит FeV_2O_4 Гаусманит $MnMn_2O_4$ Ромбманганякобсит $(Mn, Fe)(Fe, Mn)_2O_4$	Ульвит Fe_2TiO_4 (субнормальный шпинелид)	Купрошпинель $CuFe_2O_4$ Франклинит $ZnFe_2O_4$ Гетероляит $ZnMn_2O_4$ Гидрогетероляит $HZnMn_{2-x}O_4$ Ганит $ZnAl_2O_4$
Структура обращенной шпинели			
	Магнетит $FeFe_2O_4$ Магнезио-феррит $MgFe_2O_4$ Якобсит $MnFe_2O_4$ Треворит $NiFe_2O_4$ Маггемит $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_{2,67}O_4$		

1. Наличие в минералообразующей системе какого-то определенного катиона группы А.

2. Величина *Eh*, определяющая соотношение катионов переменной валентности.

3. Существенные различия в химических свойствах оксидов *d'*-, *d''*-, *p_s*- и *p*-элементов.

Остановимся на каждом из этих факторов подробнее.

Наличием определенных катионов в минералообразующей среде определяется образование хромита и магнезиохромита при кристаллизации ультрабазитов, магнетита (в том числе и ульвитового титаномагнетита) — при кристаллизации пород типа габбро, иногда кислых и щелочных пород. Особенно отчетливо влияние этого фактора сказывается при формировании скарнов

и метаморфических ассоциаций. Так, для магнезиальных скарнов и метаморфических ассоциаций, образующихся по магнезиально-карбонатным осадочным породам, характерна шпинель в ассоциации с форстеритом, диопсидом, иногда корундом; для скарнов и метаморфических пород, развивающихся по марганецсодержащим породам — якобит, галаксит, гаусманит в ассоциации с родонитом, спессартином, иногда тефроитом, а по цинксодержащим комплексам (исключительный пример месторождения Нью-Джерси) — франклинит, гетеролит, гидрогетеролит, ганит в ассоциации с цинкитом, виллемитом и т. п. минералами. Особое положение в метаморфических комплексах занимают железистые кварциты, с которыми связаны крупнейшие мировые концентрации магнетита.

Более редкими, но опять-таки специфическими, являются случаи появления ганита в гранитных пегматитах, шпинели, иногда совместно с корундом, в пегматитах линии скрещения, магнезиоферрита (реакция FeCl_3 и MgO с образованием MgFe_2O_4) и магнетита в fumarолах и эффузивах.

Наконец, надо сказать и о некоторых гидротермальных ассоциациях, с которыми связано образование магнетита, а в ряде случаев якобита и гаусманита.

Особо следует отметить специфический состав лунных шпинелидов, среди которых оказались широко распространенными представители ряда хромит — ульвит [154], не характерные для земных ассоциаций³⁶:

Влияние величины Eh весьма существенно, поскольку определяет соотношение в минералообразующей среде катионов переменной валентности и прежде всего Fe^{2+} и Fe^{3+} , Mn^{2+} и Mn^{3+} , и в специальных комментариях, по-видимому, не нуждается.

Для понимания условий генезиса шпинелидов особо большое значение имеет различие в свойствах d - и p_s -элементов, ярко проявляющееся в различиях кристаллохимической роли таких важных катионов, как Fe^{3+} и Al^{3+} , в существенных различиях химических свойств их простых оксидов, несмотря на близость величин γ_i у Fe_H^{3+} и Al^{3+} . В этой связи надо обратить внимание на то, что если для Al^{3+} обычна четверная координация, Fe^{3+} в минералах редко имеет $KЧ=4$. Поэтому Al^{3+} легко входит в состав алюмосиликатов, тогда как феррисиликаты являются редкими. С этим связана легкость взаимодействия Al_2O_3 с силикатным расплавом, тогда как для Fe_2O_3 это не характерно. Благодаря этому Al_2O_3 , а также минералы рода шпинели MgAl_2O_4 , для которых необходима высокая активность Al , могут образоваться лишь из систем с недостатком кремнезема³⁷. Это типично для карбонатных пород. Поэтому шпинель иногда образуется при кристаллизации магм, ассимилировавших достаточное количество карбонатных пород. В то же время FeFe_2O_4 и Fe_2O_3 могут возникать в связи с кристаллизацией средних, щелочных и даже кислых магм, богатых кремнеземом. Они же являются главными минералами железистых кварцитов, содержащих наряду с магнетитом и гематитом большое количество кварца.

³⁶ Ограничения в распространении ульвита в земных ассоциациях, возможно, связаны с повышенной активностью кислорода, легко вызывающей переход ульвита в ильменит и гематит: $2\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{O} \rightarrow 2\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

³⁷ Иная ситуация складывается при высоких давлениях, достаточных для перехода Si в шестерную координацию. В этих условиях некоторые силикаты распадаются на смесь оксидов, включающую стишовит, который может сосуществовать с Al_2O_3 , что подтверждено экспериментально на примере кианита [225].

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В. Б. Кристаллическая структура ферсмита.— ДАН СССР, 1960, т. 132, № 3, с. 639—672.
2. Александров В. Б. Кристаллическая структура эшинита.— ДАН СССР, 1962, т. 142, № 1, с. 181—184.
3. Александров В. Б. Изоморфизм катионов в титано-тантало-ниобатах состава AB_2X_6 .— ДАН СССР, 1963, т. 153, № 3, с. 672—675.
4. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1975. 670 с.
5. Ахумов Е. И. О периодической системе химических элементов.— Журн. общ. химии, 1947, т. 17, с. 1241—1245.
6. Бакакин В. В. Сравнительный анализ кристаллических структур силикатов и их аналогов. Метод тригонных сеток.— В кн.: Проблемы кристаллологии. М.: Изд-во МГУ, 1971, с. 50—73.
7. Бакакин В. В. Обобщенные кристаллоструктурные схемы солей кислородных кислот и их систематика.— В кн.: Тез. докл. XI Всесоюз. совещ. по применению рентгеновских лучей для исследования материалов. М.: Наука, 1976, с. 20.
8. Бакакин В. В., Белов Н. В. Объемноцентрированная матричная основа структур циркона, шеллита, ангидрита и близких к ним.— ДАН СССР, 1979, т. 246, № 5, с. 802—805.
9. Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия титанатов, цирконатов, титано- и цирконосиликатов.— Геохимия, 1964, № 2, с. 91—101.
10. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 238 с.
11. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии (очерки 15, 20, 21 и 24).— Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1952, № 6, с. 21—30; 1953, № 7, с. 3—10; 1954, № 8, с. 27—34; 1965, № 9, с. 3—7.
12. Белов Н. В. Минералогия и периодический закон.— Вестн. АН СССР, 1976, № 2, с. 101—114.
13. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
14. Белоконова Е. Л., Гаранин В. К., Кудряцева Г. П., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура ильменита из Якутских кимберлитов.— ДАН СССР, 1978, т. 242, № 2, с. 330—332.
15. Берг Г. Геохимия месторождений полезных ископаемых. М.; Л.; ОНТИ.— НКТП СССР, 1937. 428 с.
16. Бирон Е. В. Явления вторичной периодичности.— Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1915, т. 47, вып. 4, с. 964—988.
17. Бокий Г. Б. (автор и редактор). Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов: (Темат. сб.), Новосибирск, 1964, 188 с.
18. Бокий Г. Б. Определение понятия минерального вида. 2. Логические основы систематики минералов 3. Разработка тезауруса по минералогии. Методические разработки. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1978, 46 с., 60 с., 22 с.; 4. Систематика минеральных видов по классам, отрядам и семействам. Классификация в семействе пироксенов. Л.; Изд-во ЛГУ, 1979, 45 с.
19. Болдырев А. К. Курс описательной минералогии. Л.: ОНТИ, 1926. Вып. 1. 264 с.
20. Борн М. М. Атомная физика. М.: Мир, 1967, 494 с.
21. Борисов С. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура симпсонита $Al_4Ta_3O_{13}(F, OH)$ — ДАН СССР, 1962, т. 147, № 3, с. 683—686.
22. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Виноградов Б. В., Санун В. П. Переходы Al_2O_3 , $NaCl$, S в проводящее состояние.— Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 20, вып. 8, с. 540—544.
23. Вернадский В. И. Очерки геохимии. 2-е, рус. изд., М., и др.: ОНТИ. НКТП СССР, 1934. 380 с.
24. Виноградов А. П. Высокотемпературные протопланетные процессы.— Геохимия, 1971, № 11, с. 1283—1296.
25. Войткевич Г. В. Происхождение и химическая эволюция Земли. М.: Наука, 1973. 168 с.
26. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
27. Воронков А. А., Шумяцкая Н. Г., Пятенко Ю. А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука, 1978. 182 с.

