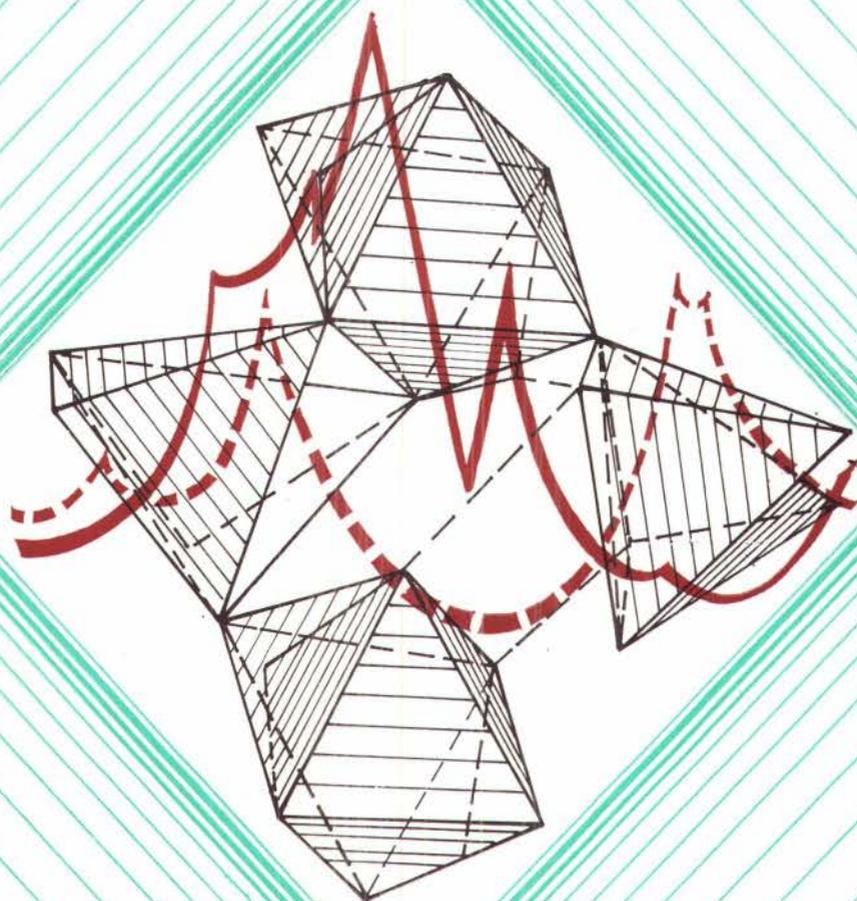


РЕНТГЕНОГРАФИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
ВЫПУСК 610

РЕНТГЕНОГРАФИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ

Ответственный редактор
д-р физ.-мат. наук Д. К. Архипенко



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1985

Рентгенография и молекулярная спектроскопия минералов. —
Новосибирск: Наука, 1985.

В сборнике отражены новые теоретические и экспериментально-методические разработки, касающиеся исследования структуры минералов и проблемы классификации, основанной на принципах математической логики; приведены расшифровка впервые открытого минерала, материалы комплексных исследований с применением методов рентгенографии и колебательной спектроскопии, ЭПР и электронных спектров, используемые для решения различных геохимических, минералогических и кристаллографических задач.

Для специалистов, работающих в области применения современных физических методов исследования минерала.

Рецензенты *С. П. Габуда, С. В. Борисов*

ПЕРСПЕКТИВА СОЗДАНИЯ ЕСТЕСТВЕННОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ МИНЕРАЛОВ

О ПОНЯТИЯХ «МЕТАЛЛ» И «НЕМЕТАЛЛ»

Классификация химических соединений должна базироваться на периодическом законе химических элементов (ПЗХЭ) и быть общей для всех искусственных химических соединений и минералов — природных химических соединений. Последние должны «вложиться» в общую химическую классификацию. Поскольку минералов приблизительно в тысячу раз меньше, чем соединений, классификация минералов может служить хорошей моделью для разработки химической классификации, во всяком случае для классификации неорганических соединений.

Со времен Берцелиуса химические элементы делятся на электроположительные (металлы) и электроотрицательные (неметаллы). Эти их свойства всегда брались за основу классификации и классы выделялись по неметаллическим элементам: класс окислов (оксидов), класс фторидов и т. д.

В развернутой форме периодической таблицы металлы располагаются в левой ее части (занимая все *a*-подгруппы и первые *b*-подгруппы). Разница между понятиями «металл» и «неметалл» стирается по мере продвижения слева направо (от щелочных металлов к щелочноземельным и иным элементам) и справа налево (от благородных газов к галогенам и т. д.). Где-то в центральной части *b*-подгрупп четкой разницы между этими понятиями уже нет. Такие элементы, как Sn и Pb, проявляют явный дуализм: в одних соединениях они играют роль электроположительной частицы (например, в SnF₂ или PbO₂), в других — электроотрицательной (Mg₂Sn или MgPb). Граница между металлами и неметаллами делается неопределенной.

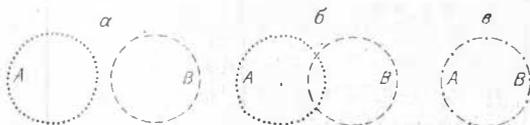
Между понятиями и соответственно объектами, которые определяются этими понятиями, могут существовать три типа отношений, которые обычно графически изображаются эйлеровскими кругами: изолированные; перекрещивающиеся; равнозначные понятия (рис. 1). Простейшим примером будут пары химических веществ, в частности минералов, при взаимодействии не образующие твердые растворы, дающие ограниченные твердые растворы и, наконец, образующие непрерывные твердые растворы.

Процесс классификации должен охватывать все множество классифицируемых объектов (в данном случае химических соединений или минеральных видов), независимо от того, какие отношения существуют между объектами.

Наличие в системе перекрещивающихся и равнозначных объектов всегда затрудняет классификацию и с этим неизбежно приходится считаться при разработке классификации соответствующего множества. Для того чтобы разделить перекрещивающиеся или равнозначные понятия и определяемые ими объекты, приходится проводить условную границу. Конечно, эта граница должна быть заранее строго определена, чтобы машинная обработка информационных материалов была возможна и давала однозначные результаты.

Рис. 1. Три типа отношений, существующие между классифицируемыми объектами.

a — изолированные, *б* — перекрещивающиеся, *в* — равнозначные понятия.



Таким образом, первый вопрос, который надо решить при разработке классификации химических соединений, — проведение условной границы в периодической таблице, отделяющей металлы от неметаллов. А оба эти понятия, как следует из сказанного выше, — перекрещивающиеся. Заранее сделаем две оговорки, суживающие и одновременно конкретизирующие тему: мы будем развивать классификацию только неорганических соединений, находящихся в кристаллическом состоянии. Последнее оправдано тем, что практически любое вещество может быть закристаллизовано, тогда как далеко не каждое может быть получено в газообразном и жидком состояниях. Это обстоятельство подчеркнул еще Сванте Аррениус: «Химия зиждется на существовании твердых тел». Мы не ставили себе цель давать полный обзор литературы по затронутой проблеме, поэтому приведенные литературные ссылки относятся главным образом к уже опубликованным нашим работам, имеющим, в частности, более подробную библиографию.

В периодической таблице химических элементов металлы от неметаллов отделяет Z-образная граница. Перекрещивающиеся понятия для основных случаев действительно четко разграничены и часто противоположны по значению (например, день и ночь), но между ними есть постепенные переходы, которые только условно могут быть отнесены к одному из них. В таких случаях мы должны провести между ними условную границу. Но прежде чем обосновать тот или иной вариант такой границы, рассмотрим, какие границы (более или менее резкие) вообще можно наметить в периодической таблице.

Важнейшая вертикальная граница в таблице проходит через элементы IV ν -подгруппы. Кристаллические структуры большинства простых веществ элементов этой подгруппы подчиняются правилу $K = 8 - N$ (где K — координационное число, а N — номер подгруппы), но в отличие от элементов, стоящих справа от границы, структуры их гомодесмические, и в этом отношении они сходны с металлическими элементами, находящимися слева от границы.

Итак, справа от границы располагаются элементы с гетеродесмическими структурами, строго подчиняющиеся правилу $K = 8 - N$, слева — элементы с гомодесмическими или с почти гомодесмическими структурами, не подчиняющиеся строго правилу $K = 8 - N$. Сами же элементы IV ν -подгруппы имеют черты как тех, так и других: с одной стороны, их структуры гомодесмические, с другой — большинство из них подчиняется правилу $K = 8 - N$. Двойственность природы этих элементов, как указывалось выше, отражается, конечно, не только в структурах их простых веществ, но и в ряде других химических свойств.

Элементы, находящиеся справа от этой границы, по своим свойствам отличаются друг от друга резче, чем элементы, стоящие от нее слева (например, по их валентности). Граница в первом приближении уже отделяет типичные металлы от типичных неметаллов. Однако нарастание металлических свойств в периодической таблице идет не только справа налево по периодам, но и сверху вниз по подгруппам (см., например, C, Si, Ge, Sn, Pb и изменение координационных чисел в их структурах). Следовательно, намечается еще и вторая (диагональная) граница, идущая от В к At.

Итак, в периодической таблице есть две границы, разделяющие элементы со сходными свойствами. Однако для условного деления двух перекрещивающихся понятий необходимо провести только одну границу. В качестве результирующей двух границ (более резкой «вертикальной» и менее резкой — диагональной) мы предлагаем выбрать Z-образную границу, показанную на рис. 2 жирной сплошной линией, проходящей по следующим элементам: В, Si, Ge, Sn, Вi и далее к Ро. Эта граница формально, но четко разделяет все элементы на металлы и неметаллы и позволяет развить строгую классификацию химических соединений (в частности, минералов). Левее этой границы расположатся металлы, на самой границе и справа от нее — неметаллы. Конечно, Z-образную границу для удобства можно перенести на полклетки влево.

	<i>Ia</i>	<i>IIa</i>	<i>IIIa</i>	<i>IVa</i>	<i>Va</i>	<i>VIa</i>	<i>VIIa</i>	<i>VIIIa</i>			<i>Ib</i>	<i>IIb</i>	<i>IIIb</i>	<i>IVb</i>	<i>Vb</i>	<i>VIb</i>	<i>VIIb</i>	<i>VIIIb</i>
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	Hr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Em
7	Fr	Ra	Ac															

<i>Лантаноиды</i>	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>Актиноиды</i>	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рис. 2. Z-образная граница в периодической таблице химических элементов, условно отделяющая металлы от неметаллов.

У металлов кристаллические структуры имеют координационные числа 7 и выше (обычно 8 или 12). Кристаллические структуры неметаллов имеют координационные числа 6 и ниже (обычно 4 и далее до 0 у благородных газов). У первых характер связи между атомами в кристаллических структурах металлических, у вторых ковалентный.

О существовании Z-образной границы в периодической системе химических элементов и об использовании ее для классификации я писал в последние годы несколько раз [Бокий, 1978]. В 1983 г. я познакомился с таблицей, изданной совместно японской фирмой «Синко Рико» и Американским институтом физических справочников, в которой эта граница просматривается четко. Авторы эту границу не заметили, они стремились отразить в таблице максимальное количество физических свойств химических элементов. Кристаллические структуры простых веществ хотя и указаны, но не собраны в группы, которые могли бы быть использованы для классификации. Авторы руководствовались главным образом электрическими свойствами.

Для классификации все химические элементы надо разделить строго на две части (металлы и неметаллы), т. е. иметь в таблице только одну границу; поэтому если говорить не о типах кристаллических структур простых веществ, на анализе которых основано наше деление, а об электронном строении атомов элементов, то для нашей цели достаточно было принять во внимание только наличие или отсутствие энергетического зазора между последней и предпоследней электронными оболочками. В правую часть таблицы попадут неметаллы (в узком смысле слова) и полупроводники, в левую — металлы (в узком смысле), или ферромагнетики и сверхпроводники, если пользоваться терминами японо-американского издания.

Подводя итог, можно сказать, что наличие в периодической таблице Z-образной границы подтверждается разными свойствами и имеет, следовательно, объективное значение.

Во времена Берцелиуса, которому мы, в частности, обязаны как современными символами химических элементов, так и первой сводкой атомных весов элементов (1826 г.) (Вюрц назвал ее «вечным монументом, который Берцелиус воздвиг науке и своей собственной славе»), по существу, никакой классификации химических элементов не было. Да в ней и не ощущалось большой необходимости, так как число известных к концу жизни Берцелиуса (1848 г.) химических элементов составляло всего 56, при этом 4 из них были открыты самим Берцелиусом. Справиться с преподаванием химии можно было и без классификации, достаточно было сгруппировать элементы по их атомности (валентности). На этом свойстве и базировались первые искусственные классификационные системы химических элементов.

Первая работа, в которой учитывались атомные веса элементов и имеющая классификационное значение, по-видимому, принадлежит Деберейнеру (1829 г.), предложившему, как всем известно, идею о триадах.

В 1857 г. Дюма удлинил триады.

Первая таблица элементов в том же году была предложена Одлингом.

В 1862 г. Де Шаркуртуа распределил все элементы в ряд по возрастанию атомного веса.

В 1863—1865 гг. Пьюлендс открыл закон октав.

В 1864 г. Мейер сделал следующий шаг, используя для своей таблицы свойства атомных весов, атомных объемов и валентности.

Таковы основные работы предшественников Д. И. Менделеева. Как известно, 17 февраля 1869 года он составил свой вариант таблицы в виде развернутой строки. При этом он понял, что признак атомности (валентности) не является руководящим принципом распределения элементов. Вместе с тем ради того, чтобы разместить все известные ему элементы так, чтобы каждый занял одну клетку, ему пришлось удвоить атомные веса щелочноземельных элементов. Несколько позже он «поменял» атомный вес Be с 14,1 на 9,4. Для этого ему надо было сделать допущение, что окисел бериллия не Be_2O_3 (как это в то время считалось), а BeO , и поместить его в таблице соответственно между Li и B .

Огромной заслугой Менделеева надо считать то, что он, во-первых, понял, что не все три признака элементов (о которых говорилось выше) равноценны — важнейшим из них является атомный вес, а, во-вторых, что в ряду элементов, построенном на этом признаке, могут быть ошибки. К трем признакам он добавил четвертый: способность элементов замещать друг друга в изоморфных кристаллах.

В результате анализа всего имеющегося у него материала он и составил таблицу. 17 февраля Менделеев переписал ее набело, дал ей название «Опыт системы элементов, основанный на их атомном весе и химическом сходстве» и на другой день послал ее в типографию. В ней были использованы 64 клетки и оставлено 4 пустых места.

Д. И. Менделеев первый понял, что предложенная им систематика представляет собой не средство удобного изложения материала, а закон природы, т. е. что его систематика является «естественной». Этот термин он много раз повторяет в последующих статьях. Эта «естественность» системы показала, что пятый признак — место элемента в таблице — еще более существен, чем его атомный вес. Только через 45 лет в результате работ Мозли выяснилось, что каждому месту в менделеевской таблице соответствует свой атомный номер.

1913 г. — Мозли показал, что от Ca до Ni частота спектральных линий характеристического рентгеновского излучения закономерно изменяется с порядковым номером элемента (закон Мозли).

1914 г. — Мозли продолжил те же исследования (от Al до Au). Установил порядковые номера для всех элементов. Показал, то между II и U предстоит открыть еще 7 элементов: № 43 — Tc , № 61 — Pm , № 72 — Hf , № 75 — Re , № 85 — At , № 87 — Fr и № 91 — Pa .

Исследования Мозли подтвердили, что самым существенным признаком в классификации химических элементов служит их место в периодической системе — их атомные номера. Чтобы доказать это, потребовалось 45 лет. Классификация стала полностью естественной — интенциональной.

Шутки ради скажем, что в том же 1914 г. Ридберг опубликовал работу о структуре периодической системы, где между водородом и гелием располагались гипотетические элементы — короний и небулий.

Я не буду здесь говорить о всех работах по периодической систематизации химических элементов, которые появились после публикации Менделеева и подготовили почву для открытия Мозли. Главнейшие из них перечислены мной ранее [Бокий, 1978]. Важно то, что огромные усилия увенчались созданием естественной системы.

ЕСТЕСТВЕННЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ КЛАССИФИКАЦИИ

Терминами «естественная» и «искусственная» классификации выше мы уже пользовались. Попробуем пояснить их.

Естественная классификация объективна. Она отвечает закону природы. Место объекта в ней определяет его основные признаки. Все таксоны обоснованы и строго определены. Объекты и таксоны в такой классификации нельзя менять местами. В ней никакой роли не играет «коэффициент информативности». Например, в зоологической классификации два вида (утконосы и ехидны) противопоставляются всем остальным (приблизительно двум тысячам видов) млекопитающим.

В искусственной классификации за основу берутся внешние (бросающиеся в глаза) несущественные, субъективно выбранные признаки. Придумывается экономная система для классифицирования наличных объектов. Учитывается коэффициент информативности. Одним словом, каждое деление приводит к появлению групп приблизительно одинакового объема. Открытие нового объекта нередко заставляет значительно изменить всю схему классификации (иногда на очень высоких уровнях; например, уже упоминавшиеся утконосы и ехидны).

Было время, когда биологическая классификация основывалась на несущественных признаках, например на способах передвижения: летают — птицы; бегают — звери; ползают — гады; плавают — рыбы; не двигаются — растения. В основном (вероятно, процентов на 90) она давала правильное представление о биологических объектах. Однако получалось, что кит — это рыба, летучая мышь — птица, губки и кораллы — растения, и т. д. Несмотря на то, что таких ошибок было сравнительно немного, эту классификацию со временем заменили на более естественную, когда появилась возможность вместо несущественного признака использовать более существенный.

Искусственные классификации создаются обычно для какой-либо конкретной цели. Одно и то же множество объектов может быть классифицировано по-разному, в зависимости от цели. Для естественных классификаций постановка вопроса о цели бессмысленна. Так же, как бессмыслен вопрос о цели закона природы. Нельзя поставить вопрос, какой цели служит закон всемирного тяготения или закон Кулона.

Первой полностью естественной классификацией следует считать классификацию кристаллов по симметрии. Для нее легко построить иерархическую схему: царство кристаллов — типы (высшие, средние и низшие) — сингонии — классы симметрии — решетки Браве — пространственные (Федоровские) группы симметрии. Все основные этапы этого деления в разное время были математически строго доказаны и число объектов, на которые разбивается множество после каждого деления, получалось однозначным.

Именно математическая строгость закона симметрии кристаллов зачеркнула те попытки классификации, которые на основании эмпириче-

ского подхода предшествовали каждому этапу соответствующего математически строгого вывода.

Еще одна полностью естественная классификация — Периодическая система химических элементов. Это действительно простейший пример. Элементов всего около ста. Каждый элемент не связан с другим непрерывным переходом, т. е. эти понятия изолированные, а не перекрещивающиеся.

Что касается других классификационных систем, то здесь, конечно, в первую очередь следует упомянуть биологические классификации: ботаническую и зоологическую. Несмотря на то, что со времени линеевой «Системы природы» (1735 г.) прошло около 250 лет, эти классификации еще далеко не стали полностью интенциональными. Хотя в принципе по мере дальнейшего углубленного изучения растений и животных обе классификации могут стать естественными.

Аналогично обстоит дело с классификацией химических соединений и минералов, т. е. природных химических соединений. Конечно, эта классификация пока весьма далека от естественности. Однако она скорее может стать естественной, если будет строго базироваться на периодическом законе химических элементов.

Итак, можно сказать, что все три классификации не являются чисто искусственными. В них уже многие разделы окончательно сформировались и стали естественными. Именно по этой причине не рекомендуется делить все классификационные системы на естественные и искусственные; думается, что следует отделить те классификации, которые могут претендовать на то, что в будущем они станут естественными, от чисто искусственных, число которых огромно: классификация продуктов промышленности, сельского хозяйства, товаров, районирование и т. д. Если мы примем положение о естественных классификациях таким, как это изложено выше, то в биологии, химии, минералогии у нас появится хороший критерий для выбора между предлагаемыми классификациями: из двух предложенных вариантов следует выбрать тот, который более естествен.

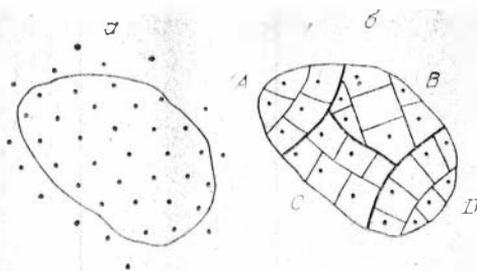
Какие трудности приходится преодолевать, создавая классификацию химических соединений, и в частности минералов, максимально приближающуюся к естественной?

При классификации минералов, т. е. устойчивых кристаллических неорганических соединений, встречающихся в природе, мы имеем дело приблизительно с 2 тыс. объектов, между которыми имеются все эйлеровские варианты отношений. Она должна быть единой с химической классификацией кристаллических веществ, т. е. «вложиться» в химическую классификацию, а химических соединений сейчас синтезировано уже около 6 миллионов. Поэтому число промежуточных таксонов в классификации химических соединений должно быть значительно большим, чем в классификации минералов, а это само по себе уже должно сильно усложнить процесс создания химической классификации.

Определение минерального вида, предложенное нами в 1974 г. [Боккий, 1974], следующее: «Минеральным видом называется простое вещество или химическое соединение, выкристаллизовавшееся в результате геологического или космохимического процесса из природной физико-химической системы. Состав минерального вида соответствует компоненту системы или участку фазы переменного состава, в котором один из компонентов резко преобладает, или же сложному промежуточному химическому соединению этой системы, близкому к постоянному составу»*. Принятие этого

* Это определение впоследствии было принято Межотраслевым координационным совещанием по определению понятий «минеральный вид» и «разновидность минерального вида» [Белов, 1980]. После принятия предложения Международной минералогической ассоциации в непрерывных твердых растворах за границу между видами следует считать в двойных системах 50% в тройных — 33,3% и т. д., два места в приведенном выше определении («резко преобладает» и «близкого ... состава») уточняются сами собой.

Рис. 3. Множество объектов, подлежащих классификации.



определения дало возможность составить тезаурус по минералам [Бокий и др., 1976].

Прежде всего дадим определение первых двух таксонов классификации химических соединений. Классификация описывает структуру членения множеств: выделение в них подмножеств, выяснение связей подмножеств как между собой, так и с элементами множеств. Объекты объединяются по заранее выбранному признаку (основание деления). Всегда рекомендуется в качестве основания деления брать только существенные признаки. На рис. 3 точками показаны отдельные объекты — в нашем случае кристаллические химические соединения или минералы, если речь идет о минералогической классификации.

Должно быть дано очень строгое определение объекта, чтобы во «множестве», которое на рисунке ограничено замкнутым контуром, не попал объект, к нему не принадлежащий. Этот процесс — отнесение испытуемого объекта к данному множеству — всегда будет проводить высококвалифицированный специалист. В нашем конкретном случае это процесс определения: является ли испытуемый объект каким-либо химическим соединением (или минеральным видом) или нет. В первом случае он должен быть помещен в данном множестве, во втором — исключен из него. Остальная работа с новым объектом (при условии, конечно, что систематика разработана) будет делаться на ЭВМ или же, если система ручная, выполнена обычным оператором.

Приняв за основу Z-образную границу, легко обосновать первый акт деления всех кристаллических химических веществ на 8 разделов:

1. Простые металлы и интерметаллические соединения. (Сюда попадают вещества, не содержащие неметаллических химических элементов.)
2. Простые вещества из неметаллических элементов и химические соединения их друг с другом. (Все эти вещества не содержат металлических элементов.)
- 3*. Соединения металлов с неметаллическими элементами III σ -подгруппы
4. Соединения металлов с неметаллическими элементами IV σ -подгруппы
5. Соединения металлов с элементами V σ -подгруппы
6. Соединения металлов с элементами VI σ -подгруппы
7. Соединения металлов с элементами VII σ -подгруппы
- 8*. Соединения металлов с элементами VIII σ -подгруппы.

Примечание. Звездочкой отмечены пустые для минералогии разделы.

Результат первого акта деления мы назвали «разделами», а второго — «типами». Названия таксонов заимствованы из биологических классификаций. Использование этой терминологии нам представляется весьма целесообразным, так как она получила наиболее широкое распространение в мире. Субординация таксонов следующая: царство — раздел (или подцарство) — тип — класс — отряд — семейство — колено (триба) — род — вид. Поскольку в химической классификации потребуется гораздо большее число уровней, то между любыми названными выше таксонами можно выделять промежуточные таксоны с приставкой «под-» (например, подкласс-1, подкласс-2 и т. д., идущие сверху вниз ниже таксона «класс») и «над-» (например, надотряд-1, надотряд-2 и т. д., идущие снизу вверх выше таксона «отряд»).

Число типов определяется просто: первый и второй разделы разбиваются каждый на два типа: чистые металлы (для минералогии самородные металлы) и интерметаллические соединения, чистые неметаллы (для ми-

нералогии самородные неметаллы) и их соединения друг с другом, а остальные типы получаются для соединений металлов с каждым неметаллическим элементом (таковых 27). Следовательно, всего типов будет 31:

- | | |
|--|----------------------------|
| 1.1. Чистые металлы (самородные металлы) | 6.1. Оксиды |
| 1.2. Интерметаллические соединения | 6.2. Сульфиды |
| 2.1. Чистые неметаллы (самородные неметаллы) | 6.3. Селениды |
| 2.2. Соединения неметаллов с неметаллами | 6.4. Теллуриды |
| 3.1. Бориды * | 6.5. Поллониды * |
| 4.1. Карбиды | 7.1. Гидриды * |
| 4.2. Салициды | 7.2. Фториды |
| 4.3. Германиды * | 7.3. Хлориды |
| 4.4. Станниды | 7.4. Бромиды |
| 5.1. Нитриды | 7.5. Иодиды |
| 5.2. Фосфиды | 7.6. Астатиды * |
| 5.3. Арсениды | 8.1. Соединения гелия * |
| 5.4. Стибниды | 8.2. Соединения неона * |
| 5.5. Висмутиды | 8.3. Соединения аргона * |
| | 8.4. Соединения криптона * |
| | 8.5. Соединения ксенона * |
| | 8.6. Соединения радона * |

Примечание. В обозначении типов первая цифра указывает на принадлежность его к одному из восьми разделов. Типы, помеченные звездочкой, не встречаются среди природных соединений. Звездочкой отмечены пустые типы для минералогии (их 11). Следовательно, минералогических типов будет только 20.

Во всех случаях, когда в анионной части присутствуют два или более атомов неметаллических элементов, такое вещество относится к тому или иному типу по преобладающему в формуле неметаллу и устанавливается определенный приоритет для неметаллических атомов, присутствующих в формуле в равных количествах. Если в формуле присутствуют в равном количестве неметаллы из разных подгрупп, то приоритет отдается элементу подгруппы большего номера, т. е. элементу с меньшей валентностью (например, $FeAsS$ будет относиться к типу сульфидов). Если оба неметаллических элемента расположены в одной подгруппе, то приоритет отдается более легкому (например, соединение $CaClBr$ будет рассматриваться в типе хлоридов).

Все приведенные названия типов использованы в гораздо более широком смысле слова, чем обычно это принято в химии и минералогии. Названия указывают только на преобладающий неметаллический элемент в формуле соединения, принадлежащего к данному типу. Так, в тип оксидов (6.1) попадут все соединения, в формуле которых преобладающим неметаллическим элементом будет кислород, т. е. не только простые и сложные оксиды, но, в частности, и все соли кислородных кислот. Деление же последних по комплексному аниону (NO_3 , PO_4 , SO_4 и т. д.) осуществляется на последующих стадиях классификации, т. е. их идентификация произойдет в более низких таксонах.

Посмотрим, как представлены в современной литературе по минералогии первые два таксона:

	I деление	II деление
Э. С. Дана [1937]	8 без названий	24 без названий
А. Г. Бетехтин [1950]	6 разделов	18 классов
А. и Г. Винчелы [1953]	10 без названий	19 без названий
Х. Штрунц [1962]	9 классов	(26)
А. С. Поваренных [1966]	4 типа	23 класса
И. Костов [1971]	12 классов	(22)
А. А. Годовиков [1975]	5 типов	16 классов
А. А. Годовиков [1979]	2 подцарства	6 типов

Поражает ужасающий беспорядок! Создается впечатление, что никакие идеи по систематике, которые столь успешно применяются в науке, в минералогии не нашли еще никакого отражения.

Основоположником химической классификации минералов можно считать Берцелиуса [Соловьев, Курина, 1980]. Две его фундаментальные работы посвящены химической классификации минералов: «Опыт об осно-

вания чисто научной системы минералогии посредством применения электрохимической теории и учения о химических пропорциях» (1814 г.) и «Опыт чисто химической системы минералов» (1815 г.). В 1822 г. он писал: «Минералогия, хотя и рассматривается как особая наука, все же представляет учение о неорганических соединениях, образующих наш земной шар, и является лишь частью химии, на представлениях которой она базируется полностью». В. И. Вернадский в своей знаменитой «Истории минералов земной коры» (1927 г.) отмечал, что классификация минералов, которой он пользуется в своих лекциях, восходит к Берцелиусу.

«Постепенно и незаметно, благодаря развитию химии и химического анализа минералов, определение их химического состава оказалось в конце века господствующим классификационным признаком и охватило все классификации минералов» [Вернадский, 1955, с. 12—13]. Отдавая должное Берцелиусу, его ученик Генрих Розе впоследствии писал: «Чтобы представить себе большие заслуги Берцелиуса при установлении его минеральной системы, необходимо только вспомнить, насколько велик до него был хаос в минералогии, особенно относительно классификации бесчисленных соединений».

Со времени Берцелиуса прошло более 150 лет, а хаос в классификации минералов не исчез. Страшно то, что современные минералоги даже не пытаются обосновать свои системы классификации, т. е. выбрать «основание деления», поэтому нет никакой возможности критиковать любую из представленных систем. Создается впечатление, что каждый исследователь руководствуется одним принципом: предложить такую систему, которая обязательно отличалась бы от всех предыдущих. Здесь уместно процитировать «Афоризмы» Герберта Спенсера: «Если познания человека не приведены в строгий порядок, то чем большим количеством этих познаний он обладает, тем больше путаницы в его мыслях».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Принципы последующего деления были изложены в работе [Бокий, 1979]. Все высшие таксоны до отряда включительно (со всеми соответствующими таксонами, имеющими приставки «под» и «над») выделяются только по химическому признаку. Низшие таксоны классифицируются по структурному принципу, поскольку, как сказано выше, мы развиваем систематику кристаллических веществ. В качестве примера можно привести классификацию некоторых двойных солей метакремниевой кислоты, известных в минералогии под названием пироксенов. Поскольку это очень важная группа породообразующих минералов, им посвящена обширная литература. Изучение ее показывает, к какому хаосу в номенклатуре приводит пренебрежение элементарными принципами научной информации и основами учения о классификации.

Минералогическую классификацию, как сказано выше, следует рассматривать как модель (2760 объектов) классификации химических соединений (6 000 000 объектов), в первую очередь неорганических. Среди частично естественных классификаций она является первым кандидатом, претендующим на то, чтобы в недалеком будущем стать интенциональной.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия.— М.: Госгеолтехиздат, 1953.— 520 с.
Белов Н. В. Межотраслевое координационное совещание по определению понятий «минеральный вид» и «разновидность минерального вида».— Минерал. журн., 1980, т. 2, № 4, с. 109.
Бокий Г. Б. Определение понятия минерального вида.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 6, с. 735—740.
Бокий Г. Б. Логические основы систематики минералов.— Новосибирск: изд. Новосибир. ун-та, 1978.— 59 с.
Бокий Г. Б. Систематика минеральных видов по классам, отрядам и семействам. Классификация в семействе пироксенов.— Л., 1979.— 44 с.

- Боклий Г. Б., Кочанова И. И., Теппер Х.-И. и др. Тезаурус по минералам. Т. 4. М., 1976. — 374 с.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 1, вып. 2. — Л.: Госхимтехиздат, 1927. — 288 с.
- Вернадский В. И. — Избр. соч. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1955. — 615 с.
- Винчел А., Винчел Г. Оптическая минералогия. — М.: ИЛ, 1953. — 561 с.
- Годовиков А. А. Минералогия. — М.: Недра, 1975. — 519 с.
- Годовиков А. А. Химические основы систематики минералов. — М.: Недра, 1979. — 303 с.
- Дана Э. С. Описательная минералогия. — М.: Изд-во геологоразв. и геодезич. лит-ры, 1937. — 423 с.
- Костов И. Минералогия. — М.: Мир, 1971. — 584 с.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев: Наука думка, 1966. — 547 с.
- Соловьев Ю. С., Курина В. И. Якоб Берцелиус. — М.: Наука, 1980. — 319 с.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. — М.: Госгортехиздат, 1962. — 532 с.

Г. Б. БОКИЙ, И. В. ГИНЗБУРГ

СИСТЕМАТИКА МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ В СЕМЕЙСТВЕ ПИРОКСЕНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Прошло более 180 лет с тех пор, как среди других минералов впервые был выделен пироксен (по углам между спайностью, между гранями и по некоторым физическим свойствам). Позднее название «пироксен» стало объединяющим для сходных по этим признакам минералов (моноклинных и ромбических). Химический анализ, а затем и массовые определения оптических констант расширили число минералов, относящихся к пироксенам.

Рентгеновский анализ структур позволил окончательно отделить от пироксенов остальные одноцепочечные (пироксеноиды и др.), а также двухцепочечные (амфиболы) силикаты. Число кремнекислородных тетраэдров в звеньях их цепочки представляется сейчас безусловным критерием любого семейства цепочечных силикатов, в частности пироксенов. Обособленность последних обусловлена наличием звена из двух тетраэдров, повторяющегося вдоль цепочки; пироксены объединены в одно «семейство». Названия «группа» и «структура типа» нам кажутся менее подходящими, так как эти термины применяются для более низких таксонов.

Итак, обособленность пироксенов естественна, чего нельзя сказать о подразделениях внутри их семейства (табл. 1). Если просто взять последовательность их деления, то первый акт деления — по сингониям — на ромбические и моноклинные, применяемый явно или скрыто, всегда одинаков; второй же дает разные по названиям («ряд», «группа», «подгруппа» и «без названия»), а главное, по признаку объединения, в частности по химическому составу. У разных исследователей такие объединения неодинаковы. Этот второй акт дается нами по роду — структурному типу, который у пироксенов отвечает ФГС (Федоровской группе симметрии); в ее символе заложена сингония, вот почему первый акт деления не обязателен. Третий акт — выделение минералов, называемых то «собственно минерал», то «минерал», то «главный» или «породообразующий» минерал, то «вид» — оказывается еще более различным — по числу и названиям — у разных исследователей. Общее же число пироксеновых минералов у упомянутых (и других) исследователей тоже не совпадает.

В указанных источниках (см. табл. 1) пироксены систематизированы как будто по традиции, но каждый раз по-разному, что служит показателем субъективного — произвольного понимания авторами традиций, фак-

Примеры подразделения пироксенов

Источник	Название	Последовательность деления			Число минералов и МВ
		I	II	III	
Годовиков, 1975	Семейство	Группа ромб.	Без назв. 1	2	8
		Группа мон.	Без назв. 3	6	
Херлбат, Клейн, 1982	Группа	(ромб.) (мон.)	Ряд 1	2(+1)	9(+6) = 15
			(Ряд 1)	(3)	
			Без назв. 2	2	
			Ряд 1	3(+1)	
Deer e. a., 1978	Группа	(ромб.) (мон.)	Без назв. 2	11	13
			Без назв. 4		
Strunz, 1978	Семейство	(ромб.) (мон.)	Ряд 1	3	16
			Рядов 5	13	
Минералы. Справочник (под ред. Е. И. Семенова), 1981	Группа	(ромб.) (мон.)	Подгруппа 1	3	11
			Подгруп 2	8	
Минералы. Справочник (под ред. Ф. В. Чухрова и Н. Н. Смольяниновой), 1981	Структура типа	Ромб.	Группа 1	6	25
		Мон.	Групп 4	19	
УДК, 1983	Группа	Ряд ромб. Ряд мон.	Без назв. 1	3	13
			Групп 2	10	
Бокпй, Гинзбург (настоящая статья)	Семейство	Колено ромб.	Родов 3	3	19[+11] = 30
				2	
				1	
	Колено мон.	Родов 3	8[+8] 1[+2] 4[+1]		

Примечание. Для последовательности деления: I — не обязательно, так как сингония дается в индексе ФГС (Федоровской группы симметрии); II — обычно дается по химическому составу, но мы даем по ФГС; III — вместо расплывчатого названия «минерал» мы даем строгий термин «минеральный вид» (МВ).

Круглые скобки — в тексте лишь упоминание, квадратные — МВ, не имеющие названия.

тически не закрепленных, но по УДК обязательных для кодирования всех публикуемых и депонируемых статей по пироксенам.

Вследствие несоответствия в выделении даже числа минералов и еще большего — в определении их границ (не говоря уж о несовпадении их названий и путанице с названиями разновидностей), мы предлагаем заменить неопределенное название *минерал* точным таксоном *минеральный вид*, для которого применять каждый раз одни и те же границы: 100—50% в двойной системе и 100—50 — 33,3% в тройной. Четвертная система практически отсутствует, но, если она будет обнаружена, ее легко привести к тройной.

Предполагаемый подход к систематике минеральных видов (МВ), данный нами на примере пироксенов, кажется наиболее близким к естественному, так как он построен исключительно на кристаллохимической основе.

Пироксены характеризуются полиморфизмом и широким изоморфизмом и поэтому удобны для рассмотрения общих вопросов систематики минеральных видов. Исторически сложившееся множество накладывающихся и переплетающихся названий этих минералов (около 900) (Рукопись деп. в ВИНТИ, 26.10.84, № 6918—84 Деп. привело к большой путанице, которая до сих пор не устранена. По этой причине пироксены являются

подходящим объектом для апробирования и разработки общих положений предлагаемой систематики минеральных видов — МВ и их разновидностей — РМВ.

Важнейшие принципы систематики МВ изложены Г. Б. Бокием в методических разработках [Бокий, 1974, 1978а—г; Бокий и др., 1976, 1977, 1979, 1981] и уже применены в Тезаурусе по минералам [Бокий и др., 1976, 1977, 1979, 1981] с условием нижних границ двух МВ (по Болдыреву) 25 и 75%; границ межвидовой разновидности — МВР (на уровне МВ) 25 и 75%, а также трех МВ с их МВР в тройной системе с границами по 60 и 40% [Бокий и др., 1976].

В дальнейшем нами были приняты предложения КНМ МН МАА¹, КНМ² и КМТН³ ВМО АН СССР [Франк-Каменецкий, 1967; От комиссии..., 1977] не применять указанных выше границ [Франк-Каменецкий, 1967], а выделять МВ по преобладающему в их составе крайнему члену [От комиссии..., 1977]. Соответственно пироксены подразделены нами исходя из других пределов МВ, намеченных в работе [Бокий, 1979], и утраты межвидовых разновидностей (МВР), что одобрено Межотраслевым координационным совещанием [Белов, 1980] и осуществлено в Тезаурусе по минералам [Бокий и др., 1981]. При сохранении верхней 100%-ной границы за нижние здесь приняты непосредственные границы МВ друг с другом в 50%-ной точке двойной системы и 33,3%-ной точке тройной системы [Белов, 1980; Бокий и др., 1981]. Полное обоснование МВ во вновь принятых границах детально рассмотрено ниже.

Граница в 50% иногда применялась и раньше, но без четкого соотношения с числом компонентов системы, например в работах Гинзбурга [1970, 1975]. Переход от ранее принятых границ МВ к новым прост и при переиздании опубликованных выпусков Тезауруса [Бокий и др., 1976, 1977, 1979, 1981] будет сделан. Принятие новых границ МВ на конкретном материале пироксенов привело к введению новых понятий и уточнению уже имеющихся, а также к оформлению на их основе ряда общих условий и правил.

Высшие таксоны классификации неорганических химических соединений и минералов выделяются по химическому составу. В основу классификации [Бокий, 1978г, 1979] положен периодический закон химических элементов в форме развернутой таблицы Менделеева, в которой справа расположены неметаллы, а слева — металлы. Классификация всегда ведется по анионам (по неметаллам). Силикаты* правильнее считать классом.

Пироксены представляют собой семейство этого класса и обычно разделяются по сингонии (на два колена), что, строго говоря, не нужно. В каждом колене по три рода (структурных типа), т. е. всего их шесть. В семействе пироксенов оказалось, что каждый структурный тип характеризуется определенной пространственной группой симметрии (ПС).

Опыт разработки систематики минеральных видов [Бокий, 1974, 1978а—г, 1979] углублен здесь — для пироксенов — принятием правил общего значения. Предлагаемая систематика минеральных видов в семействе пироксенов выполнена с учетом единых универсальных границ, условий, но жестких.

Одновременно произведена полная ревизия всех применяющихся названий пироксенов, принятых по разным основаниям и, как оказалось, имеющих весьма неопределенные, в разной степени перекрывающиеся, пределы. Нами все пироксены подразделены на минеральные виды согласно содержанию преобладающих в позициях М2 и М1 катионов по принятым здесь 50%-ным и 33%-ным нижним границам МВ. Названия МВ

¹ Комиссия новых минералов и названий минералов Международной минералогической ассоциации.

² Комиссия новых минералов и названий минералов ВМО АН СССР.

³ Комиссия минералогической терминологии и номенклатуры ВМО АН СССР.

пироксенов и остальные — в основном их синонимы — отражены в [Бокий, Гинзбург, 1984] ⁴ и в Тезаурусе [Бокий и др., 1981].

Имеющиеся в литературе названия часто относились к нечетко обозначенным понятиям. Разные авторы по-разному устанавливали для одних и тех же названий границы, которые нередко перекрывались или просто включались как часть понятия, данная под тем же названием, т. е. часть и целое обозначались одним термином.

ВЫБОР ЧИСЛА КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ, В КОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮТСЯ ПРИРОДНЫЕ ПИРОКСЕНЫ

В анализах разных пироксенов обычно встречаются следующие катионы: Na, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Al, Si; реже Li, K, Sc, V, Cr, Co, Ni, Zr (в порядке расположения в таблице Менделеева). Кроме того, спектральный и электронно-активационный анализы показали наличие в них подавляющего большинства других химических элементов, т. е. формально пироксеновые системы всегда многокомпонентны, поэтому вопрос о том, какими химическими элементами можно пренебречь, является одним из коренных вопросов систематики. Иско, что число компонентов, принимаемых во внимание, должно быть сведено к минимуму. Впервые вопрос о числе компонентов в системах для пироксенов был поставлен в работах [Заваридский, 1910; Tomita, 1934] с помощью линейной и треугольной диаграмм, которые с тех пор широко применяются [Дир и др., 1965; Deer e. a., 1978; и др.].

На упомянутых выше и других диаграммах за компоненты системы приняты идеальные формулы — конечные члены этих минералов. Однако в том виде, как это до сих пор делалось, строго применить эти диаграммы не удается. Например, в тройной системе $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ в углу диаграммы располагается не пироксен, а пироксеноид, исчез гиперстен; есть и другие несоответствия (рис. 1).

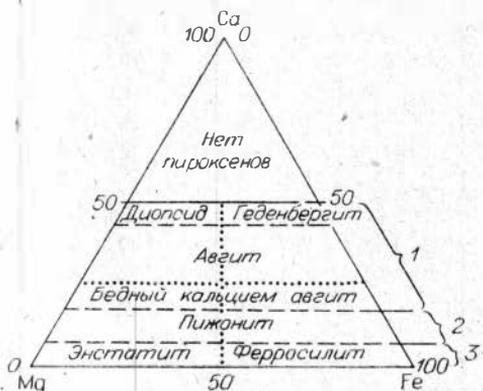
В основу деления положим следующие принципы.

Первый принцип. Использовать диаграммы можно, руководствуясь тем, что применять их каждый раз только к той или иной неэквивалентной кристаллохимической позиции, в идеальном случае к одной правильной системе точек (ПСТ) [Бокий, 1979].

Второй принцип. Здесь принято предложение [Белов, 1980; Бокий, 1979] о выделении двух минеральных видов в двойной системе (А, В) непрерывных твердых растворов путем деления линии составов пополам, т. е. в точке, отвечающей 50%. Следовательно, минеральный вид А характеризуется составами А от 100 до 50% и В от 0 до 50%, а минеральный вид В имеет составы В от 100 до 50% и А — от 0 до 50%. В тройной системе

Рис. 1. Схема подразделения Ca—Mg—Fe пироксенов [по Deer e. a., 1978].

Пунктиром даны границы минералов и их рядов, штриховыми линиями — некоторых разновидностей. $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn} + \text{Ti}$, фигурными скобками обозначены поля разных федоровских групп симметрии: 1 — C2/c; 2 — P2₁/c и высокотемпературная C2/c; 3 — P2₁ca, P2₁ca, P2₁/c и полученная при отжиге C2/c.



⁴ Приведены пересчитанные кристаллохимические формулы для 224 пироксенов.

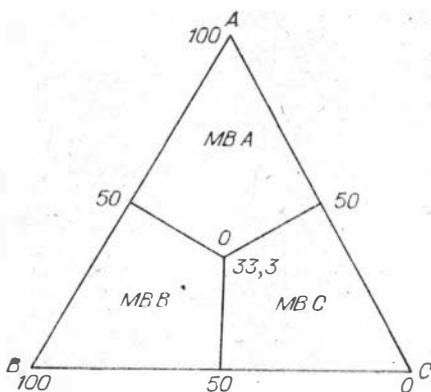


Рис. 2. Предлагаемые границы минеральных видов семейства пироксенов (в тройной системе А — В — С). МВ А, В и С занимают одинаковые площади внутри треугольника. Три двойные системы — стороны треугольника.

Отнесение к тому или иному МВ дается отдельно по каждой из позиций М2 и М1 по преобладающему катиону и двум следующим за ним, т. е. по двум треугольникам.

ме соответствующие границы будут проходить в точке 33,3% (рис. 2), а в четверной — в точке 25%, и т. д.

Соответственно автоматически появятся точки, дополняющие эти проценты до 100, т. е. 67 и 75%. Из сказанного следует, что особыми (граничными) точками в многокомпонентных системах будут: 100 (75), 67, 50, 33 (25) и т. д. Величины, взятые в скобки, будут пояснены ниже.

Третий принцип, положенный в основу систематики, сводится к тому, что для определения минимального числа компонентов системы в первую очередь принимается во внимание преобладающий компонент, а затем следующие за ним.

Так, если преобладающий компонент в системе хотя бы немного превышает 50%, то система считается двойной, и, следовательно, для ее достаточной полной характеристики необходимо указать еще один следующий (по количеству атомных процентов) химический элемент. Остальными можно без ущерба пренебречь, будь их хоть 40. В тройной системе преобладающий компонент должен присутствовать по крайней мере в пределах 50—33%, и в этом случае для полной характеристики надо указать два последующих. В четверной системе преобладающий компонент должен присутствовать в количестве 33—25%, и т. д. Если преобладающий компонент присутствует в количестве, превышающем 67%, то система считается однокомпонентной и дополнительные компоненты могут не указываться.

Авторы просмотрели более 3000 химических анализов с вычисленными по ним формулами пироксенов, при этом был найден только один анализ, в котором преобладающий химический элемент присутствовал в количестве, чуть меньшем, чем 33% [Carpenter, Okay, 1978]. Эти весьма редкие случаи каждый раз могут быть рассмотрены особо. Они не должны влиять на общую классификацию всего массива. Исходя из этого максимальное число компонентов в пироксеновых системах следует принять равным трем.

Этот же просмотр показал, что в позиции Т количество Al, кроме одного случая [Dowty, Clark, 1973], не достигает 50%, поэтому выделять МВ по химическому составу позиции Т тоже нет оснований. К тому же такое замещение парное: в Т и М1 (гетероизоморфизм по схеме $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ в Т и $R^{2+} \rightarrow R^{3+}$ и $R^{2+} \rightarrow R^{4+}$ в М1). По этой причине незачем учитывать изменение химического состава позиции Т, так как даже этот единственный случай может быть хорошо описан замещением в позиции М1.

Исходя из сказанного, четверные и более многокомпонентные системы для природных минералов рассматривать в общей схеме нет необходимости, хотя искусственно таковые могут быть получены и для их строгого рассмотрения давно уже использована многомерная геометрия.

Раз всякая природная физико-химическая система для пироксенов одно-, двух- и трехкомпонентна, то в ряду перечисления граничных точек нет необходимости выделять точки 75 и 25% (и другие). Поэтому они в приведенном выше ряду взяты в скобки.

Таблица 2

Система	Компонент, %		
	А	В	С
Однокомпонентная	100—67		
Двухкомпонентная	67—50	Менее 50	
Трехкомпонентная	50—33	Менее 50	Менее 33 и менее, чем в В

Из рассмотрения этого исправленного ряда можно сделать вывод, что в случае, если преобладающий элемент в данной ПСТ присутствует в количестве, большем, чем 67 %, систему следует рассматривать как однокомпонентную и пренебречь всеми остальными химическими элементами, которые определены анализом.

Перечислим все реальные случаи (табл. 2).

В существующей практике утверждения новых минералов в КНМ НМ ВМО и ММА [Франк-Каменецкий, 1967; От комиссии..., 1977] для нас приемлемы два положения: новыми считаются не только минералы, отвечающие по составу новым крайним членам, но и те, в которых неизвестный в природе крайний член доминирует (например, его больше половины в бинарной системе); названия даются не только крайним членам для минералов с почти 100 %-ным содержанием, но и минералам с доминирующим содержанием крайнего члена, при этом оно распространяется и на этот крайний член. Иначе говоря, новыми МВ считаются не только те, состав которых близок к 100 % (точнее, превышает 67 %), но и такие, у которых отсутствуют (или пока не найдены) в природе крайние члены, но в их твердом растворе промежуточного состава доминирует (преобладает) новый компонент, т. е. неизвестный в природе крайний член.

Применительно к пироксенам некоторые авторы (например, [Гинзбург, 1970, 1975] и др.) названия крайних членов относили к интервалу 100—50 %, но не принимали во внимание число компонентов системы (подробнее о названиях см. ниже).

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О ЧИСЛЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ В СЕМЕЙСТВЕ ПИРОКСЕНОВ

Прежде чем решать вопрос о числе минеральных видов в соответствующих системах, надо сделать несколько предварительных замечаний. Для начала можно временно пренебречь составом второй кристаллохимической позиции структуры. Скажем, рассуждать только о составе позиции М2 и пока пренебречь составом позиции М1; затем рассуждать о позиции М1, уже зная состав позиции М2.

В идеале вместо кристаллохимической позиции М2, М1, Т и т. п. надо вести рассуждение применительно не к каждой такой позиции, а к каждой ПСТ, если такая позиция соответствует нескольким ПСТ. Подобное рассмотрение не представляет труда. Если принять во внимание это обстоятельство, то оно приведет к более подробному подразделению. Возникает вопрос: сколько минеральных видов следует выделять в системах?

Забегая вперед, дадим простейшую рекомендацию (ниже она будет обоснована): химическим признаком, по которому выделяются минеральные виды, надо считать простое преобладание данного химического элемента в данной кристаллохимической позиции (в идеале преобладание в данной ПСТ одного из компонентов). Так, все минералы, в составе которых в данной кристаллохимической позиции преобладает компонент А, т. е. МВ А или все поле А — 50ав — 0 — 50ас — А (см. рис. 2), будем считать одним минеральным видом, независимо от того, какие химические элементы находятся в двух других вершинах тройной системы, т. е. В и С.

Для одной группы MB с одинаковым составом позиции M2 отдельные MB будут выделяться с учетом состава другой кристаллохимической позиции (здесь позиции M1). Применительно к позиции M2 семейства пироксенов имеем шесть групп MB, в которых преобладающими химическими элементами являются Na, Mg, Ca, Fe²⁺, реже Li и Mn. В позиции M1 в качестве преобладающих химических элементов встречаются Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, реже Sc, Ti, V, Cr, Mn, т. е. девять групп MB. Если для прикидки числа наиболее распространенных, в частности породообразующих, минеральных видов принять во внимание только часто встречающиеся катионы, то MB = 16 (4 × 4). Сюда будет добавлено небольшое число редких пироксенов, например NaCrSi₂O₆ (космохлор) или NaScSi₂O₆ (джервисит). Принадлежность последних к отдельным минеральным видам несомненна и их выделение не вызывает никаких трудностей. Наша статья направлена на то, чтобы упорядочить сложный материал по породообразующим пироксенам. В указанных выше примерах в состав пироксенов входят химические элементы (Sc, Ti, V, Cr, Mn), которые в породообразующих пироксенах неизвестны в преобладающих количествах.

Для окончательной оценки числа важнейших MB пироксенов необходимо принять во внимание их полиморфизм. Как известно, пироксены кристаллизуются по крайней мере в шести структурных типах, каждый из которых имеет различную пространственную группу симметрии (шесть родов). Однако далеко не все пироксены могут кристаллизоваться во всех шести разных структурных типах. Максимальное их число равно четырем у пироксенов с Mg и Fe в позиции M2. Пироксены Ca и Na кристаллизуются в одном, реже в двух структурных типах — родах. Таким образом, если для прикидки числа MB $K_n = 2$ (K_n — коэффициент полиморфизма), то можно ожидать, что MB пироксенов равно 32 (16 × 2). Однако и это число заведомо завышенное, так как имеются и другие ограничения, например из-за того, что атом элемента, входящего в позицию M2, должен иметь размер больший, чем у атома в позиции M1. Ограничения накладываются и по химическим признакам, в частности по сочетаниям валентности катионов, находящихся в разных структурных позициях. В результате в распространенных (породообразующих) пироксенах число минеральных видов, скорее всего, окажется меньше 30.

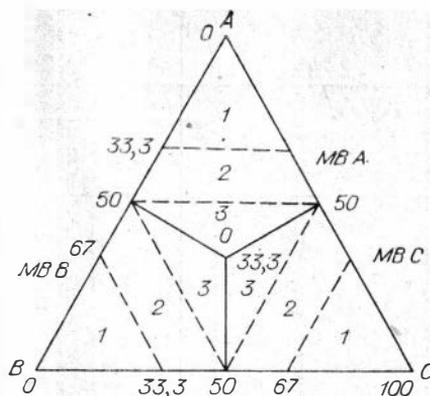
Как сказано выше, в литературе встречается около 900 (и все продолжает увеличиваться) различных накладывающихся и переплетающихся названий для пироксенов, т. е. на каждый рациональный термин приходится по 30 синонимических или просто лишних и ошибочных терминов. Другими словами, в существующей терминологии, т. е. в информационном языке данной области, только около 3% рационально и 97% нерационально. Как же из-за этого должно быть затруднено общение между учеными и другими специалистами данной области! Избавить лишние термины из обращения необходимо, но это требует огромной затраты сил, времени и кропотливой научно-исследовательской работы в области приложения теории научной информации. Такая работа в основном уже выполнена при подготовке раздела по пироксенам в Тезаурусе [Бокий и др., 1981].

ПРЕДЕЛЬНЫЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВИДЫ ПИРОКСЕНОВ

Схема тройной диаграммы состояния (равносторонний треугольник), в которой сняты точки реальных составов отдельных кристаллохимических позиций в структурах пироксенов, дана на рис. 2. Ребра треугольника являются соответствующими двойными системами. В центральной точке системы O компоненты присутствуют в равных количествах (1/3A, 1/3B, 1/3C). Из точки O проведены перпендикуляры к линиям AB, AC и BC, делящие всю схему на три поля, в каждом из которых преобладает один из компонентов. Так, четырехугольник A — 50ab — 0 — 50ac — A, отделяющий часть системы, в которой преобладает компонент A, будем

Рис. 3. Предлагаемые границы зон (частей) МВ пироксенов.

1, 1 + 2, 1 + 3, 1 + 2 + 3 — предельные МВ (ПМВ); 2, 3, 2 + 3 — неопределенные МВ (НМВ). Эти зоны (части) не являются разновидностями МВ.



кратко называть полем А или МВ А. Аналогично определяется поле преобладания катиона В или С.

Подобное разделение равностороннего треугольника на три равновеликие части линиями, соединяющими каждую из трех точек 50 (на сторонах треугольника) с точкой 33,3 (в его центре), применено ранее для пироксенов в статьях [Падера и др., 1964; Minceva-Stefanova, Padera, 1968], по без каких-либо пояснений. Эти линии внутри треугольника служат нижними границами МВ.

На рис. 2 показана схема тройной диаграммы состояния, соответствующая реальным составам отдельных кристаллических позиций в структурах пироксенов. Можно пойти представителю на каждую десятую и даже сотую долю процента содержания преобладающего и двух дополнительных катионов. В такой тройной системе искусственно выделены нижние границы МВ: в точках 50%, 33% и вдоль линий, соединяющих каждую из противоположащих 50%-ных точек с центральной 33%-ной точкой (см., например, рис. 2, поле МВ А).

Точки составов менее распространенных пироксенов не покрывают всю площадь четырехугольного поля МВ, давая более или менее сближенные и удаленные сгущения разной плотности. Крайний случай представляет космохлор; его кристаллы из метеоритов имеют почти предельный состав, а заключенные в алмазе из кимберлита содержат всего 0,4 Cr^{3+} в формуле. В промежутке между ними данных нет, т. е. разрыв состава внутри МВ космохлор наибольший из известных у пироксенов. Тем не менее мы по принятым условиям обязаны считать его единым МВ (см. рис. 2, поле МВ В). Сподумен (часто встречающийся как породообразующий) представлен только составами, близкими к идеальным. Этот МВ — самый «чистый» среди пироксенов, он содержит очень мало дополнительных компонентов.

Такие минеральные виды, в которых для обеих позиций (М2 и М1) обязательны составы, близкие к 100% (точнее, выше 67%), мы будем называть предельными (сокращенно ПМВ). Они в принципе могут занять, и часто занимают, весь интервал до 50%-ной точки (двойной системы) и всю площадь до 50—33%-ных точек (тройной системы) (см. рис. 2, поле МВ А).

Схема системы АВС, в которой поле А (МВ А) и соответственно поля В и С разделены каждое на три зоны (1, 2 и 3), дана на рис. 3. Для этого пунктирными линиями соединены 50%-ные составы двойных систем, а также их 67%-ные составы. Зоны 1, 2 и 3 трех полей МВ — равные по площади, равноотстоящие, но разные по форме фигуры.

Зона 1 характеризуется тем, что в составе непрерывных твердых растворов компонент А превышает $2/3$ (~67%) и, следовательно, суммарное содержание В + С не выше 33%. В зоне 2 содержание компонента А больше 50 и меньше 67%, т. е. в ней один из дополнительных компонентов (В или С) может присутствовать в количестве, превышающем 33%, но никогда не достигая 50%. В зоне 3 преобладающий компонент А имеет состав, лежащий в пределах 33—50%; второй из компонентов (В или С) не может по содержанию превышать 50%, а третьего компонента всегда меньше, чем второго, и его всегда менее 33%. Допускается, что некоторые пироксены могут быть представлены лишь составами, среди которых отсутствуют такие, которые попадали бы в зоны, обозначенные на рис. 3 цифрой 1.

Сочетание катионов в позициях М2 и М1: экспери

№ в табл. 7А [Cameron, Papike, 1981]	Э/У	М2*						М1*	
		Ca	Na	Fe ²⁺	Mg	Fe ³⁺	Al	Fe ²⁺	Ti ⁴⁺
19	Э	61	9	11	19	—	—	10	—
	У	61	9	21	9	—	—	—	—
23	Э	61	—	27	12	—	—	22	8
	У	61	—	39	—	—	—	10	8
45	Э	—	—	25	58	4	13**	2	—
	У	—	—	31	69	—	—	—	—
39	Э	1	—	36	63	—	—	4	—
	У	1	—	40	59	—	—	—	—
34	Э	6	—	50	44	—	—	7	—
	У	6	—	57	37	—	—	—	—
64	Э	11	—	69	20	—	—	38	—
	У	11	—	89	—	—	—	18	—

Примечание. Одной звездочкой помечены катионы, написанные по уменьшению их количество Al уточнено по первоисточнику; все Fe³⁺ переведено в Fe²⁺; тире — не обн.

Простым делением сторон треугольника на три получаем точки ~33 и ~67. Последняя может быть найдена также построением (провести три линии через точку 33 в центре треугольника, параллельные трем его сторонам (см. рис. 3)). Соединив две противоположные точки 67, получаем границу зон 1 и 2; соединив две противоположные точки 50, получаем границу зон 2 и 3. Так образуются границы трех зон: 1, 2 и 3, которые отвечают соответственно одинарной, двойной и тройной системам.

Оказалось, что у части МВ преобладающий компонент — катион — присутствует в количестве, не превышающем 67%. Такие МВ мы предлагаем называть неопределенными (НМВ) (см. рис. 3). Неопределенные минеральные виды, как и предельные, устанавливаются по преобладающему катиону в позициях М2, М1. При этом если хотя бы в одной из позиций М2 или М1 не встречены составы, отвечающие зоне 1, такой МВ считается неопределенным. Следовательно, возможны следующие варианты составов: 1/2, 1/3, 2/1, 2/2, 2/3, 3/1, 3/2, 3/3. Здесь в «числителе» ставится наименование зоны в позиции М2, а в «знаменателе» — М1. Предельные МВ могут, конечно, иметь составы в этих же зонах, но определяющим для них является наличие составов зоны 1/1.

Неопределенные минеральные виды оказались двойными:

одни из них, обозначаемые МВ⁰, свободно могут быть приведены к идеальной 100%-ной формуле, у которой валентность скомпенсирована, отчего вероятны их составы в пределах зон 1/1 или в границах 67—100%, т. е. превращение данного неопределенного МВ в предельный. Такие НМВ, может быть, просто еще не найдены;

другие, обозначаемые МВ⁰⁰, не приводятся к идеальным 100%-ным составам и потому не могут быть найдены в природе или получены в лаборатории. Если довести содержание преобладающего катиона до 100%, то получим невероятные формулы с некомпенсированной валентностью R²R³T₂O₆⁻² или R¹R²T₂O₆⁻². Подобные формулы, однако, записываются в Тезаурусе. [Бокий и др., 1981], так как в нем они даются без указания валентности разновалентных катионов и без учета компенсации валентности.

В природных пироксенах, отвечающих МВ⁰⁰, указанная некомпенсация меньше и к тому же она снимается одним или несколькими другими замещениями. Переход МВ⁰⁰ в предельные в принципе невозможен.

ментальное (Э) и максимально упорядоченное (У)

M1*			T*			Название		Избыток заряда ⁺
Ti ³⁺	Mg	Al	Ti ³⁺	Al	Si	В ссылке	МВ	
—	72	18	2	16	182	Авгит		
—	82		2	16	182		Диопсид	Na = 9
—	64	6	—	22	178	Авгит		
—	76	6	—	22	178		Диопсид	
—	88	10	—	13	178	Алюминиевый гиперстен		
—	77	23	—	14**	178		Энстатит	Al = 9
—	76	20	1	24	175	Алюминиевый бронзит		
—	80	20	1	24	175		Энстатит	Al = 5
1	91	1	—	2	198	Бронзит		
1	98	1	—	1	198		Гиперстен	
—	62	—	—	1	199	Пижонит		
—	82	—	—	1	199		Клиногиперстен	

ионных радиусов (количества атомов в формулах умножены на 100); две звездочки означают, что

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПИРОКСЕНОВ

До сих пор мы говорили только о МВ, теперь их надо группировать в роды. Родовым понятием выступает структурный тип [Бокий, 1978б—г, 1979]. Для каждого МВ необходимо знать его структурный тип (= род). Оказалось, что все структурные типы пироксенов различаются друг от друга по пространственным (федоровским) группам симметрии — ПГС (ФГС). Последние устанавливаются в результате расшифровки их структуры и в дальнейшем некоторые из них могут определяться по рентгенограммам, без полной расшифровки. У природных пироксенов всего было выявлено девять ФГС, из которых шесть одно время считались достоверными, а три — сомнительными (ниже они взяты в скобки после того достоверного, к которому близки).

ФГС пироксенов, показанные их символами и их сингонии: $Pbca$, $P2_1cn$, ($Pbcn$), $P2_1ca$ — (ромбическая), $C2/c$, ($C2$), $P2/c = P2n$, ($P2$), $P2_1/c$ — (моноклиная). Для своей классификации мы приняли во внимание только эти достоверные ФГС и, следовательно, шесть родов пироксенов.

Хотя две ФГС ($P2_1ca$ и $P2_1cn$) не подтверждены ([Sasaki, Matsumoto, 1977], Н. Моримото, устное сообщение, 1982 г.), они оставлены для полноты обзора и чтобы показать возможность новых МВ. По мере того, как будут строго доказаны дополнительные или неверные ФГС, соответствующие им МВ будут введены или сняты. Поскольку принципы для этого уже выработаны, внести подобные изменения в итоговую таблицу (см. табл. 4) не составит большого труда.

Каждый минеральный вид (пределный и неопределенный) должен быть обоснован принадлежностью к соответствующему роду (структурному типу), для чего из литературных источников в 1979 г. были собраны все имеющиеся на этот счет сведения, использованные в работе [Бокий и др., 1981]. Недавно вышедшая сводная статья по структурным и химическим вариациям пироксенов [Cameron, Parke, 1981] позволила сократить нижеследующий текст, а главное, относящийся к нему список литературы.

За 17 лет (1965—1982) было выполнено около 80 полных структурных расшифровок пироксенов разного химического состава, включая 10 их пределных искусственных составов [см. Cameron, Parke, 1981; и др.].

Тем не менее не каждый из выделенных нами МВ оказался обоснован структурной расшифровкой или только ФГС.

Все ПМВ (их 16) обоснованы разным количеством структурных расшифровок, от одной до 15 в каждом. Из НВМ структуры расшифрованы у девяти и ФГС у четырех; еще у четырех из них ФГС приписаны по аналогии.

Рассмотрим теперь реальное и условное распределение катионов по кристаллохимическим позициям.

По структурным расшифровкам 76 пироксенов и нахождению в позициях М2 и М1 по одному или по несколько катионов пироксены названы соответственно упорядоченными и неупорядоченными [Cameron, Parīke, 1981]: упорядоченными считаются те пироксены, у которых формулы близки к 100%-ным, остальные — неупорядоченные. Однако и в последнем случае распределение конкретных катионов по позициям М2 и М1 может быть различным; соответственно полная характеристика данного пироксена только по валовому химическому составу обеих позиций кажется недостаточной. Однако число работ, в которых бы точно определялось размещение катионов по позициям М2 и М1, очень невелико, а систематизировать приходится весь имеющийся материал, поэтому мы поступали следующим образом: позицию М2 заполняли более крупными катионами по уменьшению их ионного радиуса в следующей последовательности: Са, Na, Mn, Fe²⁺ и при их недостатке — Mg, а М1 — оставшимися Mn, Fe²⁺ и более мелкими Mg, Fe³⁺, Al и др., т. е. считали, что все пироксены как бы полностью упорядочены.

Для проверки правомерности такого подхода мы сопоставили некоторые замешиваемые из табл. А7 [Cameron, Parīke, 1981] точные определения распределения катионов с распределением катионов, сделанным по указанной выше последовательности. В табл. 3 оставлены те примеры, в которых имела наибольшая неупорядоченность в распределении Fe²⁺, а также Al между позициями М2 и М1. Приведение к возможной наибольшей упорядоченности выразилось в перемещении Fe²⁺ из М1 в М2 (за счет обратного перемещения Mg) и в перемещении Al из М2 в М1 (за счет обратного перемещения Fe²⁺ и Mg).

Верхняя строка для каждого минерала — распределение катионов, полученное в результате детальных структурных исследований. Нижняя строка — распределение катионов, полученное в результате принятой прописи. Таким образом, нижняя строка в каждом примере представляет собой наибольшую упорядоченность, т. е. по существу идеальную упорядоченность для пироксенов промежуточного состава. Как показывает это сравнение, ни в одном случае наш подход не дал существенных расхождений с экспериментальными данными. Во всех случаях оба варианта распределения катионов по позициям М2 и М1 привели к однозначному отношению пироксенов к одному и тому же МВ. Зона МВ при этом может остаться той же или измениться, как в двух последних примерах для М2 и М1 (при приграничных значениях хотя бы одного из преобладающих катионов переход в другой МВ не исключен).

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДЛОЖЕННЫХ ПРИНЦИПОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ В СЕМЕЙСТВЕ ПИРОКСЕНОВ

Из предложенных новых принципов и установок следует, что каждый МВ должен быть конкретно обоснован, с одной стороны, принадлежностью к определенному роду — структурному типу, с другой — единственным и неповторимым сочетанием преобладающих катионов в позициях их структуры: М2, М1 и Т. Такой подход позволил установить МВ разного состава, относящиеся к одному роду, и одинакового состава, относящиеся к разным родам.

Итак, у двадцати пяти минеральных видов надежно изучены структуры: у четырех имеются лишь достоверные определения федоровской группы симметрии и еще у четырех они приписаны по аналогии. Это служит основанием для объединения минеральных видов в соответствующие роды — структурные типы (см. схему).

Каждый минеральный вид доказан присущим ему сочетанием катионов, преобладающих в обеих кристаллохимических позициях: M2 и M1. В типовой формуле пироксенов $M_2 M_1 [T_2O_6]$ взятая в прямые скобки анионная часть опущена; она незначима для систематики. На схеме в каждом роде минеральные виды выписаны в порядке подгрупп развернутой формы менделеевской таблицы: вначале катионы всех А-, затем В-подгрупп; вначале в позиции M2, потом — M1.

Внутри каждого рода между большинством минеральных видов существуют непрерывные твердые растворы. Например, между всеми MB рода $P2/c = P2/n$ имеется непрерывная связь, т. е. это один твердый раствор. Аналогичное положение наблюдается и для отдельных Са- и Na-представителей рода $C2/c$, которые тоже образуют твердые растворы (с преобладанием то одного, то другого катиона в позициях M2 и M1).

Минеральные виды пироксенов различаются по степени распространенности в природе:

МВ	Количество	Номер на схеме
Самые распространенные (важнейшие)	8	1—3, 9, 10, 15, 16, 30
Менее распространенные	6	11, 22, 23, 25, 29, 31
Относительно редкие	7	7, 8, 18, 19, 26—28
Единичные находки	12	4—6, 12—14, 17, 20, 21, 24, 32, 33

Сведения об условной и простой синонимике, а также о разновидностях приведены в работе [Бокий и др., 1981].

Поскольку обе кристаллохимические позиции (M2 и M1) пироксенов (значимые для их систематики) часто выступают как тройные системы каждая, для полной характеристики всех их MB представлялось необходимым кроме преобладающего катиона выписать еще два следующих за ним, в порядке уменьшения их содержания [Номенклатурные правила..., 1979].

Большинство формул заимствовано из книги В. Дира с соавторами [Deer e. a., 1978], а недостающие — из более чем 80 первоисточников. Правильность формул, прежде всего промежуточных, попадающих в район границ между их зонами — частями и особенно за пределы известных MB, о которых можно предположить, что это новые MB, проверялась по сумме катионов, которая должна быть для суммы M2, M1 и T_2 4,00, по сумме всех валентностей катионов — 12,00. Последнее число должно сохраниться и при гетеровалентных замещениях. Бралась в основном формулы, удовлетворяющие этим условиям, но иногда приходилось довольствоваться вычисленными по не вполне хорошему анализам. Вновь вычислялись формулы для ряда новых MB и для необычных составов известных MB:

Количество примеров отдельных MB в какой-то степени отражает их распространенность. Редкие могут подтверждаться лишь одним (или несколькими) химическим анализом, а распространенные — очень многими анализами, отвечающими всем вариантам их составов.

О НАЗВАНИЯХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ

Строго говоря, систематика должна предшествовать номенклатуре, но в минералогии так не получается: исторически сложилась обратная последовательность. В силу приоритета названий приходится пользоваться частью имеющихся, но иногда в более широком смысле принятых границ MB. Родовое название, т. е. название структурного типа, появилось

Семейство пироксенов

Роды — структурные типы.



Семейство пироксенов

Роды — структурные типы



Примечание. В позициях M2 и M1 дан 100%-ный состав по преобладающему катиону чале катионы всех А-подгрупп, затем В-подгрупп; вместо неназванных МВ — прочерк; предельные по единому условию преобладающего катиона в двух позициях M2 и M1, в том числе и месте M2 и M1 позиций учитывалось по паре подпозиций, с разными преобладающими катионами в которые по преобладающим катионам аналогичны НМВ № 23—25, 27, выделенным на общих усло и с Mg в M1, а между № 8 и 9 — новый НМВ с преобладанием Ca в M2, а Zn в M1 (они

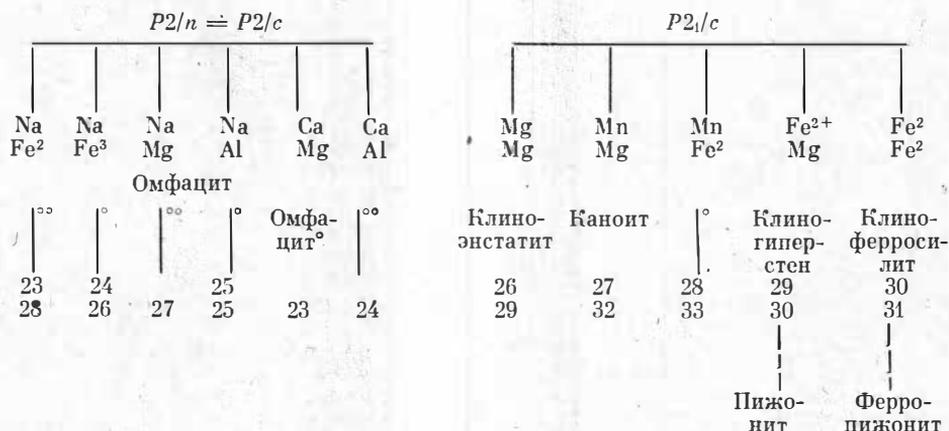
одновременно с первыми результатами рентгеновского анализа, гораздо позже большинства названий пироксенов [Cameron, Parke, 1981]. Для систематики не важны собственные названия родов и МВ. Однако в Тезаурусе [Бокий и др., 1976—1981] они сохранены. Вполне достаточно обозначить роды символами федоровских групп симметрии (как это оказалось приемлемым для семейства пироксенов), а МВ — символами преобладающих химических элементов (позиций M2, M1) при сохранении названия самого семейства, например для геденбергита:

Семейство	Род	МВ	
		M2	M1
Пироксен	C2/c	Ca	Fe ²⁺

Таким написанием мы пользовались во избежание введения новых собственных названий для МВ нового состава и МВ новых полиморфных модификаций. Как исключение и для выделения рода даны названия «бронзит» и «омфацит^o». Таким образом, у МВ пироксенов оказались три разных подхода к названиям: по традиционному названию крайнего чле-



— M2 M1 [T₂ O₆]



ну; в каждом роде МВ выписаны в порядке подгрупп развернутой формы таблицы Менделеева: в на-МВ—без метки, неопределенные МВ — с метками ° и °° (см. текст). Все МВ (в каждом роде) выделены 4 НМВ: № 23 — Омфацит° и № 24, 25, 27 — без собственных названий. По другому условию на них, что позволило допустить один ПМВ — омфацит № 25 с четырьмя предельными подвидами, в них. Между № 1 и 2 дополнительно должен быть помещен новый МВ — Доншикорит° с Мп в М2 открыты зарубежными минералогами и недавно утверждены ММА).

на, по названию промежуточного состава, но из другого рода (например, «омфацит°») и по преобладающим химическим элементам двух катонных позиций. Это плохо, но иначе пришлось бы отказаться от всех собственных названий и закодировать их, как показано выше. Для названий можно, конечно, использовать номенклатуру неорганических соединений [Номенклатурные правила ИЮПАК, 1979], но пока в этом нет необходимости.

Собственное название МВ дается нами по названию минерала, близкого к составу крайнего члена; название последнего распространяется на весь объем понятия МВ в принятых границах тройной системы от 100 до 50—33% этого крайнего члена. Так названы следующие 15 МВ: энстатит, гиперстен, ферросилит, протоэнстатит, диопсид, гедсенбергит, йохансенит, жадент, эгирин, космохлор, сподумен, клиноэнстатит, клиногиперстен, клиноферросилит, каоит и 2 ПМВ: протогиперстен и джервисит°. Собственные названия промежуточных составов оставлены только у двух выявленных МВ: бронзит и омфацит°; 14 новых неопределенных МВ (МВ° и МВ°°) на схеме не названы.

По сравнению с названиями МВ в Тезаурусе [Бокий и др., 1981] здесь приняты следующие изменения и дополнения (табл. 4). Названия

Предлагаемые минеральные виды пироксенов

Род	Тезаурус [Бокий и др., 1981]	Принятый авторами в настоящей статье	Номера МВ в [Бокий, Гинзбург, 1984]
Pbca P2 ₁ ca C2/c	Гиперстен	Гиперстен	2
	Бронзит °	Бронзит	6
	Субкальциевый авгит °	Ферро магнитный пироксен °	7
	Субкальциевый ферроавгит °	Ферро-ферро пироксен °	8
		Кальций-алюминий пироксен °	12
	Кальций-ферри пироксен °	Кальций-ферри пироксен °	13
	Титанистый фассант °	Кальцийтитанистый пироксен °	14
		Натрий-магний пироксен °	18
		Натрий-ферро пироксен °	19
		Натрий-ванадиевый пироксен °	20
P2/n = P2/c	Омфацит °	Омфацит ° (омфацит)	23
		Кальций-алюминий пироксен ° (омфацит)	24
	Жадеит °	Натрий-алюминий пироксен ° (омфацит)	25
		Натрий-магний пироксен ° (омфацит)	27
	Ферроомфацит °	Натрий-ферри пироксен °	26
P2 ₁ /c C2/c		Натрий-ферро пироксен °	28
		Марганец-ферро пироксен °	33
	Юрпит	Космохлор	17
<i>Искусственные, возможные предшественники природных</i>			
C2/c	Клиноэнстатит высокотемпературный?	(Клиноэнстатит высокотемпературный)	—
	Клиногиперстен высокотемпературный?	(Клиногиперстен высокотемпературный)	—
	Ферропикнонит высокотемпературный?	(Клиноферросилит высокотемпературный)	—

МВ левого столбца, кроме МВ гиперстен, становятся теперь синонимами правого. Вещества трех последних строк едва допускаются как минералы и справа взяты в скобки. Условный синоним — марганцовистый пикнонит — после уточнения оказался новым МВ без названия или марганец-ферропироксеном°. С находкой ортокаюнта марганцовистый гиперстен перестал существовать как разновидность МВ гиперстена, сделавшись его синонимом. Раз пикнонит не МВ, а условный синоним, то и название рода — структурного типа пикнонит — надо заменить на клиноэнстатит.

Строгое применение принципа выделения МВ по преобладающему катиону позволит исключить лишние названия, отнесенные к условным и простым синонимам [Бокий и др., 1981], оно же приводит к новым МВ среди главных породообразующих, например гиперстен, клиногиперстен, натрий-алюминий пироксен° и др.; редких породообразующих, например ферро-магнийпироксен, ферро-ферропироксен. Строгое соблюдение родовой принадлежности увеличивает число МВ° и МВ°° (натрий-ферропироксен°, кальций-алюминий пироксен° и др.). В результате в роде P2/c P2/n обнаружено шесть МВ° и МВ°°, тогда как последние раньше составляли один основной минерал — омфацит. Кроме того, в роде C2/c в МВ диопсид и жадеит омфацит является условным синонимом. Все это показывает, что заявленное упрощение основ систематики (за счет введения новых границ и принципов) не обязательно даст сокращение числа МВ; оно в отдельных случаях увеличивает их, но это не делает систематику громоздкой и неточной, так как устранена сама возможность плавающих границ, а также смещения понятий рода и МВ.

**ДЕТАЛИЗАЦИЯ ПРИНЯТЫХ ВЫШЕ УСЛОВИЙ
И ВОЗМОЖНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ
И ПОДВИДОВ**

До сих пор мы придерживались условия, что каждая кристаллохимическая позиция (M2, M1 или T) во всех структурных типах соответственно одинакова и не зависит от пространственной группы симметрии и размеров ячейки (если последние находятся в кратном отношении). Другими словами, во всех приведенных выше рассуждениях для этих позиций мы принимали во внимание только близость их координационных чисел и координационных многогранников, т. е. их кристаллохимическое сходство, если они в структуре занимают аналогичное положение, например M2 с КЧ = 6, 7, 8. В действительности же в некоторых пространственных группах названные выше кристаллохимические позиции делятся между несколькими ПСТ и являются соответственно неэквивалентными (табл. 5). Будем обозначать эти ПСТ в случае M2-позиций буквами (например, M2a, M2б и аналогично для позиции M1), а в случае T-позиций — цифрами (T1, T2, T3 и T4). По этой причине некоторые минеральные виды, отмеченные на схеме, могут распадаться на несколько, например на два, если по соответствующим двум ПСТ происходит упорядочение. Ведь в этом случае преобладающий компонент в двухкомпонентных системах должен содержаться в количестве, большем 25% (по аналитическому составу), а не 50%, как было бы, если бы позиции M2 и соответственно M1 не распались на две.

Для систематики минеральных видов мы использовали до сих пор только кристаллохимические позиции, независимо от числа ПСТ в них.

Дополнительные минеральные виды могут получиться, если вместо кристаллохимической позиции учитывать те ПСТ, на которые эти позиции распадаются. Эти дополнительные МВ (появляющиеся в результате уточнения ранее принятых принципов и требующих для их выявления значительно более кропотливых и трудоемких рентгеновских исследований), как нам кажется, лучше называть *о д и д а м и*, хотя бы из-за того, что подчинение их определению МВ вполне очевидно. Число ПСТ неодинаково в различных структурах пироксенов, относящихся к разным пространственным группам симметрии или ФГС (см. табл. 5).

Чтобы расширить набор примеров, в скобках показаны те ФГС, которые ранее были отклонены [Бокий, 1979], хотя их и продолжают обсуждать [Cameron, Papike, 1981]. Если их существование будет надежно доказано, то рассмотреть их в рамках изложенных выше принципов не составит большого труда.

Здесь неважно, чем именно вызвано удвоение или учетверение ПСТ: двумя разными полиэдрами, чередующимися в одной цепочке (P2/n, C2), или двумя разными цепочками, отличающимися друг от друга полиэдрами (P2₁/c, Pbc_a), или тем и другим сразу, дающим учетверенность (P2₁/ca), или четырьмя разными полиэдрами, повторяющимися в одной цепочке (P2). У пироксенов позиции M2, M1 одинаковы между собой по кратности ПСТ, отношение которых у них равно 1, 2, 4, такие же отношения кратностей ПСТ у позиции T.

Т а б л и ц а 5

Число ПСТ трех позиций отдельных федоровских групп симметрии пироксенов

Позиция	Pbc _a [Cameron, Papike, 1981]	P2 ₁ /cn [Smith, 1974]	P2 ₁ /ca [Smith, 1974]	(Pbcn)	C2/c	(C2)	P2 ₁ /c	P2/c= =P2/n	(P2)
M2	1	2	4	1	1	1	1	2	4
M1	1	2	4	1	1	1	1	2	4
T	2	1	4	1	1	2	2	2	4

Зафиксированное рентгеновски (P) и допускаемое распределение катионов в позиции

Позиция	1(P)	2	3	4	1(P)	2	3	4	1(P)	2	3
	[Matsumoto, e. a., 1975]				[Curtis, Gittings, e. a., 1975]				[Carpenter, Okay,		
M2a	Na	Na	Ca	Ca	Na	Na	Ca	Ca	Na	Na	Ca
M2b	Ca	Ca	Na	Na	Ca	Ca	Na	Na	Ca	Ca	Na
M1a	Mg	Al	Mg	Al	Fe ²⁺	Al	Fe ²⁺	Al	Mg	Fe ³⁺	Mg
M1b	Al	Mg	Al	Mg	Al	Fe ²⁺	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Fe ³⁺

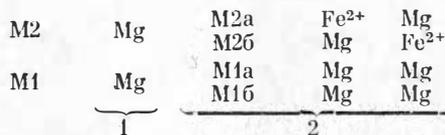
Поскольку в основу выделения МВ (предельных и неопредельных) положена в идеале одна ПСТ (первый принцип), распад их на две и четыре ПСТ может значительно увеличить число МВ. Так, у двух позиций М2, М1 при их разделении на две подпозиции в каждую входит половина формульных количеств катионов, а при четырех позициях в каждую входит их четверть. Соответственно количество преобладающего катиона в каждой подпозиции уменьшается вдвое или вчетверо. Если преобладающий катион одной из позиций, например Fe²⁺ позиции М2, поместить лишь в одной из двух или из четырех подпозиций, то соответственно получим два или четыре минеральных подвида.

Ниже приведен пример помещения всего железа в одну из двух подпозиций М2 для соответствующего получения двух новых МВ. За исходный был взят протознстатит P2_{1сн} [Smith, 1971] валового состава (Mg₇₈Fe₂₈Ca₂)(Mg₁₀₀). Варианты распределения Fe в подпозициях М2а и М2б показаны ниже:



Они дают два МВ (или подвида).

Запись по преобладающему катиону в каждой подпозиции следующая:



Примечание. 1, 2 — вероятные МВ (или подвида).

Это новые предельные МВ; их нельзя называть протогиперстенами^о, или протознстатитами. Если бы у них было статистическое распределение катионов, то они были бы таковыми. Это простейший пример, так как в позиции М1 (соответственно и в обеих подпозициях М1а и М1б) находится только один химический элемент. Если бы и в этой позиции было два химических элемента в соответствующих количествах, то число дополнительных МВ (или подвигов) увеличилось бы еще вдвое, т. е. их стало бы 4.

Случай ПГС P2_{1са} [Smith, 1974б] соответствует распаденню каждой позиции М2 и М1 на четыре подпозиции. Вместо бронзита [Smith, 1974а] валового состава (Mg₅₉Fe₃₅Ca₆)(Mg₉₀Fe₃Ti₁) можно ожидать четыре дополнительных МВ. Существование подобных МВ может быть доказано при очень детальном рентгеноструктурном исследовании, в частности, их доменного строения, выполненных для большого числа соответствующих объектов.

Те же соображения следует рассмотреть применительно к позиции Т. Выше было сказано, что в просмотренном материале не удалось найти подходящих примеров из-за низкого содержания Al в позиции Т даже в тех случаях, когда она распадается на две или четыре подпозиции. В том единственном примере [Dowty, Clark, 1973] Ca — Ti³⁺-пироксена (МВ

Таблица 6

пироксенов $P2/c = P2/n$				
4	1	2	3	4
19781				
Ca Na Fe ³⁺ Mg ⁻	Na Ca Fe ³⁺ Al	Na Ca Al Fe ³	Ca Na Fe ³⁺ Al	Ca Na Al Fe ³⁺

которого устанавливается по M1) не доказано преимущественное вхождение Al в одну из двух подпозиций позиции T.

В пространственной группе P2₁ca имеется четыре разные ПСТ в позиции T. Из этого следует, что если Si и Al будут упорядочены и весь Al пойдет в одно из этих положений и если по анализу его будет там более 12,5% (1/2 от 25%), то этого будет достаточно для выделения нового вида. Правда, в анализах, которые

мы смогли просмотреть, такого количества Al не обнаружено [Smith, 1974; и др.]. Однако структурный тип бронзита является первым кандидатом на выделение нового минерального вида по этому признаку.

Очень сложные варианты возникают при рассмотрении структур, кристаллизующихся в ПГС P2/n-P2/c. В качестве примера рассмотрим Ca- и Na-пироксены, богатые Al и M1, которые кристаллизуются в структурном типе омфацита. В случае неупорядоченности по позициям M2 и M1 пространственная группа будет C2/c и все такие составы попадут в два ПМВ: жадеит и диопсид.

Однако можно представить, что будут определены составы, близкие по анализу к следующим: Ca₅₅, Na₄₅, Mg₅₅, Al₁₅, и Na₅₅, Ca₄₅, Al₅₅, Mg₄₅.

Если не принимать во внимание позиции M2a и M2б, M1a и M1б, то это два разных вида и оба они будут неопредельными, поскольку как в M2, так и в M1 преобладающие элементы будут находиться в зоне M2. В действительности же из-за упорядочения по позициям, отмеченным буквами «а» и «б», оба анализа будут соответствовать одному предельному виду (или подвиду):

M2a—Ca₅₀, M2б — Na₄₅, Ca₅ или после приведения к 100%: M2a — Ca₁₀₀, M2б — Na₉₀ Ca₁₀;

M2a — Ca₄₅Na₅, M2б — Na₅₀.

Только если будет доказано, что в одном случае позиция M2a занята Ca, а в другом она же — Na, то минералы этого состава и структуры следует считать двумя видами. Таких работ нам пока не удалось обнаружить и, следовательно, оба минерала этих составов следует считать одним видом (или подвидом).

Если же такую возможность допустить и еще принять во внимание, что в позициях M1a и M1б могут быть Mg, Fe²⁺, Fe³⁺ и Al, то легко можно получить по крайней мере 16 гипотетических МВ (табл. 6).