28. Вульф Б. К. Металлические соединения. — В кн.: Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1964, т. 3, с. 139—147.
29. Гассель О. Кристаллохимия / Пер. и примеч. Н. В. Белова; Под ред. А. В. Шубникова. Л.: ОНТИ. Химтеорет, 1936.
30. Генкин А. Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медноникелевых рудах Норильского месторождения. М.: Наука, 1968. 106 с.
31. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
32. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
33. Годовиков А. А. Об особенностях последовательности выделения арсенидов кобальта никеля и железа в гидротермальных рудных жилах. — Геология и геофизика, 1960, № 6, с. 36—48.
34. Годовиков А. А. Минералы ряда висмутинов — галенит. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1965. 188 с.
35. Годовиков А. А. Висмутовые сульфосоли. М.: Наука, 1972. 303 с.
36. Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.
37. Годовиков А. А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977. 156 с.
38. Годовиков А. А. Особенности состава, систематика и некоторые черты генезиса природных оксидов и силикатов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 1, с. 14—36.
39. Годовиков А. А. Периодическая система Д. И. Менделеева и свойства элементов. — В кн.: Генетическая и экспериментальная минералогия. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978, с. 3—36.
40. Годовиков А. А. Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1979. 176 с.
41. Годовиков А. А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979, 302 с.
42. Годовиков А. А. Периодическая система Д. И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние 1981. 94 с.
43. Годовиков А. А., Бакакин В. В. Химикоструктурная систематика природных оксидов. — Геология и геофизика, 1980, № 8, с. 18—35.
44. Годовиков А. А., Ильешева Н. А. Новые данные по системе $Cu_2S - Sb_2S_3 - S$. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.). Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1969, с. 58—60.
45. Годовиков А. А., Ильешева Н. А. Сурьмяный аналог виттихенита — новая фаза системы $Cu_2S - Sb_2S_3$. — ДАН СССР, 1970, т. 190, № 4, с. 929—931.
46. Годовиков А. А., Ильешева Н. А. Особенности химического состава блеклых руд. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1972, № 5, с. 72—83.
47. Годовиков А. А., Ильешева Н. А., Куряева Р. Г., Ненашева С. Н., Федорова Ж. Н. Исследование сухих сульфидных систем. — В кн.: Физикохимические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным, ИГиГ СО АН СССР, Новосибирск, 1976, с. 5—27.
48. Годовиков А. А., Кочеткова К. В., Лаврентьев Ю. Г. О систематике сульфотеллуридов и теллуридов висмута. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, вып. 4, с. 417—428.
49. Годовиков А. А., Кочеткова К. В., Лаврентьев Ю. Г. Сульфотеллуриды висмута месторождения Сохондо. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, вып. 3, с. 257—265.
50. Гольдшмидт В. М. Основные идеи геохимии. Работы по геохимии и кристаллохимии В. М. Гольдшмидта, 1911—1930 гг. Л., Госхимтехиздат, 1933, вып. 1.
51. Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. Л.: ОНТИ — ХИМТЕОРЕТ, 1937. 64 с.
52. Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. 222 с.
53. Григорович В. К. К вопросу о влиянии строения внутренних электронных оболочек атомов на размещение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. — Тр. ИМЕТ, М.: Изд-во АН СССР, 1963, вып. 14, с. 155—187.
54. Григорович В. К. О месте лантаноидов и актиноидов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и о свойствах элементов-аналогов в соответствии с химическими свойствами. Там же, с. 188—211.
55. Григорович В. К. О периодичности строения и свойств лантаноидов в связи с диаграммами состояния. Там же, с. 212—226.
56. Григорович В. К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 288 с.
57. Григорович В. К. Жаропрочность и диаграммы (электронное строение и термодинамика) жаропрочных сплавов. М.: Металлургия, 1969. 324 с.
58. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.
59. Григорович В. К. Проблема размещения актиноидов в периодической системе. — Радиохимия, 1974, № 2, с. 138—148.
60. Гуров В. В., Федорова Ж. Н. Применение метода изотенископа для исследования давления пара мышьяковых сульфосолой серебра. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1976, с. 68—69.
61. Демьянец Л. Н., Илюхин В. В., Чичагов А. П., Белов Н. В. О кристаллохимии изоморфных замещений в молибдатах и вольфраматах двухвалентных металлов. — Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1967, т. 3, с. 2221—2230.
62. Дмитриева М. Т. Структурная минералогия джерфшиерита из различных месторождений: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук ИГЕМ АН СССР, 1977. 18 с.
63. Дунин-Барковская Э. А. Геохимия и минералогия висмута. Ташкент: Фан, 1978. 272 с.

64. Дымков Ю. М. Природа урановой смоляной руды. М.: Атомиздат, 1973. 240 с.
65. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. М.: Изд-во иностр. лит., т. I. П/т 1, 1950. 608 с.; П/т 2, 1951. 420 с.; Т. II. П/т 1, 1953, 774 с.; П/т 2, 1954. 590 с.
66. Евдокимова В. В. Некоторые закономерности фазовых P — T -диаграмм и полиморфные превращения элементов при высоких давлениях.— Успехи физ. наук, 1966, т. 88, вып. 1, с. 93—123.
67. Жукова Т. Б., Заславский А. И. Рентгенографическое исследование структуры $PbBi_4Te_7$.— Журн. структур. химии, 1970, т. 11, № 3, с. 462—468.
68. Жукова Т. Б., Заславский А. И. Кристаллическая структура соединений $PbBi_4Te_7$, $PbBi_2Te_4$, $SnBi_4Te_7$, $SnBi_2Te_4$, $SnSb_2Te_4$, $GeBi_4Te_7$.— Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 5, с. 918—922.
69. Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных горных пород. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950. 400 с.
70. Завьялов Е. Н., Бегизов В. Д. Раклиджит $(Bi, Pb)_3Te_4$ — новый минерал из золоторудных месторождений Зод и Кочкарь.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, вып. 1, с. 62—68.
71. Ильяшева Н. А. Исследование диаграммы состояния системы Cu_2S — Sb_2S_3 .— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1969—1970). Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1971, с. 24—34.
72. Ильяшева Н. А., Калинина Т. А. Диаграмма состояния псевдобинарного разреза Cu_3SbS_3 — Cu_3SbS_4 .— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1972—1973 год) Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1974, с. 3—7.
73. Интерметаллические соединения.— В кн.: БСЭ. 2-е изд., 1953, т. 18, с. 282.
74. Интерметаллические соединения.— В кн.: Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1963, т. 2, с. 280.
75. Исакова Р. А. Давление пара и диссоциация сульфидов. Алма-Ата: Наука, 1968.
76. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
77. Капустинский А. Ф. Структура периодической системы химических элементов.— АН СССР, 1951, т. 81, № 1, с. 47—50.
78. Капустинский А. Ф. Периодичность в строении электронных оболочек и ядер атомов: I. Периодическая система химических элементов и ее связь с теорией чисел и физико-химическим анализом.— Изв. АН СССР. ОХН, 1953, № 1, с. 3—11.
79. Капустинский А. Ф. К теории Земли.— В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 37—71.
80. Капустинский А. Ф., Яцимирский К. Б. Энергия решетки солей, образованных ионами с 8-электронной внешней оболочкой.— Журн. общ. химии, 1956, т. 26, № 4, с. 941—948.
81. Карпинский О. Г. Особенности кристаллического строения промежуточных фаз в системах висмут—селен, висмут—теллур и влияние легирования на их структуру.— В кн.: Кристаллическая структура и свойства металлических сплавов. М.: Наука, 1978, с. 16—22.
82. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
83. Коллонг Р. Нестехиометрия. М: Мир, 1974. 288 с.
84. Кожов А. И., Дубик О. Ю. Экспериментальные исследования полиморфных и изоморфных соотношений в системе $FeNb_2O_6$ — $FeTa_2O_6$ — $MpTa_2O_6$ — $MpNb_2O_6$.— В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л.: Наука, 1974, с. 82—94.
85. Кодрашев Ю. Д. О кристаллической структуре и составе крелнерита $CuMnO_2$.— Кристаллография, 1958, т. 3, № 6, с. 696—699.
86. Костов И. Заметки о более рациональной классификации минералов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1954, вып. 4, с. 328—347.
87. Костов И. Геохимический принцип в классификации минералов.— В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 457—462.
88. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971.
89. Костов И. Минералогия. София: Наука и искусство, 1973. 674 с.
90. Костов И. О принципах рациональной систематики минералов.— Минерал. журн., 1980, т. 2, № 7, с. 3—8.
91. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 1—3, 224 с., 494 с., 592 с.
92. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971. 304 с.
93. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
94. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
95. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединения. М.: Металлургия, 1969. 574 с.
96. Куряева Р. Г., Годовиков А. А., Воронцов Б. С., Ненашев Б. Г. Измерение насыщенного паранада расплавом прустита и трисульфида мышьяка.— В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975 г.). Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975, с. 19—22.
97. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1971. 608 с.
98. Липовецкий А. Г., Бородаев Ю. С., Завьялов Е. Н. Алексит — $PbBi_2Te_2S_2$ — новый минерал.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, вып. 3, с. 315—321.
99. Магарил С. А., Клевцова Р. Ф., Бакакин В. В. Кристаллическая структура бивольфрамата лития $Li_2W_2O_7$.— Кристаллография, 1973, т. 18, № 2, с. 269—276.
100. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.