Поскольку, как сказано выше, мы не располагаем в настоящее время экспериментальными данными для выделения хотя бы одного из этих дополнительных ПМВ, наиболее распространенные Mg, Al омфациты мы считаем одним ПМВ. На схеме, чтобы подчеркнуть эту особенность данного пироксена, его формула написана в четырех возможных вариантах, но под одним номером (№ 25) и под одним названием. Дальнейшие детальные экспериментальные работы позволят это уточнить, и тогда омфациты будут занесены в схему, как и все другие МВ.

Что касается группы P2₁/c, то так как у минералов, имеющих эту группу, практически нет Al, ни о каких дополнительных МВ не может быть и речи.

Как сказано выше, распознать все эти тонкости можно только в случае, если проведены очень детальные рентгеновские исследования, что далеко не всегда имеет место. Если таких работ нет, приходится довольствоваться описанием, изложенным выше (см. «Кристаллические структуры пироксенов»). При этом, однако, надо помнить, что при более детальном исследовании вывод о числе и типе минеральных видов и их подвидов, может быть (после проведения соответствующих детальных исследований), изменится. Вероятно, целесообразно было бы условиться (лучше, конечно, чтобы условие было международным), считать все упомянутые выше варианты не новыми МВ, а только подвидами соответствующих видов.

Введение таксона «подвид» оправдано еще и потому, что обычные методы, которыми пользуются в минералогии, не позволяют различить подвиды у таких минералов, как, например, омфацит. Поэтому вполне достаточно, если подобного рода подход приведет к правильному определению вида. Для ответов на многие геологические вопросы это может быть полезным.

О РАЗНОВИДНОСТЯХ МИНЕРАЛОВ В СЕМЕЙСТВЕ ПИРОКСЕНОВ

В минералогии термин «разновидность» применяется в самых разных значениях: обычно он никак не определяется, поэтому употребляют его произвольно. Из тех приблизительно 900 терминов, которые используются в литературе при описании минералов из семейства пироксенов, многие относятся к разновидностям. Часто разновидностям присваиваются самостоятельные названия, и в этом случае они начинают фигурировать в литературе как отдельные минералы (например, авгит, пиконит и др.).

В первых томах нашего Тезауруса [Бокий и др., 1976, 1977, 1979], как сказано выше, мы различали три типа разновидностей [Бокий и др., 1976]: одни, которые занимают промежуточное положение между компонентами в непрерывных твердых растворах и расположены, следовательно, на классификационной схеме (дерево) на том же уровне, где и виды, назывались нами межвидовыми разновидностями — МВР; вторые — видовые разновидности — ВР, тоже находятся на уровне МВ, но не являются промежуточными членами непрерывного твердого раствора между двумя МВ (они связаны непрерывным переходом состава с одним МВ); третьи, расположенные ниже уровня вида, были названы внутривидовыми разновидностями — ВВР.

По этой терминологии разновидности, которые фигурируют среди 900 терминов, будут главным образом межвидовыми — МВР. Так, авгит представляет собою промежуточный участок твердого раствора, компонентами которого служат диопсид и геденбергит. Аналогично пиконит — межвидовая разновидность, расположенная между клиноэнстатитом и клинопиперстеном последним и клиноферросилитом. По предложению Межотраслевого координационного совещания [Белов, 1980] термином «межвидовая разновидность» пользоваться не рекомендуется.

Как сказано выше (см. «Предельные и непредельные минеральные виды пироксенов»), нами было введено понятие о непредельных минеральных видах и показано, что в зависимости от того, в какой зоне находится преобладающий компонент, возможны восемь вариантов составов ($2/1$, $2/2$, $2/3$ и др.). Эти же восемь вариантов возможны, конечно, и в том случае, когда у тех же минеральных видов найден и предельный состав, т. е. состав, близкий к 100% для всех кристаллохимических позиций. В этом случае варианты, аналогичные названным выше восьми непредельным составам, иногда называются разновидностями соответствующего ПМВ. Конечно, для ПМВ можно выделить аналогичные разновидности.

Нам представляется, что подобная терминология только усложняет понимание существа вопроса, и поэтому мы считаем нецелесообразным выделять соответствующие разновидности.

Авторы не ставят своей целью в настоящей статье исчерпать вопрос о всех типах разновидностей. Мы коснемся здесь только примеров разновидностей, поскольку в литературе они часто фигурируют в роли самостоятельных минералов, которые по нашей терминологии не являются минеральными видами.

Как видим, понятие «разновидность минерального вида» (РМВ) было сразу подразделено на находящееся на уровне минерального вида и находящееся ниже уровня минерального вида [Бокий, 1978б, в]. В ходе разработки систематики РМВ придавались разный смысл и обозначения (см. табл. 7). В принятых здесь границах МВ разновидности на уровне

Обозначение и смысл понятия «разновидность минерального вида» — РМВ

На уровне МВ	Ниже уровня МВ	Источник
Межвидовая разновидность — МВР (двойная, тройная системы). Видовая разновидность — ВР (одинарная система)	Внутривидовая разновидность — ВВР, выделялась по: любым химическим примесям, различным физическим свойствам Псевдоморфозы — тоже ВВР	Бокий, 1978б, в; Бокий и др., 1976, 1977, 1979, 1981 (раздел 1)
МВР и ВР переведены в УС со своими СУС	ВВР выделены только по химической примеси, не имеющей своего МВ ВВР по физическим и другим свойствам стали С, соответствующих МВ Псевдоморфозы перешли в С или в смеси	Бокий и др., 1981 (раздел 2); Бокий, Гинзбург (наст. статья)
Не «разновидность минерального вида» — не РМВ	«Разновидность минерального вида» — РМВ	Белов, 1980
То же	То же; ВВР — РМВ	Бокий, Гинзбург (наст. статья)

МВ (т. е. МВР и ВР), попав в пределы МВ, перешли в условные синонимы — УС⁵, и было предложено [Белов, 1980] не считать их РМВ.

Разновидности ниже уровня МВ были оставлены как РМВ [Белов, 1980] или ВВР [Бокий и др., 1981, раздел 2], но выделяемые лишь по такой химической примеси, которая не имеет своего МВ, хотя бы непердельного — НМВ (МВ°). Они формально отвечают ВР одинарной системы.

Получилось, что подразделения на уровне МВ стали теперь классификационно излишними, так как они обозначают доли целого. Выделение же разновидностей ниже уровня МВ для классификации оправдано, так как здесь отображается ее ступень.

Поскольку прежние термины (табл. 7) не вполне четки, поясним их еще раз:

на уровне МВ разновидности (межвидовые и видовые) в настоящей классификации не выделяются;

ниже уровня МВ внутривидовая разновидность (ВВР) является таксоном данной классификации. Сюда попадают и видовые разновидности (кроме того, ВВР должна располагаться ниже таксона «минеральный подвид» — МПВ или просто «подвид», если таковой окажется).

Таким образом, различие двух подразделений минерального вида (лежащих на уровне последнего и под ним) не просто формальное, а принципиальное, и путать их не следует. В этом состоит развитие рекомендаций Межотраслевого координационного совещания [Белов, 1980].

Внутривидовые разновидности — ВВР, как отмечено выше, выявляются на основании такой химической примеси, которая не встречается в количестве, достаточном для выделения соответствующего минерального вида — МВ, хотя бы и непердельного — НМВ (МВ°). Например, не известен пироксен, в котором бы в позиции М1 преобладал Ti^{4+} , значит, все титановые (Ti^{4+}) пироксены представляют собой ВВР соответствующих МВ. Есть пироксен и с преобладанием Zn в позиции М1, поэтому все цинк-содержащие пироксены не представляют собой цинковые ВВР соответствующих МВ. При этом количество примеси, как и считалось ранее, остается весьма неопределенным: от следов и одной тысячной единицы формулы до трети — половины ее (соответственно в тройной — двойной системах).

⁵ Этому предложению предшествовала наша предварительная разработка, выполненная на конкретном материале пироксенов. Об УС см. ниже.

Устанавливая ВВР, рассуждаем так: примесный катион не должен давать собственного МВ, но он может войти с другим или другими МВ в двойную или тройную систему. Хотя классификационно он не находится на одном уровне ни с одним МВ, он может образовывать с ними общий твердый раствор. Графически это хорошо иллюстрируется тем, что примесный катион ВВР помещается под линией (двойной системы) или под треугольной диаграммой (тройной системы), или в ее углу — при существенной примеси, но ниже 33%. В случае одинарной системы ВВР отвечает положению ВР, так как у последней количество примеси тоже не заходит за 50%-ную границу.

С обнаружением МВ, в составе которых преобладает подобный примесный катион, ВВР превращается в УС, т. е. перестает существовать как таксон классификации. Так, с находкой космохлора все хромовые ВВР становятся УС соответствующих МВ; с находкой Na — V³-пироксена все ванадиевые ВВР становятся УС соответствующих МВ.

Согласно материалам [Белов, 1980], составляющие единого твердого раствора (двойного или тройного), отнесенные здесь к неклассифицированным таксонам, не нуждаются в собственных названиях, которые переводятся в синонимы или в УС данных МВ. Для их определения достаточно охарактеризовать их количеством трех катионов, расписанных по двум значимым позициям — M2, M1 формулы пироксенов. Дав по преобладающему катиону каждой из позиций название МВ пироксена, по второму катиону, следующему за первым, называем данную составляющую по прилагательному от названия химического элемента, с учетом его валентности; при необходимости более дробного подразделения также применяем название третьего катиона.

Однако гораздо лучше пользоваться числовым индексом при символе катиона — химического элемента, написанного наподобие коэффициентов при их формулах, но для двух позиций (M2 и M1) по отдельности. Например, для исчерпывающей характеристики МВ диопсида даем: $(\text{Ca}_{0,60}\text{Fe}_{0,26}^{2+}\text{Na}_{0,10})_{0,96}$ и $(\text{Mg}_{0,48}\text{Fe}_{0,36}^{2+}\text{Al}_{0,10})_{0,94}$ или сокращенно: $\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_{0,5}$, т. е. для M2 и M1 соответственно. Для более общей характеристики вполне достаточно определить состав этого диопсида по зонам поля МВ в тройной системе: диопсид 2/3 (см. рис. 3), т. е. 2 для M2 и 3 для M1.

Возможность упрощенно изображать состав подразделений МВ в виде трех частей каждой из позиций их формулы или трех зон в поле МВ на треугольной диаграмме не была предусмотрена ранее [Бокий и др., 1981, раздел 2]. Этот прием очень удобен, так как границы частей — зон МВ становятся их границами, а именно: зона 1 = 100—67%, зона 2 = 67—50%, зона 3 = 50—33% (33,3%). Возможны и более дробные подразделения путем деления пополам каждой из трех зон прямой, идущей от вершин к центру треугольника.

Приняв числовые градации для трех частей общими для всех МВ, а также конкретные записи их состава, можно усовершенствовать, путем безусловного упрощения, всю систематику пироксенов и других минералов, так как при этом можно полностью обойтись без каких-либо особых названий любых из них.

Условный синоним — УС, в отличие от простого синонима — С, представляет собой более или менее широко (реже — мало) употребляемое название, охватывающее ту или иную, обычно большую часть МВ в принятых здесь рамках МВ. Границы УС, как правило, неопределенные, к тому же УС имеет набор простых синонимов, названных [Бокий и др., 1981, раздел 2] «синоним условного синонима» — СУС (например, УС авгит и УС пизонит со своими СУС).

Авторами были рассмотрены основания, по которым в разное время давались названия тем или иным пироксенам, а также последующие изменения (чаще расширения) смысла, вкладываемого в старое название. Последние, как выяснилось, фактически отражают разные (химические и физические) типоморфные признаки. Поэтому в настоящей классификации они отнесены к синонимам. Оставлены лишь собственные названия семей-

ства и МВ, большинство из которых прежде были поименованы по разным признакам. Синонимы сохраняются в истории науки, отражая важные этапы ее развития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполненное исследование основано на разработанных ранее общих положениях систематики минеральных видов — МВ [Бокий, 1974, 1978а—г; Бокий и др., 1976, 1977, 1979], одобренных Межотраслевым координационным совещанием [Белов, 1980]. Дополнительно введены новые принципы и предложения; показана возможность предсказания. В итоге использованы следующие принципы:

для полной характеристики МВ в семействе пироксенов достаточно учитывать тройную систему, МВ разграничиваются по точкам их нижних границ: 50%-ной двойной системы и 33,3%-ной тройной системы твердых растворов непрерывных или ограниченных, но без полиморфизма;

диаграммы состояния применялись каждый раз только к одной кристаллохимической структурной позиции, отвечающей в идеале одной ПСТ. За компоненты системы принимались соответственно катионы каждой из двух кристаллохимических позиций пироксенов — М2 и М1. При этом если преобладающий компонент — катион — присутствует в данной кристаллохимической позиции в количестве, едва превышающем 67% (и до 100%), то система рассматривалась как однокомпонентная; если количество остальных элементов меньше 33%, их можно не принимать во внимание или отбрасывать. Если преобладающий компонент присутствует в количестве 67—50%, то кроме него должен учитываться еще и следующий за ним, а третий — не обязательно, т. е. система рассматривается как двойная. Если преобладающий компонент присутствует в количестве 50—33,3%, то учитывались преобладающий катион и два следующих за ним, т. е. рассматривалась тройная система. Для обеспечения представительности (и по условию нанесения точки состава на треугольной диаграмме) брались по три указанных выше катиона из М2, М1 позиций;

при определении МВ выявлялись преобладающие катионы сперва в позиции М2, а затем — М1. Так находилось единственное и неповторяющееся сочетание катионов в двух указанных позициях пироксенов, что и определяло каждый МВ. (Лишь при полиморфизме сочетание преобладающих катионов могло повторяться.) Название также может даваться по преобладающим катионам.

Новые предложения следующие:

оказалось необходимым разделить понятие МВ на два: предельный (ПМВ) и неопредельный (НМВ). К НМВ относятся такие, у которых преобладающий катион находится в количестве меньшем, чем 67%. Кроме того, из НМВ часть приводится к 100%-ным формулам, а часть не приводится из-за того, что не может быть скомпенсирована валентность. Первые помечены знаком $^{\circ}$, вторые — $^{\infty}$;

поля МВ на диаграммах состояния тройной системы подразделены на три зоны равной площади с границами: 100—67%; 67—50; 50—33,3%. Составы пироксенов, попадающие в эти зоны, выражаются соответствующими коэффициентами их кристаллохимических формул;

в развитие предложения из работы [Белов, 1980] не считать разновидностями МВ те, что находятся на уровне МВ. Для полной характеристики таких составляющих МВ приводить количество преобладающего катиона и двух следующих за ним для позиций М2 и М1; для упрощенного их обозначения достаточно указать числовое выражение зон (например, 2/1 эгирин). Считать, что прилагательное (например, «железистый» или «железный») при названии МВ, как и особое название, не имеет в этих случаях классификационного смысла;

в развитие предложений, опубликованных в работе [Белов, 1980], уточнено понятие разновидности МВ, названной ранее [Бокий, 1978а]

внутривидовой разновидностью — ВВР, находящейся на более низкой ступени, чем МВ. Считать, что ВВР выделяется только для примеси такого катиона, который не найден в природе, как ПМВ или НМВ данного семейства минералов. По названию такого катиона дается название ВВР в виде прилагательного к названию МВ (например, «титановый диопсид» [Бокий и др., 1981]);

более или менее широко распространенные названия, входящие в различные МВ, захватывающие разные части их состава и имеющие свои ВВР и синонимы, отнесены нами к условным синонимам — УС; в систематической части они выписаны под теми МВ, к которым принадлежат [Бокий и др., 1981].

К предсказаниям относятся:

исчезновение из научного лексикона условных синонимов — УС и простых синонимов — С;

переход ПМВ, при обнаружении их 67—100%-ных составов, в ПМВ. Им могут оказаться любые из НМВ с меткой ° (см. табл. 3);

с обнаружением новых ПМВ или НМВ перевод соответствующих ВВР в С или УС своих МВ;

возможность обнаружения у ПМВ, представленных лишь составами, близкими к 100%-ным, составов, отвечающих пределам всех зон 1, 2, 3. (Например, после находок почти 100%-ного космохлора и каоцита были найдены их составы, близкие к нижним границам этих ПМВ.);

вероятность новых МВ у орто- и протопироксенов по двум ПСТ: Т1 и Т2 при преобладании А1 в Т2 в результате упорядочения;

возможность разделения некоторых ПМВ, например омфацита, на предельные минеральные подвиды. У омфацита ° это связано с упорядоченностью катионов в позициях М2а, М2б и М1а, М1б.

2. Настоящее исследование основано на литературном материале (80 структурных расшифровок), по которым определялся род, и 280 кристаллохимических формулах, по которым определялся МВ. Формулы были выбраны из почти 3000 просмотренных анализов и выписаны по преобладающим катионам в двух значимых для систематики позициях М2 и М1. Это позволило унифицировать всю систематику семейства пироксенов и упростить ее часть, относящуюся к породообразующим пироксенам.

3. Предлагаемая систематика пироксенов, как нам кажется, наиболее близка к естественной; остальные систематики по отношению к предлагаемой являются искусственными — прикладными, учитывающими те или иные признаки отдельных пироксенов (например, типоморфные), по которым принято судить о физико-химических условиях их образования. К тому же все предшествующие систематики не выдержаны в своих основах. Из них [УДК, 1983] — самая искусственная.

4. Пока готовилась эта статья, по ее результатам уже систематизированы МВ в семействах остальных одноцепочечных (пироксеноидов и др.), в семействе амфиболов, а также в семействах слоистых (слюд, хлоритов и пр.) и каркасных силикатов.

5. Таким образом, на конкретном примере семейства пироксенов применены ранее выработанные и изложенные здесь новые принципы систематики МВ. Попутно выявлена применимость тех же основ и приемов систематики к искусственным химическим соединениям переменного состава. Тем самым показана универсальность всех выполненных методических разработок.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Межотраслевое координационное совещание по определению понятий «минеральный вид» и «разновидность минерального вида». — Минерал. журн., 1980, т. 2, № 4, с. 103—104.
- Бокий Г. Б. Определение понятия минерального вида. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 6, с. 735—739.
- Бокий Г. Б. К вопросу об определении основных понятий минералогии. — В кн.: Основные понятия минералогии. Киев: Наукова думка, 1978а, с. 11—16.

- Боккий Г. Б. Определение понятия минерального вида. Методическая разработка (№ 1).— Новосибирск: изд. Новосиб. ун-та, 1978б.— 46 с.
- Боккий Г. Б. Разработка Тезауруса по минералам. Методическая разработка (№ 2).— Новосибирск: изд. Новосиб. ун-та, 1978в.— 24 с.
- Боккий Г. Б. Логические основы систематики минералов. Методическая разработка (№ 3).— Новосибирск: изд. Новосиб. ун-та, 1978г.— 59 с.
- Боккий Г. Б. Систематика минеральных видов по классам, отрядам и семействам. Классификация в семействе пироксенов. Методическая разработка (№ 4).— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979.— 44 с.
- Боккий Г. Б., Кочанова Н. Н., Теппер Х.-И. и др. Тезаурус по минералам (русско-немецкий). Т. 1.— М.: изд. ВИНТИ, 1976.— 291 с.
- Боккий Г. Б., Кочанова Н. Н., Теппер Х.-И. и др. Тезаурус по минералам (русско-немецкий, немецко-русский). Т. 2.— М.: изд. ВИНТИ, 1977.— 336 с.
- Боккий Г. Б., Кочанова Н. Н., Теппер Х.-И. и др. Тезаурус по минералам (русско-немецкий, немецко-русский). Т. 3.— М.: изд. ВИНТИ, 1979.— 562 с.
- Боккий Г. Б., Кочанова Н. Н., Теппер Х.-И. и др. Тезаурус по минералам (русско-немецкий, немецко-русский). Т. 4., вып. 1, разделы 1 и 2.— М.: изд. ВИНТИ, 1981.— 236 с.
- Боккий Г. Б., Гинзбург И. В. О новых принципах систематики минеральных видов на примере пироксенов (с приложением). М.: изд. ИГЕМ, 1984. 44 с. (Рукопись деп. в ВИНТИ 26.10. 84 г., № 6918—84 Деп.).
- Гинзбург И. В. Обзор систематики пироксенов.— В кн.: Минералы базитов в связи с проблемами петрогенеза. М.: Наука, 1970, с. 5—39.
- Гинзбург И. В. Уточнение систематики пироксенов в свете новых данных о их кристаллохимии.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 5, с. 539—546.
- Годовиков А. А. Минералогия.— М.: Недра, 1975.— 519 с.
- Дир У. А., Хауп Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты.— М.: Мир, 1965.— 405 с.
- Заварицкий А. Н. Петрографические наблюдения в окрестностях Миасского завода.— Зап. Горного ин-та, 1910, вып. 1, с. 59—84.
- Минералогические таблицы. Справочник/Под ред. Е. И. Семенова.— М.: Недра, 1981.— 399 с.
- Минералы. Справочник/Под ред. Ф. В. Чухрова, Н. Н. Смольяниновой. Т. III, вып. 2.— М.: Наука, 1981.— 614 с.
- Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1. Номенклатура неорганической химии. Полумтом 1.— М.: изд. ВИНТИ, 1979.— 287 с.
- От комиссии по новым минералам и названиям минералов. О критериях, используемых при рассмотрении новых минералов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, ч. 106, вып. 6, с. 687—691.
- Падера К., Мипчева-Стефанова Й., Киров Г. К. Йохансенитът от находище Бориева, Маданско.— Изв. Геол. ин-та «Страшимир Дмитров» Българ. Акад. наук, 1964, кн. 13, с. 5—13.
- Универсальная десятичная классификация. 3-е изд. 50/54.— М.: Изд-во Стандартов, 1983.— 248 с.
- Франк-Кампецкий В. А. Информация о сессии КНМ и НМ ММА (Англия, 1966).— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1967, ч. 96, вып. 2, с. 288—291.
- Херлбат К., Клейн К. Минералогия по системе Дэна.— М.: Недра, 1982.— 728 с.
- Cameron M., Rapike J. J. Structural and chemical variation in pyroxenes.— Amer. Miner., 1981, v. 66, N 1—2, p. 1—50.
- Carpenter M. A., Okay A. Topotactic replacement of augite to omphacite in blueschist rock from north-west Turkey.— Miner. Mag., 1978, v. 42, N 324, p. 435—442.
- Curtis L. W., Gittings J., Kocman V. e. a. Two crystal structure refinements of P2/n titaniferous ferro-omphacite.— Can. Miner., 1975, v. 13, Pt 1, p. 62—67.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. Rock-forming minerals. Pyroxenes and piroxeno-ides.— L.: Longmans, 1978.— 667 p.
- Dowty E., Clark I. Crystal structure refinement and optical properties of a Ti³⁺ fassaite from Allende meteorite.— Amer. Miner., 1973, v. 58, N 3—4, p. 230—242.
- Matsumoto T., Tokonami M., Morimoto N. The crystal structure of omphacite.— Amer. Miner., 1975, v. 60, N 7—8, p. 634—641.
- Minceva-Stefanova I., Padera K. Zur abhängigigkeit zwischen der grösse der Gitterkonstanten und dem Chemismus der Pyroxene der Diopsid — Hedenbergit und Johannsenit — Reihe.— Acta Univ. Carolinae Geologica, 1968, N 3, p. 191—198.
- Sasaki S., Matsumoto T. Multiple diffraction in orthopyroxene.— Reexamination of the space group.— Proc. Japan. Acad., 1977, v. 53, Ser. B, N 3, p. 84—89.
- Smith J. R. Protoenstatite: a crystal — structure refinement at 1100°C.— Zeit. Krist., 1971, Bd 134, H. 3—4, S. 262—274.
- Smith J. R. Low orthopyroxene from a Lunar deep crystal rock: a new pyroxene polymorph of space group P2₁ca.— Geophys. Res. Lett., 1974a, v. 1, N 1, p. 27—29.
- Smith J. R. The high temperature crystal chemistry of clinohypersthene.— Amer. Miner., 1974b, v. 59, N 9—10, p. 1069—1082.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen.— Leipzig, 1978.— 621 S.
- Tonita T. Variations in optical properties according to chemical composition in the pyroxenes of the clinoenstatite-clinohypersthene-diopside-hedenbergite system.— J. Shanghai Sci. Inst., 1934, Sec. 2, v. 1, p. 41—58.

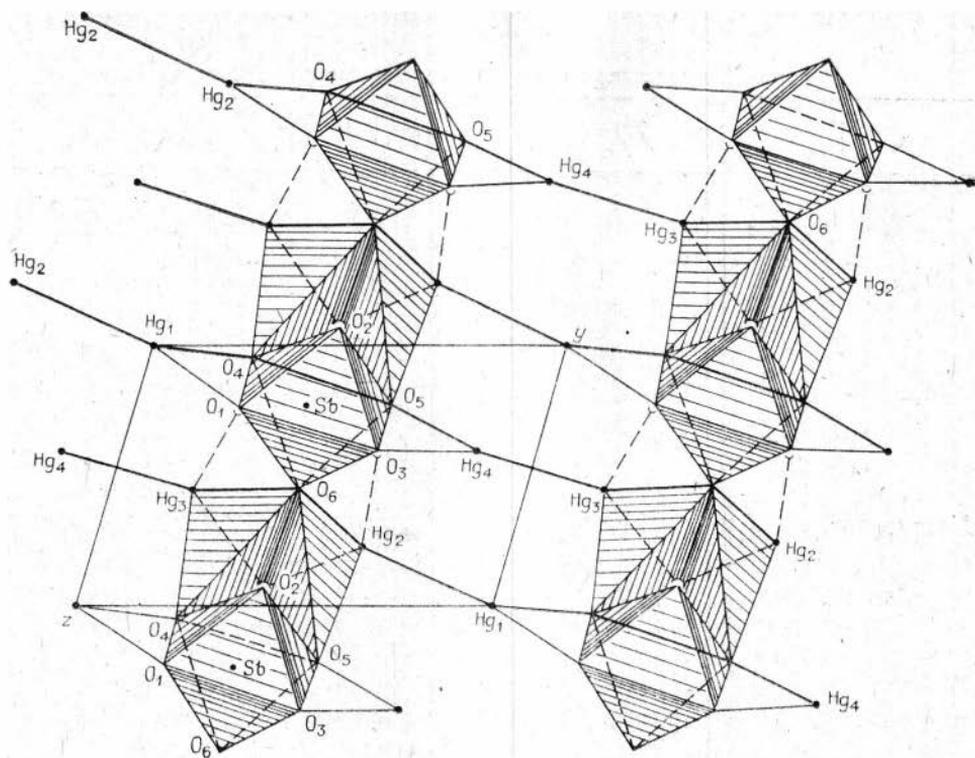
О СТРУКТУРЕ МИНЕРАЛА ШАХОВИТА Hg_4SbO_6

В настоящее время известно всего несколько искусственных ртутно-сурьмяных окислов, а сведения о природных гомогенных соединениях Hg и Sb с кислородом почти отсутствуют. При изучении минерального состава окисленных руд Келянского (БурАССР) и Хайдарканского (КиргССР) ртутных месторождений В. И. Васильев обнаружил минерал салатного или оливково-зеленого цвета, содержащий Hg, Sb, O и заметно отличающийся по свойствам от искусственных соединений этих элементов и других гипергенных ртутьсодержащих минералов. Этот минерал был назван нами шаховитом [Васильев и др., 1980]. Расшифровка структуры нового минерала представляет особый интерес.

Эксперимент. Для рентгеноструктурного исследования был отобран обломок кристалла неправильной формы с размерами 0,3—0,2 мм, дающий рентгенограммы удовлетворительного качества. Рентгеновский экспериментальный набор интенсивностей был получен на автоматическом 4-кружном дифрактометре «Синтекс-Р2₁» методом $\theta - 2\theta$ сканирования, $2\theta \leq 50^\circ$, при комнатной температуре. Использовалось $\text{MoK}\alpha$ -излучение (графитовый монохроматор). С целью уменьшения влияния неравномерного поглощения кристаллом рентгеновских лучей на точность измерения интенсивностей устанавливались также и интенсивности эквивалентных рефлексов. Усредненные интенсивности 1160 независимых рефлексов, величина которых была $I \geq 2\sigma(I)$ (где $2\sigma(I)$ — стандартное отклонение, основанное на статистике счета), использовались при расшифровке и уточнении параметров структуры. При переходе от интенсивностей к F учитывались факторы Лоренца и поляризации.

Расшифровка структуры. Химический состав нового минерала определен методом рентгеноспектрального микроанализа на электронном зонде JXA-5A. Рассчитанная формула по данным рентгеноспектрального анализа имела вид $\text{Hg}_8\text{Sb}_2\text{O}_{13}$. Предварительные монокристалльные исследования на камере РК ОП показали, что кристаллы шаховита принадлежат к триклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a = 5,47\text{Å}$; $b = 4,85\text{Å}$; $c = 8,25\text{Å}$; $\alpha = 101^\circ$; $\beta = 75^\circ$; $\gamma = 82^\circ$; пр. гр. P1, P $\bar{1}$. Но поскольку количество молекул в ячейке получалось равным 1/2 при измеренной плотности минерала 8,38 г/см³, мы вынуждены были удвоить параметр c и принять его равным 16,5 Å, предполагая наличие псевдопериода по этому направлению. При дальнейшем исследовании кристалла на автоматическом дифрактометре «Синтекс-Р2₁» параметры элементарной ячейки шаховита были уточнены: $a = 4,855(1)\text{Å}$; $b = 5,415(2)\text{Å}$; $c = 8,249(2)\text{Å}$; $\alpha = 106,42(2)^\circ$; $\beta = 104,18(2)^\circ$; $\gamma = 98,75(2)^\circ$. При окончательной расшифровке структуры уточнилась и формула минерала: Hg_4SbO_6 , при этом $z = 1$, $V = 195,9 \text{Å}^3$. Вычисленная рентгеновская плотность по новым значениям параметров и данной формуле изменилась до 8,64 г/см³ по сравнению с ранее рассчитанной 8,39 г/см³. С ней хорошо согласуются данные непосредственных измерений плотности минерала, варьирующие от 8,34 до 8,51 г/см³.

При эксперименте не было зафиксировано систематических погасаний рефлексов какого-либо типа. Анализ трехмерной функции Патерсона позволил выбрать пр. гр. P1 и установить положения атомов Hg и Sb. Локализовать атомы O удалось в разностном синтезе электронной плотности. Уточнение координат атомов проведено в анизотропном полноматричном приближении с числом независимых параметров 69 до значения R-фактора 6,00%, без учета поглощения и вторичной экстинкции. Координаты ато-



Проекция структуры шаховита на плоскость yz .

мов и анизотропные тепловые поправки для Hg и Sb и изотропные для O_i приведены в табл. 1, а значения длин связей и валентных углов — в табл. 2 и 3.

Обсуждение результатов. Атомы сурьмы в шаховите локализованы в центре кислородных октаэдров, изолированных друг от друга атомами ртути, тогда как в структуре соединения $Ca_{1,56}Sb_2O_{6,37}F_{0,44}$ [Aia e. a., 1963] октаэдры Sb связаны между собой через вершины в сетки с пустотами, в которых поселяются атомы Ca. В кристаллах $K_2Sb_2(NO_3)_2P_7$ атомы Sb объединяются в димерные комплексы $(Sb_2I^*)_7$ через вершины [Удовенко и др., 1977]. В шаховите расстояния Sb—O в октаэдре меняются в пределах $1,947 \div 2,062 \text{ \AA}$, причем три Sb—O более короткие ($1,947-1,988 \text{ \AA}$), а три более длинные ($2,005-2,062 \text{ \AA}$) (среднее $1,996 \text{ \AA}$) (см. табл. 2). Такие же значения Sb—O приводятся для структур окислов Sb в литературе [Оленькова, Плясова, 1978; Jansen, 1979].

Окружение атомов Hg в структуре шаховита представляет особый интерес, поскольку они координируются по-разному. Возможность разных координационных чисел у Hg и в других структурах [Волкова, 1977] объясняется ее положением в таблице Менделеева и числовыми законами Н. В. Белова. Два атома ртути — Hg_2 и Hg_3 (см. рисунок) — координируются в виде зонтиков с $KЧ=3$, или тригональных пирамид с Hg в одной вершине. Расстояния Hg—O в этих пирамидах меняются от $2,036$ до $2,539 \text{ \AA}$. Две пирамиды соединяются по ребру $O_2-O_6 = 2,884 \text{ \AA}$ между собой (при этом расстояние $Hg_2-Hg_3 \sim 3,6 \text{ \AA}$) в фигуру, которая присоединяется всеми четырьмя кислородными вершинами к трем октаэдрам Sb, образуя ажурную сетку, параллельную плоскости ab . Эти сетки (слои) составляют основу кристаллической постройки. Объединенные пирамиды Hg_2 и Hg_3 можно представить в виде единого шестивершинника с атомами Hg в двух противоположных вершинах, соответствующего формуле Hg_2O_4 .

Координаты атомов и их температурные факторы в структуре

Атом	x	y	z	B	B _{1k}	B ₂₂
Hg ₁	0	0	0		0,09(5)	0,12(6)
Hg ₂	0,3019(4)	0,1471(4)	0,3248(2)		0,08(5)	0,07(5)
Hg ₃	0,5383(4)	0,3832(4)	0,7979(3)		0,32(5)	0,13(5)
Hg ₄	0,5611(4)	0,5623(4)	0,1224(3)		0,36(6)	0,08(5)
Sb	0,8404(6)	0,7542(6)	0,5521(4)		0,20(9)	0,13(9)
O ₁	0,177(7)	0,749(5)	0,740(5)	0,03(49)		
O ₂	0,095(6)	0,096(6)	0,552(4)	0,64(39)		
O ₃	0,986(7)	0,551(6)	0,360(5)	0,13(46)		
O ₄	0,702(6)	0,952(6)	0,740(4)	0,48(41)		
O ₅	0,513(6)	0,758(6)	0,362(4)	0,55(40)		
O ₆	0,634(9)	0,389(8)	0,542(5)	0,56(57)		

Можно отметить еще слабые взаимодействия атомов Hg₂ и Hg₃ с атомами O₃ и O₁ соответственно: Hg₂—O₃ = 2,845 Å; Hg₃—O₁ = 2,900 Å.

Атомы Hg₁ и Hg₄ объединяются атомами O₁, O₄ и O₃, O₅ соответственно в плоские треугольники, у которых по одной вершине занято атомами Hg, а две других — атомами O, принадлежащими также к октаэдру Sb, т. е. Hg₁ и Hg₄ присоединяются к одному октаэдру Sb на противоположные ребра. Это хорошо видно на рисунке. Расстояния Hg₁—O₄ = 2,193 Å, Hg₁—O₁ = 2,607 Å; Hg₄—O₅ = 2,048 Å; Hg₄—O₃ = 2,497 Å. Углы в этих треугольниках: O₁—Hg₁—O₄ = 67,87°; Hg₁—O₄—O₁ = 63,38°; Hg₁—O₁—O₄ = 48,75°; O₃—Hg₄—O₅ = 72,34°; Hg₄—O₃—O₅ = 46,14°; Hg₄—O₅—O₃ = 61,52°. Треугольники Hg₁ и Hg₄ вытянуты в межслоевые промежутки в направлении двух других атомов Hg (см. рисунок). При этом возникает довольно сильное взаимодействие атомов Hg₁ с Hg₂ и Hg₃ с Hg₄ с образованием металлической связи Hg—Hg (Hg₁—Hg₂ = 2,545 Å; Hg₃—Hg₄ = 2,544 Å). Только это взаимодействие связывает достаточно прочно сетки (или слои), параллельные плоскости *ab*, из Sb-октаэдров и

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре шаховита

Атом	Å	Атом	Å
Hg ₁ —Hg ₂	2,545(0)	O ₁ —O ₂	2,767(5)
—O ₁	2,607(4)	—O ₃	2,863(5)
—O ₄	2,193(3)	—O ₄	2,702(5)
Hg ₂ —O ₂	2,397(3)	—O ₄	2,617(5)
—O ₃	2,845(4)	—O ₆	2,818(6)
—O ₅	2,539(3)	O ₂ —O ₃	2,824(5)
—O ₆	2,036(4)	—O ₄	2,884(5)
Hg ₃ —Hg ₄	2,544(0)	—O ₅	2,902(4)
—O ₁	2,900(4)	—O ₆	2,930(5)
—O ₂	2,495(3)	—O ₆	2,884(5)
—O ₄	2,537(3)	O ₃ —O ₅	2,707(5)
—O ₆	2,277(4)	—O ₅	2,628(5)
Hg ₄ —O ₃	2,497(4)	—O ₆	2,735(6)
—O ₅	2,048(3)	O ₄ —O ₅	2,852(4)
Sb—O ₁	1,968(4)	—O ₆	2,946(5)
—O ₂	2,062(3)	O ₅ —O ₆	2,857(5)
—O ₃	2,005(4)		
—O ₄	1,947(3)		
—O ₅	1,950(3)		
—O ₆	2,045(4)		

Таблица 1

шаховита Hg_4SbO_6			
B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
0,38(5)	0,18(4)	-0,19(4)	-0,02(4)
0,43(5)	0,26(4)	-0,17(4)	0,09(4)
0,21(5)	0,41(4)	0,23(4)	0,09(4)
0,46(5)	0,41(5)	0,19(4)	0,01(4)
0,43(8)	0,35(8)	0,14(8)	-0,02(7)

$\text{Hg}_2\text{—Hg}_3$ пирамид. Такие же короткие связи Hg—Hg , равные 2,516 Å [Mereiter, Zemann, 1976], описаны в структуре минерала эггестонита $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$, а также в кристаллах $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$, где рассматривается полимерный катион $(\text{Hg}_4)^{2+}$, в котором расстояния $\text{Hg—Hg} =$

$= 2,588 \text{ Å}$ [Brent e. a. 1983]. Если учесть только самые короткие связи Hg—O , меняющиеся от 2,03 до 2,27 Å, и сильное взаимодействие Hg—Hg , то в структуре шаховита можно выделить бесконечные зигзагообразные цепи (см. рисунок) вдоль направления 220 такого типа: $\text{O}_5\text{—Hg}_4\text{—Hg}_3\text{—O}_6\text{—Hg}_2\text{—Hg}_1\text{—O}_4\text{—O}_5$ и т. д., характерные также и для Hg_2O_2 [Puselj e. a. 1982]. Расстояния в этой цепи $\text{O}_5\text{—Hg}_4 = 2,05 \text{ Å}$; $\text{Hg}_4\text{—Hg}_3 = 2,54 \text{ Å}$; $\text{Hg}_3\text{—O}_6 = 2,27 \text{ Å}$; $\text{O}_6\text{—Hg}_2 = 2,03 \text{ Å}$; $\text{Hg}_2\text{—Hg}_1 = 2,54 \text{ Å}$; $\text{Hg}_1\text{—O}_4 = 2,19 \text{ Å}$; $\text{O}_4\text{—O}_5 = 2,85 \text{ Å}$. Углы: $\text{O}_5\text{—Hg}_4\text{—Hg}_3 = 166,21^\circ$; $\text{Hg}_4\text{—Hg}_3\text{—O}_6 = 156,89^\circ$; $\text{Hg}_3\text{—O}_6\text{—Hg}_2 = 111,44^\circ$; $\text{O}_6\text{—Hg}_2\text{—Hg}_1 = 153,21^\circ$; $\text{Hg}_2\text{—Hg}_1\text{—O}_4 = 167,14^\circ$; $\text{Hg}_1\text{—O}_4\text{—O}_5 = 152,99^\circ$; $\text{O}_4\text{—O}_5\text{—Hg}_4 = 152,10^\circ$. Сильное взаимодействие между ионами в подобного рода соединениях с Hg—Hg связями делает валентные углы между ними близкими к 180° , так что эти фрагменты лучше описывать как комплексы типа X—Hg—Hg—X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{O}$) [Brent e. a., 1983]. Таким образом, минерал шаховит — природный кластер, в котором две достаточно короткие связи Hg—Hg объединяются мостиковым кислородным атомом, т. е. $\text{Hg}_1\text{—Hg}_2\text{—O}_6\text{—Hg}_3\text{—Hg}_4$. Эти явно выделенные группировки изолируются друг от друга связью $\text{O}_5\text{—O}_4 = 2,85 \text{ Å}$. Подобная структура позволяет предположить необычность некоторых свойств шаховита.

Авторы благодарят Ю. Т. Стручкова и Г. Б. Бокия за содействие в проведении эксперимента и С. В. Борисова за обсуждение результатов.

Таблица 3

Валентные углы в структуре шаховита, град

Атом	Угол	Атом	Угол
$\text{O}_1\text{—Hg}_1\text{—Hg}_2$	124,40(8)	$\text{O}_2\text{—Sb—O}_3$	87,95(13)
$\text{O}_4\text{—Hg}_1\text{—Hg}_2$	167,14(8)	— O_5	92,63(13)
$\text{O}_4\text{—Hg}_1\text{—O}_1$	67,87(11)	— O_6	171,68(15)
$\text{O}_2\text{—Hg}_2\text{—O}_5$	84,44(10)	— O_4	91,97(13)
— O_6	80,68(14)	$\text{O}_5\text{—Sb—O}_5$	86,39(14)
$\text{O}_5\text{—Hg}_2\text{—O}_6$	88,50(14)	— O_6	84,96(16)
$\text{O}_2\text{—Hg}_3\text{—O}_4$	81,78(10)	— O_4	179,52(14)
— O_6	74,15(13)	$\text{O}_5\text{—Sb—O}_6$	91,28(15)
$\text{O}_4\text{—Hg}_3\text{—O}_6$	84,63(13)	— O_4	94,09(13)
$\text{O}_3\text{—Hg}_4\text{—Hg}_3$	120,44(82)	$\text{O}_6\text{—Sb—O}_4$	95,07(15)
$\text{O}_5\text{—Hg}_4\text{—Hg}_3$	166,21(89)		
$\text{O}_3\text{—Hg}_4\text{—O}_5$	72,34(12)		
$\text{O}_1\text{—Sb—O}_2$	86,72(14)		
— O_3	92,25(15)		
— O_5	178,51(14)		
— O_6	89,20(16)		
— O_4	87,27(14)		

ЛИТЕРАТУРА

- Васпльев В. И., Лаврентьев Ю. Г., Пальчик Н. А. Шаховит (Shachovite) — $\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{O}_{13}$ — новый гипергенный минерал. — Геол. и геофиз., 1980, № 11, с. 128—132.
- Волкова Л. М. Кристаллохимические закономерности неорганических соединений Hg(II) . — В кн.: Минералогические исследования на Дальнем Востоке. Владивосток, 1977, с. 133—137.
- Оленькова И. П., Плясова Л. М. Пирохлорный мотив в структуре окислов сурьмы. — Журн. структ. химии, 1978, т. 19, № 6, с. 1040—1047.
- Удовенко А. А., Волкова Л. М., Давидович Р. Л., Зеленухова Л. А. Рентгеноструктурное исследование кристаллов $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{NO}_3)_2\text{F}_7$. — В кн.: Минералогические исследования на Дальнем Востоке. Владивосток, 1977, с. 130—132.
- Aia M. M., Mooney R. W., Hoffman C. W. W. On X-ray Study of Pyrochlore Fluoroantimonates of Calcium, Cadmium and Manganese. — J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, N 10, p. 1048—1054.
- Brent D. Cutforth, Ronald J. e. a. Preparation and Crystal Structure of Tetramercury Bis (hexafluoroarsenate), $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$. — Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 1344—1347.
- Jansen M. Die Kristallstruktur von Antimon (V)-oxid. — Acta Crystallogr., 1979, Bd 35, N 3, S. 539—542.
- Mereiter K., Zemann J. Neubearbeitung des Quecksilberminerals Eglestonit: Kristallstruktur, chemische Zusammensetzung and Synthese. — Tschermaks Min. Petr. Mitt., 1976 Bd 23, S. 105—115.
- Puselj M., Ban Z., Lukacevic E. The Crustall Structure of α -mercury (II)-peroxide. — Godisn Jugosl. Cent. Kristallogr., 1982, v. 17, p. 128—129.

Д. К. АРХИПЕНКО, Е. Н. ФЕДОРОВА, А. П. ШЕБАНИН,
Б. А. ОРЕХОВ

УТОЧНЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ И НОВЫЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ И $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Уточнение пространственной группы (пр. гр.) имеет большое практическое значение, поскольку установление принадлежности материала к группе нецентросимметричных кристаллов предопределяет использование их в качестве различных датчиков. При использовании прямого структурного метода рентгеновской дифракции имеются определенные трудности в исследовании соединений, содержащих фрагменты с легкими атомами или водные комплексы. Очевидно, поэтому многие минералы и неорганические соединений еще не отнесены к определенным пр. гр. [Миккульская, 1970]. Широко используются и другие методы установления центра инверсии. Так, наличие пьезоэффекта однозначно свидетельствует об отсутствии центра инверсии, но его отсутствие может быть обусловлено не только центросимметричной структурой, но и малой чувствительностью измерительной техники при анализе нецентросимметричных кристаллов с особыми мотивами структуры.

Можно использовать и другие, недифракционные методы, например метод колебательной спектроскопии (инфракрасную спектроскопию — ИК и спектроскопию комбинационного рассеяния света — КР), хотя и в этом случае имеются ограничения как технического, так и структурного плана [Архипенко, Бокпий, 1978].

Дискуссия о наличии центра инверсии для нитратов типа $\text{R}^{2+} (\text{NO}_3)_2$ насчитывает уже несколько десятилетий.

Нейтроннографическим методом была переопределена пространственная группа для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ как нецентросимметричная — $\text{T}^4(\text{P}2_13)_i$, поскольку были выявлены рефлексы, не соответствующие ранее установленной центросимметричной пр. гр. $\text{T}^4_2(\text{Pa}3)$ [Бирншток, 1966; Birnstock, 1967]. Однако для другого изоморфного нитрата — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — по данным PDF-Inorganic (6 — 0.151) — по-прежнему описывается центросимметричная пр. гр. $\text{T}^4_2(\text{Pa}3)$ (для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (PDF — 24—54) уже указана пр. гр. $\text{T}^4(\text{P}2_13)$).

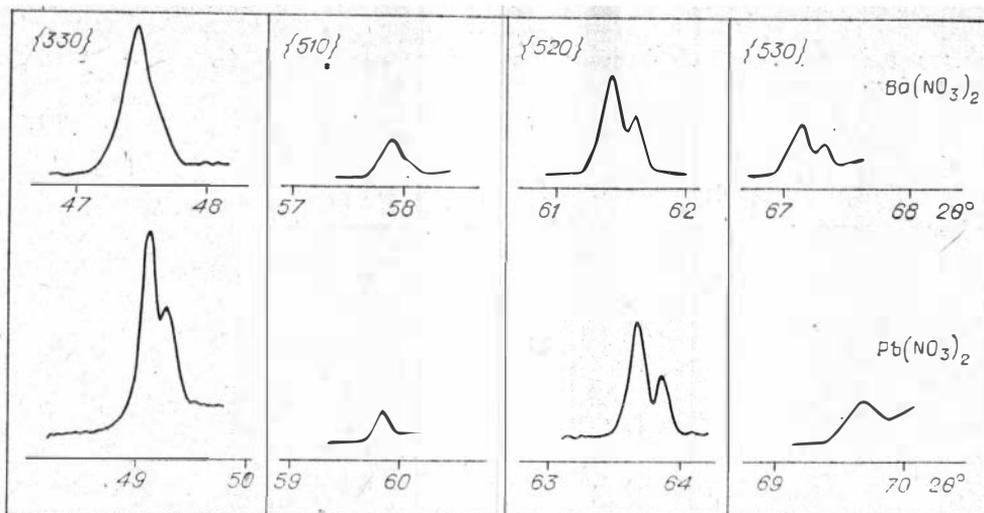


Рис. 1. Дифракционная картина запрещенных колебаний для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Колебательные спектры для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и для других изоструктурных нитратов подобны и интерпретируются в рамках как centrosymmetric [Brooker, Bates, 1973], так и неcentrosymmetric пр. гр. T^4 [Schutte, 1968].

Цель настоящей работы — обсудить причины несоответствия дифракционных и недифракционных данных для нитратов типа $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, уточнить их пространственную группу, рассмотреть кристаллохимические различия в структуре.

Эксперимент. Дифрактограммы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2^*$ записывались на приборе ДРОН-3,0 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в режиме $V = 40$ кВ, $I = 24$ мА, скорость счетчика $1/8$ °/мин. Диапазон измерения скорости счета $1 \cdot 10^3$ и $2 \cdot 10^2$ имп/с, постоянная времени — 25 с (рис. 1). ИК-спектры записывались на приборах UR-20 и «Спекорд-75ИК» при комнатной, низкой и высокой температурах. КР-поляризационные съемки монокристаллов и порошков были сняты на приборе ДФС-24 с He — Ne лазером (табл. 1).

Обсуждение результатов. Пространственные группы (пр. гр.) кубической сингонии $Pa3(T_h^6)$ (№ 205) и $23(T^4)$ (№ 198) не относятся к группам с едиными законами дифракционного погасания и определяются однозначно, так как характеризуются индивидуальными законами погасания [International Tables..., 1969].

У centrosymmetric пр. гр. $Pa3(T_h^6)$ следующий набор локальных позиций:

24	d	1	x	y	z	hkl — любые,
8	c	3	x	x	x	$0kl$ — $k = 2n$
4	b	$\bar{3}$	$1/2,$	$1/2,$	$1/2;$	$h0l$ — $l = 2n$
4	a	$\bar{3}$	0,	0,	0,	$hk0$ — $h = 2n$.

Неcentrosymmetric пр. гр. $23 = P2_13 = T^4$ характеризуется двумя наборами локальных позиций:

12	b	1	x	y	z	hkl — любые
4	a	3	x	x	x	$h00$ — $h = 2n$ (с циклической перестановкой).

Анализ дифракционных данных. Для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при съемке в обычном режиме регистрируются рефлексы, приведенные в карточке PDF 24—52, причем запрещенные для centrosymmetric пр. гр. T_h^6 рефлексы очень

* Авторы благодарят Е. Б. Трейвуса (кафедра Кристаллографии геологического факультета ИГУ) за предоставление монокристаллов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Выбор пр. гр. по внутренним активным колебаниям NO_3 -ионов для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Значения частот для свободного иона NO_3	Пространственная группа	Теоретическое число частот		Экспериментальные значения частот					
				$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$			$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$		
		ИК	КР	ИК, см^{-1}		КР	ИК		КР
				+20°C	-196°C		+20°C	-196°C	
$\nu_1(A_1)$ 1048 см^{-1}	T_h^4	2F	2F+2A			{1030(A) 1049(F)			{1030(A) 1049(F)
	T_h^6	F_u	$F_g + A_g$			1049,5(A)			1049(A)
$\nu_2(A_2)$ 830 см^{-1}	T^4	2F	2F+2A	807	809	811(A)	820	820	
	T_h^6	F_u	$F_g + A_g$						
$\nu_3(E)$ 720 см^{-1}	T^4	4F	4F+2E	722	725	728(E) 733(F) 736(F)	730	730	730(E) 731(F)
	T_h^6	$2F_{u'}$	$2F_g + E_g$						
$\nu_4(E)$ 1390 см^{-1}	T^4	4F	4F+2E	{1330 1360	{1332 1355	1330	1360	1360	1358(E) 1388(F)
	T_h^6	$2F_u$	$2F_g + E_g$	{1382 1420	{1385 1435	1420	1417 1465	1419 1465	1405(F)

слабые ($I_{330} = 1$; $I_{510} < 1$; $I_{520} = 1$; $I_{530} = 1$). В табл. 1 приведены теоретически рассчитанные значения d для примитивной кубической ячейки, в том числе и для значений, запрещенных для T_h^6 рефлексов (для $hk0$ с $h = 2n + 1$). В режиме оптимального усиления эти рефлексы также были зарегистрированы и для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, но они значительно слабее, чем для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (см. рис. 1). Очевидно, из-за очень малых значений F_0 рефлексы типа 310, 320, 710, 730 не регистрируются ни для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ни для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Таким образом, не только по нейтронографическим, но и по рентгеновским дифракционным данным как $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, так и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ следует рассматривать как принадлежащие к нецентросимметричной пр. гр. T^4 .

Анализ колебательных спектров. Хотя пр. гр. T_h^6 и T^4 не относятся к группам с едиными законами дифракционного погасания, методику уточнения пр. гр. среди групп с едиными законами дифракционного погасания [Архипенко, Бокий, 1978] можно использовать для выбора пр. гр. T_h^6 или T^4 . Эта методика включает фактор-групповой анализ предполагаемых структурных моделей и сравнение расчета с экспериментальными данными.

Из структурных данных [Hamilton, 1957] известны координаты атомов для нитратов типа $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ для пр. гр. T_h^6 (табл. 2). Эти же координаты можно использовать для пр. гр. T^4 (табл. 3). Локальная симметрия NO_3 -ионов — C_{3v} (для обеих моделей пр. гр.).

Полные колебательные представления для оптически активных мод имеют вид:

для T_h^6 пр. гр.

$$F(\text{NO}_3) = 2A_g(\text{КР}) + 2E_g(\text{КР}) + 6F_g(\text{КР}) + 6F_u(\text{ИК})$$

$$F(R') = 1A_g(\text{КР}) + 1E_g(\text{КР}) + 3F_g(\text{КР}) + 3F_u(\text{ИК})$$

$$F(T') = 1A_g(\text{КР}) + 1E_g(\text{КР}) + 3F_g(\text{КР}) + 5F_u(\text{ИК})$$

для T^4 пр. гр.

$$F(\text{NO}_3) = 4A(\text{КР, ИК}) + 4E(\text{КР, ИК}) + 12F(\text{КР, ИК})$$

$$F(R') = 2A(\text{КР}) + 2E(\text{КР}) + 6F(\text{ИК, КР})$$

$$F(T') = 3A(\text{КР}) + 3E(\text{КР}) + 8F(\text{ИК, КР}).$$

Координаты и симметрия атомов для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в пр. гр. T_h^6

[International Tables, 1969], № 205						Координаты атомов			Позиция атомов	Симметрия по Шенфлису
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
24	<i>d</i>	1	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	0,266	0,219	0,467	24 O	C_1
8	<i>c</i>	3	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i>	0,344	0,344	0,344	8 N	C_3
4	<i>b</i>	$\bar{3}$	0,5	0,5	0,5					C_{3i}
4	<i>a</i>	$\bar{3}$	0	0	0	0	0	0	4 Pb	C_{3i}

$$T_h^6: C_1(24); 2C_{3i}(4); C_3(8).$$

Таблица 3

Координаты и симметрия атомов для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в пр. гр. T^4

[International Tables, 1969], № 198				Координаты атомов			Позиция атомов	Симметрия по Шенфлису
			<i>xyz</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
12	<i>b</i>	1	<i>xyz</i>	0,266	0,219	0,467	120 ₁ ; 120 ₂	C_1
				0	0	0	4Pb	C_3
4	<i>a</i>	3	<i>xxx</i>	0,344	0,344	0,344	4N ₁ ; 4N ₂	C_3

$$T^4: C_1(12); C_3(4).$$

Для таких соединений, как нитраты, сравнение удобно проводить по внутренним NO_3 -колебаниям. Теоретические и экспериментально полученные значения внутренних колебаний NO_3 -ионов, распределенные относительно частот колебаний свободного иона, приведены в табл. 1.

В литературе упоминаются некоторые возможные причины появления частот с малой интенсивностью в области внутренних колебаний, которые могут осложнить однозначную интерпретацию. Это колебания изотопных форм NO_3 -ионов [Kato, Rolfe, 1967]; гармоника и суммарно-разностные частоты [Schutte, 1968], Ферми-резонанс; вращение молекулярного иона NO_3^- [Seward, Narayanamurti, 1966]; тенденция образовывать беспорядочные фазы, связанные с вращением или позиционным беспорядком [Brooker, Bates, 1973].

Прежде всего следует отметить, что из-за особенностей строения нитратов типа $\text{R}^{2+}(\text{NO}_3)_2$ полного спектра, соответствующего внутренним колебаниям NO_3 -групп, ни в ИК-, ни в КР получить не удастся (см. табл. 1). В принципе соответствие частот в ИК- и КР-спектрах могло бы послужить основанием для вывода о нецентросимметричной пространственной группе, но в этом случае необходимо быть уверенным, что измерение значений частот проведено с большой точностью. Наши поляризационные КР-измерения на монокристаллах совпадают с данными, которые приведены в работе [Brooker, Bates, 1973].

Соотношение интенсивностей в группе частот в области 1030–1049 cm^{-1} действительно такое, что можно предположить наличие изотопического расщепления; результаты расчетов, приведенные в работе [Kato, Rolfe, 1967] и повторенные нами, практически совпадают с экспериментальными данными. Но этот эффект наблюдается только на одной группе частот $\nu_1(A_1)$. Поэтому если изотопическое расщепление и имеет место, то оно может накладываться на тонкое расщепление, обусловленное взаимодействием ионов в кристалле.

Наиболее полная картина ИК-спектра регистрируется в области ν_4 (E)-колебаний (рис. 2), причем все они настолько интенсивны, что никак не могут быть приписаны ни гармоникам ($2\nu_2$), ни суммарно-разностным частотам ($\nu_2 + \nu_3$) или изотопным формам (у полос поглощения сопоставимые значения интенсивностей). Этих четко выраженных частот четыре,

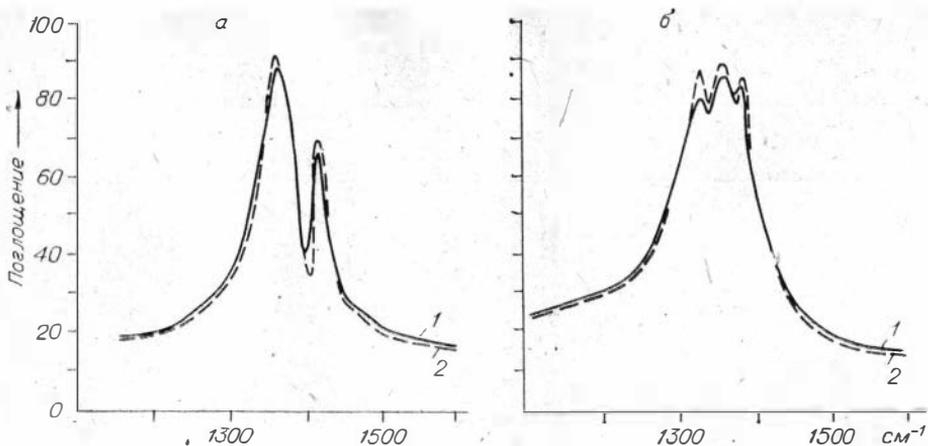


Рис. 2. ИК-спектры поглощения при низкой (1) и комнатной (2) температурах для соединений $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (а) и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (б) в области ν_1 -колебаний. (Съемка в камере VTh-2 на приборе UR-20).

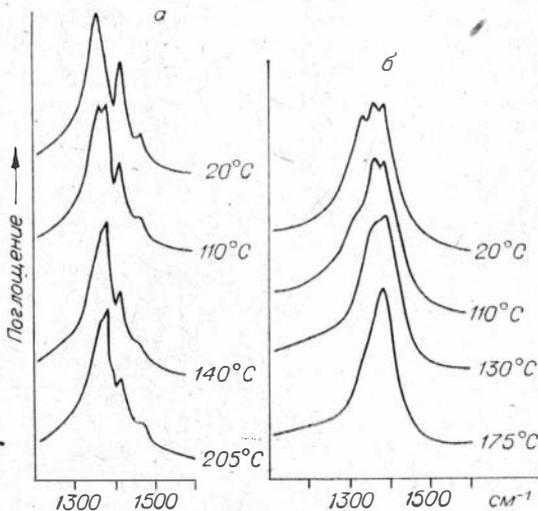
одна из них в виде плеча, но и эта полоса достаточно интенсивна, т. е. все частоты принадлежат внутренним колебаниям NO_3 -ионов. Следовательно, сравнение числа полученных частот с рассчитанными моделями дает основание полагать, что $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ принадлежат к пр. гр. T^4 (23).

В надежде получить более полную информацию была проведена съемка ИК-спектра поглощения и при низкой температуре. При температуре жидкого азота было зарегистрировано существенное изменение соотношений интенсивностей, особенно заметное для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (см. рис. 2). Такое изменение соотношений интенсивностей свидетельствует о том, что и силовые константы в NO_3 -группах претерпевают какие-то изменения из-за преобразований локальной симметрии NO_3 -групп, связанной, возможно, с фазовым переходом.

Совершенно неожиданное подтверждение различий в силе связей NO_3 -групп с катионом Ba и Pb мы получили при съемке ИК-спектра поглощения при повышении температуры до 200°C .

По данным термогравиметрических измерений известно, что первый эндотермический эффект для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ соответствует $T = 598^\circ\text{C}$ [Hogan e. a., 1957], а для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $T = 405^\circ\text{C}$ [Марковский, Сапожников, 1960].

При температурных исследованиях, проводимых в камере VTh-2 при постепенном повышении T до 200°C (образец готовился обычным методом прессования (2 г KBr с 3 мг исследуемого вещества)), в ИК-спектре



наблюдались резкие изменения в области 1400 см^{-1} , необратимые при понижении температуры (рис. 3), причем для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ новая полоса поглощения при 1380 см^{-1} начала появляться почти сразу, при $T = 30^\circ\text{C}$, а при $T = 160^\circ\text{C}$ уже исчезает вся тонкая структура и остается только одна полоса поглощения при $\sim 1380\text{ см}^{-1}$. Для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ такая же полоса по-

Рис. 3. ИК-спектры поглощения $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (а) и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (б) при температурах до 200°C . (Съемка в камере VTh-2 на приборе UR-20.)

глощения начала появляться при более высокой температуре ($T=110^{\circ}\text{C}$), ее интенсивность также увеличивается по мере повышения T , но, в отличие от $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, остаются и прежние полосы поглощения (см. рис. 3). Полученные изменения также оказались необратимыми при понижении температуры до комнатной. Поскольку наблюдаемые изменения в спектре оказались необратимыми, мы пришли к выводу, что при повышении температуры в таблетке KBr происходит обменная реакция по типу $2\text{KBr} + (\text{BaNO}_3)_2 \rightarrow 2\text{K}(\text{NO}_3) + \text{BaBr}_2$. Проведенная контрольная съемка, заключающаяся в раздельном нагреве $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ до 200°C с последующей съемкой ИК-спектра (также методом прессования в таблетке из KBr), подтвердила наличие обменной реакции нитратов с KBr .

Это различие способности нитратов Ba и Pb к обменной реакции с KBr при повышении температуры согласуется с термодинамическими измерениями: первый эндотермический эффект для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ происходит при $T = 405^{\circ}\text{C}$, а для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — при $T = 598^{\circ}\text{C}$. Следовательно, и энергия связи $\text{R}^{2+} - \text{NO}_3$ для катионов Ba и Pb различная, причем в соединении $\text{Pb} - \text{NO}_3$ значительно ниже, чем в $\text{Ba} - \text{NO}_3$. Очевидно, эта силовая константа связи и определяет возможность большего или меньшего поворота NO_3 -иона и соответствующего изменения симметрии в этих соединениях.

ВЫВОДЫ

1. Методом порошковой рентгеновской дифракции выявлены рефлексы, запрещенные для пр. гр. T_h^6 ; следовательно, как $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, так и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ следует относить к пр. гр. T^4 (23).

2. Сравнение числа ИК и КР частот с рассчитанными для моделей пр. гр. T^4 и T_h^6 дает основание считать и по данным колебательной спектроскопии соединения $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ принадлежащими к пр. гр. T^4 .

3. По анализу ИК-спектра показано, что при понижении температуры происходит изменение локальной симметрии NO_3 -групп, связанное, очевидно, с фазовым переходом как для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, так и для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

4. Выявлена способность к обменной реакции с KBr при повышении температуры. Для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ обменная реакция проходит полностью и начинается при $T = 30^{\circ}\text{C}$; для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ обменная реакция проходит частично, начинается при $T = 180^{\circ}\text{C}$.

5. Из различий в способности к обменной реакции следует, что связь $\text{Pb} - \text{NO}_3$ слабее, чем связь $\text{Ba} - \text{NO}_3$. Следовательно, и подвижность NO_3 -иона в соединении $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ значительно выше, чем у $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

ЛИТЕРАТУРА

- Архипенко Д. К., Бокий Г. Б. О возможности уточнения пространственной группы симметрии методом колебательной спектроскопии. — Кристаллография, 1978, т. 22, вып. 6, с. 1176—1181.
- Балуэтин А. В., Левина И. М., Новосельцева Т. П. Морфологическая симметрия кристаллов азотнокислого бария. — Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 4, с. 734—735.
- Биршток Р. О форме NO_3 -групп в структуре нитрата бария. — В кн.: VII Международный конгресс и симпозиум по росту кристаллов. (Тезисы докладов). М. Наука, 1966, с. 43.
- Марковский Л. Я., Сапожников Ю. П. О некоторых свойствах селенистокислого свинца. — Журн. неорг. химии, 1960, т. 5, вып. 12, с. 2655—2661.
- Микульская Е. К. К вопросу о пьезоэлектричестве минералов. — В кн.: Геология и экспериментальные исследования. М.: Недра, 1970, с. 28—44.
- Birnstock R. Erneute Strukturbestimmung von Bariumnitrat mit Neutronenbeugung. — Zeit. für Kristal., 1967, Bd 124, S. 310—334.
- Brooker M. N., Bates I. B. On the structure of the cubic crystals: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. An infrared and Raman study. — Spectrochim. Acta, 1973, v. 29, p. 439—452.
- Hamilton W. O. A neutron crystallographic Study of Lead Nitrate. — Acta Crystallogr., 1957, v. 10, p. 103—107.

- Hogan V. D., Gordon S., Campbell C. Differential Thermal analysis and Thermogravimetry. Applied to Potassium Perchlorate-aluminium — Barium Nitrate mixtures.— Anal. Chem., 1957, v. 29, N 2, p. 306—310.
- International Tables for X-ray Crystallography. V. 1. Symmetry groups. Birmingham, 1969. 558 p.
- Kato R., Rolfe I. Vibrational frequencies of NO_2^- and NO_3^- Ions in KBr Crystals.— Inorg. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 6, p. 1901—1910.
- Schutte C. I. H. The Crystal structures and infra-red spectra of Barium and Strontium nitrate.— Zeit. für Kristallogr., 1968, Bd 126, S. 397—402.
- Seward W. D., Narayanamurti V. Rotational degrees of Freedom of molecules in solids. I. The Cyanide Ion in alkali halides.— Phys. Rev., 1966, v. 148, N 1, p. 463—481.

Д. К. АРХИПЕНКО, Э. П. СОЛОТЧИНА, Л. Т. КОВАЛЕВА,
Т. А. КОРНЕВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРУКТУРНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ХЛОРИТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Первые исследования термических преобразований хлоритов относятся к 50-м годам. Л. Али Султана и Дж. Бриндли [Ali Sultana, Brindley, 1948; Brindley, Ali Sultana, 1950], изучая поведение кристаллов пенина при нагревании, показали, что первый эндотермический эффект в области 550—700°C обусловлен разрушением бруситового слоя, тальковый слой при этом практически не меняется. Второй эндотермический эффект в интервале температур 780—820°C, связанный с разрушением талькового слоя, переходит в экзотермический эффект, сопровождающийся рекристаллизацией обезвоженных продуктов распада в структуру оливина и шпинели [Бриндли, 1965; Термический анализ..., 1974].

Рентгеновскому и ИК-исследованию хлоритов при нагревании посвящены также работы [Hayashi, Oinuma, 1963; Архипенко и др., 1970; Kimbara e. a., 1973], однако о тонких эффектах, сопровождающих процесс дегидроксиляции, не сообщалось. Поскольку структура хлорита имеет много общего со слюдой, мы считали, что процессы дегидроксиляции в них будут проходить в какой-то мере аналогично. В этой связи представляют интерес основные результаты, полученные по дегидроксиляции слюд.

Установлено, что параметры элементарной ячейки дегидроксилата мусковита увеличиваются по сравнению с исходными [Brindley, 1971]. Октаэдрический катион приобретает пятерную координацию, остаточный кислород смещается на уровень октаэдрических катионов [Eberhart, 1963; Udagawa e. a., 1974].

На характер дегидратации, состав и структуру конечного продукта влияют особенности процесса термообработки. Показано [Кузнецова и др., 1981], что в квазиизотермическом режиме происходит распад структуры мусковита на две фазы, причем значения межплоскостных расстояний дегидроксилированной фазы выше, чем у мусковита и хорошо согласуются с расчетными данными [Udagawa e. a., 1974]. Эти же исследователи обнаружили связь концентрации дегидроксилата с кристаллохимическими и генетическими параметрами исходных мусковитов. Важные результаты получены при изучении выхода гидроксильной воды в мусковите: установлен его многоступенчатый характер [Слонимская и др., 1978].

Как показало проведенное нами изучение процесса дегидратации хлоритов в динамическом режиме нагревания, трансформации в структуре хлоритов протекают гораздо сложнее, чем это считалось до сих пор, и отличаются от процесса дегидроксиляции в мусковитах. Для более полного и глубокого понимания характера изменений в структуре хлорита необходимо детальное изучение всех стадий процесса температурной трансформации и в первую очередь переходных состояний. Настоящая статья по-

Т а б л и ц а 1

Химический состав хлоритов, %

Компонент	Номер образца		
	415/3	310/10	724e
SiO ₂	29,47	35,12	33,08
TiO ₂	0,22	He обн.	Сл.
Al ₂ O ₃	19,38	13,59	12,15
Fe ₂ O ₃	1,09	Сл.	1,40
FeO	8,56	0,18	Сл.
MnO	0,06	He обн.	»
MgO	28,50	35,28	35,58
CaO	0,10	He обн.	Сл.
Na ₂ O	0,04	0,01	0,01
K ₂ O	0,06	0,01	Сл.
P ₂ O ₅	0,004	He обн.	0,04
Cr ₂ O ₃	0,05	2,20	4,19
NiO	0,03	0,11	He обн.
H ₂ O ⁻	He обн.	0,90	0,52
H ₂ O ⁺	11,74	12,60	13,0
С у м м а . . .	99,31	100,00	100,16
F, мол. %	15,78	0,40	1,99

Т а б л и ц а 2

Количество ионов в пересчете на 10 катионов

Слой		Номер образца		
		415/3	310/10	724e
Тетраэдрический	Si	2,85	3,32	3,137
	Al ^{IV}	1,15	0,68	0,863
Октаэдрический	Al ^{IV}	4,06	0,83	0,503
	Mg	4,11	4,98	5,027
	Fe ³⁺	0,08		0,402
	Fe ²⁺	0,69	0,02	
	Cr	Сл.	0,16	0,319
	Ni	0,01	0,01	0,020
	Mn			
	Ti	0,02		
	Ca	0,01		
	Na		Сл.	
K		»		
	ОП	7,58	8,52	8,00

Примечание. Анализы 415/3 выполнены в химической лаборатории ИГиГ СО АН СССР, аналитик П. А. Сердюкова; остальные анализы выполнены на микрозонде ХА-5А в ИГиГ, оператор О. С. Хмельникова; расчет кристаллохимических соотношений проводил О. Л. Банников.

священа комплексному исследованию процесса температурной трансформации структуры хлоритов различного состава методом рентгеновского, ИК-спектроскопического и термического анализов. Некоторые полученные нами новые данные уже были использованы для анализа специальных геологических проблем [Велинский и др., 1983].

Эксперимент. Объектами исследования послужили три образца хлорита — 415/3, 310/10, 724e *. Химический и катионный составы образцов приведены в табл. 1 и 2.

* Обр. 415/3 обнаружен в жиле хлорита из контакта дайки габбро-диабазы с серпентинизированным оливинитом на Тарлашкинском гипербазитовом массиве (Южная Тува); обр. 310/10 — в хлорите из контакта с жилой рудного хромита на гипербазитовом массиве Агардаг (Южная Тува); обр. 724e — в скоплениях хлорита в контакте и внутри хромитового тела на Паранском массиве (Монголия). Авторы благодарят В. В. Велинского и О. Л. Банникова за предоставленные образцы.

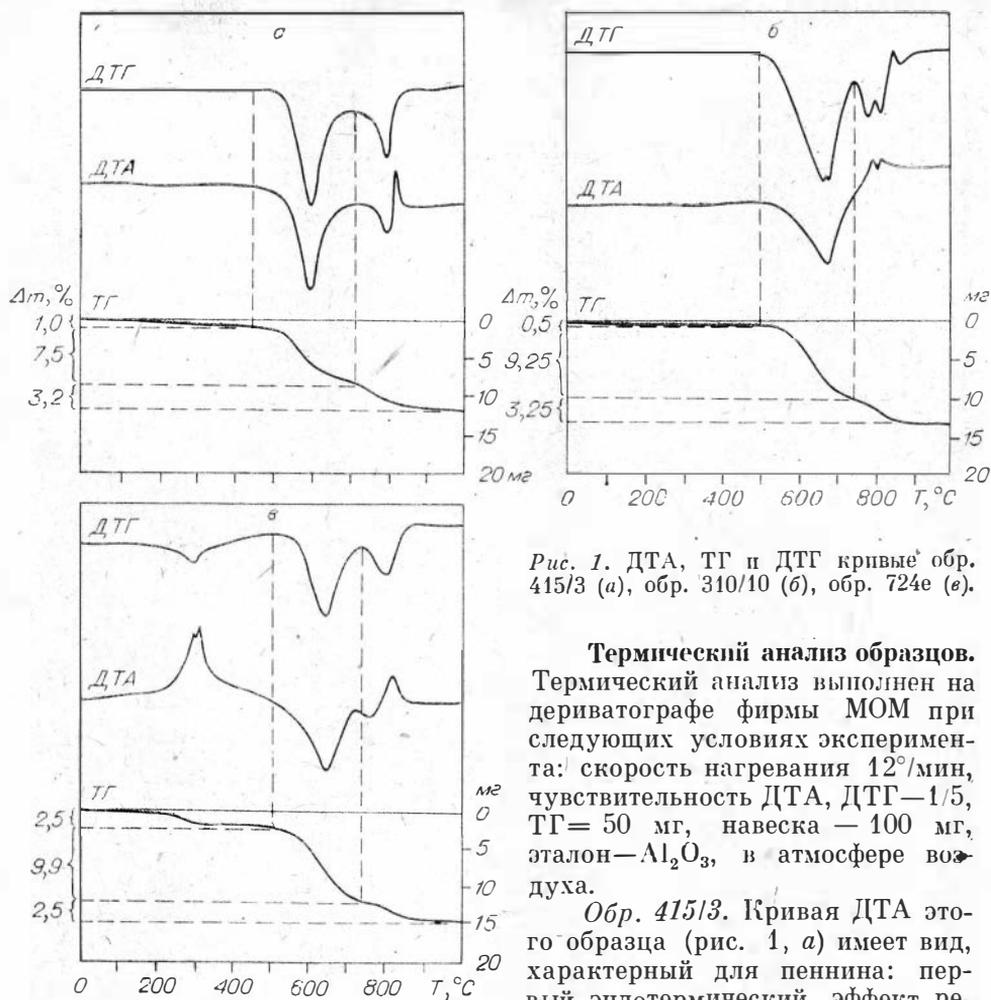


Рис. 1. ДТА, ТГ и ДТГ кривые обр. 415/3 (а), обр. 310/10 (б), обр. 724е (в).

Термический анализ образцов.

Термический анализ выполнен на дериватографе фирмы МОМ при следующих условиях эксперимента: скорость нагревания $12^\circ/\text{мин}$, чувствительность ДТА, ДТГ— $1/5$, ТГ=50 мг, навеска—100 мг, эталон— Al_2O_3 , в атмосфере воздуха.

Обр. 415/3. Кривая ДТА этого образца (рис. 1, а) имеет вид, характерный для пеннина: первый эндотермический эффект регистрируется в температурном

интервале $500-700^\circ\text{C}$ с максимумом при 590°C . Потеря массы в этом интервале температур составляет 7,5%. Второй эндотермический эффект с максимумом при 800°C переходит в сильный экзотермический эффект при 820°C . На кривой ДТГ в этом температурном интервале регистрируется прогиб с максимумом при 810°C . Потеря массы, соответствующая ему на кривой ТГ, составляет 3,2%.

Обр. 310/10. Комплексным термическим анализом установлены два этапа обезвоживания минерала (рис. 1, б). На кривой ДТА регистрируется эндотермическая реакция в интервале температур $640-750^\circ\text{C}$ с максимумом при 670°C . На кривой ДТГ этому эндозффекту соответствует прогиб с двумя максимумами—при 660 и 680°C , потеря массы, соответствующая этому прогибу, судя по кривой ТГ, составляет 9,25%. Второй этап дегидратации отмечается в температурном интервале $750-850^\circ\text{C}$ только по термогравиметрическим кривым. На кривой ДТГ фиксируется прогиб с двумя максимумами: 780 и 810°C . Потеря массы, соответствующая этому прогибу, составляет 3,25%. На кривой ДТА в этом интервале температур фиксируется двойной экзотермический эффект с максимумами при 790 и 810°C . Здесь более сильный экзотермический процесс, связанный с кристаллизацией продуктов распада хлорита, перекрывает эндотермическую реакцию удаления гидроксильных групп. На кривой ДТГ при 850° отмечается максимум, связанный, по-видимому, с окислением хрома.

Обр. 724е. На кривой ДТА кеммерерита (рис. 1, в) первая эндотермическая реакция протекает в широком температурном интервале ($550-740^\circ\text{C}$) и имеет максимум при 650°C . Обе термогравиметрические кривые в

Порошковые данные исходных образцов хлоритов

00l	415/3		310/10		724e	
	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
001	14,16	100	14,30	100	14,26	100
002	7,08	100	7,15	100	7,13	100
003	4,720	100	4,767	100	4,76	100
020	4,600	15	4,651	15	4,620	5
004	3,540	100	3,575	100	3,567	100
005	2,832	100	2,860	100	2,854	100
	2,660	5	2,650	3		
131,20 $\bar{2}$	2,584	27	2,590	13	2,582	4
132,201	2,542	45	2,547	25	2,543	7
			2,516	3	2,499	3
132,20 $\bar{3}$	2,441	40	2,445	17	2,443	7
133,202	2,382	20	2,388	27	2,404	10
006	2,360	10			2,379	12
133,20 $\bar{4}$	2,260	17	2,265	7	2,263	3
134,20 $\bar{5}$	2,070	5	2,074	5	2,143	5
007	2,023	60	2,043	50	2,040	60
135,204	2,000	50	2,011	40	2,010	12
135,20 $\bar{6}$	1,885	20	1,890	10	1,889	5
136,20 $\bar{5}$	1,823	17	1,832	10	1,831	5
008	1,770	2	1,787	5	1,783	7
300	1,740	3				
136,20 $\bar{7}$	1,715	5	1,722	5		
137,206	1,660	10	1,670	13	1,670	2
009	1,573	7	1,590	5	1,587	7
137,20 $\bar{8}$	1,567	40	1,573	30	1,574	15
060,33 $\bar{1}$	1,539	30	1,540	15	1,539	5

Параметры элементарной ячейки

a	5,328±0,005 Å	5,350±0,005 Å	5,333±0,005 Å
b	9,234±0,005 Å	9,240±0,005 Å	9,234±0,005 Å
c	14,27±0,01 Å	14,41±0,01 Å	14,39±0,01 Å
β	96°59'	97°00'	97°04'

Примечание. 415/3—724e — номера образцов.

этом интервале температур фиксируют потерю массы. Судя по кривой ТГ, она составляет 9,5%. Второй этап дегидратации на кривой ДТА почти незаметен: эндотермическая реакция перекрывается более сильной экзотермической реакцией с максимумом при 830°C, вызванной образованием новых минеральных фаз из продуктов распада. Этим двум процессам на кривой ДТГ соответствует четкий прогиб с максимумом при 820°C, а на кривой ТГ — потеря массы, равная 2,5%.

На кривой ДТА этого образца кроме указанных выше эффектов наблюдается интенсивный экзотермический эффект с двойным максимумом: при 310 и 330°C, которому на кривых ДТГ и ТГ соответствует потеря массы, что, вероятно, связано с выгоранием органического вещества (возможно, серы).

Рентгеновское изучение хлоритов. Рентгенографический анализ образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-3.0, излучение $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор на отраженном пучке, антирассеивающая щель — 0,8 мм, набор горизонтальных щелей — 2 мм: 0,25 мм, вертикальная щель — 8 мм, трубка БСВ-22, $U = 40$ кВ, $I \approx 24$ мА.

Порошковые дифракционные данные исходных образцов хлоритов представлены в табл. 3, здесь же приведены параметры элементарных ячеек. У хлоритов, имеющих в своем составе хром, параметры элементар-

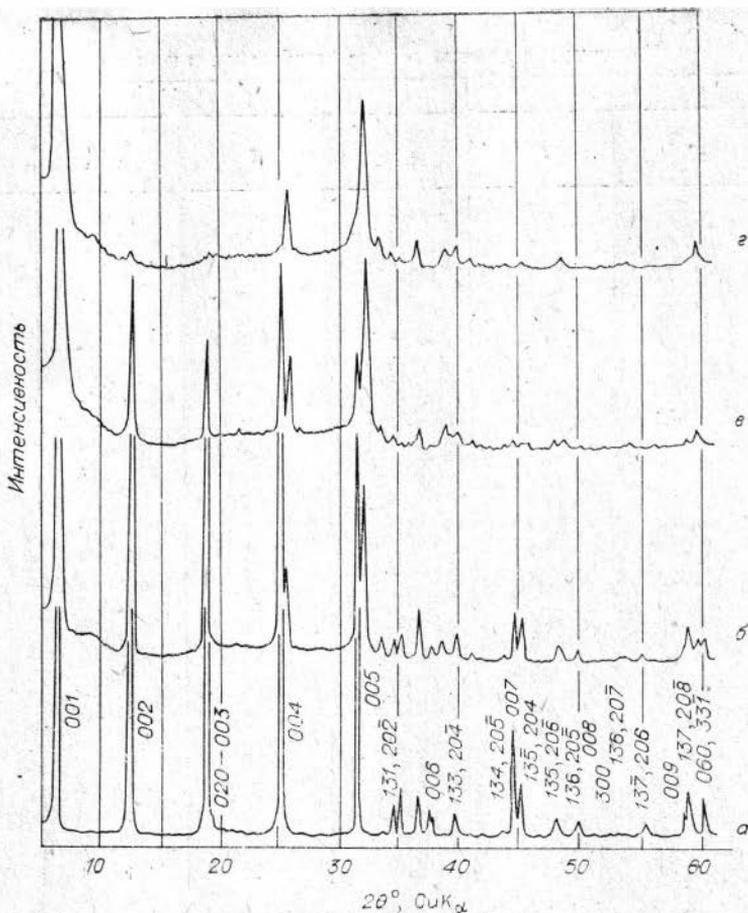


Рис. 2. Дифрактограммы обр. 415/3.

а — исходное состояние; б — нагрев до 720°C; в, г — образец отожжен при 720°C в течение 3 ч (в), 20 ч (г).

ной ячейки выше, чем у пеннина, что согласуется с результатами работы Д. М. Лафам [Lapham, 1958].

Наибольший интерес представляют изменения, происходящие в структуре хлоритов в температурном интервале первого эндоэффекта. Дифрактограмма обр. 415/3, прогретого до 600°C, отличается от дифрактограммы исходного образца расщеплением рефлекса 005. Вместо отражения с $d = 2,832 \text{ \AA}$ появляются два отражения с $d = 2,835$ и $2,807 \text{ \AA}$, интенсивность второго примерно в 3 раза ниже первого. Зафиксировать расщепление остальных рефлексов при обычной съемке не удалось вследствие малой интенсивности рефлексов фазы II и близости межплоскостных расстояний. Судя по значению рефлекса 005, межплоскостные расстояния первого базального отражения фаз I и II близки:

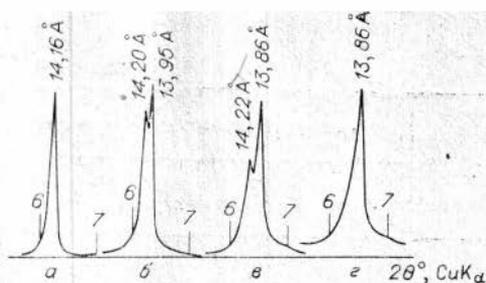
$$d_{001}^I = 14,18 \text{ \AA}, \quad d_{001}^{II} = 14,04 \text{ \AA}.$$

Особенно детально нами исследовано поведение пеннина (обр. 415/3) при температуре 700—720°C, когда полностью завершается первая эндотермическая реакция. На рис. 2 приведены дифрактограммы, полученные при съемке запрессованных в таблетку препаратов, выдержанных при температуре 720°C в течение разных промежутков времени.

При сравнении рентгенограмм исходного образца (см. рис. 2, а) и прогретого до 720°C (см. рис. 2, б) обнаруживаются существенные различия. На рентгенограмме прогретого образца наблюдается расщепление базальных отражений. Наиболее отчетливо оно проявляется на рефлексах чет-

Рис. 3. Отражение 001
обр. 415/3.

a — исходное состояние; *б* —
нагрев до 720°C; *в*, *г* — об-
разец отожжен в течение
3 ч (*в*), 20 ч (*г*).



вертого и пятого порядков. Отражение с индексами 060, $33\bar{1}$ (для удобства будем называть его просто отражением 060) также расщепляется: кроме отражения с $d = 1,539 \text{ \AA}$, что соответствует d_{060} исходного хлорита, появляется отражение с $d_{060} = 1,548 \text{ \AA}$. Оба рефлекса надежно зафиксированы с помощью метода «косых рентгеновских текстур» при установочном угле $\varphi = 90^\circ$. Кроме того, на рентгенограмме присутствует слабое размытое отражение с межплоскостным расстоянием $\sim 10 \text{ \AA}$ (слюда?) и отражение с $d = 2,67 \text{ \AA}$ (гематит?), значения межплоскостных расстояний рефлексов общего положения не изменились, но наблюдается их уширение и уменьшение интенсивности.

Для того чтобы надежно зафиксировать расщепление всех базальных отражений, нами была проведена специальная съемка ориентированных препаратов со скоростью $1/8^\circ/\text{мин}$ и узкой ($0,1 \text{ мм}$) выходной щелью. Все базальные отражения, которые удалось зафиксировать, до девятого порядка включительно, расщепились (табл. 4). Таким образом, установлено, что в образце присутствуют две фазы, дающие целочисленные серии базальных отражений. Фаза I доминирует, имеет межплоскостное расстояние $d_{001} = 14,20 \text{ \AA}$, что несколько превышает d_{001} исходного образца ($14,16 \text{ \AA}$), фаза II присутствует в подчиненном количестве и имеет $d_{001} = 13,95 \text{ \AA}$.

Существенные изменения происходят в интенсивностях базальных отражений (см. табл. 3). Если в исходном образце наибольшую интенсивность имеет рефлекс 004, а затем следуют рефлексы 002, 003, 001, 005, то в фазе I рефлексы располагаются в порядке убывания интенсивности следующим образом: 002, 004, 001, 003, 005; при этом относительная интенсивность отражения 001 возросла по сравнению с интенсивностью в исходном образце примерно в 2,5 раза. В фазе II расположение первых пяти рефлексов в порядке убывания интенсивности следующее: 001, 005, 004, 002, 003. Интенсивность рефлекса 001 очень велика, она в 9 раз превышает интенсивность рефлекса 005, второго в этой последовательности. Соотношения интенсивностей первых базальных рефлексов обеих фаз приведены на рис. 3, где видно, что при нагревании образца до 720°C интенсивность рефлекса 001 фазы II превышает интенсивность рефлекса 001 фазы I (см. рис. 3, б).

Следует отметить, что рентгенограммы нагретого до 720°C и выдержанного при этой температуре в течение 0,5 ч образцов практически неразличимы. Отжиг образца при этой температуре более длительное время приводит к дальнейшим изменениям в структуре минерала. Рентгенограмма образца, отожженного при температуре 720°C в течение 3 ч, приведена на рис. 3, в. Прежде всего обращает на себя внимание изменение соотношений интенсивностей базальных отражений обеих фаз: интенсивность всех базальных отражений фазы I уменьшилась, фазы II — увеличилась. Особенно это заметно на рефлексах четвертого и пятого порядков. Изменилось также соотношение интенсивностей базальных отражений и в самих фазах (см. табл. 4). Расположение первых пяти порядков в соответствии с убыванием интенсивности в фазе I следующее: 001, 004, 005, 002, 003;

00l	Исходный образец			~0,5 ч					
				Фаза I			Фаза II		
	d, Å	I	I _{норм}	d, Å	I	I _{норм}	d, Å	I	I _{норм}
001	14,16	432	37	14,20	197	91	13,95	232	100
002	7,08	1108	96	7,10	217	100	6,98	6	2,6
003	4,72	820	71	4,73	141	65	4,65	4	1,7
004	3,54	1160	100	3,55	206	95	3,488	12,5	5,4
005	2,832	328	28	2,840	54	25	2,790	26	11,2
006	2,360	11	1	2,367	2	1	2,325	3	1,3
007	2,023	69	6	2,029	7,8	3,5	1,993	1	0,4
008	1,770	2	0,2						
009	1,573	14	1	1,578	4,4	2	1,550	2,2	0,9
0010	1,416	42	4						
0011	1,287	3	0,2						
0012	1,180	21	2						
0013									
0014	1,011	13	1						
060,331 *	1,539			1,539			1,548		

* Отражение 060,331 зафиксировано методом «косых рентгеновских текстур».