101. *Максимова Н. В., Илюхин В. В., Белов Н. В.* Кристаллическая структура торолита SnTa_2O_6 — ДАН СССР, 1975, т. 233, № 5, с. 1115—1118.
102. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Теория валентности. М.: Мир, 1968. 520 с.
103. *Марфуни А. С.* Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 324 с.
104. *Мейсон Б.* Основы геохимии. М.: Недра, 1971. 312 с.
105. *Менделеев Д. И.* Периодический закон. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 830 с.
106. *Минералы: Справочник.* М.: Изд-во АН СССР. Т. I, 1960. 618 с.; Т. II. Вып. II, 1965. 342 с.; Т. II. Вып. III, 1967. 676 с.; Т. III. Вып. 2, 1972. 884 с.
107. *Мияки Я.* Основы геохимии. М.: Недра, 1969.
108. *Музер Е., Пирсон В.* Химическая связь в полупроводниках.— В кн.: Полупроводниковые вещества. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 134—158.
109. *Нараи-Сабо М.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт. Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.
110. *Некрасов Б. В.* Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1953. 849 с.
111. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. I. 656 с.
112. *Новоселова А. В., Пашинкин А. С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978.
113. *Ормонт Б. Ф.* Структуры неорганических веществ. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. 968 с.
114. *Паулинг Л.* Природа химической связи. М.; Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
115. *Петрова И. В., Бортников Н. С., Победимская Е. А., Белов Н. В.* Кристаллическая структура новой синтетической Pb, Sb -сульфосоли.— ДАН СССР, 1979, т. 244, № 3, с. 607—609.
116. *Петрова И. В., Каплунник Л. Н., Бортников Н. С., Победимская Е. А., Белов Н. В.* Кристаллическая структура синтетического робинсонита.— ДАН СССР, 1978, т. 241, № 1, с. 88—90.
117. *Петрова И. В., Кузнецов А. И., Белоконева Е. Л., Симонов М. А., Победимская Е. А., Белов Н. В.* О кристаллической структуре буланжерита.— ДАН СССР, 1978, т. 242, № 1, с. 337—340.
118. *Пирсон В.* Кристаллохимия нормальных валентных соединений в частном приложении к полупроводникам.— В кн.: Полупроводниковые вещества. Вопросы химической связи. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 249—267.
119. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. 1, 2.
120. *Поваренных А. С.*— В кн.: Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии. Киев: Изд-во АН УССР, 1963, с. 3—23.
121. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наук. думка, 1966. 520 с.
122. *Поваренных А. С.* Современная кристаллохимическая классификация силикатов.— Геол. журн., 1977, т. 37, вып. 5, с. 45—69.
123. *Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О.* Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 232 с.
124. *Порай-Кошиц М. А., Ходашова Т. С.* Методические разработки по кристаллохимии. М.: Изд-во МГУ, 1974. Вып. 2. 104 с.
125. *Пэн-Чжи-чжун, Ван-Куй-жань.* Определение структуры таафента.— *Scientia Sinica*, 1963, vol. 12, N 2, с. 276—278. На рус. яз.
126. *Пятенко Ю. А., Воронков А. А., Пудовкина З. В.* Минералогическая кристаллохимия титана. М.: Наука, 1976. 156 с.
127. *Пятенко Ю. А., Пудовкина З. В.* О кристаллической структуре кальциррита — новой производной структурного типа $\text{CaF}_2\text{—CeO}_2$.— Кристаллография, 1961, т. 6, № 2, с. 196—199.
128. Развитие учения о валентности / Под ред. В. И. Кузнецова. М.: Химия, 1977. 248 с.
129. *Разин Л. В., Бейзов В. Д., Мещанкина В. И.* Материалы к минералогии платиновых металлов Талнахского месторождения.— Тр. ЦНИГРИ, 1973, вып. 108, с. 96—151.
130. *Рудашевский Н. С., Митенков Г. А., Карпенков А. М., Шишкин Н. Н.* Серебросодержащий пентландит $\text{Ag(Fe, Ni)}_8\text{S}_8$ — самостоятельный минеральный вид аргентопентландита.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, вып. 6, с. 688—691.
131. *Сауков А. А.* Геохимия. М.: Наука, 1975. 480 с.
132. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
133. *Семишин В. И.* Литература по периодическому закону Д. И. Менделеева. М.: Высшая школа, 1969. 240 с.
134. *Семишин В. И., Семишина З. Ф.* Литература по периодическому закону Д. И. Менделеева. М.: Высшая школа, 1975. 96 с.
135. *Сидоренко Г. А.* Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
136. *Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений. Л.; М.: ОНТИ—НКТП СССР, 1936. 292 с.
137. *Смирнова Н. Л.* Родственность структурных типов. II. Генетика покрытий.— Кристаллография, 1976, т. 21, № 4, с. 822—825.
138. *Смольянинов Н. А.* Практическое руководство по минералогии. М.: Недра, 1972. 358 с.
139. *Соболев В. С.* Введение в минералогию силикатов. Львов: Изд-во ЛГУ, 1949. 332 с.
140. Справочник химика. Л.; М.: Госхимиздат, Т. 1, 1962. 1067 с.; Т. III. 1964. 1006 с.
141. *Стасова М. М., Карпинский О. Г.* О слоистости в структурах селенидов и теллуридов висмута и теллуридов сурьмы.— Журн. структур. химии, 1967, т. 8, № 1, с. 85—88.
142. *Суворов А. В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.

143. *Тейлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974. 374 с.
144. *Тонков Е. Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
145. *Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н.* Диаграммы состояния силикатных систем: (Справочник). М.; Л.: Наука, 1965. Вып. 1. 546 с.
146. *Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н.* Диаграммы: (Справочник). Л.: Наука, 1969. Вып. 1. 822 с.
147. *Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Бондарь И. А., Удалов Ю. П.* Диаграммы состояния силикатных систем: (Справочник). Л.: Наука, 1970. Вып. 2. 372 с.
148. *Третьяков Ю. Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974. 364 с.
149. *Урусов В. С.* Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 358 с.
150. *Уэдсли А. Д.* Неорганические нестехиометрические соединения.— В кн.: Нестехиометрические соединения. М.: Химия, 1971, с. 102—200.
151. *Федорова Ж. Н., Гуров В. В., Куряева Р. Г., Синяков И. В.* Давление диссоциации твердых прустита и смитита.— Неорг. материалы, 1977, т. 13, № 12.
152. *Ферсман А. Е.* Геохимия. Л.: ОНТИ Госхимтехиздат, 1933. Т. 1. 328 с.
153. *Ферсман А. Е.* Геохимия. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1937. Т. 3. 503 с.
154. *Фрондель Дж.* Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 334 с.
155. *Фурсенко Б. А., Киркинский В. А., Ряпосов А. П.* Экспериментальные исследования системы $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$ при давлениях до 100 кбар в связи с проблемой вхождения кремния в шестерную координацию в минералах мантии Земли.— В кн.: XI съезд Международной минералогической ассоциации: Тез. докл. Новосибирск, 1978, с. 59.
156. *Челищев Н. Ф.* Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 204 с.
157. *Чижиков Д. М., Счастливый В. П.* Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. 279 с.
158. *Шпанов Е. П., Сидоренко Г. А., Столярова Т. И.* Акдалант — новая гидратированная модификация глинозема.— Зал. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, вып. 3, с. 333—339.
159. *Щербина В. В.* Основы геохимии. М.: Недра, 1972. 296 с.
160. *Щукарев С. А.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1970. Т. 1. 352 с.
161. *Щукарев С. А.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1974. Т. 2. 382 с.
162. *Щукарев С. А.* Современное значение периодического закона Д. И. Менделеева и перспективы развития.— В кн.: Сто лет Периодического закона химических элементов: (Доклады на пленарных заседаниях X Юбилейного Менделеевского съезда). М.: Наука, 1971, с. 40—53.
163. *Щукарев С. А.* Новые воззрения в учении о системе Д. И. Менделеева. I. Периодичность стратиграфии электронных атомных оболочек в системе и понятие кайносимметрии.— Журн. общ. химии, 1977, т. 42, вып. 2, с. 246—259.
164. *Щукарев С. А.* Перспективы учения о периодичности и ритмике системы.— Журн. общ. химии, 1977, т. 47, вып. 3, с. 489—501.
165. Энциклопедия неорганических материалов/ Федорченко И. М. (отв. ред.), Браун М. П., Волощенко М. В. и др. Киев: Гл. ред. «Украинской советской энциклопедии», 1977. Т. 2. 814 с.
166. *Юшко-Захарова О. Е.* Платиноносность рудных месторождений. М.: Недра, 1975. 248 с.
167. *Abrahams S. C., Jamieson P. B., Bernstein I. J.* Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide $\text{Bi}_2\text{GeO}_{20}$.— J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, N 10, p. 4034—4041.
168. *Anderson G., Magneli A.* On the crystal structure of molybdenum trioxide.— Acta chem. scand., 1950, vol. 4, p. 793—794.
169. *Andersson S., Wadsley A. D.* $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$, an alkali metal titanium dioxide bronze.— Acta cryst., 1962, vol. 15, pt 3, p. 201—206.
170. *Bachmann H. G., Ahmed F. R., Barnes W. H.* The crystal structure of vanadium pentoxide.— Ztschr. Krist., 1961 Bd. 115, N 1, S. 110—131.
171. *Bakakin V. V.* A new approach to the geometry of the closest packing and a topological reduction of the structures with complex coordination polyhedra to it.— In: 11th Intern. Congr. Cryst., W-wa, 1978, Collect. Abstrs, 1978.
172. *Bayar G., Hoffman W.* Über Verbindungen von $\text{Na}_x\text{TiO}_2 = \text{Typ}$.— Ztschr. Krist., 1965, Bd. 121, N 1, S. 9—13.
173. *Bayliss P., Nowacki W.* Refinement of the structure of stibnite, Sb_2S_3 .— Ztschr. Krist., 1972, Bd. 135, N 3/4, S. 308—315.
174. *Berry L. G.* Studies of mineral sulphosalts: VII. A systematic arrangement on the basis of cell dimensions.— Univ. Toronto Stud. Geol. Ser., 1943, vol. 48, p. 9—41.
175. *Berry L. G.* Recent advances in sulphide mineralogy.— Amer. Mineral., 1965, vol. 50, N 3/4, p. 301—313.
176. *Bertaut E. F., Blum P., Mangano G.* Structure des vanadinite, chromite et ferrite monocalciques.— Bull. Soc. franc. min. crist., 1956, vol. 129, p. 536—561.
177. *Beyer H.* Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO_2 .— Ztschr. Krist., 1967, Bd. 124, S. 228—237.
178. *Buenger M. I., Hahn T.* The crystal structure of berthierite, FeSb_2S_4 .— Amer. Mineral. 1955, vol. 40, p. 226—238.
179. *Cabri L. J., Hall S. R.* Mooihoekite and haycocite, two new copper-iron sulphides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite.— Amer. Mineral., 1972, vol. 57, N 5/6, p. 689—708.
180. *Cech F., Vavřin I.* Poubaitite, $\text{PbBi}_2(\text{Se}, \text{Te}, \text{S})_4$, a new mineral.— Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1978, H. 1, S. 9—19.

181. *Clark G. M.* The structure of non-molecular solids. London.— Appl. Sci. Publ., 1972, 366 p.
182. *Datta N., Jeffery J. W.* The crystal structure of paramelaconite, $\text{Cu}_{12}^{2+}\text{Cu}_4^+\text{O}_{14}$.— Acta cryst., 1978, vol. 34, N 1, p. 22—26.
183. *Dihlström K.* Über den Bau des wahren Antimontetroxyds und des damit isomorphen Stibiotantalits, SbTaO_4 .— Ztschr. anorg. und allg. Chem., 1938, Bd. 239, N 1, S. 57—64.
184. *Divjaković V., Nowacki W.* Die Kristallstruktur von Galchait $[\text{Hg}_{0,76}(\text{Cu}, \text{Zn})_{0,24}\text{I}_{12} \cdot \text{Tl}_{0,96}(\text{AsS}_3)_8]$.— Neues Jahrb. Miner., Monatsh., 1975, H. 7, S. 291—293.
185. *Divjaković V., Nowacki W.* Die Kristallstruktur von Galchait $[\text{Hg}_{0,76}(\text{Cu}, \text{Zn})_{0,24}\text{I}_{12} \cdot \text{Tl}_{0,96}(\text{AsS}_3)_8]$.— Ztschr. Krist., 1975, Bd. 142, S. 262—270.
186. *Edenhartér A.* Fortschritte auf dem Gebiete der Kristallchemie der Sulfosalze.— Schweiz. Miner. und Petrogr. Mitt., 1976, Bd. 56, S. 195—217.
187. *Edenharter E., Nowacki W., Takeuchi Y.* Verfeinerung der Kristallstruktur von Bournonit $[(\text{SbS}_3)_2\text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VI}}\text{Pb}^{\text{VI}}]$ und von Seligmannit $[(\text{AsS}_3)_2\text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VI}}\text{Pb}^{\text{VI}}]$.— Ztschr. Krist., 1970, Bd. 131, N 6, S. 397—417.
188. *Elzen A. F., van der Rieck G. D.* Redetermination of the structure of Bi_2MoO_6 , koehchlinite.— Acta cryst., 1973, vol. B 29, N 11, p. 2436—2438.
189. *Engel P., Nowacki W.* Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Proustite, Ag_3AsS_3 , und Pyrrargirit, Ag_3SbS_3 .— Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1966, N 6, S. 181—185.
190. *Engel P., Nowacki W.* Die Kristallstruktur von Baumhauerit.— Ztschr. Krist., 1969, Bd. 129, S. 178—202.
191. *Escande P., Tichit D., Ducourant B., Fourcade R., Mascherpa G.* Interaction paire électronique libelle—liaison π dans un système non symétrique: Structure cristalline de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{SbF}_3)_2$.— Ann. chim. france, 1978, vol. 3, N 2, p. 117—124.
192. *Euler R., Hellner E.* Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze: VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinits $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_2\text{S}_{24}$.— Ztschr. Krist., 1960, Bd. 113, S. 345
193. *Foord E. E., Mrose M. E.* Rynersonite, $\text{Ca}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$, a new mineral from San Diego County California.— Amer. Mineral., 1978, vol. 63, N 7/8, p. 709—714.
194. *Galy J., Meunier G., Andersson S., Aström A.* Stéréochimie des éléments comportant der paires non liées: Ge(II), As(III), Se(IV), Br(V), Sn(II), Te(IV), I(V), Xe(VI), Tl(I), Pb(II), et Bi(III) (oxydes, fluorures et oxyfluorures).— J. Solid St. Chem., 1975, vol. 13, N 1/2, p. 142—159.
195. *Gatehouse B. M., Campbell J. E., Campbell J. H., Kelly P.* The crystal structure of loveringite — a new member of the crichtonite group.— Amer. Mineral., 1978, vol. 63, N 1/2, p. 28—36.
196. *Godovikov A. A., Iljasheva N. A., Nenasheva S. N.* New synthetic copper and silver sulphosalts.— In: Proc. IMA-JAGOD Meetings'70, Joint Symp. Volume, Tokyo, 1970.
197. *Grey I. E., Gatehouse B. M.* The crystal structure of landauite, $\text{Na}[\text{MnZn}_2(\text{Ti}, \text{Fe})_6 \times \text{Tl}_{12}]_2\text{O}_{38}$.— Canad. Mineral., 1978, vol. 16, pt 1, p. 63—68.
198. *Grey I. E., Lloyd D. J., White J. S.* The structure of crichtonite and its relationship to senaite.— Amer. Mineral., 1976, vol. 61, N 11/12, p. 1203—1212.
199. *Grey I. E., Reid A. F.* Shear structure compounds $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ derived from the $\alpha\text{-PbO}_2$ structural type.— J. Solid. St. Chem., 1972, vol. 4, N 2, p. 186—194.
200. *Hall S. R., Gabe E. J.* The crystal structure of talnakhite, $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_{16}\text{S}_{32}$.— Amer. Mineral., 1972, vol. 57, N 3/4, p. 368—380.
201. *Hall S. R., Rowland J. F.* The crystal structure of mooihoeite and its relationship to other chalcopyrite-like mineral.— In: 9th Intern. Congr. Cryst., Collect. Abstrs, Kyoto, 1972, vol. 4, 66.
202. *Hall S. R., Stewart J. M.* The crystal structure of argentian pentlandite $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{AgS}_8$, compared with the refined structure of pentlandite $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$.— Canad. Mineral., 1973, vol. 12.
203. *Hanson A. W.* The crystal structure of nolanite.— Acta Cryst., 1958, vol. 11, pt 10, p. 703—709.
204. *Harvig H. A.* On the structure of bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -phase.— Ztschr. anorg. und allg. Chem., 1978, Bd. 444, S. 151—168.
205. *Harvig H. A., Weenk J. W.* Phase relations in bismuthsesquioxide.— Ztschr. anorg. und allg. Chem., 1978, Bd. 444, S. 167—177.
206. *Hellner E. A.* Structural scheme for sulphide minerals.— J. Geol., 1958, vol. 66, N 5, p. 503—525.
207. *Hoffman W.*— Ztschr. Krist., 1933, Bd. 84, 177 S.
208. *Nöhle W., Schnering H. G. von.* Strukture mit Ag^{4+} -Clustern.— Ztschr. Krist., 1979, Bd. 149, N 1/2, S. 125—126.
209. *Iitaka Y., Nowacki W.* A refinement of the pseudo crystal structure of scleroclase PbAs_2S_4 .— Acta cryst., 1961, vol. 14, p. 1291—1292.
210. *Iitaka Y., Nowacki W.* A redetermination of the crystal structure of galenobismuthinite, PbBi_2S_4 .— Acta cryst., 1962, vol. 15, p. 691—698.
211. *Jahnberg L.* Crystal structure of orthorhombic CaTa_2O_6 .— Acta chem. scand., 1963, vol. 17, N 9, p. 2548—2559.
212. *Jamieson J. C.* Crystal structures at high pressures of metallic modifications of silicon and germanium.— Science, 1963, vol. 139, N 3556, p. 762—764.
213. *Kapur-Møller S.* Mineralogy of two copper—antimony—sulphide—oxide occurrences from the Ilimaussaq alkaline intrusion in South Greenland.— Neues Jahrb. Miner. Abh., 1974, Bd. 122, H. 3, S. 291—313.