в фазе II: 001, 005, 004, 002, 003. При этом отражение 001 фазы II существенно увеличилось по сравнению с фазой I (см. рис. 3, в). Кроме того, все базальные отражения уширились, рефлексы общего положения сильно размыты и малы по интенсивности. Величина d_{001} фазы I возросла до 14,22 Å, фазы II — уменьшилась до 13,86 Å. Отражение 060 фазы I также сильно уменьшилось, о его присутствии свидетельствует лишь асимметрия отражения 060 фазы II. По-прежнему фиксируется размытое отражение с $d \sim 10$ Å, а также отражение с $d = 2,67$ Å.

Отжиг образца при 720°C более длительное время приводит к дальнейшему уменьшению интенсивностей базальных отражений фазы I, фаза II также претерпевает существенные изменения в соотношениях интенсивностей. На рис. 3 приведена дифрактограмма образца, отожженного при этой температуре в течение 20 ч. Образец представлен в основном фазой II, фаза I практически полностью разрушена (видны лишь следы ее базальных отражений), присутствуют отражения с $d \sim 10$ и $\sim 2,67$ Å. Расположение рефлексов в порядке убывания интенсивности следующее: 001, 005, 004, 003, 002. По сравнению с предыдущим образцом уменьшилась интенсивность второго порядка. Присутствуют некоторые рефлексы общего положения, диффузная линия с $d \sim 10$ Å, линия с $d = 2,67$ Å стала более интенсивной.

Для выяснения особенностей распределения катионов в одноэтажных (бруситовых) и трехэтажных (тальковых) слоях при отжиге образца были построены одномерные синтезы Фурье, позволившие получить распределение электронной плотности вдоль нормали к слоям. Значения структурных амплитуд вычислены по интенсивности отражений 00l.

Для исходного образца удалось зафиксировать 14 порядков, для отожженных — 9. Переход от интенсивностей к экспериментальным структурным амплитудам осуществлялся через порошковый лоренц-поляризационный фактор:

$$|F_0|^2 = \frac{I}{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}}$$

Знаки структурных амплитуд заимствованы из работы [Brindley, Ali Sultana, 1950]. Полученные в результате синтеза распределения электронной

исходного и отожженного при 720°C хлорита (обр. 415/3)

3 ч						20 ч		
Фаза I			Фаза II			Фаза II		
$d, \text{Å}$	I	$I_{\text{норм}}$	$d, \text{Å}$	I	$I_{\text{норм}}$	$d, \text{Å}$	I	$I_{\text{норм}}$
14,22	1240	100	13,86	2090	100	13,86	1350	100
7,11	73	5,9	6,93	89	4	6,93	8	0,6
4,74	57	4,6	4,617	12	0,6	4,620	10	0,7
3,555	117	9,4	3,465	92	4,4	3,465	82	6
2,844	95	7,7	2,770	233	11	2,772	189	14
2,370	1		2,310	26	1,2	2,310	24	1,8
2,031	5	0,4	1,980	10	0,5	1,980	6	0,4
1,580	4	0,4	1,544	25	1,2	1,545	24	1,8
						1,548		

плотности для исходного и нагретого до 720°C образцов вдоль нормали к слоям приведены на рис. 4. Следует иметь в виду, что для исходного образца $d_{001} = 14,16 \text{ Å}$, для фазы I — 14,20 Å, для фазы II — 13,95 Å (т. е. цена деления для всех трех фаз разная).

Из соотношения интенсивностей высот пиков, соответствующих октаэдрическим сеткам трехэтажных и двухэтажных слоев исходного образца, следует, что высота пика, отвечающего октаэдрическим катионам в трехэтажном слое, лишь незначительно превышает высоту соответствующего пика в одноэтажном слое. Между бруситовым и тальковым слоями расположен максимум с координатой 0,15. Аналогичный максимум наблюдали В. В. Власов и В. А. Дриц в диоктаэдрическом хлорите [Власов, Дриц, 1967]. Вероятно, он соответствует межслоевым катионам Ca, Na, локализующимся в октаэдрической координации между одно- и трехэтажными слоями [Белов, 1950].

Кривые распределения электронной плотности фаз I и II существенно отличаются от кривой исходного образца. В обеих фазах бруситовый слой претерпел полную перестройку. В фазе I максимум, соответствующий катионам Mg(Fe, Al), передвинулся на расстояние 0,501 Å от начала ячейки в направлении талькового слоя. Максимум Si(Al), O придвинулся к нему. Расстояние между ними сократилось до 3,475 Å (в исходном оно составляет 4,106 Å). Расстояние Si(Al), O — Mg(Fe, Al)_{тальк} увеличилось (3,124 Å) по сравнению с исходным (2,974 Å).

В фазе II максимум октаэдрических катионов бруситового слоя отстоит от начала ячейки на расстояние 0,907 Å, тетраэдрический максимум придвинулся к нему (3,906 Å), расстояние между ними составляет 2,999 Å. Изменилось также окружение октаэдрических катионов в тальковом слое: максимум O, OH находится на расстоянии 1,256 Å от максимума Mg(Fe, Al)_{тальк}, в то время как в исходном образце расстояние между ними 1,133 Å. Расстояние Si(Al), O — Mg(Fe, Al)_{тальк} составляет 3,069 Å.

Кривые распределения электронной плотности образцов, отожженных при 720°C в течение 3 и 20 ч, приведены на рис. 5. Для фазы I $d_{001} =$

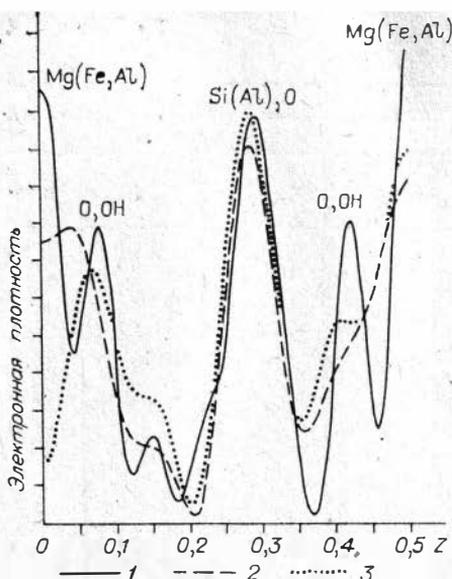


Рис. 4. Кривые распределения электронной плотности вдоль нормали к слоям обр. 415/3.

1 — исходный образец; 2, 3 — фаза I (2) и фаза II (3) нагретого до 720°C образца

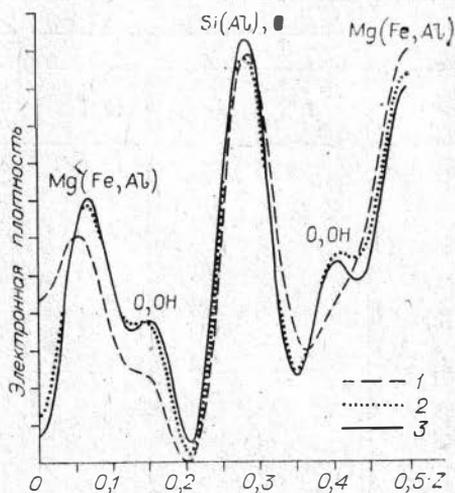


Рис. 5. Кривые распределения электронной плотности вдоль нормали к слоям обр. 415/3.

1, 2 — фаза I (1) и фаза II (2) отожженного при 720°C в течение 3 ч образца; 3 — отожженный при 720°C в течение 20 ч образец.

$= 14,22 \text{ \AA}$, для фазы II $d_{001} = 13,86 \text{ \AA}$. Минимум электронной плотности в начале ячейки у обеих фаз стал более глубоким.

В фазе I максимум октаэдрических катионов бруситового слоя сместился на $0,711 \text{ \AA}$ от начала ячейки и приблизился к тетраэдрическому максимуму ($4,053 \text{ \AA}$). Расстояние между $\text{Mg(Fe, Al)}_{\text{брус}}$ и Si(Al), O сократилось до $3,342 \text{ \AA}$, расстояние $\text{Si(Al), O} - \text{Mg(Fe, Al)}_{\text{талык}}$ стало $3,057 \text{ \AA}$. В фазе II максимум катионов бруситового слоя располагается на расстоянии $0,901 \text{ \AA}$ от начала ячейки, расстояние между ним и Si(Al), O составляет $2,980 \text{ \AA}$, а между Si(Al), O и $\text{Mg(Fe, Al)}_{\text{талык}}$ — $3,049 \text{ \AA}$. Максимум плотности O, OH приблизился к $\text{Mg(Fe, Al)}_{\text{талык}}$ и расстояние между ними стало $1,247 \text{ \AA}$.

Кривая распределения электронной плотности образца, отожженного в течение 20 ч, отличается от кривой фазы II (t отжига 3 ч) лишь более четко выраженными максимумами и минимумами, сдвига пиков не наблюдается.

Следующей точкой, в которой изучались преобразования в структуре пеннина, является температура 1000°C . Рентгеновским анализом установлен состав продуктов дегидратации пеннина: шинель и оливин. Присутствует также слабая линия с $d \sim 3,16 \text{ \AA}$, которая, возможно, принадлежит энстатиту. Все рефлексы на рентгенограмме уширены, что свидетельствует о дефектности структур новообразованных минералов. На дифрактограмме образца, нагретого до 1200°C , наблюдается увеличение интенсивности отражений новообразованных фаз, надежно устанавливается присутствие энстатита. Происходит упорядочение структур этих минералов, о чем свидетельствует сужение линий на дифрактограмме.

Для сравнения были изучены изменения, происходящие в структуре кеммерерита при нагреве в динамическом режиме. Дифрактограммы кеммерерита (обр. 310/10), исходного и отожженного при температурах 660 , 800 и 1000°C , приведены на рис. 6. Нагревание кеммерерита до температуры 660°C приводит так же, как и в случае пеннина, к раздвоению базаль-

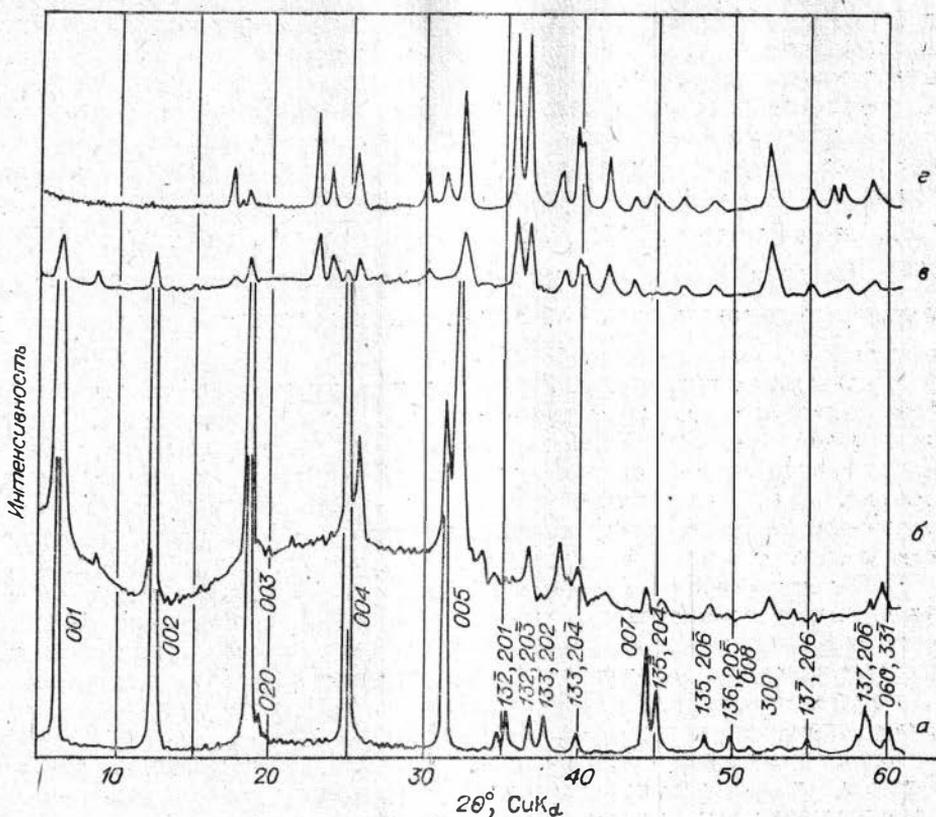


Рис. 6. Дифрактограммы обр. 310/10.

а — исходный образец; б — г — образец, нагретый до 660(б), 800(в), 1000°C (г).

ных отражений (см. рис. 6, б). При этом значение первого базального отражения фазы I немного выше ($d_{001} = 14,34 \text{ \AA}$), чем у исходного образца, а фазы II — существенно ниже ($d_{001} = 14,03 \text{ \AA}$). Порошковые дифракционные данные обеих фаз, полученные при съёмке ориентированного препарата, приведены в табл. 5.

Порядок расположения рефлексов по степени убывания их интенсивностей в обеих фазах изменился по сравнению с исходным. Если в исходном образце наиболее интенсивное отражение 002, за ним следуют 003, 004, 001, 005, то в фазе I рефлексы располагаются в следующем порядке: 001, 004, 003, 002, 005, а в фазе II — 001, 005, 004, 002, 003.

Порядок расположения рефлексов в фазе II кеммерерита лишь незначительно отличается от порядка в фазе II пеннина, поменялись места-

Таблица 5
Дифракционные данные кеммерерита, нагретого до 660°C
(обр. 310/10)

00l	Фаза I			Фаза II		
	$d, \text{ \AA}$	I	$I_{\text{норм}}$	$d, \text{ \AA}$	I	$I_{\text{норм}}$
001	14,34	95	100	14,03	150	100
002	7,17	17	18	7,02	25	16,7
003	4,78	25	26	4,677	10	6,7
004	3,587	30	32	3,508	23	15
005	2,868	14	15	2,806	55	37
006						
007	2,049	4	4	2,004	4	3
008				1,753	2	1
009	1,593	2	2	1,559	5	3

ми отражения 002 и 004. Для исходного и нагретого до 660°C образцов был выполнен одномерный синтез Фурье. Кривые распределения электронной плотности фаз I и II обр. 310/10 ведут себя аналогично кривым распределения этих фаз в обр. 415/3. Единственным отличием в распределении плотности фазы I является отсутствие небольшого прогиба в позиции октаэдрических катионов бруситового слоя. В фазе II смещение октаэдрического максимума от начала ячейки больше, чем в фазе II обр. 415/3, оно составляет 1,122 Å. Расстояние между этим максимумом и Si(Al), O-пиком 3,017 Å, между тетраэдрическим и октаэдрическим максимумами талькового слоя — 2,876 Å. В исходном кеммерерите это расстояние 3,003 Å.

Дальнейший нагрев обр. 310/10 в динамическом режиме приводит к образованию оливина, хромшпинели и слюдоподобного минерала. Однако еще при температуре 800°C фаза II хлорита окончательно не разрушена, на дифрактограмме сохраняются его наиболее сильные линии (см. рис. 6, *в*). Дальнейший отжиг при $t = 1000^\circ\text{C}$ приводит к полному разложению хлорита и слюдоподобного минерала. В образце рентгеновским анализом установлены лишь оливин и хромшпинель (см. рис. 6, *з*).

ИК-спектроскопия хлоритов. ИК-спектры поглощения хлоритов получены на спектрофотометре «Пай Уникам SP3-300» в спектральной области 250—4000 см^{-1} . Образцы готовились методом прессования таблеток из спектрально чистым, тщательно просушенным КВг. Спектр изучаемого магнезиального хлорита 415/3 (рис. 7, *а*) соответствует спектру пеннина, приведенному в картотеке Г. Менке [Moenke, 1966].

Хромовые хлориты 310/10 и 724е (см. рис. 7, *б*) дают похожие спектры (ввиду их подобия приводится лишь спектр хлорита 310/10), которые соответствуют спектру кеммерерита, описанному в работе [Krause, 1964]. При сравнении их со спектрами пеннинов, к которым близки хромсодержащие хлориты, наблюдается ряд различий. В спектрах кеммереритов более отчетливо регистрируется плечо в области 520 см^{-1} , приписываемое $(\text{Al}, \text{Cr})^{\text{VI}} - \text{Si} - \text{O}$ колебаниям [Krause, 1964], а полоса в области $\sim 360 \text{ см}^{-1}$ проявляется значительно хуже, лишь в виде плеча; практически отсутствует полоса $\sim 755 \text{ см}^{-1}$. Полоса $\nu_s \text{ Si} - \text{O} - \text{Si}$ в области $\sim 655 \text{ см}^{-1}$ в кеммереритах несколько смещена в область меньших волновых чисел. Полоса валентных колебаний ОН, которая в магнезиальных хлоритах наблюдается на 3575 см^{-1} , в кеммереритах смещается до 3590 см^{-1} .

Отмеченные несоответствия в спектрах пеннинов и кеммереритов объясняются различиями их химических составов. После первой эндотермической реакции на ИК-спектрах всех исследуемых хлоритов

наблюдается ряд изменений, как общих для кеммереритов и пеннинов, так и несходных для этих двух видов хлоритов (см. рис. 7, *в*, *з*). Как в кеммереритах, так и в пеннинах после отжига происходит выделение воды, связанной, по-видимому, с бруситовым слоем, расширяется и несколько смещается в область более высоких частот полоса

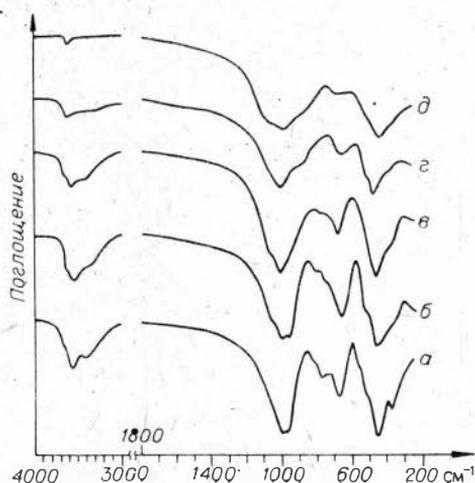


Рис. 7. ИК-спектры поглощения хлоритов.

а, в, д — магнезиальный хлорит (обр. 415/3): исходный образец (*а*), отожженный при 720°C без выдержки при этой температуре (*в*), с выдержкой 20 ч (*д*); *б, г* — кеммерерит (обр. 310/10): исходный образец (*б*), отожженный при 660°C (*г*).

$\sim 650 \text{ см}^{-1}$, исчезает тонкая структура полос валентных и деформационных колебаний слоя Si_2O_5 в областях 1000 и 450 см^{-1} , но форма полосы валентных колебаний $\text{Si} - \text{O}$ на $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ отожженных кеммереритов и пеннинов различна. В кеммереритах в виде отчетливого плеча наблюдается новая полоса на 880 см^{-1} , характерная для ортосиликатов.

Все отмеченные особенности спектров хлоритов после первой эндотермической реакции свидетельствуют об изменениях в структуре хлоритов, причем в кеммереритах эти изменения выражены более отчетливо.

Увеличение времени выдержки пеннина 415/3 при температуре 720°C , т. е. после первой эндотермической реакции, до 20 ч ведет к значительному уменьшению количества воды и, по-видимому, с учетом данных рентгеновского анализа, к уменьшению фазы I, с которой связана эта вода, и к увеличению и упорядочению структурно близкой к ней фазы II (см. рис. 7, *д*). В спектре пеннина 415/3, отожженного при 720°C в течение 20 ч, намечается плечо на $\sim 880 \text{ см}^{-1}$, характерное для ортосиликатов и наблюдаемое в кеммереритах сразу же после прохождения первой эндотермической реакции. Появление этого плеча лишь после 20-часового отжига свидетельствует, вероятно, о большей стабильности структуры пеннина.

ИК-спектры кеммереритов и пеннинов, отожженных при 1000°C , несколько различны, но в обоих присутствуют полосы оливина.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен распад структуры хлорита на две фазы (I и II), отличающиеся по значениям параметров и температурной устойчивости. Распад происходит при динамическом отжиге в интервале температур, соответствующем первому эндоэффекту, связанному с дегидратацией структуры хлорита.

2. Значение параметров (b и $\sin \beta$) и соотношение интенсивностей базальных рефлексов, соответствующих фазам I и II, отличаются, что свидетельствует о различном составе этих фаз. Фаза II характеризуется большим значением параметра b и меньшим $\sin \beta$ по сравнению с фазой I. По мере увеличения времени отжига рефлексы, соответствующие фазе II, возрастают, а фаза I практически исчезает.

3. Отмечается необычно высокая температурная устойчивость фазы II (до $\sim 800^\circ\text{C}$), что связано, возможно, с более высокой упорядоченностью при единообразном составе бруситового и талькового слоев.

4. При распаде одновременно регистрируются талькоподобная структура и рентгеноаморфный ортосиликат типа оливина, обнаруженный методом ИК-спектроскопии. По мере повышения температуры наблюдается упорядочение рентгеноаморфного ортосиликата до структуры оливина, что регистрируется рентгенографически. Следует отметить необычайно низкую температуру начала образования оливина ($\sim 640\text{--}750^\circ\text{C}$).

5. Термическая обработка приводит прежде всего к перестройке бруситового слоя хлоритов. Судя по результатам одномерного синтеза Фурье, степень структурных изменений нарастает постепенно по мере выхода гидроксидов. Наблюдаемые изменения в бруситовом слое связаны, с нашей точки зрения, с изменением координации октаэдрических катионов, тальковый слой при этом изменяется мало.

6. Сравнение поведения при температурной обработке хлоритов различного состава позволило выявить некоторые различия, прежде всего в интенсивности базальных отражений дегидроксилированных фаз, а также в более глубокой перестройке бруситового слоя в дегидроксилате кеммерерита.

7. По термическим свойствам хлориты (пеннин 415/3 и кеммерерит 724e) соответствуют обычным. Исключение составляет обр. 310/10 (кеммерерит), в котором наблюдается необычное раздвоение максимумов. Так,

на кривой ДТГ прослеживается расщепление при 660 и 680°C, а также при 780 и 810°C; на кривой ДТА расщепление при 790 и 810°C.

8. В ИК-спектрах наблюдаются небольшие различия для кеммерерита и пеннинна, заключающиеся в смещении отдельных полос поглощения как в области колебаний, соответствующих слою, так и в области валентных ОН-колебаний.

9. После прогрева в динамическом режиме при температурах, соответствующих первому эндотермическому эффекту, заметно смещение полосы $\sim 650 \text{ см}^{-1}$, исчезает тонкая структура полос, соответствующая колебаниям слоя (1000 и 450 см^{-1}), причем форма полосы при 1000 см^{-1} различна для пеннинна и кеммерерита.

10. После прогрева в кеммерерите появляется также дополнительная полоса в области $\sim 880 \text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям ортосиликатных структур. В пеннинне такая же полоса появляется только после 20-часового отжига, что, очевидно, свидетельствует о большей стабильности этой структуры. При дальнейшем повышении температуры появляются еще новые полосы поглощения, соответствующие хорошо окристаллизованной, упорядоченной структуре оливина.

11. В процессе дегидроксиляции хлоритов одновременно с распадом структуры на две фазы наблюдается не только разрушение бруситового слоя, но и начинающаяся трансформация талькового слоя в ортосиликатную структуру типа оливина. Для хлоритов разного состава этот процесс идет с небольшими отличиями.

ЛИТЕРАТУРА

- Архипенко Д. К., Григорьева Т. Н., Кебезинская К. Б., Орехов Б. А. Об изменениях в структуре хлоритов различного состава при температурной обработке.— В кн.: Исследование структурных особенностей минералов современными физико-химическими методами. Новосибирск: Наука, 1970, с. 46—52.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1950, № 4, с. 21—34.
- Бриндли Г. В. Хлоритовые минералы.— В кн.: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965, с. 284—345.
- Велицкий В. В., Архипенко Д. К., Баниников О. Л. Новые данные о хромовых хлоритах в гипербазитах.— Геол. и геофиз., 1983, № 8, с. 88—95.
- Власов В. В., Дриц В. А. Изучение эндогенного диоктаэдрического хлорита.— Рентгенография минерального сырья, 1967, № 6, с. 114—122.
- Кузнецова Г. А., Космачева Г. И., Мецник М. С. Рентгенографическое исследование процесса дегидроксилизации мусковитов различного генезиса.— В кн.: Рентгенография минерального сырья и строение минералов. М.: изд. ВИМС, 1981, с. 121—136.
- Слонимская М. В., Дриц В. А., Финько В. И. Многоступенчатость дегидратации мусковитов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 11, с. 98—105.
- Термический анализ минералов и горных пород/Под ред. В. П. Ивановой и др.— Л.: Недра, 1974.— 399 с.
- Ali Sultana L., Brindley G. W. X-ray study of transformations in the chlorite mineral, penninite.— Leeds Phil. and Lit. Proc., 1948, N 5, p. 109—115.
- Brindley G. W. Reorganisation of dioctahedral hydrous layer silicates by dehydroxylation.— Miner. Soc. Japan., 1971, Spec. Pap. 1, p. 70—73.
- Brindley G. W., Ali Sultana L. Thermal transformations in magnesium chlorites.— Acta crystallogr., 1950, v. 3, p. 25—30.
- Eberhart J. P. Transformations du mica muscovite par chauffage entre 700 et 1200°C.— Bull. Soc. Trans. Miner. Cryst., 1963, v. 86, p. 243—251.
- Hayashi H., Oinuma K. X-ray and infrared studies of the behaviour of clay minerals on heating.— Clay Science, 1963, v. 1, N 6, p. 8—28.
- Kimbara K., Shimoda S., Sudo T. An unusual chlorite as revealed by the high temperature X-ray diffractometer.— Clay Miner., 1973, v. 10, N 2, p. 71—78.
- Krause H. Chrom-Chlorit vom Kop dag, Türkei.— N. Jb. Miner., Abh., 1964, Bd 102, Hf. 1, S. 31—38.
- Lapham D. M. Structural and chemical variation in chromium chlorite.— Amer. Miner., 1958, v. 43, N 9-10, p. 921—956.
- Moenke H. Mineralspektren. Berlin: Academic-Verlag, 1966.
- Udagawa S., Urabe K., Hasu H. The crystal structure of muscovite dehydroxylate.— J. Japan. Assoc. Miner., Petrol. and Econ. Geol., 1974, v. 69, N 11, p. 381—389.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ Na-, K-, NH₄-АЛУНИТОВ И ЯРОЗИТОВ

Na-, K-, NH₄-формы алунита и ярозита синтезированы гидротермальным методом. Изменение условий синтеза (температура, время синтеза, наличие или отсутствие перемешивания, pH раствора) наиболее явно сказывается на рентгенографических характеристиках аммониевых форм алунита и ярозита. Отмечено изменение параметра c при постоянстве параметра a , появление дополнительных рефлексов.

Алунит — высококачественная комплексная алюминиевая руда, его аналог ярозит представляет научный и практический интерес благодаря способности фиксировать в своем составе целый ряд элементов, являясь тем самым своеобразным поисковым признаком на эти элементы. По С. С. Смирнову [1951], ярозит служит сульфидным индикатором.

Совокупное рассмотрение условий образования целой минералогической группы алунита дает возможность среди многообразия факторов выделить то общее, что в генетическом отношении присуще всем членам изоструктурной группы и составляет основу такого вида минералообразования. На примере минералов группы алунита можно показать преимущество выявления реагирующих ионов для решения минералогических и геохимических задач.

Многочисленные исследования показали, что у минералов, сформировавшихся в различных физико-химических условиях, разная степень совершенства внутреннего строения. Это отражается на их рентгенографических характеристиках: изменение параметров элементарной ячейки, интенсивностей рефлексов [Григорьева и др., 1975; Бокий и др., 1981].

Цель настоящей статьи — показать особенности рентгенографических характеристик K-, Na- и NH₄-алунитов и ярозитов в зависимости от условий синтеза.

Синтез Na-, K- и NH₄-алунита и K-, Na- и NH₄-ярозита осуществлялся методом, подробно описанным Ч. М. Кашкаем [1977]: 0,2 М раствор K₂SO₄ или (NH₄)₂SO₄ и 0,6 М раствор Al₂(SO₄)₃ или Fe₂(SO₄)₃ смешивались в стехиометрических количествах 1 : 3 и подкислялись серной кислотой до pH ~ 3,0 для алунитов и pH ~ 2,0 для ярозитов. Фторопластовые ампулы с реакционными смесями помещались в стальные герметичные сосуды и нагревались при постоянном перемешивании или без перемешивания до 200—220°C в течение 3—10 ч при синтезе алунитов и до 100—190°C в течение 2—9 ч для ярозитов. Осадки промывались дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы SO₄²⁻ и высушивались при температуре около 105°C.

Полученные осадки представляли собой мелкодисперсные порошки. Для всех синтезированных образцов записаны дифрактограммы: с внутренним эталоном (Ge) на приборе ДРОИИ-2.0 на CuK_α-излучении, с графитовым монохроматором. Значения межплоскостных расстояний с их индексами (hkl) для Na-, K-, NH₄-алунитов, ярозитов приведены в табл. 1.

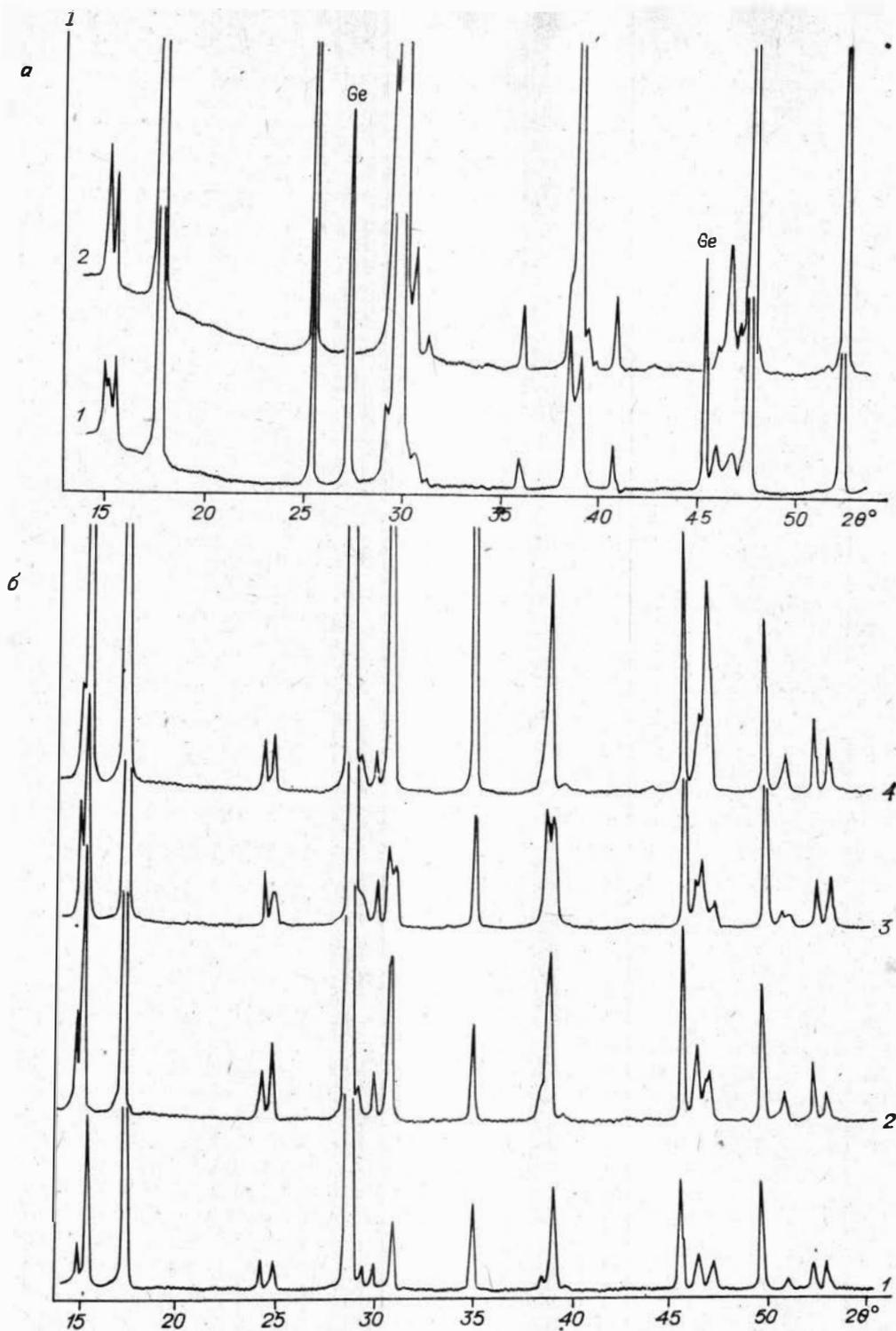
Дифрактограммы K- и Na-алунитов и ярозитов типичны для соответствующих природных соединений [Рентгеновские методы..., 1965]. Закономерные изменения в положении отдельных рефлексов при переходе от K- к Na-соединению и от алунита к ярозиту с одинаковым одновалентным катионом согласуются с изменением параметров элементарной ячейки при замене соответственно K на Na и Al на Fe. Параметры гексагональных ячеек, рассчитанные по программе Powder-2 [Кирик и др., 1979], приведены в табл. 2.

Дифрактограммы NH₄-алунита и NH₄-ярозита свидетельствуют о принадлежности этих соединений к той же пространственной группе (D_{3d}^5), что и калиевые и натриевые их аналоги, хотя и имеют некоторые

Данные порошковых рентгенограмм синтетических К-, Na-, NH₄-алунитов и ярозитов

АЛУНИТЫ						ЯРОЗИТЫ					
Na		К		NH ₄		Na		К		NH ₄	
d, Å	hkl	d, Å	hkl	d, Å	hkl	d, Å	hkl	d, Å	hkl	d, Å	hkl
5,75	101	5,72	101	5,74	101	5,95	101	5,93	101	5,93	101
5,61	003			5,79	003	5,61	003	5,70	003	5,74	003
4,96	102	4,95	102	4,98	102	5,08	102	5,09	102	5,13	102
3,52	110	3,502	110	3,51	110	3,68	110	3,65	110	3,66	110
3,46	104					3,507	104	3,54	104	3,56	104
				3,04	200						
2,988	113	2,991	201, 113	3,008	113	3,125	201	3,116	201	3,128	201
						3,070	113	3,080	113	3,100	113
2,950	105			2,990	201	2,970	105	3,019	105	3,041	105
2,860	202			2,870	202			2,971	202	2,984	202
2,805	006	2,880	006	2,910	006	2,806	006	2,860	006	2,883	006
2,464	204	2,480	204	2,495	204	2,535	204	2,547	204	2,562	204
2,248	205	2,288	205, 107	2,309	107						
2,235	107			2,279	211			2,369	211	2,378	211
2,218	212	2,209	212	2,221	212	2,307	212, 205	2,305	212	2,341	205
		2,022	214, 300			2,246	107	2,285	107	2,297	107
										2,268	116
1,906	303	1,906	303, 215	1,978		1,980	303, 118	1,982	303	1,987	303
1,884	207			1,941	207	1,916	207	1,936	207	1,950	207
1,869	009			1,913	118	1,868	009	1,903	009	1,919	009
1,756	220	1,749	220			1,833	220	1,830	220	1,833	220
1,728	208	1,760	208	1,774	208	1,752	208, 310	1,774	208	1,789	208
		1,680	310, 217	1,755	305	1,741	223	1,742	223	1,747	223
1,652	312	1,651	312, 306	1,679	1.0.10, 312	1,724	312	1,723	312	1,726	312
1,563	314			1,654	209	1,697	217	1,688	119		
				1,583	0.0.11	1,662	119				
				1,573	314, 307	1,623	1.0.10, 314	1,626	314	1,630	314
1,550	218	1,572	218, 0.0.11	1,535	400	1,579	401, 218	1,597	218, 307	1,605	218, 307
1,513	401							1,577	401	1,581	401
1,507	315	1,501	2.0.10, 226	1,513	2.0.10	1,560	315	1,563	315	1,569	315
								1,560	402	1,561	402
1,486	226			1,503	226	1,534	226	1,541	226	1,546	226
1,427	404	1,433	404	1,434	227, 404	1,485	2.0.10	1,507	2.0.10	1,518	201
								1,487	404	1,491	404
										1,439	0.0.12

отличительные особенности. В частности, отдельные области дифрактограмм чувствительны к условиям синтеза. Это касается особенно NH₄-алунита (температура, время синтеза, наличие или отсутствие перемешивания). Дифрактограммы аммониаалунитов и аммониярозитов, синтезированных при различных условиях, представлены на рисунке. Наблюдается перераспределение интенсивностей в отдельных группах рефлексов, сдвиг рефлексов в пределах 0,01 Å, а также расщепление некоторых рефлексов, что свидетельствует, по-видимому, о наличии двух фаз с незначительно отличающимися параметрами. Объяснением этому факту могут служить, вероятно, известные сведения о подвижности ионов NH₄⁺, входящих в различные структуры [Парсонидж, Стейвли, 1982; Архипенко и др., 1984]. Ион NH₄⁺, занимая в структуре алунита и ярозита позиции



Порошковые дифрактограммы NH_4 -алунита (а) и NH_4 -ярозита (б), полученных при различных условиях синтеза.

а: 1 — $T = 220^\circ\text{C}$, $\tau = 5-6$ ч, 2 — $T = 200^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ ч, с перемешиванием.
 б: 1 — $T = 125^\circ\text{C}$, $\tau = 2-3$ ч, 2 — $T = 180^\circ\text{C}$, $\tau = 2-2,5$ ч, 3 — $T = 150^\circ\text{C}$, $\tau = 5-6$ ч, 4 — $T = 180-190^\circ\text{C}$, $\tau = 9$ ч. 1, 2 — с перемешиванием, 3, 4 — без перемешивания. Обр. 2 — частично дейтерированный NH_4 -ярозит.

Параметры гексагональных ячеек синтетических К-, Na-, NH₄-алунитов и ярозитов, Å

Соединение	Наши данные		Menchetti, Sabelli, 1976	
	a	c	a	c
NH ₄ -алунит	7,029±0,005	17,42±0,05		
К-алунит	6,996±0,005	17,29±0,05	7,020	17,223
Na-алунит	7,010±0,005	16,82±0,05	7,010	16,748
NH ₄ -ярозит	7,330±0,005	17,29±0,05		
К-ярозит	7,319±0,005	17,17±0,05	7,315	17,224
Na-ярозит	7,320±0,005	16,83±0,05	7,327	16,634

крупных одновалентных катпонов (с локальной симметрией D_{3d}), может статистически распределить свои четыре атома водорода по двенадцати эквивалентным позициям с симметрией C_1 (в ромбоэдрическом представлении). Это, видимо, и обеспечивает возможность сосуществования при одних и тех же условиях фаз, в которых ионы NH₄⁺ ориентированы различным образом, что, в свою очередь, обуславливает различия дифрактограмм.

При изучении синтезированных аналогов алунита и ярозита было отмечено, что параметр c для Na-алунита и ярозита существенно выше, чем у природных аналогов и чем это обычно приводят в литературе [Menchetti, Sabelli, 1976] (см. табл. 2): $c_{\text{синт}} = 16,83 \text{ Å}$; $c_{\text{лит}} = 16,63 \text{ Å}$; $c_{\text{прир}} = 16,63 \text{ Å}$, при почти одинаковом параметре a : $a_{\text{синт}} = 7,320 \text{ Å}$, $a_{\text{лит}} = 7,327 \text{ Å}$, $a_{\text{прир}} = 7,320 \text{ Å}$. По-видимому, при синтезе Na-аналогов в межслоевое пространство входит и H₃O⁺-ион, как показали С. Менчетти и К. Сабелли [Menchetti, Sabelli, 1976]. Параметр c у К-ярозита занижен при одинаковом a -параметре: $c_{\text{синт}} = 17,17 \text{ Å}$, $c_{\text{лит}} = 17,22 \text{ Å}$, $c_{\text{прир}} = 17,23 \text{ Å}$. Значительно завышены параметры NH₄-форм, особенно алунита: $c_{\text{синт}} = 17,42 \text{ Å}$. Только при таком значении c -параметра индицируются почти все линии синтезированного NH₄-алунита. Параметр c синтетических NH₄-ярозитов равен (при почти неизменном $a = 7,330 \text{ Å}$): для № 1 — 17,33 Å, для № 3 — 17,40 Å, для № 4 — 17,47 Å (номера соответствуют номерам кривых на рисунке, б).

Были предприняты попытки синтезировать (К, Na)-, (К, NH₄)-ярозиты и алуниты. Оказалось, что структура алунита (ярозита) обладает высокой избирательностью по отношению к ионам К, так как дифрактограммы (К, Na)- и (NH₄, К)-образцов идентичны дифрактограмме К-алунита (ярозита), но вместе с тем между собой они заметно различаются, а именно, появляются дополнительные рефлексy и сдвиг 00 l линий (т. е. увеличение c параметра) у (К, NH₄)-формы и уменьшаются у (К, Na), что свидетельствует все же о незначительном вхождении Na- и NH₄-ионов в структуру К-ярозита. Подтверждением этому служит также величина полуширины дифракционных пиков, т. е. полуширины рефлексов 024 у (К, Na)- и (К, NH₄)-образцов ~16 мм, тогда как у Na ~14 мм, у К ~13 мм, у NH₄ ~14 мм. По-видимому, вхождение изоморфного иона (Na, NH₄) в межслоевую промежутку в ярозите сопровождается появлением дефектов в структуре (как было показано на природных образцах [Бойкий и др., 1981]), что и вызывает уширение некоторых рефлексов.

ИК-спектры поглощения менее чувствительны к изменениям условий синтеза, чем дифрактограммы. Образцы одного и того же алунита или ярозита из изученной группы, полученные при различных условиях, имеют вполне идентичные спектры поглощения как при комнатной, так и при низкой температуре.

Выявлено влияние условий образования (температура, длительность синтеза, наличие или отсутствие перемешивания) на особенности кристаллического строения алунитов и ярозитов.

Обнаружено, что вариации условий синтеза не отражаются на дифракционных характеристиках K- и Na-алунитов и ярозитов, в то время как у аммониаунита и аммониярозита, полученных при различных условиях, дифрактограммы несколько отличаются (небольшой — в пределах 0,01 Å — сдвиг рефлексов, расщепление некоторых рефлексов, перераспределение интенсивностей в отдельных группах рефлексов). Вероятно, это можно объяснить подвижностью ионов NH_4^+ в структуре алунита и ярозита, результатом которой является неопределенность в положении атомов H и, следовательно, возможность сосуществования фаз с ионами NH_4^+ , различным образом ориентированными в ячейке. Отмечено, что дифрактограммы NH_4 -алунита, полученного при разных условиях, сильнее различаются между собой, чем это имеет место для NH_4 -ярозита. Очевидно, кристаллическое поле катиона алюминия оказывает большее влияние на поведение ионов NH_4^+ в структуре, чем кристаллическое поле Fe.

Идентичность ИК-спектров образцов NH_4 -алунита, полученного при различных условиях, свидетельствует о том, что, по-видимому, ионы NH_4^+ имеют одну и ту же симметрию, хотя и ориентируются по-разному. Это справедливо и для NH_4 -ярозита.

ЛИТЕРАТУРА

- Архипенко Д. К., Девяткина Е. Т., Пальчик Н. А. О локальной симметрии NH_4 -иона в структуре синтетического алунита и ярозита. — В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука, 1984 (в печати).
- Бокий Г. Б., Григорьева Т. И., Пальчик Н. А. Структурные особенности ярозита из разных месторождений. — Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 6, с. 1458—1460.
- Григорьева Т. И., Солотчина Э. И., Занни Ю. И. Взаимосвязь морфологических особенностей крадалита с его внутренней структурой. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 4, с. 502—505.
- Кашкай Ч. М. Группа алунита и его структурных аналогов. — Баку: Элм, 1977. — 158 с.
- Кирик С. Д., Борисов С. В., Федоров В. Е. Алгоритм подцифрования порошковых рентгенограмм произвольных сингоний методом варьирования угла. — Журн. структ. химии, 1979, т. 20, № 2, с. 359—362.
- Парсонидж И., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Ч. 1. — М.: Мир, 1982. — 282 с.
- Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов/Под ред. Г. Брауна. — М.: Мир, 1965. — 540 с.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. — М.: Изд-во АН СССР, 1951. — 335 с.
- Menchetti S., Sabelli C. Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. — N. Jb. Miner., 1976, N 9, S. 406—417.

Т. И. ГРИГОРЬЕВА, А. И. ВАСИЛЬЕВА

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕРНАДИТА ИЗ Fe—Mn КОНКРЕЦИЙ ПОДНЯТИЯ МАРКУС

В настоящее время изучению Fe — Mn конкреций из различных зон Мирового окна уделяется достаточно большое внимание [Giovanoli, 1969; Giovanoli, Burki, 1975; Андрющенко, Скорнякова, 1969; Андрющенко и др., 1975; Железо-марганцевые конкреции..., 1976; Штеренберг, 1978; Чухров и др., 1978; Чухров и др., 1981; Чухров и др., 1983].

С помощью различных физико-химических анализов установлены три основные, различные по структурным характеристикам, минеральные разновидности конкреций: 10 Å (минералы), 7 Å и водный, плохо окристаллизованный минерал. Последний имеет диффузную рентгеновскую картину, содержит всего два размытых рефлекса и описан под названием «вернадит». Однако не все структурные характеристики встречающихся в Fe — Mn конкрециях минералов выявлены в деталях вследствие их низкой структурной упорядоченности, отсутствия монокристаллов, а также крайней трудности отбора мономинеральных фракций из-за обильного прорастания их рентгеноаморфными минералами (окислами и гидроокислами железа). Поэтому для изучения такого сложного материала необходимо использовать комплекс физических методов.

Наша цель состояла в исследовании методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и термографии максимально мономинерального образца Fe — Mn конкреций, отобранного с оптическим контролем из участков, где господствует минерал черно-бархатистого цвета, чтобы выяснить, какие рудные фазы в нем преобладают, а также изучить изменения в его структуре при нагревании.

Аппаратура и методы. Рентгенографический анализ исследуемых образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3.0, CuK_α монохроматизированное, $V = 30$ кВ, $I = 10$ мА, скорость счетчика $1/4$ °/мин, шкала 1000 имп/с. Термический анализ выполнен на венгерском дериватографе фирмы MOM при следующих условиях: скорость нагревания $15^\circ/\text{мин}$, ДТА, ДТГ — $1/5$, ТГ = 50 мг, навеска 100 мг, эталон Al_2O_3 , нагрев проводился до 1300°C . ИК-спектры получены на приборах «Спекорд-75ИК», UR-20 и «Пай Уникам». Образцы готовились по методу прессования таблеток с тщательно высушенным KBr. Кроме этого проведена съемка образцов в вазелиновом масле и при температуре жидкого азота (-196°C).

Результаты эксперимента. Исследуемый образец был получен при драгировании гор поднятия Маркус (19-й рейс НИС «Пегас», ст. 16). Макроскопически минерал представляет собой довольно плотные образования черного цвета. Цвет черты имеет коричневый оттенок. В отраженном свете видны концентраты гидроокислов железа (рефлексы буровато-желтого и красно-бурого цвета) и изотропного вещества марганца с коломорфной структурой различного рисунка. Его цвет колеблется от почти черного до серо-стального. Редко эти минеральные разновидности взаимно прорастают друг в друга, а плоскости напластования и границы между ними обогащаются глинистым минералом. Результаты химического анализа представлены ниже:

SiO_2	4,8	Na_2O	3,20
TiO_2	1,73	K_2O	0,50
Al_2O_3	1,2	Mn_2O	25,38
P_2O_5	0,70	CaO	1,0
Fe_2O_3	17,7	NiO	0,5
FeO		H_2O	22,0
CaO	2,85	П. п. п.	14,89
MgO	1,75	Σ	98,2

По данным рентгенографического анализа, исследуемый образец представляет собой плохо окристаллизованный, дающий размытую дифракционную картину минерал, на его рентгенограмме — два широких, размытых рефлекса с межплоскостными расстояниями 2,42 и 1,42 Å. Присутствует на ней и большой фон — рентгеноаморфная фаза.

На ИК-спектре, полученном при охлаждении исследуемого минерала до -196°C , наблюдается сильная широкая полоса поглощения в области $435\text{—}580\text{ см}^{-1}$ со слабо выраженными максимумами при 475 и 520 см^{-1} и со значительным уширением в более высокочастотную область. В области $900\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектре присутствуют три полосы поглощения с максимумами при 950 , 1040 и 1080 см^{-1} (плечо). В области деформационных колебаний ОН при $1380\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ имеется сложная полоса поглоще-

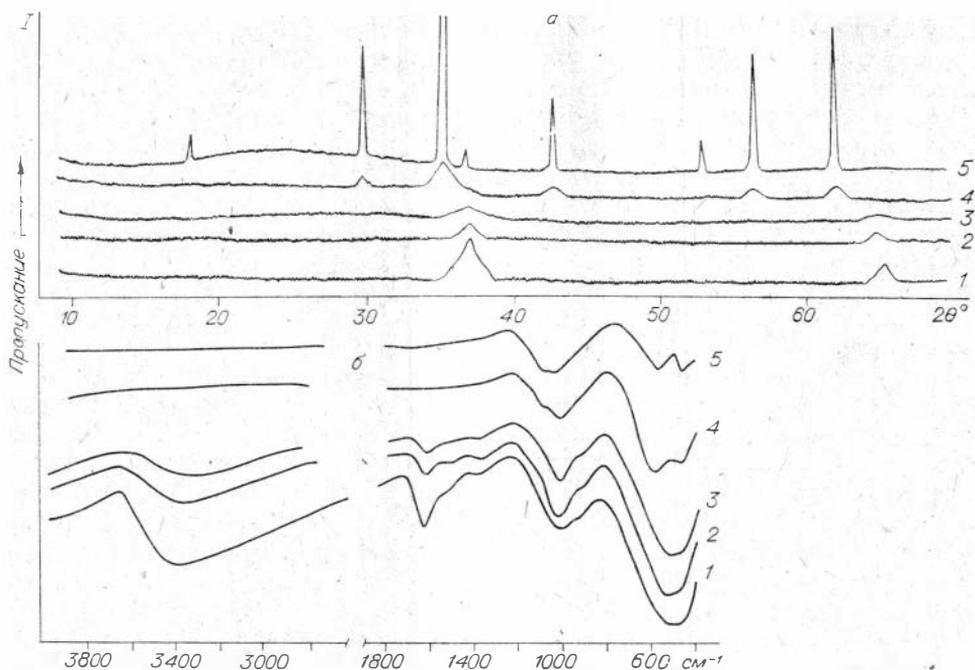


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) вернадита.

1 — исходный образец; 2—5 — образцы, отожженные при 230 (2), 300 (3), 600 (4) и 1200°C (5).

ния с максимумами при 1380 (слабая, четко выраженная), 1550 (слабая, выражена нечетко) и 1640 см^{-1} (интенсивная, четко выраженная). В области валентных колебаний ОН на ИК-спектре прослеживается широкая полоса поглощения с нечетко выраженным максимумом при 3380 см^{-1} и медленным спадом в область больших длин волн.

На кривой ДТА исследуемого минерала в низкотемпературной области наблюдаются один сильный (с максимумом при 120°C) и два слабых (при 580 и 950°C) эндотермических эффекта. Количество выделившейся низкотемпературной воды составляет 22%.

Обсуждение результатов. Согласно данным рентгенографического анализа, исследуемый образец представляет собой плохо окристаллизованный минерал, дающий типичную рентгеновскую картину вернадита (рис. 1, а). Высокий фон на рентгенограмме свидетельствует о присутствии в вернадите рентгеноаморфной фазы, в состав которой, согласно данным химического и минералогического анализов, входят окислы и гидроокислы железа (~17%), гель кремнезема (4,8%), возможна глинистая фракция. Структура вернадита неизвестна, однако (по дифракционным данным) по параметру решетки она идентична искусственному соединению δ — MnO_2 . Это соединение состоит из двухслойной упаковки анионов кислорода и молекул воды, где октаэдрические положения заполнены Mn, Fe, Co и другими катионами [Murdie, Colvado, 1948; Delano, 1950; Busser, Grütter, 1956; Giovanoli, 1969; Чухров и др., 1978]. ИК-спектр вернадита представлен рядом широких интенсивных полос поглощения, расположенных в области 200—4000 см^{-1} (см. рис. 1, б). Он подобен ИК-спектрам вернадитов, приведенным в литературе, однако отличается от них рядом деталей [Чухров и др., 1978; Железо-марганцевые конкреции..., 1976].

На ИК-спектре вернадита, полученном нами при низкой температуре, удалось четко зафиксировать сильную, широкую полосу поглощения с максимумами при 475 и 520 см^{-1} , обусловленную Mn—O связями в октаэдрах MnO_6 . Присутствие сильного деформационного колебания молекул воды (полоса поглощения 1640 см^{-1}) свидетельствует о том, что поглощение при 3380 см^{-1} в значительной степени обусловлено молекулами воды, связанной в структуре сильной водородной связью. Ф. В. Чухров с со-

трудниками исследовали вернадиты, имеющие основную полосу поглощения в областях 435 и 515 см^{-1} , в то время как изучаемый нами вернадит имеет основную полосу поглощения с максимумами при 475 и 520 см^{-1} . Сдвиг полосы поглощения в более длинноволновую область может быть объяснен по крайней мере двумя причинами: либо искажениями в октаэдрах, что приводит к различным длинам связей $\text{Mn}-\text{O}$, либо наличием изоморфных замещений $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe}$ в структуре вернадита. Кроме того, весь спектр вернадита содержит довольно широкие полосы поглощения, которые объясняются нами не только плохой степенью кристалличности вернадита, его дефектами решетки и разупорядоченностью структуры, но и наличием примесных минералов, находящихся в рентгеноаморфном состоянии.

Значительное содержание Fe_2O_3 (17%) в составе вернадита свидетельствует о присутствии гидроокислов железа в качестве примеси. Водные гидроокислы железа обнаружены в составе $\text{Fe}-\text{Mn}$ конкреций многими исследователями, были попытки выяснить форму нахождения железа в них [Ngyhkiewicz e. a., 1970; Гончаров и др., 1973]. С использованием данных электронографии удалось установить во всех изученных $\text{Fe}-\text{Mn}$ конкрециях из различных районов Мирового океана присутствие гидроокислов железа в форме $\delta = \text{FeOOH}$ [Чухров и др., 1976]. В нашем случае все гидроокислы рентгеноаморфны, но, по данным ИК-спектроскопии, на ИК-спектре вернадита, полученном при низкой температуре, удалось зафиксировать полосы поглощения при $950, 1040, 1080, 1380$ и 1550 см^{-1} , которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям $\text{Fe}-\text{OH}$ связи и колебаниям воды в структуре $\delta = \text{FeOOH}$. Основные же полосы поглощения $\delta = \text{FeOOH}$ лежат в области $450-470\text{ см}^{-1}$, что приводит в вернадите к наложению на полосы поглощения $\text{Mn}-\text{O}$ связей, вызывая их уширение. Известно, что полосы поглощения в области $940-1100\text{ см}^{-1}$ (при отсутствии тонкой структуры) могут быть отнесены к гелю кремнезема [Железо-марганцевые конкреции..., 1974; Чухров и др., 1978]. Возможно, в небольшом количестве он присутствует в исследуемом вернадите (по данным химического анализа — $4,8\%$).

Термографическое исследование показало, что кривая ДТА исследуемого минерала (рис. 2) близка к кривым ДТА, описанным в литературе [Термический анализ..., 1974; Железо-марганцевые конкреции..., 1976]. На кривой ДТА в низкотемпературной области наблюдается эффект дегидратации с максимумом около 120°C . Количество выделившейся воды, судя по кривой ТГ в интервале первого эндоэффекта, составляет 22% . На кривой ДТА в температурном интервале $540-640^\circ\text{C}$ имеется эндоэффект, вызванный, вероятно, началом кристаллизации новых фаз, сопровождаемым разрушением вернадита. При дальнейшем нагревании происходит восстановление Mn^{4+} до Mn^{3+} , Mn^{2+} , сопровождаемое выделением кислорода, что на кривой ДТА выражается эндоэффектом с максимумом при 980°C и потерей массы по кривым ТГ и ДТГ.

Для идентификации эндоэффектов нами произведен отжиг вернадита на воздухе в течение 2 ч при температурах $230, 300, 600, 1000, 1200^\circ\text{C}$ (экстремальные точки получены из кривых ДТА). При прогревании образцов из $\text{Fe}-\text{Mn}$ конкреций Атлантического океана исходное вещество после 850°C преобразуется в якобит, а образцы из акватории Тихого океана после прогревания при температуре свыше 600°C превращались в гаусманит и биксбуйт

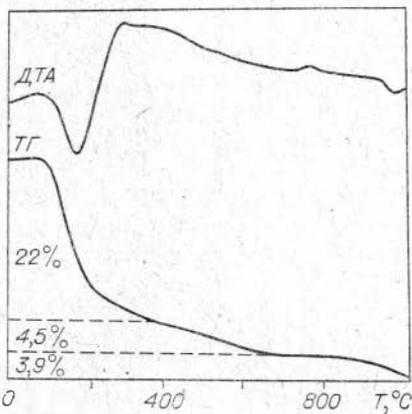


Рис. 2. Термограмма вернадита.

[Shit e. a., 1968; Штеренберг, 1978]. По-видимому, превращение вернадитов в гаусманит (Mn_3O_4) или якобит ($MnFe_2O_4$) после прогревания при высоких температурах зависит от содержания изоморфно входящего в их структуру железа. Обедненные железом вернадиты имеют конечной фазой гаусманит, а содержащие железо — якобит. Рентгенографический и ИК-спектроскопический анализы отожженных образцов показали, что при температурах 230 и 300°C структура вернадита не претерпела существенных изменений, на рентгенограмме сохранились два размытых рефлекса, интенсивность которых уменьшилась (см. рис. 1, а, 2 и 3).

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об уходе воды из структуры: существенно уменьшилась по интенсивности полоса поглощения при 1640 cm^{-1} , отвечающая деформационным колебаниям воды, следовательно, уменьшилась интенсивность полосы поглощения и при 3380 cm^{-1} . Полосы поглощения, соответствующие Mn—O связям, не претерпели каких-либо изменений (см. рис. 1, б, 2 и 3). Отжиг образца при 600°C приводит к началу кристаллизации новой фазы — якобита. Рефлексы на рентгенограмме широкие, размытые, интенсивность их невелика, что свидетельствует о неупорядоченной структуре (см. рис. 1, а, 4). Дальнейшее прогревание при 1000 и 1200°C приводит к упорядоченности якобита (шпинель) (см. рис. 1, а, 5). Расчет параметра решетки, проведенный с внутренним стандартом Si, показал, что он равен $8,498 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты рентгенографического анализа. На ИК-спектре отожженных образцов (после 600°C) наблюдается расщепление основной полосы валентных колебаний Mn—O связи на две с максимумами при 470 и 580 cm^{-1} , сохраняется широкая полоса при 1040—1100 cm^{-1} , исчезают полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям воды. Весь ИК-спектр представляет собой типичную картину шпинели (см. рис. 1, б, 4). Полосы поглощения при 470, 580 и 1040 cm^{-1} относятся к шпинелевой структуре типа якобита, а полоса при 1100 cm^{-1} может быть отнесена к гелю кремнезема [White, De Angelis, 1967; Preudhomme, Tarte, 1971; Preudhomme, 1974; Поваренных, 1979; Moenke, 1966; Gadsden, 1975].

Превращение вернадита при прогревании в якобит, а не в гаусманит может свидетельствовать о том, что исследуемый нами вернадит значительно обогащен железом, входящим изоморфно в его структуру. Таким образом, по конечному продукту отжига удалось косвенно выявить состав исходного продукта.

ВЫВОДЫ

По данным рентгенографии, ИК-спектроскопии, термографии исследуемый минерал является вернадитом. По данным ИК-спектроскопии установлено наличие рентгеноаморфного фероксигита. Идентифицированы эндоэффекты на кривой ДТА и установлена конечная фаза его высокотемпературного превращения в шпинель.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрющенко П. Ф., Градусов Б. П., Ерощев-Шак В. А. и др. Состав и строение метаморфизованных Fe—Mn конкреций, жильных новообразований гидроокислов марганца и вмещающих их пелагических осадков в Южной котловине дна Тихого океана.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 1, с. 91—112.
- Андрющенко П. Ф., Скорнякова Н. С. Текстуры и минеральный состав железо-марганцевых конкреций южной части Тихого океана.— Океанология, 1969, т. IX, вып. 2, с. 282—294.
- Гончаров Г. Н., Калямин А. В., Лурье Б. Г. Исследование железо-марганцевой конкреции из Тихого океана.— Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 3, с. 720—723.
- Железо-марганцевые конкреции Тихого Океана.— М.: Наука, 1976.— 300 с.
- Поваренных А. С. ИК-спектры некоторых редких и новых минералов из класса оксидов.— Конституция и свойства минералов, 1979а, № 13, с. 53—78.

- Поваренных А. С. ИК-спектры некоторых гидроокислов и оксигидратов. — Конституция и свойства минералов, 1979б, № 13, с. 78—87.
- Термический анализ минералов и горных пород. — Л.: Недра, 1974. — 400 с.
- Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. и др. Смешанослойные минералы асбола — бузерит и асболаны в океанических железо-марганцевых конкрециях. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1983, № 5, с. 91—99.
- Чухров Ф. В., Горшков А. И., Ермилова Л. П. и др. Минеральные формы нахождения марганца и железа в осадках океана. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1981, № 4, с. 5—22.
- Чухров Ф. В., Горшков А. И., Рудницкая Е. С. и др. О вернадите. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 6, с. 5—19.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И. и др. Фероксигит — новая модификация FeOОН. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 5, с. 5—25.
- Штеренберг Л. Е. Главные марганцевые минералы океанических железо-марганцевых конкреций. — Литология и полезные ископаемые, 1978, № 1, с. 32—49.
- Busser W., Grütter A. Über die Natur der Manganknollen. — Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1956, Bd 36, H. 1, S. 28—30.
- Delano P. H. Classification of manganese dioxide. — Ind. Eng. inorg. chem., 1950, v. 42, p. 523—527.
- Gadsden J. A. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. Butterworths, 1975. — 277 p.
- Giovanoli R. A simplified scheme for Polymorphism in the Manganese dioxides. — Chimia, 1969, v. 23, N 12, p. 470—472.
- Giovanoli R., Burki P. Comparison of X-ray Evidence of Marine Manganese Nodules and Non-marine Manganese Ore Deposits. — Chimia, 1975, N 6, p. 266—267.
- Hrubkiewicz A. Z., Sawicki B. D., Sawicki J. A. The Mössbauer effect in the Pacific ocean Fe — Mn — nodules. — Inst. Fys. Jadrow. w Krakowie, 1970. Rep. N°716/PL/PS.
- Moenke H. Mineralspectren. Berlin: Academie-Verlag, 1966.
- Murdie H. F., Colvado J. Manganese dioxide variations. — J. Res. Nat. Bur. Standard, 1948, v. 41, p. 589—600.
- Preudhomme J. Correlation entre spectre infrarouge et cristallographie de spinels. — Ann. Chim. (France). 1974, v. 9, N 1, Sec. 14, p. 31—41.
- Preudhomme J., Tarte P. Infrared studies of spinels. The normal II—III spinelles. — Spectrochim. acta, A. 1971, v. 27, N 9, p. 1817—1835.
- Shith R. E., Gassaway J. D., Giles N. M. Iron-Manganese Nodules from Nares Abyssal Plain. — Geochem. Miner., 1968, v. 61, N 3843, p. 37.
- White W. B., De Angelis B. A. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. — Spectr. acta, 1967, P. A., v. 23, N 4, p. 985—995.

В. Н. СТОЛПОВСКАЯ, Т. Н. ГРИГОРЬЕВА, А. Д. НОЖКИН

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И РЕНТГЕНОГРАФИЯ ВЫСОКОФТОРИСТОГО ЗУНИИТА

Ранее нами уже был описан минералогический состав ассоциации алюмофторидов, флюорита и галогенидосиликатов из флюоритовых жил бассейна р. Нойба (Енисейский край) [Ножкин и др., 1980]. Один из минералов этой ассоциации — зунит, характерная особенность которого состоит в высоком содержании фтора (14,5%). Найденный ранее в Чехословакии, на месторождении Банска-Бела, фтористый зунит, названный дилльнитом, содержит 12,5% фтора [Konta, Mráz, 1961]. Подавляющее же большинство описанных в литературе зунитов содержит 5,2—6% фтора [Минералы, 1972]. Несколько больше его (7,5%) в зуните из Чирагидзора (АзССР). Резко выделяется по очень низкому содержанию фтора (0,4%) зунит из Постмасбурга в Южной Африке. Однако по другим свойствам он не отличается от названных выше зунитов и, по-видимому, анализ его на фтор должен быть пересмотрен [Kamb, Turco, 1962]. Таким образом, исследуемый минерал — самый высокофтористый из всех когда-либо найденных в мире. Он имеет также наиболее низкое значение показателя преломления: $n = 1,555$, в то время как для дилльнита $n = 1,563$, для зунитов распространенного состава $n = 1,583—1,619$.

Авторы настоящей статьи продолжили изучение физико-химических свойств этого необычного минерала. Ниже приведены результаты исследо-

вания высокофтористого зунита методами ИК-спектроскопии и рентгенографии. Для исследования были тщательно отобраны мелкие (0,2—0,5 мм) бесцветные прозрачные кристаллы или желтовато-белые тонкокристаллические агрегаты, лишенные примеси флюорита, с которым они обычно ассоциируют. Чистота отбора всякий раз контролировалась определением показателя преломления в имерсионном препарате. Дополнительно проведено рентгенографическое и ИК-спектроскопическое изучение тонких (0,02—0,03 мм) срезов, снятых с прозрачных шлифов и заведомо лишенных примеси других минералов. Во всех случаях физические параметры были одинаковы, что свидетельствует о высокой чистоте отобранного материала.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗУНИТА

Кристаллическая структура зунита впервые была решена Л. Полингом [Pauling, 1933] и уточнена В. Камбом [Kamb, 1960]. Минерал кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа $T_d^2 - F\bar{4}3m$, параметр элементарной ячейки $a_0 = 13,87 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (для зунита из месторождения Зуни (штат Колорадо, США) фтор равен 5,61%). Описывается он формулой $Al_{13}Si_5O_{20}(OH, F)_{16}F_2Cl$ с четырьмя единицами на элементарную ячейку. Характерная особенность структуры — наличие уникальной группы Si_5O_{16} , составленной из центрального тетраэдра SiO_4 и сцепленных с ним общими вершинами четырех внешних (рис. 1, а), которая встречается только в этом минерале. Другой многоатомный комплекс — полиэдр $Al_{12}O_{16}(OH, F)_{30}$ — образован двенадцатью алюминиевыми октаэдрами, связанными по три общими ребрами (см. рис. 1, б). В полостях между крупными комплексами расположены ионы Cl. Наряду с октаэдрическим присутствует и Al^{IV} .

Полиэдры $Al_{12}O_{16}(OH, F)_{30}$ координированы атомами кислорода O_I и O_V , общими с группами AlO_4 и Si_5O_{16} соответственно, а также гидроксильными группами двух сортов, $O_{III}H$ и $O_{IV}H$. На основании анализа межатомных расстояний Л. Полинг и В. Камб сделали вывод о расположении протонов между атомами $Cl...O_{III}$ и $O_{IV}...O_{(IV)}$ и способности последнего гидроксильного замещаться на фтор. В. Камб показал, что фтор играет и самостоятельную роль в структуре в качестве ее стабилизатора, наличие по крайней мере двух его атомов на формульную единицу обязательно, что привело к соответствующему написанию химической формулы минерала. О важной роли фтора свидетельствует и тот факт, что синтез зунита гидротермаль-

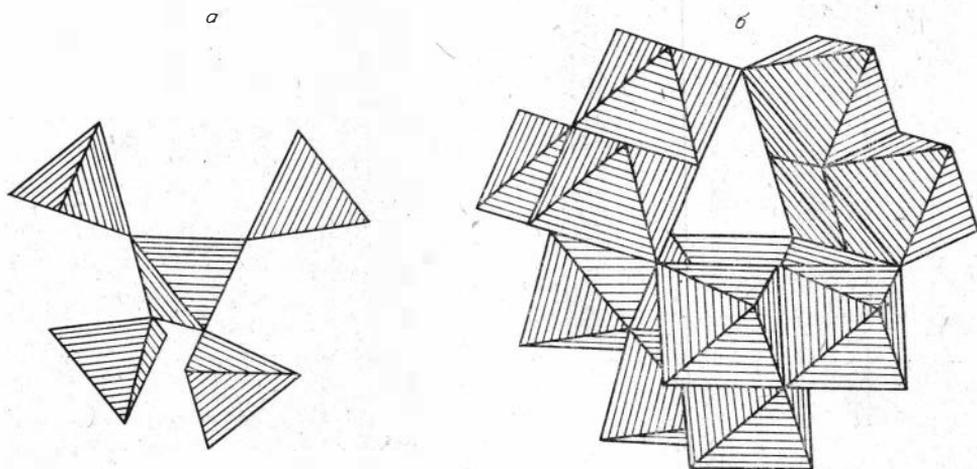


Рис. 1. Основные многоатомные комплексы в структуре зунита: Si_5O_{16} (а), $Al_{12}O_{16}(OH, F)_{30}$ (б).

ным путем возможен только в его присутствии [Turso, 1962]. Предположение о гидроксильном характере кислорода O_{II} было впоследствии подтверждено локализацией H-атома на расстоянии $0,73 \text{ \AA}$ от него [Louisnathan, Gibbs, 1972].

РЕНТГЕНОГРАФИЯ ВЫСОКОФТОРИСТОГО ЗУНИТА

Исследуемый образец представляет собой хорошо окристаллизованный минерал с четкими узкими раздвоенными рефлексами, что дает основание считать его смесью двух зунитов с хотя и близкими, но различающимися химическими составами (табл. 1). По дифракционным характеристикам минерал отличается от описанных в литературе наличием слабых рефлексов типа $h00$ и $hk0$ и вариациями в интенсивностях [Turso, 1962; Алиев, 1965; Konta, 1955].

Для установления принадлежности дополнительных рефлексов к зуниту было проведено индицирование по программе на БЭСМ-6 в кубической сингонии. Слабые рефлексы с $d = 6,90$ и $4,87 \text{ \AA}$ проиндицировались индексами 200 и 220 соответственно, что удовлетворяет закону погасания выведенной для зунита пространственной группы $F\bar{4}3m$. Параметры ячеек обоих зунитов уточнены методом наименьших квадратов и имеют величины, \AA : $a_I = 13,847$ и $a_{II} = 13,812 \pm 0,002$, более низкие по сравнению с параметрами для зунитов обычного состава. Это дает основание

Таблица 1

Рентгенографические данные зунита

$d_{\text{теор}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	I	hkl	$d_{\text{теор}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	I	hkl
7,996	7,985	46	111	1,588	1,588	5	662
6,925	6,905	2	200		1,586		
4,890	4,874	1,5	220	1,521	1,522	9	753
4,176	4,220	43	311		1,516	8	
3,998	4,011	37	222	1,511	1,511	5	842
3,177	3,168	10	331		1,507	4	
2,827	2,829	26	422	1,451	1,450	5	931
2,655	2,654	100	333		1,477	5	
2,448	2,444	3	440	1,413	1,413	6	844
2,341	2,339	3,5	531		1,409	6	
2,308	2,309	1,5	600; 442	1,392	1,392	15	771; 775; 933
2,189	2,189	1,5	620		1,391	12	
2,112	2,116	1,7	533	1,358	1,357	5	862; 10.20
	2,113	3		1,347	1,333	7	773; 951
2,088	2,085	3	622		1,335	7	
	2,005	37		1,332	1,332	5	10.22; 666
1,999	1,999	32	444		1,329	3	
1,939	1,938	8	551; 711	1,264	1,264	5	10.42
1,850	1,846	9	642		1,261	5	
	1,848	8		1,248	1,248	3	775; 11.11
1,803	1,802	11	553; 731		1,245	5	
	1,799	10		1,224	1,223	5	880
1,629	1,688	1,5	733		1,221	4	
	1,687	2		1,210	1,210	2	955; 971; 11.31
1,679	1,679	4	644; 822		1,206	3	882; 10.44
	1,675	5			1,202	2	
1,632	1,635	27	822	1,174	1,174	4	973; 11.33
	1,632	23			1,171	4	
1,599	1,599	3	555; 751	Кроме того, еще 14 слабых линий до $0,962 \text{ \AA}$			
	1,596	3					

Примечание. Условия съемки: прибор ДРОН-3.0, 1000 мм/с; $S = 2,5$; скорость $1/2^\circ/\text{мин}$; $V = 40 \text{ кВ}$; $I = 24 \text{ мА}$; излучение $\text{CuK}\alpha$ — монохроматизированное, Si — внутренний стандарт.

считать, что оба зунита высокофтористые, а цифра 14,5% для фтора — усредненная. Рассчитанные теоретические значения $d_{\text{теор}}$ для параметра $a = 13,847 \text{ \AA}$ хорошо согласуются с $d_{\text{экс}}$.

ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ВЫСОКОФТОРИСТОГО ЗУНИТА

ИК-спектр зунита изучен слабо. Спектр минерала из Зунни имеется в картотеке ИК-спектров минералов [Moenke, 1966]. Он же приведен в статье Г. Тюрко [Turco, 1962] наряду со спектрами зунитов других месторождений мира. Отмечается полная аналогия в частотном положении и конфигурации их полос поглощения. Наблюдаются лишь небольшие различия в интенсивностях полос, не оказывающие заметного влияния на форму спектра в целом и обусловленные иногда наложением поглощения кварца. Более подробно Г. Тюрко рассмотрел спектр зунита из месторождения Бени-Эмбарек (Алжир) с содержанием фтора 5,81%. Наличие трех полос в области ОН-валентных колебаний Г. Тюрко связывает с тремя сортами ОН, однако отмечает, что структура зунита не дает возможности объяснить их существование. К тому же полоса 2924 см^{-1} не наблюдается при записи спектра с призмой из CaF_2 . Из термического поведения минерала Г. Тюрко сделал вывод о принадлежности полос 1070 и 1178 см^{-1} к деформационным колебаниям групп Al—O—OH . Следует отметить, что между значениями частот, данными в статье Г. Тюрко в микронах и сантиметрах в минус первой степени, нет соответствия, не совпадают они и с частотами полос поглощения в спектре зунита из картотеки Г. Менке. Спектр дилльнита из Чехословакии в литературе не приводится.

ИК-спектр исследуемого нами зунита в общих чертах сходен с представленными у Г. Тюрко и Г. Менке. Однако он имеет существенные отличия, особенно в области частот ниже 700 см^{-1} . Для проведения детального сопоставления и выяснения различий, из-за отмеченного выше несоответствия литературных данных, касающихся частот, нами параллельно записывался и рассматривался спектр зунита Невского месторождения (обр. 2144 из коллекции А. А. Годовикова*), не отличающийся от приведенных в литературе и в дальнейшем называемый эталонным.

ИК-спектры записаны на приборе «Спекорд-75ИИ», низкотемпературные — на UR-20 с приставкой VLT-2 (Англия). Образцы готовились методом прессования таблеток с КВг. Полные спектры приведены на рис. 2. Частоты полос поглощения даны в табл. 2 наряду с частотами для минералов из месторождений Зунни [Moenke, 1966] и Бени-Эмбарек [Turco, 1962].

В ИК-спектрах зунитов наблюдаются три группы полос: две интенсивные полосы с многочисленными плечами и перегибами в области $2900—3700 \text{ см}^{-1}$, группа из пяти узких полос в интервале $850—1200 \text{ см}^{-1}$ и серия полос сложной формы с частотами ниже 800 см^{-1} . В области $2900—3700 \text{ см}^{-1}$, где расположены полосы поглощения валентных колебаний ν_3 ОН, спектры обоих зунитов почти одинаковы. Две основные полосы с частотами 3326 и 3629 см^{-1} (3631 см^{-1} в эталонном образце) логично связать с колебаниями двух сортов гидроксильных групп, $\text{O}_{\text{III}}\text{H}$ и $\text{O}_{\text{IV}}\text{H}$, атомы кислорода которых занимают разные кристаллографические наборы. В исследуемом зуните несколько ниже интенсивность полосы 3629 см^{-1} .

Мало различаются спектры обоих минералов и в области частот $900—1200 \text{ см}^{-1}$. Анализ спектров многочисленных соединений, содержащих полиэдры XO_4 и XO_6 ($\text{X} = \text{Al, Si}$), как изолированные, так и полимеризованные, дал возможность выделить их характеристические полосы поглощения, приведенные в табл. 3 [Лазарев, 1968]. В структуре зунита

* Авторы выражают глубокую благодарность А. А. Годовикову за предоставление образца зунита.

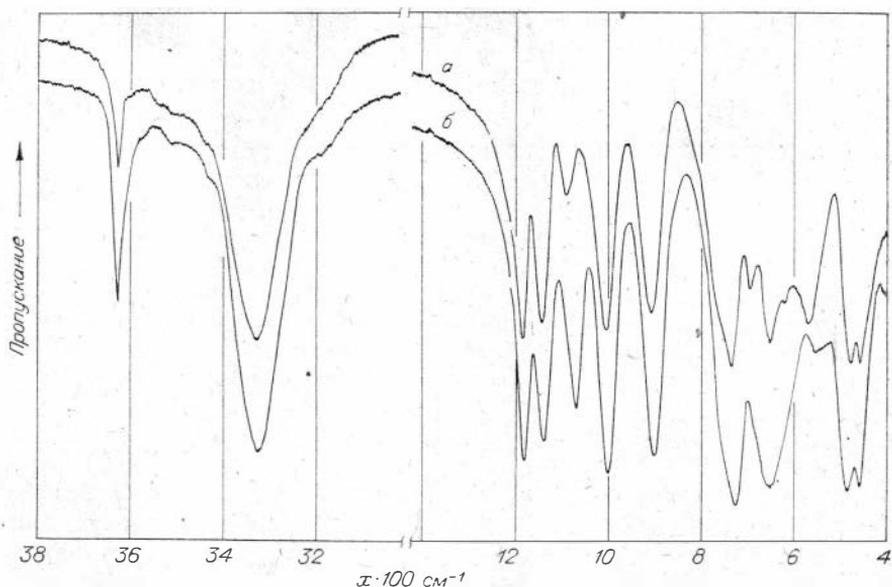


Рис. 2. ИК-спектры зунитов в области частот 400—4000 см⁻¹ (а — высокофтористый, б — эталонный зуниты).

Si- и Al-комплексы связаны общими вершинами, но, принимая во внимание различные возможности этих элементов образовывать химические связи, можно условно рассматривать их как раздельные. Области поглощения комплексов из SiO₄-тетраэдров не перекрываются с таковыми для полиэдров AlO₄ и тем более AlO₆ (см. табл. 3). Поэтому можно считать, что полосы в частотном интервале 900—1200 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями Si—O группировок Si₅O₁₆ (рис. 3).

В этой же области частот, как правило, наблюдаются и полосы поглощения плоских деформационных колебаний δ групп Al—O—H. Замена на фтор не затрагивает непосредственно комплексы Si₅O₁₆, но должно проявиться в изменении характеристик полос поглощения

Т а б л и ц а 2

Частоты полос поглощения в ИК-спектрах зунитов из разных районов, см⁻¹

Высокофтористый зунит, Енисейский край	Эталонный образец, Невское месторождение	Рудник Зунь	Месторождение Бени-Эмбарек
456	456	410	
476	483	462	458
566	550	480	486
618	Пл.	540	
650	650	Пл.	658
694	Пл.	655	
733	723	Пл.	725
766 пл.	754 пл.	725	
906	898	745 пл.	
1002	997	900	904
1090	1068	1000	1000
1142	1137	1076	1070
1182	1178	1140	1140
3326	3326	1180	1178
3629	3631	3338	3331
		3623	3649(2,77 мкм)

Примечание. Для области OH-валентных колебаний приведены частоты лишь основных полос поглощения; пл. — плечо.

Характеристические области наиболее интенсивного поглощения в ИК-спектрах соединений, содержащих координационные полиэдры SiO_4 , AlO_4 , AlO_6 , см^{-1}

Тип полиэдра	Область интенсивного поглощения
SiO_4 изолированные	800—1050
SiO_4 полимеризованные	1000—1200
AlO_4 изолированные	650—800
AlO_4 полимеризованные	700—870
AlO_6 полимеризованные	≤ 650

δ (AlOH). Четыре полосы в рассматриваемой области сохраняют положение и относительные интенсивности, наблюдается лишь легкий сдвиг в сторону высоких частот (906, 1002, 1142 и 1182 см^{-1}) по сравнению с эталонным образцом (898, 997, 1137 и 1178 см^{-1} соответственно). Интенсивность же пятой полосы сложной формы с максимумом при 1068 см^{-1} резко уменьшается и в спектре высокофтористого зунита наблюдается слабая полоса куполообразной формы с частотой 1090 см^{-1} (см. рис. 3). Вероятно, ее можно связать с колебанием δ ($\text{AlO}_{\text{IV}}\text{H}$). Видимого присутствия другой полосы в этой области нет. Возможно, она совпадает с первой, имеющей сложную форму, либо с одной из Si—O полос. Замещение на фтор не оказывает на нее непосредственного влияния и не должно приводить к заметному изменению в спектре.

Расстояния $\text{Cl} \dots \text{O}_{\text{III}}$ и $\text{O}_{\text{IV}} \dots \text{O}'_{\text{IV}}$ равны $3,052$ и $2,813 \text{ \AA}$ соответственно и допускают образование водородной связи достаточной величины, чтобы проявиться в спектре, по крайней мере для второй группы атомов. Поэтому полосу деформационных колебаний с частотой 1090 см^{-1} следовало бы сопоставить с полосой валентных колебаний ν_s 3326 см^{-1} . Такой вывод согласуется с установленной на основании многочисленных экспериментальных материалов зависимостью частот ν_s от величины расстояния $R_{\text{O} \dots \text{O}}$ [Patajczak, Orville-Thomas, 1967, 1968]; следовательно, расстоянию $R_{\text{O}_{\text{IV}} \dots \text{O}'_{\text{IV}}} = 2,813 \text{ \AA}$ должна соответствовать полоса с частотой не выше 3400 см^{-1} . Этот вывод не противоречит и данным о взаимосвязи частот ν_s и δ (AlOH) в спектрах ряда гидроксилсодержащих алюмофторидов и гидроокисей алюминия [Лазарев, 1968; Поваренных, Лебедев, 1970]. Но полоса 3326 см^{-1} практически не изменяется по интенсивности при замещении на фтор. Интенсивность же второй заметно понижается, но частота ее слишком велика, чтобы ее можно было отнести к колебанию ν_s $\text{O}_{\text{IV}}\text{H}$. Таким образом, однозначного сопоставления полос в области

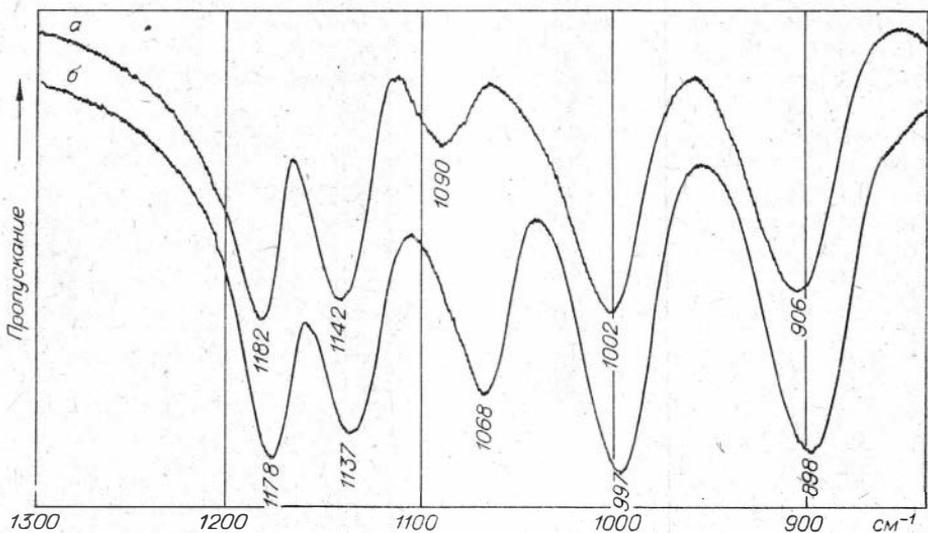


Рис. 3. ИК-спектры поглощения высокофтористого (а) и эталонного (б) зунитов в области частот $800\text{—}1300 \text{ см}^{-1}$.

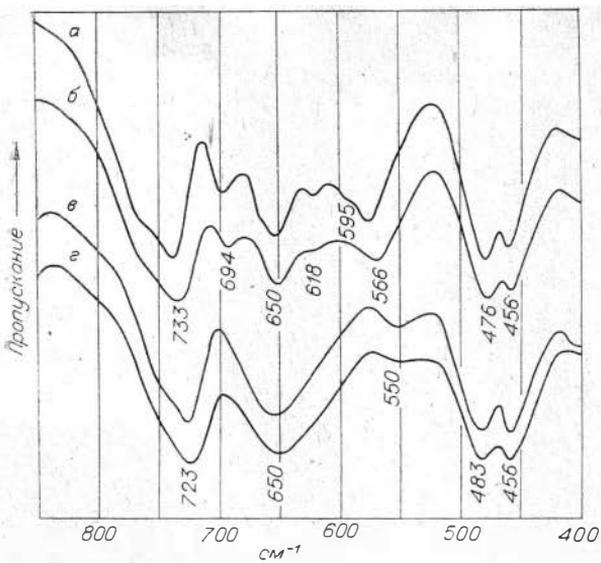


Рис. 4. ИК-спектры поглощения высокофтористого (а, б) и эталонного (в, з) зунитов в области частот 400—800 см⁻¹ (а, в — при температуре жидкого азота, б, з — при комнатной температуре).

ОН-валентных колебаний с определенным сортом гидроксидов сделать не удастся.

В области ниже 800 см⁻¹ должны проявляться полосы поглощения AlO_4 -тетраэдров, полимеризованных $Al(O, OH, F)_6$ -октаэдров, деформационных колебаний Si_5O_{16} -комплексов, неплоскостных деформационных

колебаний γ ($AlOH$), наконец, полосы различных взаимодействующих колебаний. Две группы полос (450—490 и 720—760 см⁻¹) по форме одинаковы в исследуемом и эталонном образцах, лишь слегка различаются их частоты (рис. 4). Первую группу можно отнести к деформационным колебаниям в комплексе Si_5O_{16} , по аналогии с данными для различных силикатов. Вторая, по-видимому, связана с валентными колебаниями $Al-O$ связей в тетраэдрах (см. табл. 3). Как те, так и другие остаются неизменными при замещении на фтор. В области же 500—700 см⁻¹ конфигурация спектра резко меняется. Вместо двух полос в эталонном образце — слабой с частотой 550 см⁻¹ и интенсивной при 650 см⁻¹, широкой, со слабо выраженной структурой — появилась серия относительно узких полос с максимумами 566, 618, 650 и 694 см⁻¹ в высокофтористом зуните. В низкотемпературном спектре (—196°С) обнаруживается дополнительная структура в виде плеч при 595 и 665 см⁻¹.

Столь значительное изменение конфигурации полос может быть вызвано разными причинами. Область содержит основные полосы поглощения конденсированных $Al(O, OH, F)_6$ -октаэдров, непосредственно затрагиваемых при замещении на фтор. Из 12 атомов кислорода O_{IV} единого кристаллографического набора, в расчете на формульную единицу, девять замещены на фтор (против трех в зуните из Зуни). Резкое сужение полос может быть обусловлено возникновением строгого позиционного порядка в распределении F и O_{IV} внутри единого набора. Здесь же могут быть и полосы либрационных колебаний ОН, на которые также влияет замещение F → ОН. Наконец, вызванные замещением уменьшение размеров элементарной ячейки и сдвиги ряда полос поглощения могут способствовать появлению благоприятных условий для взаимодействия некоторых колебаний или, напротив, его нарушения и, таким образом, привести к существенным изменениям в спектре. Для строгого объяснения различий необходима полная интерпретация спектра с привлечением дейтерообмена и структурных данных с уточненными положениями H-атомов в ячейке.

Выводы

Отличительной чертой исследованного зунита является высокое содержание фтора (14,5% против 5,2—6% для большинства описанных в литературе образцов). Ему соответствует наиболее низкое значение показателя преломления: $n = 1,555$. Удвоение рефлексов на рентгенограмме

дает основание считать этот минерал смесью двух зунитов с близкими, но несколько различающимися составами. Параметры их ячеек уточнены методом наименьших квадратов и равны 13,847 и 13,812 \pm 0,002 Å.

Ик-спектр высокофтористого зунита отличается от спектров зунитов обычного состава. Наиболее существенные различия наблюдаются в области частот деформационных колебаний OH-групп и ниже 700 см⁻¹, где, наряду с другими, расположены полосы поглощения конденсированных Al(O, OH, F)₆-октаэдров и либрационных колебаний ионов OH, непосредственно затрагиваемых при замещении на фтор. Возможны и другие причины различий.