214. *Kapur-Møller S., Makovicky E.* Skinnerite, Cu_3SbS_3 , a new sulphosalt from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland.— *Amer. Mineral.*, 1974, vol. 59, N 9/10, p. 889—895.
215. *Kawai N., Mochizuku S.* Metallic states in the 3d transition metal oxides, Fe_2O_3 Cr_2O_3 and TiO_2 under static high pressures.— *Phys. Lett.*, 1971, vol. 36-A, N 1, p. 54—55.
216. *Kawai N., Nishiyama A.* Conductive MgO high pressures.— *Proc. Jap. Acad.*, 1974, vol. 50, p. 634—635.
217. *Kawai N., Nishiyama A.* Conductive SiO_2 under high pressure.— *Proc. Jap. Acad.* 1974, vol. 50, p. 72—75.
218. *Kay M. J.* A neutron diffraction study of orthorhombic PbO.— *Acta cryst.*, 1961, vol. 14, N 1, p. 80—81.
219. *Klement W., Jr.* Hexagonal close — packed structures in Bi—Pb alloys and the polymorphism of lead at high pressure.— *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, p. 298—299.
220. *Kostov I.* Crystal chemistry and classification of the silicate minerals.— В кн.: *Геохим., минерал. и петрол. С.: Българ. А. Н.*, 1975, т. I, с. 5—41.
221. *Kutoglu A.* Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende) Ag_3SbS_3 .— *Neues Jahrb. Miner., Monatsh.*, 1968, S. 145—160.
222. *Leciejewicz J.* Neutron-diffraction study of orthorhombic lead monoxide.— *Acta cryst.*, 1961, vol. 14, pt 1, p. 66.
223. *Leciejewicz J.* On the crystal structure of tetragonal (red) PbO.— *Acta cryst.*, 1961, vol. 14, pt 12, p. 1304.
224. *Lindqvist O.* Refinement of the structure of α - TeO_2 .— *Acta chem. scand.*, 1968, vol. 22, N 3, p. 977—982.
225. *Liu-Lin-Gun.* Disproportionation of kyanite to corundum plus stishovite at high pressure and temperature.— *Earth and Planet Sci. Lett.*, 1974, vol. 24, N 2, p. 224—228.
226. *Makovicky E.* Bemerkungen zu der Systematik und Mineralogie der Sulfosalze der Metalle der 5 Gruppe.— *Geol. sb.*, 1976, vol. 18, N 1, S. 39—64.
227. *Makovicky E., Skinner B. J.* Studies of the sulfosalts of copper: VII. Crystal structures of the exolution products $\text{Cu}_{12,3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{13,8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ of unsubstituted synthetic tetrahedrite.— *Canad. Mineral.*, 1979, vol. 17, N 3, p. 619—634.
228. *McKie D.* The hōgbomite polytypes.— *Miner. Mag.*, 1963, vol. 33, N 262, p. 563—580.
229. *Malmros G.* The crystal structure of α - Bi_2O_3 .— *Acta chem. scand.*, 1970, vol. 24, N 2, p. 384—396.
230. *Mellini M., Merlino S.* Derivative structures related to schapharzikite.— In: 11th Intern. Congr. Cryst., Collect. Abstrs, W-wa, 1978, p. 184.
231. *Minomura S., Drikamer H. G.* Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III—V compounds.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, vol. 23, p. 451—456.
232. *Moore P. B.* A classification of sulphosalt structures derived from the structure of aikinite.— *Amer. Mineral.*, 1967, vol. 52, N 11/12, p. 1874—1876.
233. *Moore P. B., Araki T.* Braunite: its structure and relationship to bixbyite, and some insights on the genealogy of fluorite derivatived structures.— *Amer. Mineral.*, 1976, vol. 61, p. 1126—1240.
234. *Moore P. B., Araki T.* Derbylite, $\text{Fe}_4^{3+}\text{Ti}_3^{4+}\text{Sb}^{3+}\text{O}_{13}(\text{OH})$, a novel close—packed oxide structure.— *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, 1976, Bd. 126, S. 292—303.
235. *Moore P. B., Araki T.* Painite, $\text{CaZrB}[\text{Al}_3\text{O}_{18}]$: Its crystal structure and relation to jeremejevite, $\text{B}_3[\square_3\text{Al}_6(\text{OH})_3\text{O}_{18}]$, and fluoborite, $\text{B}_3[\text{Mg}_9(\text{F}, \text{OH})_9\text{O}_9]$.— *Amer. Mineral* 1976, vol. 61, p. 88—94.
236. *Moolz D., Puhl H.* Die Kristallstruktur von Sn_2S_3 .— *Acta Cryst.*, 1967, vol. 23, N 3, p. 471—476.
237. *Mooser E., Pearson W. B.* On the crystal chemistry of the normal valence compounds.— *Acta cryst.*, 1959, vol. 12, pt. 12, p. 1015—1022.
238. *Müllen D. J. E., Nowacki W.* Refinement of the crystal structure of realgar, AsS and orpiment, As_2S_3 .— *Ztschr. Krist.*, 1972, Bd. 136, S. 48—65.
239. *Niizeki N., Buerger M. J.* The crystal structure of livingstonite, HgSb_4S_8 .— *Ztschr. Krist.*, 1957, Bd. 109, H. 1/2, S. 129—157.
240. *Niizeki N., Buerger M. J.* The crystal structure of jamesonite, $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$.— *Ztschr. Krist.*, 1957, Bd. 109, S. 161—183.
241. *Nowacki W.* Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze.— *Schweiz. Min. Petrogr. Mitt.*, 1969, Bd. 49, N 1, p. 109—156.
242. *Nowacki W.* Zur Klassifikation der Sulfosalze.— *Acta cryst.*, 1970, vol. 26, p. 286—289.
243. *Nowacki W.* Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze.— *Izvj. Jugosl. centr. krist.* 1972, N 7, p. 25—31.
244. *Ohmasa M., Nowacki W.* A redetermination of crystal structure of aikinite $[\text{BiS}_2/\text{S}/\text{Cu}^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VI}}]$.— *Ztschr. Krist.*, 1970, Bd. 132, N 1/2, S. 71—86.
245. *O'Keeffe M., Bovic J. O.* The crystal structure of paramelaconite, Cu_4O_3 .— *Amer. Mineral.*, 1978, vol. 63, N 1/2, p. 180—185.
246. *Pauling L.* The crystal structure of pseudobrookite.— *Ztschr. Krist.*, 1930, Bd. 73, H. 1, S. 97—112.
247. *Pauling L.* The formula, structure and chemical bonding of tetradymite, $\text{Bi}_{14}\text{Te}_{13}\text{S}_8$, and the phase $\text{Bi}_{14}\text{Te}_{15}\text{S}_8$.— *Amer. Mineral.*, 1975, vol. 60.
248. *Pauling L., Neuman E. W.* The crystal structure of binnite $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group.— *Ztschr. Krist.*, 1934, Bd. 88, H. 1, S. 54—62.
249. *Pearson W. B.* Factors controlling the formation and structure of phases.— In: *Treatise*