ЛИТЕРАТУРА

- Алиев В. И. Околорудные гидротермально-метасоматические изменения в Чирагидзор-Тоганалинском рудном поле.— Баку: Изд-во АН АзССР, 1965.— 193 с.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов.— Л.: Наука, 1968.— 346 с.
- Минералы. Справочник. Т. III, вып. 1.— М.: Наука, 1972.
- Ножкин А. Д., Григорьева Т. Н., Корнева Т. А. и др. Типоморфные особенности ассоциации жильных алюмофторидов, флюорита и галогенидосиликатов.— В кн.: Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. М.: Наука, 1980, с. 275—280.
- Поваренных А. С., Лебедев А. Д. Инфракрасные спектры поглощения и микротвердость важнейших алюмофторидов.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1970, № 1, с. 31—34.
- Kamb W. B. The crystal structure of zunyite.— Acta Crystallogr., 1960, v. 13, N 1, p. 15—24.
- Konta J. Dillnit — ein spezifisches Tonmineral.— Chemie der Erde, 1950, Bd 17, S. 223—232.
- Konta J., Mráz L. Dillnite and its relation to zunyite.— Amer. Miner., 1961, v. 46, N 1, p. 629—636.
- Louisnathan S. J., Gibbs G. V. Aluminium-silicon distribution in zunyite.— Amer. Miner., 1972, v. 57, N 7-8, p. 1089—1108.
- Moenke H. Mineralspektren II. Berlin: Academic-Verlag, 1966.
- Patajczak H., Orville-Thomas W. J. Hydrogen-bond studies. Pt 1. The relation between vibrational frequencies and bond length in O—H ... O hydrogen-bonded systems.— J. Molec. Structure, 1967—1968, v. 1, p. 449—461.
- Pauling L. The crystal structure of zunyite, Al₁₃Si₅O₂₀(OH, F)₁₈Cl.— Z. Kristallogr., 1933, v. 84, p. 442—452.
- Turco G. La zunyite; recherches expérimentales physico-chimiques en liaison avec l'étude du nouveau gisement de Beni-Embarek.— Bull. Soc. franc. Minér. Crist., 1962, t. 85, N 4, p. 404—458.

Э. П. СОЛОТЧИНА, В. Н. СТОЛПОВСКАЯ, Ф. В. СУХОРУКОВ

СТРУКТУРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ КАОЛИНИТОВ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ КИСЛЫХ ПОРОД И ПЕРЕКРЫВАЮЩИХ ИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Установление источников сноса терригенного материала и выделение в разрезах осадочных толщ участков, соответствующих различным питающим провинциям, представляют собой важную литологическую задачу. Один из перспективных подходов к ее решению — использование структурного типоморфизма каолинита. Это обусловлено, во-первых, тем, что каолинит — один из наиболее широко распространенных тонкодисперсных слоистых силикатов как в коре выветривания, так и во многих осадочных породах и, во-вторых, значительными успехами, достигнутыми за последние годы в развитии представлений о его реальной кристаллической структуре.

Ниже изложены результаты изучения ближнего и дальнего порядка в структуре каолинитов кор выветривания кислых пород и перекрываю-

щих их отложений методами рентгенографии и ИК-спектроскопии, а также рассмотрены возможности использования структурной упорядоченности каолинита для установления генетической связи коры выветривания и залегающих поверх нее осадочных толщ.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Объектами исследования послужили каолиниты, взятые из профилей каолиновых кор выветривания мезозойско-кайнозойского возраста и перекрывающих их отложений. Известно, что полные профили древних кор выветривания каолинового типа сохранились лишь в тех местах бывших районов их площадного развития, где они оказались перекрыты более молодыми осадочными породами. В основании осадочных пород часто залегают продукты перемыва коры выветривания. Нередко наблюдается постепенный переход глинистого элювия в переотложенные продукты, абсолютно одинаковые по минеральному составу, различить которые в случае утраты элювием текстуры исходных пород невозможно. Длительность перемещения материала и удаленность от источников сноса могут быть самыми разными. Мы отобрали только те разрезы элювия и переотложенных продуктов, где по геологическим данным предполагается, что кора выветривания перекрыта продуктами ее ближнего сноса, а в глинистой фракции преобладает каолинит.

Исследование структурной упорядоченности проводилось во фракциях $<0,001$ мм, полученных методом отмучивания, которые кроме каолинита содержат примеси (табл. 1).

Обр. 316/73 относится к зоне глин коры выветривания мелкозернистых аплитовидных гранитов Князевского участка Кокчетавской глыбы, скв. 754. Обр. 318/73 представляет переотложенные породы. Обр. 719/73, 721/73, 729/73 взяты из профиля выветривания среднезернистых гранитов Овручского массива Украинского кристаллического щита, скв. 251. Обр. 719/73 представляет зону дезинтеграции, обр. 721/73 — зону глин, обр. 729/73 — зону переотложенных продуктов. Обр. 243/73 характеризует глинистые продукты коры выветривания гранитов Лавровского участка Кокчетавской глыбы, скв. 931. Зону переотложенных пород представляет обр. 245/73. Обр. 644/73 взят из верхнего горизонта зоны глин коры вы-

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры образцов каолинита фракции $<0,001$ мм и ее минеральный состав

№ обр.	$K_{кр}$	$d, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	Примесные фазы
316/73	1,5	360	0	Кварц ++, серицит ++, гетит ++
318/73	1,1	230	0,07	Гетит +++, серицит ++
719/73	0,5	185	0,15	Серицит ++, хлорит +
721/73	1,2	230	0,05	
729/73	0,9	200	0,10	
644/73	1,7	420	0	
645/73	1,0	360	0,26	Гетит +
70/78	0,7	285	0,26	Серицит ++, гетит ++
73/78	0,6	260	0,19	Гетит +++, серицит ++
243/73	0,4	240	0,24	Серицит ++, гетит ++
245/73		178	0,20	Кварц +++, гетит +
237/67	1,2	350	0	Гидрослюда +++, кварц ++, монтмориллонит ++
18/67	0,5	170	0,10	Серицит +
23/67	1,5	380	0	

П р и м е ч а н и е. + — очень мало, ++ — мало, +++ — много.

ветривания мигматитов Велико-Гадолинецкого месторождения Украинского щита, скв. 2612, обр. 645/73 взят из продуктов ее переотложения. Обр. 70/78 характеризует породы зоны глин коры выветривания среднезернистых гранитов предгорья Алтая, скв. 1026, обр. 73/78 — переотложенные продукты.

Девять образцов взяты из элювия кварцевых порфиров Ангреноского каолинового месторождения (Узбекская ССР) и залегающих на нем так называемых «сухарных глин», представляющих собой практически несмещенные продукты перемыва. Обр. 2/67, 7/67, 188/67, 237/67 характеризуют элювий, а образцы 18/67, 19/6, 23/67, 191/67, 26/67 — различные горизонты толщи «сухарных глин». Во фракции <0001 мм образца 237/67 присутствует гипергенная слюда (гидрослюда), образующаяся в нижних горизонтах зоны дезинтеграции по вкрапленникам калиевого полевого шпата (ортотлаза) (см. табл. 1).

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ КАОЛИНИТОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОГРАФИИ

Впервые подход к структурным особенностям каолинита как к источнику генетической информации был продемонстрирован в работе М. Ф. Видуловой и Б. Б. Звягина [1965]. Большая часть исследований структурной упорядоченности каолинитов различных генетических групп выполнена методом рентгенографии. В качестве количественного критерия упорядоченности каолинитов использовался коэффициент Хинкли [Hinckley, 1963]. Интерпретация результатов проводилась на основании представлений о реализации в структуре каолинита смещений слоев на $\pm nb/3$ и их развороте на $\pm n2\pi/3$, развитых в работах К. Бриндли с соавторами [Brindley, Robinson, 1946a,b; Robertson et al., 1954].

Методом математического моделирования дефектов в слоистых структурах [Plançon, Tchoubar, 1975, 1976] показано, что вариации структурной упорядоченности каолинитов обусловлены существованием в структуре минерала двух типов дефектов, один из которых относится к отдельным слоям (изменение положений вакантных октаэдрических мест), другой — к взаимному расположению слоев (дефекты упаковки, включающие произвольные дефекты типа «пузырей», складок, трещин, изгибов слоев и в меньшей мере трансляции слоев на $\pm nb/3$).

В размытие рефлексов с $k \neq 3n$ (полоса 02, 11) вносят вклад дефекты обоих типов, с $k = 3n$ — только произвольные дефекты упаковки. Важно подчеркнуть, что размытие отражений на дифрактограмме существенным образом зависит также от размеров областей когерентного рассеяния в направлении, перпендикулярном базальным плоскостям, что впервые показал Ф. Нобль [Noble, 1971].

Изучение структурных особенностей каолинита прежде всего требует качественных дифракционных данных, получение которых обычной съемкой разориентированного порошка весьма затруднительно и далеко не всегда приносит желаемый результат. Надежно зарегистрировать рефлексы общего положения позволяет метод «косых рентгеновских текстур» [Кринари, 1975], использованный нами при исследовании каолинитов. Метод базируется на съемке ориентированных препаратов глин «на просвет», что делает необходимым получение хорошей ориентации частиц в образце. Приготовление ориентированных препаратов проводилось центрифугированием водной суспензии на стекло размером 15×15 мм. Такой способ позволяет за короткое время, варьируя концентрацию суспензии, добиваться хорошей ориентировки и примерно одинаковой толщины пленки (0,1 мм) для разных образцов. Степень ориентировки контролировалась значительным понижением интенсивности отражения 060 при $\varphi \neq 90^\circ$. Съемка образцов выполнена на дифрактометре ДРОН-2.0, излучение CuK_α , скорость перемещения счетчика $1^\circ/\text{мин}$ при оптимальных зна-

чениях тока и напряжения, набор щелей 0,5 : 0,25 : 0,5, антирассеивающая щель — 0,9.

Для количественной оценки структурной упорядоченности минерала послужил коэффициент кристалличности ($K_{кр}$) [Волкова и др., 1978], который представляет собой отношение суммы амплитуд рефлексов $1\bar{1}1$, 021 , $0\bar{2}1$ ($k \neq 3n$) к амплитуде рефлекса 060 ($k = 3n$). Отражения $1\bar{1}1$, $0\bar{2}1$ фиксировались при значении установочного угла $\varphi = 116^\circ$, отражения 060 — при $\varphi = 90^\circ$ в одном режиме съемки. Амплитуды измерялись по вертикали от максимумов каждого рефлекса до условной линии фона. Аналитические полосы (20, 13) с $k = 3n$ фиксировались под углами $\varphi = 116$, 130, 140° .

Следует отметить, что присутствие в образцах гетита даже в небольших количествах существенно изменяет конфигурацию аналитической полосы (02, 11), поскольку на нее накладывается сильное отражение гетита с $d = 4,18 \text{ \AA}$. Поэтому все образцы, в которых обнаруживались гидроокислы железа, были обработаны соляной кислотой. Образцы кипятились в течение 5 мин в концентрированной соляной кислоте и затем тщательно отмывались. При этом гетит практически полностью удалялся. Контроль за сохранностью структуры минерала осуществлялся съемкой образца чистого каолинита до и после обработки его соляной кислотой в том же режиме.

Определение размеров областей когерентного рассеяния и микроискажений кристаллической решетки минерала в направлении, перпендикулярном базальным плоскостям, проводилось методом гармонического анализа профилей дифракционных линий по программе В. Д. Крылова [Крылов, 1959; Крылов и др., 1972]. Отражения записывались на диаграммную ленту со скоростью движения счетчика $1/8^\circ/\text{мин}$, ленты — 600 мм/ч. Шаг задания ординат профиля $3/64^\circ$, интервал разложения — 35 точек по обе стороны максимума. Расчет проводился по рефлексам 001 и 002, эталоном служил диккит.

Результаты анализа. Среди изученных каолинитов максимальной структурной упорядоченностью обладает обр. 644/73. У него самый высокий $K_{кр}$ и максимальные параметры тонкой кристаллической структуры (ТКС) (см. табл. 1), четко выражены четверки рефлексов с $k = 3n$ (рис. 1, а). Иная конфигурация полосы (02, 11) у обр. 645/73: увеличилась интенсивность отражения 020, менее глубоким стал минимум между рефлексами $1\bar{1}0$ и $1\bar{1}1$, отражения $0\bar{2}1$, 021 слились в один асимметричный максимум (см. рис. 1, б), величина $K_{кр}$ резко уменьшилась. Наблюдаются изменения и в конфигурации полос с $k = 3n$, выражающиеся в уширении отражений, слагающих эти полосы. Параметры тонкой кристаллической структуры также изменились: области когерентного рассеяния (ОКР) уменьшились, наблюдается появление микроискажений (см. табл. 1).

Кроме обр. 644/73, из элювиальных каолинитов высокую структурную упорядоченность имеет обр. 316/73. Он характеризуется большими размерами ОКР, микроискажения отсутствуют (см. табл. 1), $K_{кр} = 1,5$. Однако следует иметь в виду, что величина $K_{кр}$ несколько завышена из-за присутствия в образце тонкодисперсного кварца, отражение которого с $d = 4,26 \text{ \AA}$ накладывается на аналитическую линию $1\bar{1}1$ каолинита. Разрешение четверок рефлексов с $k = 3n$ хорошее. У обр. 318/73 все определяемые параметры ниже; меньше ОКР, появились микроискажения кристаллической решетки (см. табл. 1), полосы (20, 13) более размыты.

В большинстве изученных нами профилей выветривания кислых пород структурная упорядоченность каолинита вдоль профиля либо вовсе не менялась, либо менялась незначительно. В элювии же гранитов Овручского массива структурная упорядоченность каолинита из зоны дезинтеграции (обр. 719/73) много ниже, чем каолинита из зоны глин (обр. 721/73). Это различие выражается и в величине $K_{кр}$, и в параметрах его тонкой структуры (см. табл. 1). Заметно различается у них и конфигурация полос

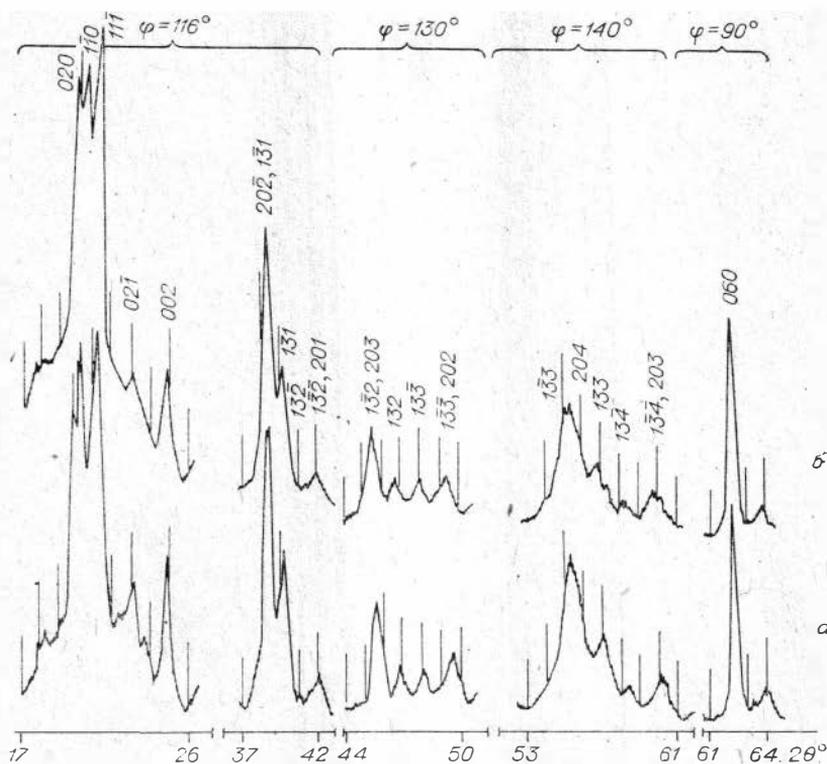


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм каолинитов профиля выветривания мигматитов Велико-Гадолиньского месторождения, снятые методом «косых рентгеновских текстур» (а — обр. 644/73 (элювий), б — обр. 645/73 (переотложенные продукты)).

с $k = 3n$. Обр. 729/73 (переотложенные породы) имеет структурные характеристики, отличные от таковых обоих образцов (см. табл. 1), и иную конфигурацию полос с $k = 3n$.

Средней степенью структурной упорядоченности обладает обр. 70/78. Отражение 020 у него самое интенсивное в полосе (02, 11), рефлексy $0\bar{2}1$, 021 сливаются, $K_{кр} = 0,7$, полосы с $k = 3n$ размыты (рис. 2, а), области когерентного рассеяния довольно велики, зафиксирована самая большая величина микроискажений: $0,26 \text{ \AA}$ (см. табл. 1). Каолинит из перекрывающих элювий отложений (обр. 73/78) имеет близкие с обр. 70/73 структурные характеристики. Коэффициент кристалличности у него несколько ниже, величины ОКР близки, микроискажения оказались меньше, чем в обр. 70/73 (см. табл. 1). Размытия полос с $k = 3n$, что присуще переотложенным каолинитам, в данной паре образцов не наблюдается (см. рис. 2, б).

Обр. 243/73 обладает самой низкой структурной упорядоченностью среди описываемых элювиальных каолинитов: $K_{кр} = 0,4$. Отражения 020, $1\bar{1}0$, $1\bar{1}1$, слагающие полосу (02, 11), имеют примерно одинаковую интенсивность, минимумы между ними крайне неглубокие, отражения $0\bar{2}1$, 021 не разрешены, полосы (20, 13) также размыты. Получить ориентированный препарат обр. 245/73 не удалось из-за большого количества в нем кварца. Параметры тонкой кристаллической структуры обоих образцов приведены в табл. 1.

Каолиниты из элювия кварцевых порфиров Ангренской депрессии различаются по структурной упорядоченности. В зоне дезинтеграции (обр. 237/67) она довольно высока, поскольку здесь основная масса каолинита сложена его прямыми псевдоморфозами по ортоклазу. Каолиниты характеризуются большими размерами ОКР, микроискажения отсутст-

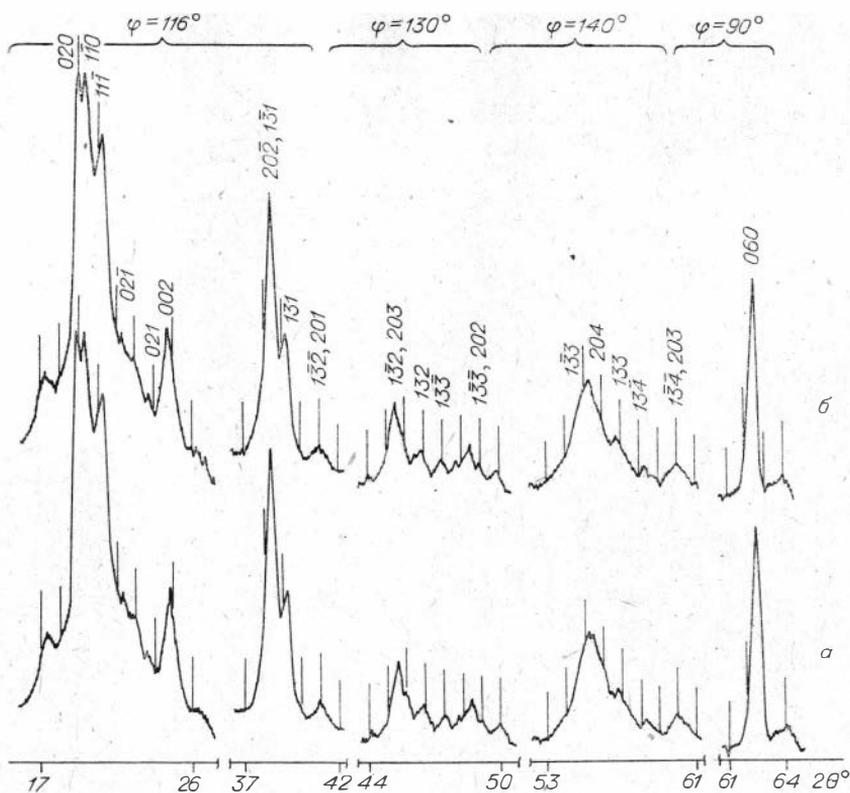


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм каолинитов профиля выветривания гранитов предгорья Алтая, снятые методом «косых рентгеновских текстур» (а — обр. 70/78 (элювий), б — обр. 73/78 (переотложенные продукты)).

вуют. Ранее нами было показано, что вверх по профилю выветривания структурная упорядоченность минерала понижается за счет увеличения в общей массе глинистого вещества доли каолинита, развитого по гипергенной слюде и имеющего низкую структурную упорядоченность [Солотчина, Сухоруков, 1983].

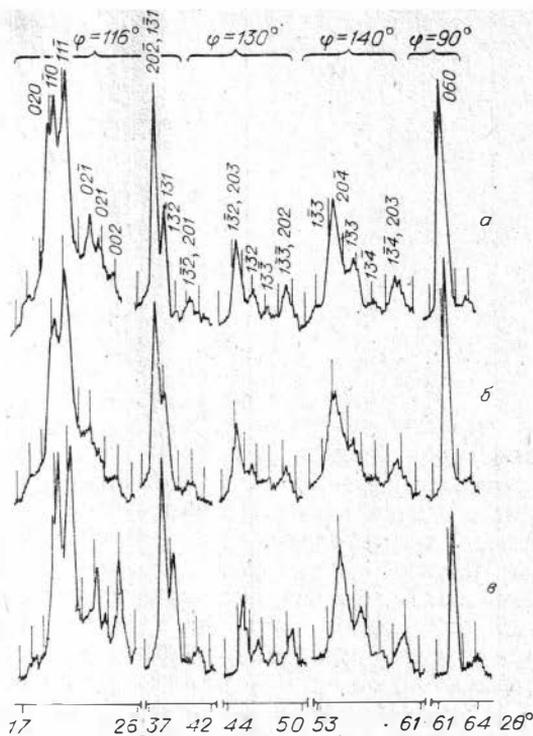
Каолиниты зоны глин (обр. 2/67, 7/67, 188/67) обладают средней степенью структурной упорядоченности и мало отличаются друг от друга.

В «сухарных глинах», налегающих непосредственно на элювиальные породы, обнаружены две группы каолинитов, резко различающиеся между собой. Каолиниты одной из них (обр. 18/67, 19/67, 191/67) имеют структурную упорядоченность ниже, чем у элювиальных образцов. У них меньше величина $K_{кр}$, более размыты рефлексы с $k = 3n$, в 2 раза меньше области когерентного рассеяния, фиксируются микроискажения. Каолиниты другой группы (обр. 23/67, 26/67) практически не различаются между собой и имеют структурные параметры выше, чем элювиальные каолиниты (см. табл. 1). Фрагменты дифрактограмм обр. 237/67 (элювий) и образцов 18/67, 23/67 («сухарные глины») приведены на рис. 3.

Обсуждение результатов. В ходе исследований установлено, что большинство каолинитов из элювия кислых пород обладает высокой структурной упорядоченностью. Однако образование каолинитов со средней и даже низкой степенью упорядоченности не является исключением (обр. 70/78, 243/73, 719/73). К такому выводу мы пришли, рассматривая более широкий круг профилей выветривания [Солотчина, 1982], чем приведен в настоящей статье. У описанных здесь образцов $K_{кр} = 0,4-1,7$; размеры областей когерентного рассеяния вдоль оси c варьируют в широких пределах: от 420 до 185 Å, микроискажения также меняются от 0 до 0,26 Å.

Известно, что процессы перемыва и переноса частиц глинистого вещества приводят не только к ухудшению морфологических форм, но и к понижению структурной упорядоченности слагающих его минералов.

Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм каолинитов профиля выветривания кварцевых порфиров Ангренской депрессии, снятые методом «косых рентгеновских текстур» (а — обр. 237/67 (элювий), б — обр. 18/67 («сухарные глины»), в — обр. 23/67 («сухарные глины»)).



Как показали наши исследования, структура каолинита чутко реагирует на изменения, связанные с переотложением вещества. Резко меняется конфигурация полосы (02, 11), в которую вносят вклад как слоевые, так и межслоевые дефекты, уменьшаются размеры ОКР, появляются микроискажения кристаллической решетки (обр. 645/73, 318/73, 729/73, 73/78, 245/73); соответственно уменьшается и $K_{\text{кр}}$. Изменяется конфигурация полос с $k = 3n$, рефлексы, входящие в нее, уширяются, а эти полосы, как уже было сказано, размываются при наличии произвольных дефектов упаковки. Размытие полос (20, 13) коррелируется с появлением микроискажений.

Особое внимание привлекают образцы Ангренского каолинового месторождения. Здесь в перекрывающих кору выветривания породах выделены две группы каолинитов, отличающихся по структурным характеристикам как друг от друга, так и от элювиальных каолинитов. Образцы первой группы (18/67, 19/67, 191/67) имеют структурные параметры ниже, чем первичные каолиниты, и вполне могут быть продуктами перемыва элювия. Ясно, что каолиниты второй группы (обр. 23/67, 26/67) не могут быть продуктами перемыва коры выветривания кварцевых порфиров, поскольку их структурные характеристики выше, чем у элювиальных каолинитов. Следовательно, по структурным характеристикам каолинита можно четко разграничивать несмещенные породы от переотложенных и в переотложенных породах выделять участки, сложенные каолинитами различных типов.

Однако изучение каолинита только дифракционными методами не позволяет решить вопрос о генетической связи коры выветривания с перекрывающими ее глинистыми толщами. В экспериментах по насыщению каолинита органическими жидкостями было показано [Barriou e. a., 1977; Кринари и др., 1980], что в процессах перемыва, механического переноса и переотложения глинистого вещества в структуре каолинита накапливаются межслоевые дефекты, дефекты же самого слоя (мотив заселения алюминием октаэдрических сеток) сингенетичны и не меняются в процессе переноса. В связи с этим возникла мысль рассмотреть возможности метода ИК-спектроскопии для решения поставленной задачи.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КАОЛИНИТОВ

Метод ИК-спектроскопии широко применяется для исследования каолинитов разной степени структурного совершенства [Пластинина и др., 1979; Пластинина, Куковский, 1979; Barriou e. a., 1977; Cruz-Cumplido e. a., 1982; Farmer, 1974; Marel, Krohmer, 1969; Parker, 1969]. Существует

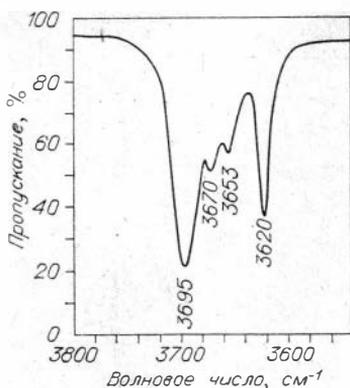


Рис. 4. ИК-спектр упорядоченного каолинита Глуховецкого месторождения в области ОН-валентных колебаний.

взаимосвязь между особенностями кристаллической структуры минерала и характером его ИК-спектра области частот от 400 до 4000 см^{-1} . Однако наиболее чувствительны к структурным характеристикам полосы поглощения в области ОН-валентных колебаний, состоящие из четырех интенсивных компонентов с частотами при ~ 3620 , 3653, 3670 и 3695 см^{-1} (рис. 4).

Различные параметры полосы ОН неодинаково реагируют на те или иные особенности минерала — упорядоченность внутри слоя, дефекты в наложении слоев, размеры и форму частиц. Так, конфигурация полосы в природных каолинитах определяется в основном законом распределения октаэдрических вакансий внутри слоев [Barrigou e. a., 1977]. Беспорядок в их распределении приводит к перераспределению интенсивностей компонентов. В сильно разупорядоченных каолинитах интенсивность полосы 3695 см^{-1} уменьшается, а вместо двух средних компонентов развивается один интенсивный между 3640 и 3680 см^{-1} [Farmer, 1974]. Спектры таких каолинитов обычно называют диккитоподобными.

В качестве меры степени совершенства структуры каолинита часто используется отношение интенсивностей крайних компонентов: $R = I_{3620}/I_{3695}$ [Пластинина, Куковский, 1979]. Чем выше степень порядка, тем меньше величина R . Однако она зависит и от других факторов, в частности от размера частиц [Пластинина и др., 1979], что необходимо учитывать при использовании этого отношения для сопоставления разных образцов.

Другой вид дефектов — неупорядоченность в наложении слоев — проявляется в уширении ОН-полосы, в худшем разрешении ее средних составляющих, в появлении со стороны низких частот собственных полос поглощения адсорбированных на поверхностях и межслоевых молекул, чаще воды [Пластинина и др., 1979]. Но на отношение интенсивностей компонентов полосы ОН дефекты этого типа не оказывают заметного влияния. Сдвиги параллельных слоев на величину $\pm nb/3$ также не отражаются на форме полосы [Barrigou e. a., 1977]. Избирательная чувствительность конфигурации полосы поглощения ОН-валентных колебаний к дефектам разного типа послужила основанием для использования метода ИК-спектроскопии при решении задачи о генетической связи элювиальных и перемещенных каолинитов в отсутствии заметного химического воздействия среды переноса.

Результаты. Спектры записывались на спектрофотометре «Спекорд-75ИК». Режим подбирался таким образом, чтобы без искажения были записаны все ОН-компоненты, имеющие различающиеся полуширины. Для лучшего сопоставления форм полос у сравниваемых образцов использована запись с максимальным растяжением по оси абсцисс. Образцу готовились методом прессования с сухим КВг. Распределение частиц по размерам в изучаемой фракции $<0,001$ мм не контролировалось.

Для более наглядного сравнения конфигурации ОН-полос поглощения на рис. 5 даны схематические изображения приведенных ИК-спектров сравниваемых образцов элювиальных и переотложенных каолинитов. Численные значения интенсивностей компонентов, измеренные в максимумах над базовой линией в произвольных единицах и пересчитанные по отношению к полосе 3695 см^{-1} , приведены в табл. 2.

В целом образцы имеют близкие по форме ОН-полосы с хорошо разрешенными компонентами. Полоса 3695 см^{-1} в спектрах всех образцов самая интенсивная. Пределы изменения величины $R(0,72-0,87)$ невелики

Численные значения параметров ОН-полос поглощения элювиальных и переотложенных каолинитов (фр. <0,001 мм)

№ образца	Интенсивности компонентов (по отношению к компоненту 3675 см ⁻¹)			R	ΔI	$\Delta I_{\max} - \Delta I_{\min}$ (абсолютные значения)	δ
	3670	3653	3620				
Глуховецкий каолинит	57,4	48,1	77,8	0,78	+9,3		
316/73а	61,0	53,9	81,4	0,81	+7,1	2,5	0,5
318/73б	52,6	46,0	76,9	0,77	+6,6	1,5	
719/73в	60,7	51,8	78,6	0,79	+8,9		0,1—0,9
721/73в	66,1	58,1	83,9	0,84	+8,0		
729/73в	58,4	49,6	77,9	0,78	+8,8		
644/73б	51,4	45,4	73,2	0,73	+6,0	0,7	2,1
645/73г	48,5	44,6	70,3	0,70	+3,9	0,2	
70/78в	60,9	55,4	80,0	0,80	+5,3		4,5
73/78в	60,5	59,6	80,7	0,81	+0,8		
243/73	59,8	51,6	77,0	0,77	+8,2		5,0
245/73	51,1	47,9	72,3	0,72	+3,2		
2/67	50,0	52,7	76,4	0,76	-2,7	1,6	0,6 (для средних значений)
7/67	48,2	51,8	75,0	0,75	-3,6		
237/67	61,4	63,4	86,0	0,82	-2,0		
			(0,79)	(-2,8)			
18/67	55,8	57,9	82,1	0,82	-2,1	1,4	
19/67	48,5	51,5	74,8	0,75	-3,0		
191/67	53,7	55,3	78,0	0,78	-1,6		
			(0,78)	(-2,2)			
23/67б	55,4	49,6	72,4	0,72	+5,7	1,2	
26/67	53,7	49,6	71,9	0,72	+4,1		

Примечание. ΔI — показатель формы ($\Delta I = I_{2670} - I_{3653}$); δ — разность показателей формы для элювиальных и переотложенных образцов; а, б, г — средние значения из четырех, трех и двух измерений соответственно; в — результаты аналогичны и для фракций 0,01—0,001 мм. Для каолинитов месторождения Ангрэн средние значения величин подсчитаны для разных образцов: элювиальных (2/67, 7/67, 237/67) и переотложенных (18/67, 19/67, 191/67). Цифры в скобках — среднее для трех предыдущих образцов.

и соответствуют каолинитам достаточно высокой степени упорядоченности (для высокоупорядоченного глуховецкого каолинита по аналогичным расчетам $R = 0,78$). Для переотложенных образцов R всегда меньше.

При близких значениях R конфигурация всей полосы определяется поведением средних компонентов. По их соотношению все рассматриваемые каолиниты можно разделить на две группы. В спектрах одной из них, представленной большинством образцов разных месторождений, компонент 3670 см⁻¹ интенсивнее, чем 3653 см⁻¹. В другой группе у спектров обратное соотношение интенсивностей этих компонентов либо они равноинтенсивны.

Одинаковы по форме ОН-полосы первичный и переотложенный каолиниты обр. 316/73 и 318/73 и группа обр. 719/73, 721/73 и 729/73 (рис. 5, а, б). Близкие конфигурации спектров у обр. 644/73 и 645/73 (см. рис. 5, в). Переотложенный каолинит 245/73 отличается от первичного 243/73 (см. рис. 5, г). Такова же и пара обр. 70/78 и 73/78 (см. рис. 5, д). Каолиниты двух типов встречены на месторождении Ангрэн. Среди переотложенных обр. 23/67 и 26/67 резко отличаются от элювиальных (обр. 2/67, 7/67, 237/67), тогда как обр. 18/67, 19/67 и 191/67 аналогичны им (см. рис. 5, е).

Следует отметить, что под неизменностью формы полосы ОН имеется в виду лишь сохранение определенного соотношения интенсивностей средних компонентов. Синхронное изменение их абсолютных значений во внимание не принимается по причине, о которой будет сказано ниже.

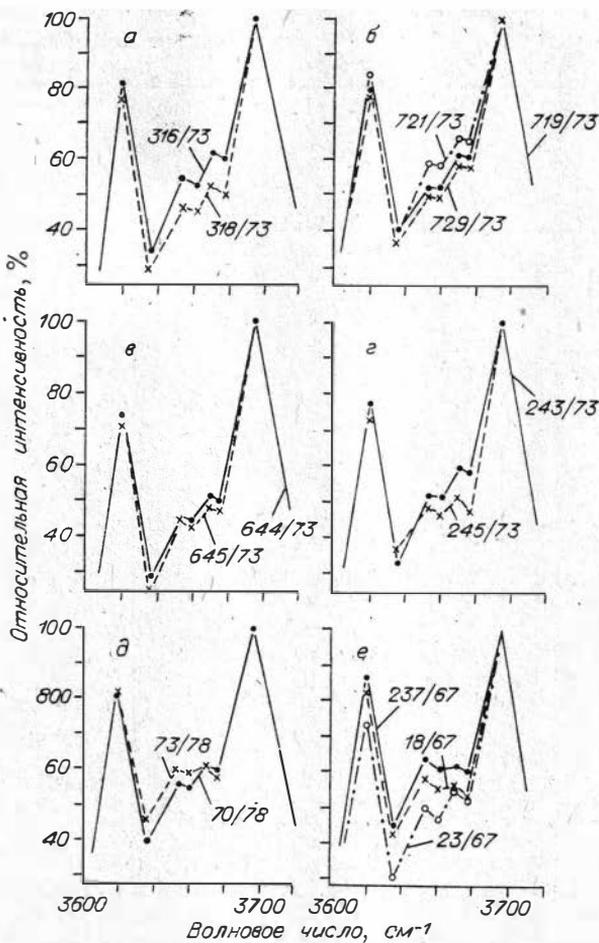


Рис. 5. Схематическое изображение ИК-спектров элювиальных и перемещенных каолинитов разных месторождений. Графики для обр. 316/73, 318/73, 644/73, 645/73 и 23/73 построены по средним значениям, приведенным в табл. 2.

Обсуждение результатов. В спектрах каолинитов разных генетических групп значительно варьируют абсолютные и относительные интенсивности компонентов ОН-полосы [Cruz-Cumplido e. a., 1982; Marel, Krohmer, 1969; Parker, 1969]. Естественно, что диапазон изменений их величин в пределах единой генетической группы описываемых образцов много уже, что служит одной из причин, ограничивающих применение метода для решения поставленной задачи. Поэтому необходимо было тщательно изучить зависимость формы полосы от условий эксперимента, чтобы исключить их влияние.

Измерения, проведенные на одном образце, но на таблетках разного приготовления, показали, что относительные интенсивности полос поглощения ОН от образца к образцу несколько меняются. Однако изменение интенсивностей средних компонентов происходит синхронно (рис. 6). Если ввести величину показателя формы, определяемую как разность интенсивностей (ΔI) компонентов 3670 и 3653 см^{-1} , то максимальное различие между численными значениями величин для одного образца, но в разных опытах не превышает $2,5\%$, чаще же составляет доли процента (см. табл. 2). Для получения лучших результатов при приготовлении таблеток сравнимых каолинитов необходимо уделять особое внимание подбору величин навесок, чтобы получить спектры с близкими по интенсивностям полосами в области ОН-поглощения, и гомогенному распределению навески в КВг.

Специально было изучено влияние поглощения H_2O на конфигурацию полосы ОН. Для исключения влияния воды, сорбированной на КВг и не полностью скомпенсированной, образцы прогревались прямо в таблетках при температуре 300°C в течение $2-3$ ч и затем подпрессовывались для восстановления прозрачности. Такой же обработке подвергались и таблетка сравнения. Контрольный опыт проводился на образце, не содержащем видимых полос поглощения воды (обр. 318/73). Прогревание не изменяло конфигурацию ОН-полосы, лишь иногда наблюдалось увеличение прогиба в частотном интервале вокруг 3635 см^{-1} и чуть интенсивнее и резче становились компоненты.

Итак, экспериментальные условия влияют лишь на абсолютные значения интенсивностей средних компонентов, меняющихся синхронно, и не сказываются заметно на величине их отношения. И хотя для исследованной группы каолинитов пределы изменения соотношения интенсивностей

Рис. 6. Форма полосы ОН в спектрах обр. 316/73, полученных от таблеток разного приготовления.

средних компонентов, определяющих форму всей полосы, невелики, тем не менее картина их распределения строго сохраняется независимо от экспериментальных условий, размера фракции, наличия или отсутствия любого сорта воды в образцах и даже от присутствия небольших количеств ОН-содержащих фаз, в частности слюды. Следовательно, форма ОН-полосы действительно обусловлена главным образом химизмом и распределением ионов в слоях и может быть использована для сопоставления элювиальных и переотложенных образцов в условиях ближнего сноса.

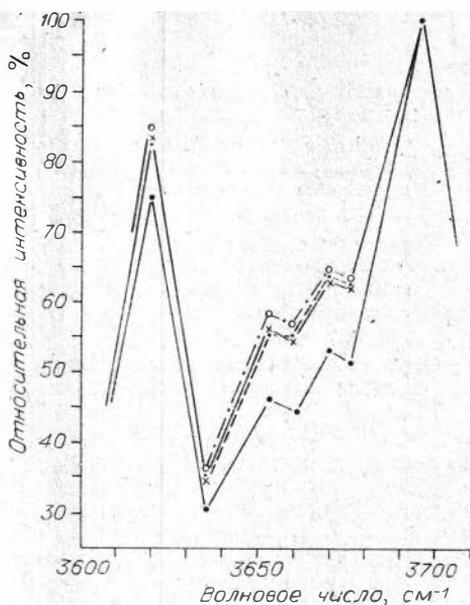
На основании полученных данных можно сделать следующие выводы о природе исследованных каолинитов: все они имеют близкий по химизму состав и достаточно высокую степень внутрислоевой упорядоченности. В двух группах образцов (316/73 и 318/73 и 719/73, 721/73, 729/73) элювиальные и переотложенные каолиниты генетически связаны. Различия величин показателей формы для двух других пар (243/73—245/73 и 70/78—73/78) превышают ошибку, обусловленную экспериментом (см. табл. 2). Вероятно, переотложенные обр. 245/73 и 73/78 имеют иные источники сноса и не связаны с обр. 243/73 и 70/78. Такова же причина различий минералов Ангренского месторождения. Относительно пары обр. 644/73 и 645/73 нельзя сделать определенного вывода. Различие между ними не превышает точности эксперимента, однако наблюдается строгая воспроизводимость результатов. Очевидно, для получения однозначного ответа следует рассмотреть более широкий набор образцов этого месторождения.

Выводы

Каолиниты кор выветривания кислых пород характеризуются широким диапазоном структурной упорядоченности от высоких ($K_{кр} = 1,7$) до низких ($K_{кр} = 0,4$) значений, размеры областей когерентного рассеяния вдоль оси c также обнаруживают существенный разброс (от 420 до 185 Å), микроискажения кристаллической решетки меняются от 0 до 0,26 Å.

По изменению структурных параметров каолинита, определяемых методом рентгенографии (понижению $K_{кр}$, уменьшению размеров областей когерентного рассеяния, увеличению микроискажений кристаллической решетки), можно надежно разграничивать элювиальные и переотложенные породы, когда их литологическая дифференциация затруднена, а также выделять в разрезах осадочных толщ участки, сложенные каолинитами различных генетических типов.

Форма ОН-полосы поглощения в ИК-спектре каолинита, определяемая соотношением интенсивностей составляющих ее компонентов, зависит от структуры слоя — химизма и закона распределения Al-вакансий. На нее практически не оказывают влияния другие виды дефектов: межслоевые включения и сдвиги слоев, накапливаемые в переотложенном материале. Анализ формы ОН-полосы позволяет сделать вывод о генетической связи элювиального и переотложенного каолинитов или об отсутствии таковой.



- Викулова М. Ф., Звягин Б. Б. Влияние условий образования глинистых пород на развитие и изменение структурных особенностей глинистых минералов.— Сов. геология, 1965, № 5, с. 24—37.
- Волкова С. А., Горбачев Б. Ф., Кринари Г. А. Применение метода «косых рентгеновских текстур» для исследования структурных особенностей каолинитов.— В кн.: Рентгенография минерального сырья и реальное строение минералов. М., 1978, с. 14—27.
- Кринари Г. А. О возможностях использования ориентированных препаратов для регистрации небазальных рентгеновских отражений в тонкодисперсных слоистых силикатах.— В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975, с. 132—138.
- Кринари Г. А., Архипова Н. И., Сабирова Н. Ю. Рентгенографическая типизация дефектов кристаллической структуры каолинита с различной генетической природой.— В кн.: Проблемы генетической информации в минералогии. Сыктывкар, 1980, с. 119—120.
- Крылов В. Д. К методике микродеформаций и размеров блоков когерентного рассеяния рентгеновских лучей при гармоническом анализе формы интерференционных линий рентгенограмм поликристаллов.— Кристаллография, 1959, т. 4, вып. 4, с. 627—634.
- Крылов В. Д., Гуркова С. Н., Бабалин И. Е. Гармонический анализ профилей интенсивности рентгеновских интерференций и выделение компонентов дублета.— Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 2, с. 264—268.
- Пластинина М. А., Куковский Е. Г. Степень совершенства структуры каолинитов по данным рентгенографии и ИК-спектроскопии.— Минер. журн., 1979, т. 1, № 2, с. 67—72.
- Пластинина М. А., Куковский Е. Г., Федоренко Ю. Г., Кадошников В. М. Некоторые особенности проявления несовершенства каолинитов на их инфракрасных спектрах поглощения.— Минерал. сборник, 1979, № 33, вып. 1, с. 27—35.
- Солотчина Э. П. Глинистые минералы каолиновых кор выветривания. Автореф. канд. дис.— Новосибирск, 1982.— 16 с.
- Солотчина Э. П., Сухоруков Ф. В. О типоморфизме структурных особенностей каолинита на примере Ангренского месторождения. (Тезисы докладов). Казань, 1983, с. 173—174.
- Barrious J., Plancon A., Cruz M. J., Tchoubar C. Qualitative and quantitative study of stacking faults in a hydrozine treated kaolinite-relationship with the infrared spectra.— Clays Clay Miner., 1977, v. 25, N 6, p. 422—429.
- Brindley C. W., Robinson K. Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals.— Trans. Faraday Soc., 1946a, av. 42B, p. 198—205.
- Brindley C. W., Robinson K. Structure of kaolinite.— Mineral. Mag., 1946b, v. 27, p. 242—253.
- Cruz-Cumplido M., Sow C., Fritiat J. J. Spectre infrarouge des hydroxyles, cristallinité et énergie de cohésion des kaolins.— Bull. Minéral., 1982, v. 105, p. 493—498.
- Farmer V. C. The layer silicates.— In: The infrared spectra of minerals. L.: Mineralogical Society, 1974, p. 331—363.
- Giese R. F. Theoretical studies of the kaolin minerals electrostatic calculations.— Bull. Mineral., 1982, v. 105, p. 417—424.
- Hinckley D. N. Variability in «crystallinity» values among the kaolin deposits of Coastal Plain of Georgia and South Carolina.— Clays Clay Miner., Proc. 11th Nat. Conf., 1963, p. 229—235.
- Marel H. W., Krohmer P. O-H stretching vibrations in kaolinite and related minerals.— Contrib. Mineral. Petrol., 1969, v. 22, N 1, p. 73—82.
- Noble F. R. A study of disorder in kaolinite.— Clays Clay Miner., 1971, v. 19, N 9, p. 71—81.
- Parker T. W. A classification of kaolinites by infrared spectroscopy.— Clay Miner., 1969, v. 8, N 2, p. 135—141.
- Plancon P. A., Tchoubar C. Etude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement désordonnées. 1. Modèle d'empilement ne comportant des fautes de translation.— J. Appl. Crist., 1975, N 8, p. 582—588.
- Plancon P. A., Tchoubar C. Etude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement désordonnées. 2. Modèle d'empilement comportant des fautes par rotation.— J. Appl. Crist., 1976, N 9, p. 279—285.
- Robertson R. H. S., Brindley C. W., Mackenzie R. C. Mineralogy of kaolin clays from Pugu, Tanganyika.— Amer. Miner., 1954, N 39, p. 118—138.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННОГО АРСЕНОПИРИТА

Термическое воздействие на минералы с целью изменения их химического состава, кристаллического строения и физико-химических свойств находится в стадии изучения. Один из новых методов регулирования фазообразования при обжиге минералов — предварительное изменение кристаллического строения и генерация структурных дефектов посредством механической обработки при сверхтонком измельчении.