- on solid state chemistry / Ed. N. B. Hannay. N. Y., L.: Plenum Press, 1973, vol. 1. The chemical structure of solids, p. 115—174.
250. *Portheine J. C., Nowacki W.* Refinement of the crystal structure of zinkenite, $\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}$.— *Ztschr. Krist.*, 1975, Bd. 141, S. 79—96.
 251. *Powarennykh A. S.* Crystal chemical classification of minerals. N. Y., L.: Plenum Press, 1972, vol. 1, 2.
 252. *Radusinović D., Markov C.* Makedonite — lead titanate: a new mineral.— *Amer. Mineral.*, 1971, vol. 56, N 3/4, p. 387—394.
 253. *Rajamani V., Prewitt C. T.* Crystal chemistry of natural pentlandites.— *Canad. Mineral.*, 1973, vol. 12, pt 3, p. 178—187.
 254. *Ramdohr P.* The opaque minerals in stony meteorites. B.: Akad.-Verl., 1973.
 255. *Ribar B., Nicca Ch., Nowacki W.* Dreidimensionale Verfeinerung der Kristallstruktur von Dufrenoyisit, $\text{Pb}_8\text{As}_8\text{S}_{20}$.— *Ztschr. Krist.*, 1969, Bd. 130, S. 15—40.
 256. *Rogers D. B., Shannon R. D., Sleight A. W., Gillson J. L.* Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures.— *Inorg. Chem.*, 1969, vol. 8, N 4, p. 841—849.
 257. *Rogers D. B., Skapski A. C.* The crystal structure of $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$: a new polymorph.— *Proc. Chem. Soc.*, 1964, N 12, p. 400—401.
 258. *Ronov A. B., Yaroshevskiy A. A.* A new model for the chemical structure of the Earth's crust.— *Geochem. Intern.*, 1976, vol. 13, p. 1761—1795.
 259. *Rösler H. J., Lange H.* Geochemical tables. Leipzig: Edition Leipzig, 1972. 468 p.
 260. *Ruh R., Wadsley A. D.* The crystal structure of ThTi_2O_6 (brannerite).— *Acta cryst.*, 1955, vol. 40, p. 917—929.
 261. *Smith D. K., C'ine C. F., Austerman S. B.* The crystal structure of β -beryllia.— *Acta cryst.*, 1965, vol. 18, pt 3, p. 393—397.
 262. *Smith J. V.* Mineralogy of the planets: A voyage in space and time.— *Miner. Mag.*, 1979, Mar., vol. 43, p. 1—90.
 263. *Srikrishnan T., Nowacki W.* A determination of crystal structure of cosalite, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$.— *Ztschr. Krist.*, 1974, Bd. 140, S. 114—136.
 264. *Strunz H.* Mineralogische Tabellen. 5. Aufl. Leipzig: Akad. Verlagsges. Geest und Portig K.— G., 1970.
 265. *Svensson C.* The crystal structure of orthorhombic antimony trioxide, Sb_2O_3 .— *Acta cryst.*, 1974, vol. 30B, N 2, p. 458—461.
 266. *Takeuchi Y., Sadanaga P.* Structural principles and classification of sulphocalts.— *Ztschr. Krist.*, 1969, Bd. 130, N 4/6, S. 346—368.
 267. *Taylor C. M., Radtke A. S.* New occurrence and data of nolanite.— *Amer. Mineral.*, 1967, vol. 52, N 5/6, p. 734—743.
 268. The properties of diamond / Ed. by J. E. Field. L. etc.: Acad. Press, 1979. 674 p.
 269. *Waber J. T., Cromer D. T.* Orbital radii of atoms and ions.— *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, N 12, p. 4116—4123.
 270. *Wadsley A. D.* The possible identity of freudenbergite and Na_xTiO_2 .— *Ztschr. Krist.*, 1964, Bd. 120, H. 4/5, S. 396—398.
 271. *Wells A. F.* Structural inorganic chemistry. 4-th ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. 1096 p.
 272. *Wentorf R. H., Jr.* Diamond formation at high pressures.— In: *Advances in high pressure research*. L.: Acad. Press., 1974, vol. 4, p. 249—281.
 273. *Whittaker E. J. W., Muntius R.* Ionic radii for the use in geochemistry.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, vol. 34, N 9, p. 945—956.
 274. *Wuensch B. J.* The crystal structure of tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.— *Ztschr. Krist.*, 1964, Bd. 119, H. 1/2, S. 437—453.
 275. *Wuensch B. J., Takeuchi Y., Nowacki W.* Refinement of the crystal structure of binnite, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$.— *Ztschr. Krist.*, 1966, Bd. 123, S. 1—20.
 276. *Wyckoff R. W. G.* Crystal structures. 2nd. ed. N. Y. etc.: Intersci. Publ. Wiley and Sons, 1963, vol. 1, 1964, vol. 2.
 277. *Zachariasen W. H.* Crystal chemical studies of the 5f series of elements: XII. New compounds representing known structure types.— *Acta cryst.*, 1949, vol. 2, N 3, p. 388—390.
 278. *Zak L.* A contribution to the crystal chemistry of melanophlogite.— *Amer. Mineral.*, 1972, vol. 57, N 5/6, p. 779—796.

УКАЗАТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ*

- Аварунт 63, 65
 Авиценнит 45, 133, 139
 Айкнит 105, 106, 110, 112, 115, 120, 123
 Аквамарин 49
 Акдалит 135
 Алабандин 119, 126
 Алексит 122
 Аллеганит 61
 Аллопаладий 65
 Аллофаи 47
 Алмаз 51, 67, 73, 74, 75
 Алтант 85
 Альбит 49
 Альмандин 48, 58
 Алюминий самородный 63
 Амфибол 49, 58, 138
 Анатаз 42, 143, 147, 158
 Андрадит 48, 61
 Анкерит 192
 Аннилит 121
 Антимонит 28, 52, 54, 70, 92, 94, 113, 116, 120, 123, 124, 126
 Апатит 61
 Апуанит 130, 177
 Аргентит 90—91, 123, 159
 Аргентопентландит 120
 Аркелит 143
 Армоколит 147
 Армстронгит 58
 Арсенолит 28, 169—170, 175, 183, 186
 Арсенопалладинит 76
 Арсенопирит 96, 118, 123—124
 Аурипигмент 28, 52, 54, 67, 79, 92, 93, 94, 116, 120, 122—124, 126
 Аутомолит 39
- Бадделет** 42, 143, 180
 Барботов глаз 50
 Барилит 57
 Бацирит 58
 Баумгауерит 111, 115
 Берилл 49
 Берtrandит 57
 Бертьерит 111, 112, 115, 123
 Бетафит 186
 Биксбит 45, 53, 129, 133, 183, 184
 Биндгеймит 130
 Бисмит 167—168, 183
 Бистремит 130
 Блеклая руда 49, 100, 101
 Борнит 118, 127
 Борнхардит 85
 Браннерит 155, 156, 180
 Браунит 53, 131, 132, 133, 180, 193
 Браунит 11 53, 133
 Браунмиллерит 135, 138—139
 Брейтгауптит 89
 Бритолит 58, 61
 Бромелит 57, 132, 179
 Брукит 42, 138, 142—143, 145, 158
 Брункит 50
 Брусит 28, 188
 Буланжерит 110, 113, 115, 123
 Бунзенит 132, 194
 Бурнонит 99, 103—105
- Вадеит** 58
 Валентинит 170—171, 183
 Ваэсит 124
 Велинит 161
 Верзилиант 130, 177
 Виллемит 196
 Виоларит 85
 Висмут самородный 66, 71, 74
 Висмута теллуриды и сульфотеллуриды 95—96, 121
 Висмутин 79, 92, 94—95, 99, 105, 114, 120, 121, 123, 126
 Витнеит 77
 Виттихенит 99, 170, 183
 Вольфрамит 42, 54, 84, 127, 145, 154, 158, 180, 193
 Вюртцит 38, 84, 132
 Вюстит 132, 138, 139, 160, 180, 183, 186, 194
 Галаксит 135, 196
 Галенит 54, 84—85, 119, 120, 123, 125, 128
- Галенобисмутит 78, 105—107, 136, 112—115
 Галлит 49, 119
 Галхант 99, 101
 Ганит 39, 195—196
 Гаусманит 193, 195—196
 Гейкилит 194
 Гематит 45, 50, 86, 130, 133, 134, 138, 140, 180, 184, 191, 196
 Гемойльменит 184, 186
 Герсдорфит 76
 Германий 78
 Герстлеит 195
 Гетеролит 195, 196
 Гетчелит 120
 Гиббсит 28
 Гидрогетеролит 195, 196
 Гидроромеит 130
 Гиперстен 156
 Глаукохронит 60, 61
 Глёт 167, 172—174, 178, 183
 Голдманит 61
 Голландит 114, 144
 Герсдорфит 76
 Гортонолит 60
 Гранат 48, 58, 60, 61
 Грандидберит 177
 Графит 51, 71, 73, 74
 Грейгит 85
 Гроссуляр 48, 61
 Гуаннахуатит 77, 123
 Гумит 58
- Данбурит 133
 Делафоссит 159—160, 183, 193
 Дельхайелит 58
 Дербиит 161—162, 183, 193
 Джемсонит 110, 112, 115, 123
 Джерфшерит 78, 91—93, 120
 Джурлеит 121
 Дигенит 121
 Диоксид 155, 196
 Добреелит 42, 85, 126
 Доломит 192
 Дравит 48
 Дюфренуазит 111, 112, 115
 Дэллит 58
- Еремеевит** 137
- Железо никелистое** 63
Железо самородное 63, 65, 66
Жозеит 77
- Зелигманит 99, 103—105
 Зигенит 85
 Золото ртутистое 64
 Золото самородное 63, 64, 65
- Ибонит** 136
 Известь 132, 179, 187, 194
 Изумруд 49
 Икснолит 145, 149, 150—151, 154—156
 Ильменит 42, 130, 131, 132—134, 140, 158, 180, 186, 193—196
 Ильменорутит 141, 184, 186
 Индий самородный 63, 65
 Индит 85
 Иридий самородный 63
 Ирринит 148
 Иттротанталит 156, 186
 Йодерит 60
- Кадмий самородный** 63
 Кальдерит 58
 Кальцирит 148, 149, 180
 Кальцит 192
 Камасит 65
 Канасит 58
 Кандиты 58
 Каолинит 58
 Карбин 75
 Карелианит 133, 183, 194
 Карролит 85
 Карунит 147
 Касситерит 43, 177, 178, 183, 184, 186, 191, 193—195
 Катъьерит 96, 97
 Кварц 48, 64, 127, 186, 191, 192, 196
 Кеннедит 147
- Кёхлинит 166—167, 168, 170, 172, 176, 180, 183, 193
 Кианит 58, 60, 196
 Киноварь 54, 95, 120, 122, 123, 124, 126, 166
 Кимцент 61
 Кирнштейнит 60, 61
 Китит 169
 Клаустанит 77, 85
 Клейофан 48, 122
 Клиногумит 58
 Клодетит 174—176, 183
 Клодетит—П 175
 Кнебелит 60
 Кноррингит 48, 58
 Кобальт самородный 63
 Кобальтин 96, 123
 Кобетит 155, 156
 Ковеллин 21, 119, 127
 Козалит 106—108, 110, 112, 114, 115, 121, 123
 Колумбит 131, 142, 149, 150, 156, 165, 180, 183, 186, 187, 193
 Корунд 45, 86, 130, 133—134, 139, 140, 179, 184, 190, 192, 194—196
 Коутекит 76
 Креднерит 159—160
 Кремний 73
 Криптомелан 129, 140, 144, 158, 186, 193
α—Крестообалит 169
 Кричтонит 145—146, 180
 Ксенотим 41
 Кубанит 87—89, 118, 122, 127
 Кулсонит 135, 195
 Куперит 80, 118
 Куприт 42, 159—160, 183, 186, 192
 Купроаурид 64
 Купробисмутит 121
 Купрошинель 195
 Курнакит 129, 132, 139, 172, 180
 Кутинант 76
- Лавсонит 164
 Лайтакарнит 77
 Латрапит 151
 Лаутит 82, 96, 97
 Лейкофенит 58
 Леллигит 96, 97, 120, 123
 Лемуанит 58
 Лед 192
 Либерит 57
 Ливингстонит 114, 116, 119
 Линнеит 85, 126
 Лонсдэлит 51, 73, 75
 Лопарит 148, 158, 180
 Луешит 131, 148, 149, 151, 163, 180
- Маггемит** 135, 184, 195
 Магналюмооксид 135, 186
 Магнезиовюстит 129
 Магнезиоферрит 135, 195, 196
 Магнезиохромит 195
 Магнетит 39, 131, 135, 139, 140, 180, 184, 186, 192, 193, 195, 196
 Магнетолдкмбит 136, 186
 Магнхромит 195
 Магносульфид 78
 Майенит 131, 138
 Макдональдит 58
 Македонит 165—167, 178, 183, 193
 Макниавит 126, 127
 Макконелит 159
 Мальдонит 76
 Манганозит 132, 194
 Манганостибит 130
 Марказит 97, 122, 128
 Марматит 48, 50
 Марокит 131, 136
 Маррит 99
 Массикот 172—174, 176, 178, 183
 Маухерит 76
 Медь самородная 42, 63, 65, 66, 120

* Жирным шрифтом выделены страницы, где дается структурная характеристика минералов.

Меланованадинит 54
 Меланофлогит 177
 Меланоцерит 61
 Мелилит 38
 Менегинит 111, 112, 115
 Метациннабарит 120, 122
 Миллерит 79, 89, 123, 124
 Мойхукит 87
 Молибденит 28, 42, 96, 118, 120, 123, 124, 126, 127
 Молибдит 154, 156, 158, 162, 180, 193
 Монацит 41
 Моноимолит 130
 Монтепонит 160, 183, 194
 Монтичеллит 60, 61
 Монтрондит 166, 183, 186
 Мошеландсбергит 64
 Муурит 157, 180
 Мусковит 133
 Мышьяк самородный 66, 67, 70, 74

 Настуран 193
 Невьянский 64, 65
 Нигерит 135, 179, 186
 Нигесулит 85
 Никелин 89
 Никель железистый 63
 Никель самородный 63, 65
 Нинингерит 78, 125, 126, 127
 Ниоболопарит 148
 Новакит 76
 Ноланит 145, 180
 Норбергит 58

 Обручевит 187
 Оливин 58, 60, 137
 Оловотанталит 149
 Ольдрагит 78, 118, 119, 126
 Опал 47
 Ордоньезит 130
 Орегонит 77, 90
 Орселит 76
 Ортоклаз 49
 Осмий самородный 63
 Осмирид 63, 65
 Оттеманит 95, 113, 116

 Паксит 76
 Палладий самородный 63, 65
 Пальгорскит 58
 Парамелакоцит 159
Парателлурид 167—169, 176, 178, 183
 Парацельзиан 193
 Партицит 130
 Паскоит 54
 Патронит 42
 Пейнит 137—138
 Пентландит 54, 77, 91—92, 119, 120, 122, 123, 125, 126, 127
 Периклаз 129, 130, 132, 138, 160, 179, 183, 187, 188, 194
 Перовскит 42, 131, 138, 147, 148, 150—152, 158, 165, 166, 167, 180, 184, 186
 Петалит 57, 175
 Пикротрифлит 60
 Пираальзиты 58, 61
 Пираргирит 99, 102, 103, 122
 Пирит 96, 97, 118, 122, 123, 124, 126, 128
 Пироксеноиды 58
 Пироксены 58
 Пиролозит 144, 178, 193—195
 Пироморфит 61
 Пироп 48, 58
 Пирофанит 194
Пирофиллит 28, 133
 Пирохлор 42, 130, 131, 149, 151—153, 158, 180, 184, 186, 187
 Пирротин 54, 89, 118, 121, 122, 123, 124, 125
 Пирсцит 99
 Плагноклазы 49
 Платина самородная 63
 Платтнерит 178, 193, 194, 195
 Полевой шпат 50, 58, 133
 Полибазит 99
 Полидимит 85, 124
 Поликсен 63, 65
 Полимигит 148
 Полоний самородный 69—70
 Потарит 64
 Поушанит 122
 Пренит 58
 Приорит 186
 Пришбрамит 48

 Прустит 99, 102—103, 122
 Псевдобрукит 131, 138, 146—148, 180
 Псиломелан 129, 140, 144, 158, 180, 186, 193

 Радклиджит 78, 122
 Раммельсбергит 96
 Рамселлит 140, 144, 180
 Расвумит 78
 Расселит 168
 Реальгар 28, 52, 54, 67, 79, 92, 120, 122—124, 126
 Реперит 49, 60
 Ринурсунит 150, 152, 156, 180
 Робинсонит 111, 112, 115, 123
 Родезит 58
 Родий самородный 63
 Родонит 192, 196
 Ромбманганякоцит 195
 Ромбоириксен 49
 Ромонт 130
 Ртуть самородная 63
 Рутений самородный 63
 Рутил 42, 130, 140—141, 144, 147, 150, 163, 165, 169, 178, 180, 183, 186, 191—195
 Руфит 143

 Самарскит 156, 180, 186—187, 193
 Самирезит 156
 Сантанаит 183
 Сапфирин 53, 131, 135, 138—139, 179
 Сарторит 111, 115
 Сведенбергит 130
 Свинец самородный 63, 65, 73
 Седовит 131, 155, 157, 180
 Селен самородный 51, 66, 67, 74
 Селенолит 171—172
 Сенармонтит 169—170, 186
 Сера самородная 51, 66, 67, 73, 74
 Сервантит 130, 163—164
 Серебро ртутистое 64
 Серебро самородное 63, 65, 66
 Силленит 167, 168, 183
 Силлиманит 60
 Сильванит 123
 Симплотит 54
 Симпсонит 131, 149, 161, 180
 Скиннерит 99, 101
 Склероклаз 111, 112, 115
 Скуттерудит 82, 97
 Слюда 50, 58
 Сметтиты 58
 Солнечный камень 50
 Спессартин 48, 58, 196
 Ставролит 60
 Станнин 84, 118, 119
 Стибарсен 66
 Стибиовиттихенит 101
 Стибиоколумбит 163
 Стибиокоцит 130
 Стибиолозонит 101
 Стибиопалладинит 76
 Стибиотанталит 162, 163—165, 170, 176, 178, 180, 183, 193
 Стишовит 142, 169, 178, 194—196
 Струверит 141, 184, 186
 Сурик 169, 176—178, 183
 Сурьма самородная 66, 67, 71, 74
 Сфалерит 38, 39, 41, 48, 50, 54, 84, 99, 100, 119, 121—123, 125—128
 Сферобертрандит 57
 Сысерскит 63, 65

 Таафеит 131, 134—135, 179
 Талнахит 87—88, 100, 127
 Тальк 28, 58
 Танталит 149, 183, 186, 187
 Тапнолит 149, 150, 180
 Теллур самородный 66, 67, 69, 74
 Теллурид 176, 178, 183
 Теллуробисмутит 28, 77, 96, 123
 Теннантит 99, 100
 Тенорит 159, 183
 Тетрадимит 28, 77, 96, 123, 126
 Тетраэдрит 99, 100, 101, 123
 Тефронит 49, 58, 60, 192, 196
 Тиошпинель 86
 Тиррелит 85
 Титаногематит 184, 186

 Титаномагнетит 184, 186, 195
 Торианит 41, 155, 180, 183
 Торолит 162, 164—165, 176, 178, 183, 193
 Тортьвейтит 41
 Торунит 131, 155—156
 Треворит 135, 195
 Трипкеит 130
 Трипунгит 130
 Трирутил 89, 126, 127
 Трюстедит 85
 Тунгстенит 118
 Турмалин 48
 Тэзит 65

 Уайраунт 64
 Уваровит 48, 61
 Углерод самородный 66, 73
 Уграндиты 58, 61
 Улигит 148
 Ульвит 131, 145, 158, 180, 186, 193, 195, 196
 Уоджинит 149
 Уранинит 41, 155, 180, 191, 193

 Фаялит 49, 58, 60
 Фенакит 41, 57
 Фербустит 131
 Фергуссонит 53, 131, 157—158, 180, 193
 Феррит 65
 Ферроплатина 65
 Ферсмит 156—157, 186, 187
 Флюоборит 137
 Флюорит 143, 152—153, 155, 168
 Форстерит 49, 58, 60, 196
 Фосфор 71
 Фрайклиннит 39, 161, 183, 193, 195, 196
 Фрейеслебенит 99
 Фройденбергит 147—148

 Халькозин 90, 91, 121, 124, 127
 Халькопирит 84, 87, 116, 119, 126, 127
 Халькопирротин 126
 Халькостибит 99, 111, 112, 115
 Хейкокит 87
 Хегбомит 135, 186
 Хизлевудит 54, 77, 89—90
 Хлорит 58, 60
 Хонгвист 132, 194
 Хондродит 53, 61
 Хоулит 122
 Хризоберилл 131, 137, 179
 Хромит 39, 131, 135, 139, 180, 193, 195, 196
 Хутнилит 77
 Хьюмерит 54

 Чаоит 73, 75
 Чиленит 76

 Цеолиты 58
 Церанит 41, 155, 183
 Цинк самородный 63, 65
 Цинкениит 112, 114—115, 121
 Цинкит 38, 39, 160, 183, 196
 Циркелит 148

 Шафарцикит 130, 169, 177
 Шеелит 42, 53, 84, 154, 157—158
 Шервудит 54
 Шерлит 48
 Шпинель 39, 131, 134—135, 139, 145, 179, 183—185, 186, 192, 195—196
 Шрейерит 145—146
 Штетефельдит 130

 Щербинаит 154—155, 180

 Эвксенит 131, 156—157, 180, 186, 193
 Эканит 61
 Электрум 63
 Элестадит 61
 Эльбанит 48
 Эмплектит 99
 Энарцит 79, 84, 99, 101
 Эсколант 133, 183—184, 194
 Эшинит 131, 150, 152, 156, 180, 184, 186, 193
 Якобсит 39, 135, 184, 195, 196

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

I

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

А. А. Годовиков

Силовые характеристики (СХ) валентных электронов	6
Свойства элементов и групп-, тип-, шелл-, шринк-аналоги	10
О новых формах Системы	13
О диагональном сходстве в свойствах элементов	20
Основные типы химической связи, их специфика	22
Ковалентная связь	22
Ионная связь	23
Металлическая связь	24
Остаточная связь	26
Свойства атомов и тип химической связи гомодесмических кристаллов	28

II

МИНЕРАЛОГО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

А. А. Годовиков, В. В. Бакакин

Геохимические систематики элементов	34
Основные химические различия <i>s</i> -, <i>f</i> -, <i>d</i> - и <i>p</i> -элементов	37
Минералого-кристаллохимическая систематика элементов	40

III

ОСНОВЫ СИСТЕМАТИКИ МИНЕРАЛОВ

А. А. Годовиков, В. В. Бакакин

Введение	45
Понятия минерала и минерального вида	46
Основы минералогической систематики	50

IV

ПОДЦАРСТВО ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. А. Годовиков, В. В. Бакакин

Введение	62
Класс 1. Самородные металлы	63
Класс 2. Самородные неметаллы	66

V

ТИП ХАЛЬКОГЕНИДОВ

А. А. Годовиков, В. В. Бакакин, Н. В. Белов

Общие особенности химического состава	76
Типы катионов и анионов	79
Структуры халькогенидов подтипа арсенидов, теллуридов и сульфидов	83
Моноанионные арсениды, теллуриды и сульфиды	83
Нормальные халькогениды	83
Гомокоординационные халькогениды	83
Гетерокоординационные халькогениды	85
Кластерные халькогениды	87
Кластерные гомокоординационные халькогениды	87
Кластерные гетерокоординационные халькогениды	91
Молекулярные халькогениды	92
Полианионные халькогениды	96
Строение халькосолей	97
Основы систематики	116
Отклонение состава халькогенидов от идеального	119
Свойства халькогенидов	122
Особенности генезиса	124

Особенности химического состава и типы химической связи	129
Структуры оксидов с высокими ΔCX (подкласс I)	132
Простые оксиды	132
Сложные оксиды	134
Структуры оксидов со средними ΔCX (подкласс II)	140
Оксиды <i>d</i> -элементов	140
Кластерные оксиды	140
Нормальные оксиды	140
Простые оксиды	140
Сложные оксиды	144
Ванадаты (IV)	145
Титанаты	145
Тантало-ниобаты	149
Вольфраматы	154
Молекулярные кристаллы	154
Оксиды <i>f</i> -элементов	155
Простые оксиды	155
Сложные оксиды	155
Титанаты	155
Тантало-ниобаты	156
Молибдаты	157
Структуры оксидов халькофильных элементов и Si (подкласс III)	158
Оксиды <i>d'</i> -элементов	159
Кластерные оксиды	159
Простые оксиды	159
Сложные оксиды	159
Нормальные оксиды	160
Простые оксиды	160
Оксиды, содержащие <i>d'</i> - и неполновалентные <i>p</i> -катионы (<i>pE</i>)	161
Нормальные оксиды	161
Сложные оксиды	161
Молекулярные кристаллы	166
Оксиды неполновалентных <i>p</i> -катионов (<i>pE</i>)	167
Нормальные оксиды	167
Молекулярные кристаллы	169
Оксиды полновалентных <i>p</i> -элементов	177
Нормальные оксиды	177
Систематика оксидов	179
Отклонение состава оксидов от идеального	183
Некоторые черты генезиса природных оксидов	187
Литература	197
Указатель минералов	205

**Николай Васильевич Белов, Александр Александрович Годовиков,
Владимир Васильевич Бакакин**

ОЧЕРКИ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Утверждено к печати Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор издательства Л. М. Бекасова. Художник Ю. И. Артюхов
Художественный редактор Т. И. Алексеева. Технический редактор Л. И. Куприянова
Корректор М. М. Баранова

ИБ № 21442

Сдано в набор 13.08.81. Подписано к печати 15.01.82. Т-04120. Формат 70×103¹/₁₆.
Бумага для глубокой печати. Гарнитура литегатурная. Печать высокая. Усл. печ. л. 18,9.
Усл. кр.-отг. 22,7. Уч.-изд. л. 21,3. Тираж 1900 экз. Тип. зак. 866. Цена 3 р. 70 к.

Издательство «Наука», 117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94а
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

МИНЕРАЛОГО- КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Периоды	Подгруппы																	
	Ia	IIa	IIIc	IIIb	IVb	Vb	Vlc	VIb	VIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	H	He																
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th			U											

НизСХ — катионы в ионных оксидах, оксоосолях, галогенидах; редко-халькогенидах
 Средн.СХ — катионы в ионных оксидах, оксоосолях; редко-галогенидах
 Высок.СХ — катионы в ионных оксидах, оксоосолях, особенно сложных; d-анионообразователи
 — катионы в ковалентных халькогенидах, реже в оксидах, оксоосолях
 — катионы в ковалентных халькогенидах, редко-оксидах, оксоосолях; благородные металлы
 — анионы простые и комплексные; самородные неметаллы
 — в минералах-ионы OH^- , H^+ , H_3O^+ ; молекулы H_2O
 — в минералах-окклюдируемые газы
 — данных недостаточно

Двойные горизонтальные линии отделяют типичные s-, f-, d- и p- элементы
 Жирная ломаная линия-граница между металлическими и неметаллическими элементарными веществами
 Все лантаноиды помещены условно в IIIc- подгруппу, так как в минералах они в основном трехвалентны

МИНЕРАЛОГО- КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Водорода - H
2. Щелочных и щелочно-земельных элементов - Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Mg, Ca, Sr, Ba
3. Редкоземельных и радиоактивных элементов - Sc, Y, Ln, Th, U
4. Амфотерных элементов - Be, Al, (Ga)
5. Нейносимметричных d'-элементов - Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni
6. Некайносимметричных d'-комплексобразователей - Zr, Hf, Nb, Ta
7. Молибдена и вольфрама - Mo и W
8. Благородно-металлических элементов - Ru, Rh, Pd, Ag; Os, Ir, Pt, Au
9. Халькофильных элементов с низкими CX - Cu; Zn, Cd, Hg; (Ga), In, Tl, Pb
10. Халькофильных элементов со средними CX - Ge, Sn; As, Sb, Bi; Se, Te
11. Легких анионообразователей - B; C, Si; N, P; O, S; F, Cl
12. Тяжелых анионообразователей - Br, I
13. Благородногазовых элементов - He; Ne, Ar, Kr, Xe, Rn