В представляемой работе с позиций механической обработки изучены термические превращения арсенопирита, технология переработки которого часто связана с обжиговыми процессами.

Исследуемый арсенопирит по данным полуколичественного спектрального анализа содержит около 1,0% Si, сотые доли процента Sb, Al, тысячные доли процента Pb, Cu, Sn, Ni, Bi, Zr, Ag. Арсенопирит измельчался в планетарной мельнице М-3 [Голосов, Молчанов, 1966] в следующих режимах: в водной и воздушной средах в стальных барабанах со стальными шарами диаметром 3 мм и в воздушной среде в агатовых барабанах с агатовыми шарами. Вес стальных барабанов — 1000, агатовых — 100 г.

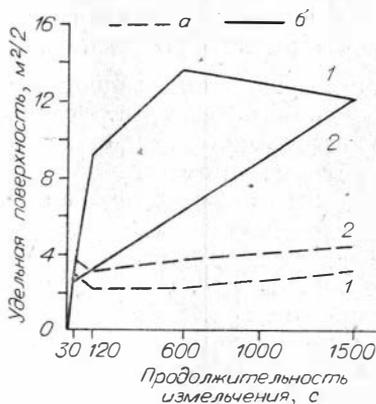
Сухое диспергирование как стальными, так и агатовыми шарами дает сравнительно небольшой прирост удельной поверхности — от 0,3 до 4,3 мг/г (рис. 1), что объясняется обычно синхронным агрегатобразованием диспергированных частиц. Меньшая интенсивность этого процесса при использовании агатовых шаров обуславливает большую величину поверхности. Измельчение в водной среде, выступающей как поверхностно-активное вещество и пептизирующий агент, происходит с большей скоростью и приводит к получению значительно больших величин удельной поверхности, но здесь, в отличие от сухого помола, возникает более дисперсный продукт при измельчении со стальными шарами.

Термическое исследование арсенопирита проводилось на венгерском дериватографе в специально изготовленных кварцевых тиглях в воздушной атмосфере. Исследованию подвергались искусственные 10%-ные смеси минерала с прокаленной Al_2O_3 . Навеска образца составляла 200 мг, ДТА, ДТГ — 1/5, ТГ = 50 мг, скорость нагревания — 10°/мин, эталон — Al_2O_3 . Нагрев осуществлялся до 1000°C.

Изменения, происходящие при нагревании, контролировались с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Рентгеновский анализ проводился на приборе ДРОН-2.0, излучение CuK_{α} монохроматизированное, $U = 40$ кВ, $I = 30$ мА, $V = 1^{\circ}$ /мин. Съемка на расчет уширения рефлексов проводилась со скоростью 1/8°/мин, шкала — 400 имп/с. На расчет уширения снимались образец исходного арсенопирита и образцы арсенопирита 10-минутного диспергирования в разных режимах. Ин-

Рис. 1. Изменение удельной поверхности арсенопирита, диспергированного в воздушной (а) и водной (б) средах.

1, 2 — диспергирование стальными (1) и агатовыми (2) шарами.



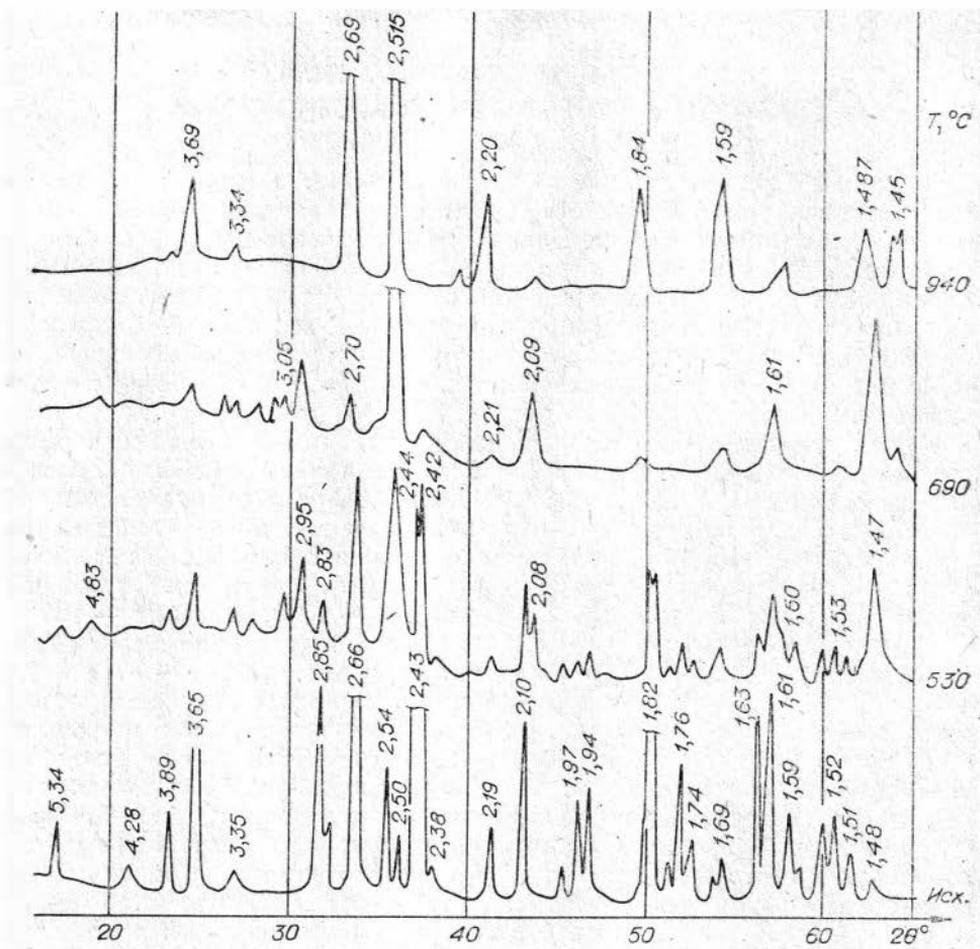


Рис. 2. Рентгенограммы исходного арсенирита при комнатной температуре и прокаленного при различных температурах.

фрактальные спектры записывались на приборе «Спекорд-75ИФ» в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, образцы готовились в виде таблеток, спрессованных с КВг. Величина навески исследуемого минерала составляла 1,8 мг.

Исходный арсенирит. Исследуемый арсенирит, согласно рентгеновскому анализу (рис. 2), соответствует эталону [Powder Diffraction File, 1977, card 14—218]. Кроме арсенирита в образце присутствуют примесные фазы, о чем свидетельствуют линии 5,43; 4,28; 3,89; 3,35; 2,50 Å. Наиболее вероятные примеси — кермезит $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ [Berry, Thomson, 1962, card 113] и, по-видимому, фаялит Fe_2SiO_4 . Из-за присутствия примесей трудно выбрать на рентгенограмме рефлекс для определения уширения. Величина уширения выбранного нами рефлекса ($d = 3,65\text{ Å}$) составляет для арсенирита 14 мм. Остановиться на других, с большей интенсивностью, рефлексах оказалось затруднительно из-за совпадения последних с рефлексами примесей.

На ИК-спектре исходного арсенирита в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ наблюдается лишь одна полоса поглощения с частотой 447 см^{-1} (рис. 3). В высокочастотную сторону от нее простирается область бесструктурного сплошного поглощения. В области $1080\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ присутствуют слабые полосы, вероятно примесные (фаялит, Si—O связи).

Термическое поведение исходного арсенирита аналогично описанному в литературе [Иванова и др., 1974]. На кривой ДТА арсенирита (рис. 4) наблюдается один интенсивный экзотермический эффект с макси-

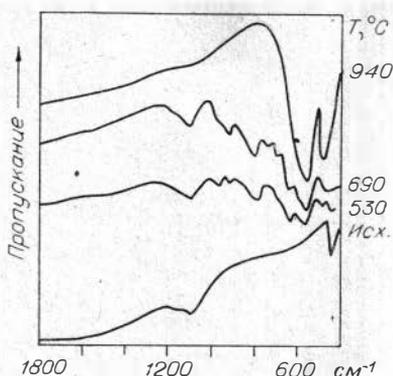


Рис. 3. ИК-спектры исходного арсенипирита при комнатной температуре и прокаленного при различных температурах.

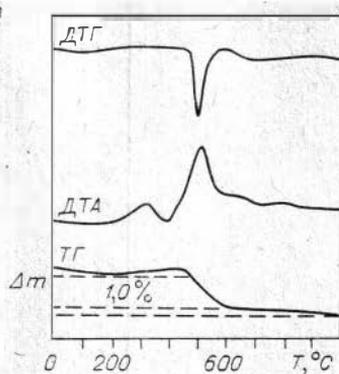


Рис. 4. ДТА, ДТГ и ТГ кривые исходного арсенипирита.

мумом при 520°C , которому на кривой ДТГ соответствует прогиб, а на кривой ТГ — сначала небольшая прибыль, а затем убыль массы (2,0%), свидетельствующая об удалении газообразных продуктов разрушения арсенипирита, главным образом окислов мышьяка и серы. Экзотермический эффект связан с окислением арсенипирита до маггемита ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) — на рентгенограмме образца, прокаленного до 530°C , высота рефлексов арсенипирита уменьшается вдвое (см. рис. 2) и одновременно появляются линии маггемита. При этом отмечается раздвоение рефлекса $2,43 \text{ \AA}$, вместо него появляются рефлексы $2,44$ и $2,41 \text{ \AA}$, что подтверждает присутствие примесного минерала. При дальнейшем нагревании арсенипирит полностью разрушается и переходит сначала в маггемит, а затем в гематит.

Арсенипирит, диспергированный в воздушной среде со стальными шарами. Сопоставление рентгенограмм исходного и измельченного всухую со стальными шарами арсенипирита (рис. 5, а) показало, что механические воздействия приводят к разрушению его структуры. Интенсивность основных линий ($2,43$; $2,40$; $1,82 \text{ \AA}$) уменьшается в несколько раз, большинство линий исчезает. Уширение рефлекса $d = 3,65 \text{ \AA}$ достигает 39 мм , что почти втрое превышает величину уширения этого же рефлекса исходного минерала.

О разрушении структуры арсенипирита при сухом измельчении можно также судить по возрастанию фона на его ИК-спектре (рис. 6, а). При этом полоса при 447 см^{-1} становится почти незаметной.

На кривой ДТА арсенипирита, диспергированного при данных условиях (рис. 7), происходит смещение основного экзоэффекта до 480°C (при измельчении в течение 30 с) и до 440°C (при измельчении свыше 2 мин). Экзоэффект сопровождается прибылью массы от 1,5 до 1,0%. При нагревании свыше 600°C имеет место некоторая убыль массы. Кроме основного экзоэффекта на кривой ДТА присутствуют экзоэффекты с максимумами при 600 , 740 и 860°C .

На рентгенограмме образца, прокаленного до 460°C , т. е. до завершения экзотермической реакции (см. рис. 5, а), линии арсенипирита полностью исчезают. Кроме линий плохо окристаллизованного маггемита на рентгенограмме появляются линии пирита и линии, принадлежащие соединению, близкому к $\text{Fe}_8\text{As}_{10}\text{O}_{23}$. При повышении температуры пирит разрушается и возникают линии $4,39$; $4,14$; $4,00$; $3,66$; $2,97 \text{ \AA}$, которые можно отнести к сульфату Fe^{3+} , и линии $3,19$; $3,07$; $3,04 \text{ \AA}$, которые мы не смогли отнести ни к одному из известных соединений в системе $\text{Fe}-\text{S}-\text{As}-\text{O}$. На ИК-спектре продуктов прокаливания при 460°C центры тяжести полос поглощения совпадают с областями наиболее интенсивного поглощения сульфат-ионов.

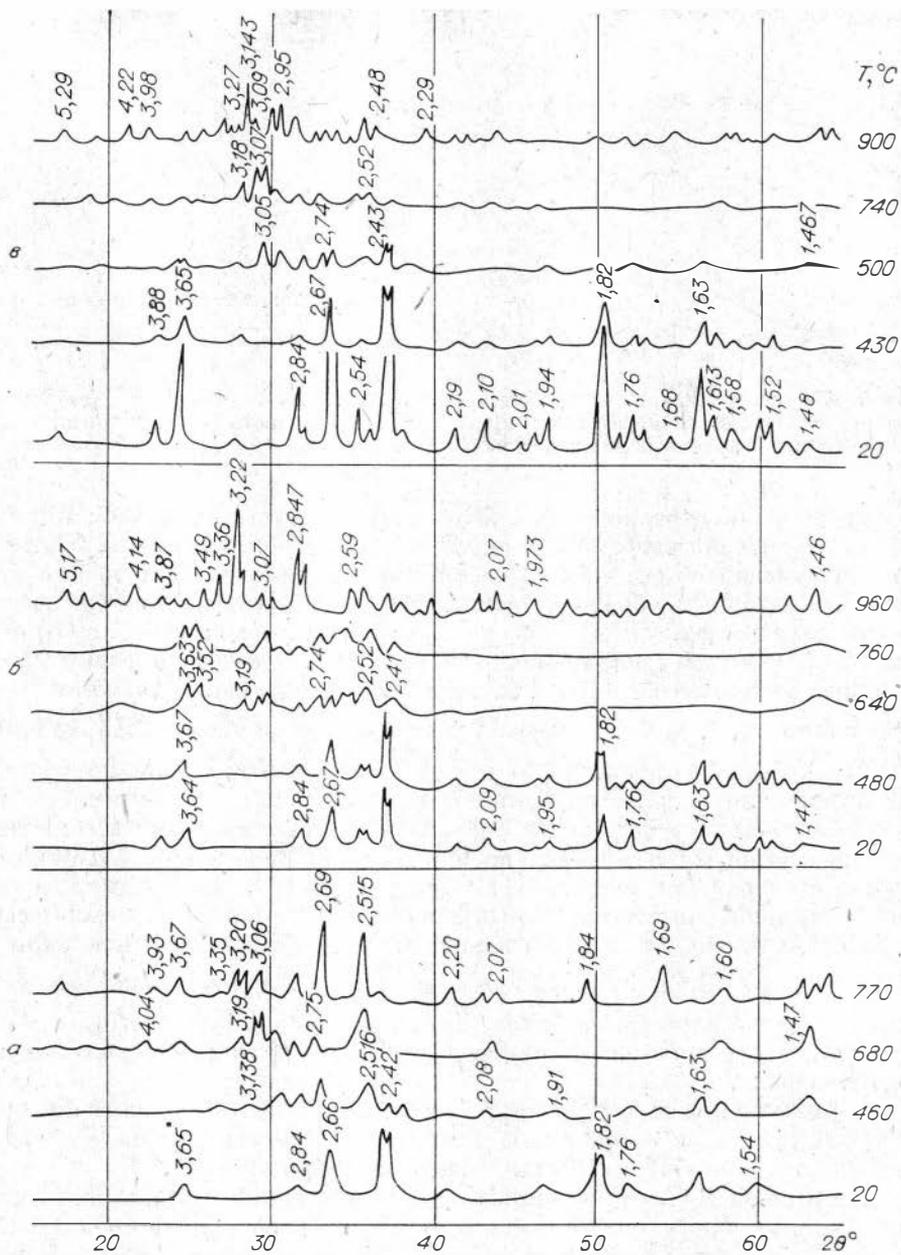


Рис. 5. Рентгенограммы диспергированного арсенипирита: в воздушной среде со стальными шарами (а), в водной среде со стальными шарами (б) и в воздушной среде с агатовыми шарами (в) при комнатной температуре и прокаленного при различных температурах.

Экзотермические эффекты при 660, 720, 760°C на кривой ДТА диспергированного в течение различного времени арсенипирита, по-видимому, связаны со ступенчатым преобразованием твердых продуктов его разрушения. На рентгенограмме образца, прокаленного до 770°C, отмечается полный набор линий хорошо окристаллизованного маггемита и слабые линии арсената железа типа Fe_3AsO_7 [Powder Diffraction File, 1977, card 21—421]. На ИК-спектре продукта прокаливания при 770°C полосы, соответствующие колебаниям сульфат-иона, ослабевают и появляется полоса при 878 см^{-1} , совпадающая с полосой поглощения колебаний молекулы $[AsO_4]^{3-}$ [Накамото, 1966]. При дальнейшем повышении температуры образовавшиеся фазы сохраняются.

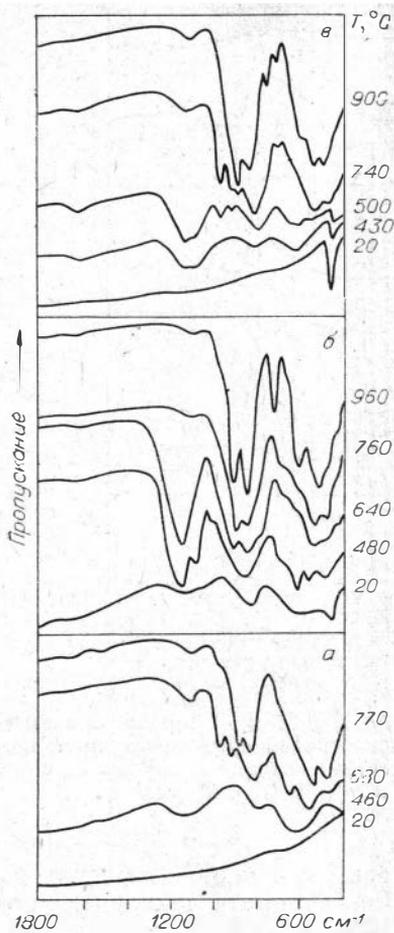


Рис. 6. ИК-спектры диспергированного арсенипирита в воздушной среде со стальными шарами (а), в водной среде со стальными шарами (б) и в воздушной среде с агатовыми шарами (в) при комнатной температуре и прокаленного при различных температурах.

чем при сухом измельчении, и составляет 25,5 мм.

На ИК-спектре измельченного при указанных выше условиях арсенипирита (см. рис. 6, б) изменения по сравнению с исходным минералом носят более выраженный характер, чем при сухом измельчении. Появляются полосы с центрами тяжести при 1100; 820 см^{-1} и в области ниже 650 см^{-1} . Резко снижается фон. Одна полоса самого арсенипирита при 447 см^{-1} сохраняется, что говорит о том, что процесс аморфизации не захватывает весь материал. Центры тяжести широких полос поглощения совпадают с областями наиболее интенсивного поглощения сульфат- и арсенат-ионов в соединениях с железом.

По мере увеличения времени диспергирования происходит смещение основного экзотермического эффекта на кривой ДТА в сторону низких температур сначала до 490, потом до 460°C (при измельчении свыше 2 мин), при этом экзотермический эффект становится широким и интенсивность его уменьшается (рис. 8). Кроме основного экзоэффекта на кривой ДТА присутствуют более слабые экзоэффекты с максимумами при 640, 750 и 960°C. Прибыль массы, связанная с основным экзоэффектом, сначала достигает 1,0%, затем уменьшается до 0,75%. При температурах выше 600°C начинается потеря массы.

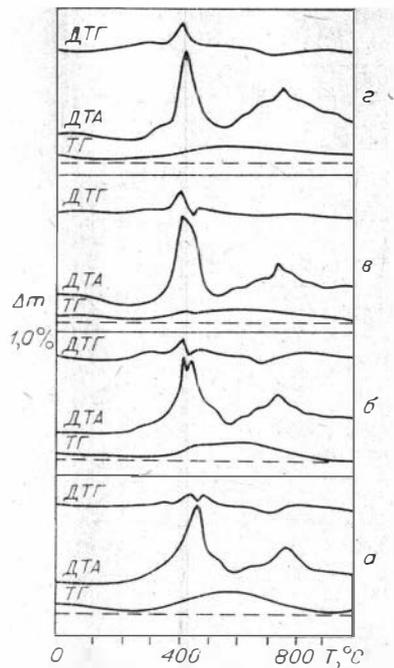


Рис. 7. ДТА, ДТГ и ТГ кривые арсенипирита, диспергированного в воздушной среде со стальными шарами в течение 30 с (а), 2 (б), 10 (в) и 25 мин (г).

Арсенипирит, диспергированный в воде со стальными шарами. Рентгенограммы арсенипирита, измельченного в воде со стальными шарами (см. рис. 5, б), также свидетельствуют о существенном преобразовании его структуры при механических воздействиях. Основные линии арсенипирита хотя и сохранились, но стали шире, интенсивность их значительно уменьшилась, иногда нарушено соотношение интенсивностей. Уширение рефлекса $d = 3,65 \text{ \AA}$ несколько меньше,

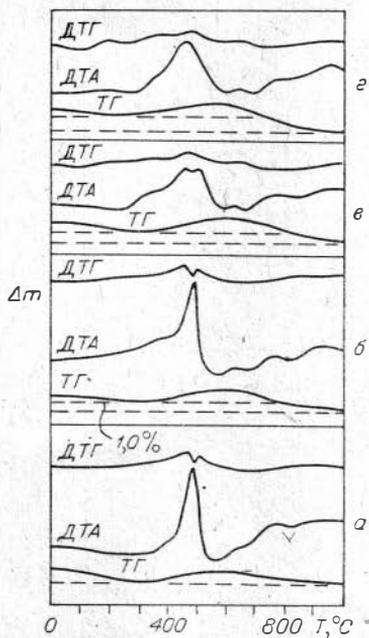


Рис. 8. ДТА, ДТГ и ТГ кривые арсенопирита, диспергированного в водной среде со стальными шарами в течение 30 с (а), 2 (б), 10 (в) и 25 мин (г).

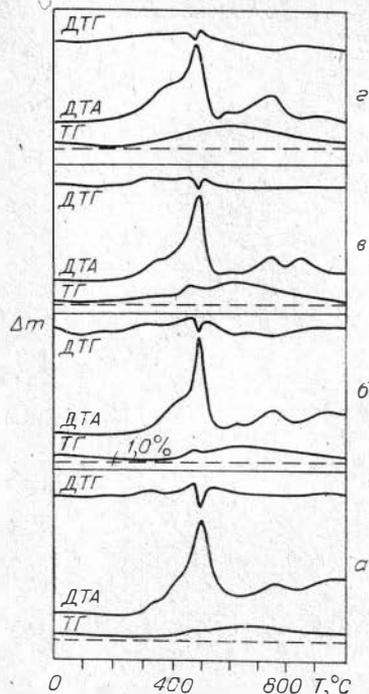


Рис. 9. ДТА, ДТГ и ТГ кривые арсенопирита, диспергированного в воздушной среде с агатовыми шарами в течение 30 с (а), 2 (б), 10 (в) и 25 мин (г).

Согласно данным рентгеновского анализа, при 480°C (температура максимума основного экзоэффекта) линии арсенопирита сохраняются и появляются слабые линии маггемита; кроме того, присутствуют линии, которые нельзя однозначно отнести ни к одному из известных соединений (см. рис. 5, б). На ИК-спектре появляется интенсивная двойная полоса в области 1150—1025 см⁻¹, принадлежащая сульфат-иону. При прокаливании арсенопирита до 640°C она становится более узкой и имеет один максимум.

Рентгенограммы образцов, прокаленных при 640 и 760°C (максимумы второго и третьего экзоэффектов), сходны между собой. На них присутствуют линии, соответствующие сульфату Fe³⁺ типа Fe₆S₈O₃₃ [Powder Diffraction File, 1977, card 21—921] и γ — Fe₂O₃. Оба соединения плохо окристаллизованы. При температуре 760°C интенсивность полосы при 1150—1025 см⁻¹ на ИК-спектре резко уменьшается. Для образцов, прокаленных при этих температурах, отмечаются полосы в области 800—920 см⁻¹, вероятно, относящиеся к соединениям с мышьяком.

В образце, прокаленном до 960°C, присутствует хорошо окристаллизованное соединение, соответствующее, согласно данным рентгеновского анализа, арсенату железа типа Fe₃AsO₇ [Powder Diffraction File, 1977, card 21—421]. В очень незначительном количестве присутствует гематит. На ИК-спектре этого образца появляется интенсивная полоса с центрами тяжести при 825 и ~900 см⁻¹, совпадающая с областями наиболее интенсивного поглощения колебаний молекулы [AsO₄]³⁻. Сульфат Fe³⁺ к этому моменту почти полностью разрушен. При более высоких температурах изменения на рентгенограмме и в ИК-спектре не наблюдаются.

Арсенопирит, диспергированный в воздушной среде с агатовыми шарами. В отличие от арсенопирита, измельченного со стальными шарами, арсенопирит, измельченный всухую с агатовыми шарами, изменяет свою структуру по сравнению с исходным менее существенно. На рентгенограмме такого арсенопирита (см. рис. 5, в) все линии, характерные для минера-

ла, сохраняются, хотя и становятся менее интенсивными. Имеет место перераспределение интенсивностей линий 1,63 и 1,613 Å. Величина рефлекса $d = 3,65$ Å составляет 15,6 мм, т. е. очень близка к таковой исходного минерала.

Изменения ИК-спектра по сравнению с исходным образцом незначительны. Полосы в области 1100 и 820 см^{-1} едва намечаются (см. рис. 6, в). Полоса арсенопирита при 449 см^{-1} выражена очень хорошо.

На кривой ДТА арсенопирита, диспергированного на воздухе с агатовыми шарами (рис. 9), смещение основного экзотермического эффекта по сравнению с исходным очень незначительно — до 490—500°C, но, в отличие от последнего, сопровождается прибавкой массы на 1,5—1,0%, на фоне которой фиксируется в то же время небольшая убыль массы. Это свидетельствует о преобладании процесса присоединения кислорода над процессом разложения минерала с удалением газообразных продуктов распада.

Рентгеновский анализ подтверждает данные термогравиметрии. При 430°C линии арсенопирита на рентгенограмме сохраняются (см. рис. 5, в), хотя интенсивность их уменьшается в несколько раз и появляются очень слабые линии, соответствующие As_2O_3 (3,87; 2,538; 1,951 Å) [Powder Diffraction File, 1977, card 4—566]. При 500°C, т. е. при температуре максимума основного экзотермического эффекта, линии арсенопирита еще более ослабевают. Наряду с ними фиксируются слабые линии, часть которых относится к маггемиту, а часть идентифицировать не удалось.

ИК-спектр арсенопирита, нагретого при 430°C (см. рис. 6, в), идентичен ИК-спектру не подвергавшегося нагреванию диспергированного в водной среде со стальными шарами арсенопирита — на нем появляются хорошо выраженные полосы при 1100, 800 и 610 см^{-1} , свидетельствующие о присутствии в образце сульфатов железа и соединений, в состав которых входит мышьяк. При нагревании до 500°C полоса, характерная для мышьяковистых соединений, несколько смещается в сторону низких частот — от 800 до 775 см^{-1} .

Прокаливание образца до температуры экзотермического эффекта при 740°C привело к полному разрушению арсенопирита. На рентгенограмме образца, прокаленного при этой температуре, присутствуют слабые линии маггемита, а также линии 3,178 и 3,07 Å, которые не соответствуют ни одному из известных соединений в системе Fe—S—As—O. Наиболее близки эти линии к соединению типа $\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}_9(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3)$ [Powder Diffraction File, 1977, card 25—1405], хотя по сравнению с последним здесь имеет место перераспределение интенсивностей. На ИК-спектре прокаленного при 740°C образца полосы, характерные для молекул $[\text{SO}_4]^{2-}$, практически полностью исчезают. В области поглощения 900—750 см^{-1} появляется группа узких структурированных полос, что свидетельствует о присутствии в образце соединений мышьяка. Нагревание образца до температуры 960°C приводит к кристаллизации соединения типа арсената железа $\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$ [Powder Diffraction File, 1977, card 13—121], наряду с которым образуется также и гематит. В ИК-спектре арсенопирита при нагревании до 900°C присутствуют две полосы (при 898 и 823 см^{-1}), связанные с колебанием молекул $[\text{AsO}_4]^{3-}$, а также полосы в области 600—400 см^{-1} , принадлежащие гематиту.

ВЫВОДЫ

Тонкое измельчение арсенопирита в корне меняет его поведение при нагревании. В результате диспергирования в планетарной мельнице происходят увеличение поверхности и изменения в характере связей Fe—S и Fe—As, что вызывает значительное поглощение кислорода воздуха диспергированным минералом и преобладание процессов окисления над про-

цессами распада с удалением газообразных продуктов. Из продуктов распада арсенопирита, подвергнувшегося измельчению, образуются преимущественно не оксиды (как в неизмельченном минерале), а соединения типа сульфатов и, по-видимому, арсенидов железа. Хотя последние с помощью рентгеновского анализа точно диагностировать не удалось, косвенное подтверждение образования арсенидов дают ИК-спектры промежуточных продуктов прокаливания (наличие полос, принадлежащих мышьяковистым соединениям), а также тот факт, что на рентгенограммах образцов, нагретых свыше 900°C , четко фиксируются линии арсенатов железа. При нагревании образцов свыше температуры 750°C происходит распад сульфатов с удалением SO_2 (что хорошо заметно по термогравиметрическим кривым) и окисление предполагаемых арсенидов до арсенатов. Диспергирование со стальными шарами как в воздушной, так и в водной среде вызывает образование арсената железа типа Fe_3AsO_7 , а диспергирование с агатовыми шарами в воздушной среде — арсената железа типа $\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Голосов С. И., Молчанов В. И. Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований. — В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск: Наука, 1966, с. 5—25.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966. — 411 с.
- Термический анализ минералов и горных пород/Иванова В. П., Касатов Б. К., Кравина Т. Н., Розина Е. Л. — Л.: Недра, 1974. — 400 с.
- Berry L. G., Thomson R. M. X-ray Powder Data for Ore Minerals: The Peacock Atlas. N. Y., 1962.
- Powder Diffraction File. Published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pennsylvania, U. S. A., 1977.

В. Е. ИСТОМИН, М. Я. ЩЕРБАКОВА

ВЛИЯНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ЭПР-ПАРАМЕТРЫ ИОНОВ $d^1(d^9)$, $p^1(p^5)$

Известно, что достаточно полное исследование энергетической структуры и электронных состояний указанных ионов должно включать надлежащий учет возбужденных конфигураций и частичную делокализацию неспаренного электрона на лиганды. Такая задача обычно решается в рамках молекулярно-орбитального (МО) описания [Воронкова и др., 1973, 1975; Bates e. a., 1962; Scharnoff, 1965; Voronkova e. a., 1973]. Однако мы находим, что возможности феноменологического метода раскрываются глубже и определеннее, если его симметричные требования накладываются в первую очередь на кристаллическое поле (КП). При этом предполагается, что основной эффект делокализации может быть учтен модификацией радиальных составляющих орбит, без изменения их угловых частей. Такое построение известно как нулевое по симметрии приближение (НСП) [Кристофель, 1974; Петрашень и др., 1960]. В его формально-математических основах существенны два обстоятельства:

волновая функция на лигандах допускает разложение по сферическим функциям центрального атома [Слэтер, 1978];

в аналогичном разложении КП изотропный член (с индексом $l = 0$) является максимальным [Бальхаузен, 1964; Lintvedt, Fenton, 1980].

В настоящей работе рассматривается действие четной и нечетной составляющих КП тетрагональной симметрии в базисе d -, p -, s -орбит. Последние предполагаются ортогональными как собственные функции НСП.

В указанном базисе эффективно действующие нечетные компоненты КП пропорциональны сферическим функциям с $l = 3(Y_3^m)$. Методом пря-

мой проверки [Бальхаузен, 1964; Сиротин, Шаскольская, 1979] нетрудно выделить из них те, которые инвариантны относительно соответствующих групп точечной симметрии:

$$\begin{aligned} \text{гр. } S_4 \quad V_{\text{неч}} &= V_3^2(R, r) Y_3^2 + V_3^{-2}(R, r) Y_3^{-2}, \\ \text{гр. } D_{2d} \quad V_{\text{неч}} &= V_3^2(R, r) [Y_3^2 - Y_3^{-2}], \\ \text{гр. } C_4, C_{4v} \quad V_{\text{неч}} &= V_3^0(R, r) Y_3^0, \\ \text{гр. } D_4 \quad V_{\text{неч}} &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где R — координаты окружающих атомов.

Между орбитами $d \div |2, m \rangle$ и $p \div |1, m \rangle$ имеются следующие не равные нулю матричные элементы:

$$\begin{aligned} \langle 2, \pm 2 | V_3^{\pm 2} \bar{Y}_3^{\pm 2} | 1, 0 \rangle &= B_3^{\pm 2}, \quad \langle 2, \pm 1 | V_3^{\pm 2} Y_3^{\pm 2} | 1, \mp 1 \rangle = \sqrt{2} B_3^{\pm 2}, \\ \langle 2, \pm 1 | V_3^0 Y_3^0 | 1, \pm 1 \rangle &= B_3^0, \quad \langle 2, 0 | V_3^0 Y_3^0 | 1, 0 \rangle = \sqrt{3} B_3^0, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{где} \quad B_3^{\pm 2}(R) &= \sqrt{\frac{3}{28\pi}} \int_0^\infty f_d V_3^{\pm 2} f_p r^2 dr, \\ B_3^0(R) &= \sqrt{\frac{9}{140\pi}} \int_0^\infty f_d V_3^0 f_p r^2 dr. \end{aligned} \quad (3)$$

Рассмотрим случай, когда расщепления внутри d - и p -уровней с достаточной точностью можно описать по теории КП. В расширенном базисе матрица КП имеет такой вид:

Орбиты	d					p			s
	2>	1>	0>	−1>	−2>	1>	0>	−1>	0>
<2	$\alpha + E_2$	0	0	0	ε	0	B_3^2	0	0
<1	0	$\beta + E_2$	0	0	0	B_3^0	0	$\sqrt{2} B_3^2$	0
<0	0	0	$\gamma + E_2$	0	0	0	$\sqrt{3} B_3^0$	0	\tilde{B}_2^0
<−1	0	0	0	$\beta + E_2$	0	$\sqrt{2} B_3^{-2}$	0	B_3^0	0
<−2	ε	0	0	0	$\alpha + E_2$	0	B_3^{-2}	0	0
<1	0	B_3^0	0	$\sqrt{2} B_3^{-2}$	0	$\frac{1}{3} D + E_1$	0	0	0
<0	B_3^2	0	$\sqrt{3} B_3^0$	0	B_3^{-2}	0	$-\frac{2}{3} D + E_1$	0	0
<−1	0	$\sqrt{2} B_3^2$	0	B_3^0	0	0	0	$\frac{1}{3} D + E_1$	0
<−2	0	0	\tilde{B}_2^0	0	0	0	0	0	E_0

где $\alpha = 6B_2^0 + 12B_4^0$; $\beta = -3B_2^0 - 48B_4^0$; $\gamma = -6B_2^0 + 72B_4^0$; $\varepsilon = 12B_4^0$; B_2^0 и D параметризуют одну и ту же компоненту КП в разных базисах; $E_2 = E_d$, $E_1 = E_p$, $E_0 = E_s$ — уровни орбит при учете лишь одной изотропной составляющей КП. Для гр. S_4 следует положить $B_3^0 = 0$, для D_{2d} — $B_3^0 = 0$, $B_3^{-2} = -B_3^2$, для гр. C_4 и C_{4v} — $B_3^{-2} = B_3^2 = 0$.

Здесь записаны матричные элементы для всех групп тетрагональной симметрии и, кроме того, учитывается, что четная составляющая КП $V_2^0(R, r) Y_2^0$ имеет отличный от нуля матричный элемент между d_{2^2} - и s -состояниями:

$$\tilde{B}_2^0 = \int_0^\infty f_d V_2^0 f_s r^2 dr. \quad (4)$$

Отсюда по общему методу [Зарипов, Чиркин, 1969; Истомин, Щербакова, 1976, 1977; Ammeter, Schlosnagle, 1973] получаем выражения для собственных значений и собственных функций:

Группа S_4

$$\psi_1^+ = \begin{pmatrix} a_1 Y_2^2 + a_5 Y_2^{-2} \\ a_{13} Y_2^{-1} \end{pmatrix} f_d(r) + \begin{pmatrix} a_7 Y_1^0 \\ a_{15} Y_1^1 \end{pmatrix} f_p(r), \quad (5)$$

$$\begin{pmatrix} \alpha + \lambda_d + E_2 - W & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & \alpha - \lambda_d + E_2 - W & \lambda_d \\ 0 & \lambda_d & \beta + \frac{1}{2} \lambda_d + E_2 - W \\ B_3^2 & B_3^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow -\frac{2}{3} D + E_1 - W \quad \left. \begin{matrix} B_3^2 & 0 \\ B_3^{-2} & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_5 \\ a_{13} \\ a_7 \\ a_{15} \end{pmatrix} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{V\sqrt{2}}{2} \lambda_p \quad \frac{1}{3} D - \frac{1}{2} \lambda_p + E_1 - W \quad \left. \begin{matrix} B_3^2 & 0 \\ B_3^{-2} & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_5 \\ a_{13} \\ a_7 \\ a_{15} \end{pmatrix} = 0, \quad (7)$$

$$a_1^2 + a_5^2 + a_7^2 + a_{13}^2 + a_{15}^2 = 1, \quad (8)$$

$$\psi_2^+ = \begin{pmatrix} a_3 Y_2^0 \\ a_{11} Y_2^1 \end{pmatrix} f_d(r) + \begin{pmatrix} 0 \\ a_{17} Y_1^{-1} \end{pmatrix} f_p(r) + \begin{pmatrix} a_9 \\ 0 \end{pmatrix} f_s(r), \quad (8)$$

$$\begin{pmatrix} \gamma + E_2 - W & \frac{V\sqrt{6}}{2} \lambda_d & 0 & \tilde{B}_2^0 \\ \frac{V\sqrt{6}}{2} \lambda_d & \beta - \frac{1}{2} \lambda_d + E_2 - W & V\sqrt{2} B_3^2 & 0 \\ 0 & V\sqrt{2} B_3^2 & \frac{1}{3} D + \frac{1}{2} \lambda_p + E_1 - W & 0 \\ \tilde{B}_2^0 & 0 & 0 & E_0 - W \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_3 \\ a_{11} \\ a_{17} \\ a_9 \end{pmatrix} = 0, \quad (9)$$

$$a_3^2 + a_9^2 + a_{11}^2 + a_{17}^2 = 1, \quad (10)$$

то же самое для группы D_{2d} , но $B_3^{-2} = -B_3^2$.

Группы C_4, C_{4v}

$$\psi_3^+ = \begin{pmatrix} a_1 Y_2^2 + a_5 Y_2^{-2} \\ a_{13} Y_2^{-1} \end{pmatrix} f_d(r) + \begin{pmatrix} 0 \\ a_{17} Y_1^{-1} \end{pmatrix} f_p(r), \quad (11)$$

$$\begin{pmatrix} \alpha + \lambda_d + E_2 - W & \varepsilon & 0 & 0 \\ \varepsilon & \alpha - \lambda_d + E_2 - W & \lambda_d & 0 \\ 0 & \lambda_d & \beta + \frac{1}{2} \lambda_d + E_2 - W & B_3^0 \\ 0 & 0 & B_3^0 & \frac{1}{3} D + \frac{1}{2} \lambda_p + E_1 - W \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} a_1 \\ a_5 \\ a_{13} \\ a_{17} \end{pmatrix} = 0, \quad (12)$$

$$a_1^2 + a_5^2 + a_{13}^2 + a_{17}^2 = 1, \quad (13)$$

$$\psi_4^+ = \begin{pmatrix} a_3 Y_2^0 \\ a_{11} Y_2^1 \end{pmatrix} f_d(r) + \begin{pmatrix} a_7 Y_1^0 \\ a_{15} Y_1^1 \end{pmatrix} f_p(r) + \begin{pmatrix} a_9 \\ 0 \end{pmatrix} f_s(r), \quad (14)$$

$$\begin{pmatrix} \gamma + E_2 - W & \frac{\sqrt{6}}{2} \lambda_d & \sqrt{3} B_3^0 & 0 & \tilde{B}_2^0 \\ \frac{\sqrt{6}}{2} \lambda_d & \beta - \frac{1}{2} \lambda_d + E_2 - W & 0 & B_3^0 & 0 \\ \sqrt{3} B_3^0 & 0 & -\frac{2}{3} D + E_1 - W & \frac{\sqrt{2}}{2} \lambda_p & 0 \\ 0 & B_3^0 & \frac{\sqrt{2}}{2} \lambda_p & \frac{1}{3} D - \frac{1}{2} \lambda_p + E_1 - W & 0 \\ \tilde{B}_2^0 & 0 & 0 & 0 & E_0 - W \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} a_3 \\ a_{11} \\ a_7 \\ a_{15} \\ a_9 \end{pmatrix} = 0, \quad (15)$$

$$a_3^2 + a_7^2 + a_9^2 + a_{11}^2 + a_{15}^2 = 1. \quad (16)$$

В полученных соотношениях для каждого типа орбит выделены фрагменты отдельных выражений и показаны связи между ними.

Предположение об ортогональности орбит позволяет считать, что результирующие ЭПР-параметры могут быть представлены как алгебраические суммы по каждой составляющей $f_l(r)$ общего состояния. По отдельности соответствующие задачи имеют достаточно полные решения. Поэтому нетрудно получить общие выражения для ЭПР-параметров и дать их качественную интерпретацию.

Заметим, что условием применимости теории КП является не столько малая делокализация неспаренного электрона вообще, сколько ее малые различия среди состояний d- (или p-)конфигурации. С некоторым упрощением эффект делокализации может быть учтен представлением радиальной составляющей в виде

$$f_l(r) = \eta f_{l, \text{св. ион}}(r) + \sqrt{l - \eta^2} f_{l, \text{лиг}}(r), \quad (17)$$

где $f_{l, \text{св. ион}}$, $f_{l, \text{лиг}}$ нормированы к 1 и перекрытие между ними пренебрежимо мало; в состоянии $f_{l, \text{лиг}}$ параметры спин-орбитального (СОВ) и P_0 -, P_1 -, P_2 -сверхтонкого (СТВ) взаимодействий равны нулю. Последнее предположение оправдывается тем, что для параметров СОВ и СТВ основной вклад определяется областью центрального атома, где $f_{l, \text{лиг}} \approx 0$.

Для произвольной функции $f_l(r)$ зависимость СОВ и СТВ от угловых и спиновых переменных сохраняется такой же, как у свободного иона. Это позволяет учесть СОВ одновременно с КП и получить наиболее точные выражения для g- и A-факторов. Легко показать, что в представлении (17) линейное по λ приближение для ЭПР параметров ионов $d^1(d^9)$ (без учета возбужденных состояний) дает замкнутую систему уравнений с неизвестной η^2 . Ее зависимость от экспериментальных g- и A-факторов близка к аналогичным соотношениям в МО-описании (см. формулу (87) в [Куска, Роджерс, 1970]).

Соотношения (8), (9), (14), (15) показывают, что у ионов $d^1(d^9)$ возбужденная s-орбита может примешиваться только к d_{z^2} -состоянию при любом аксиально симметричном окружении. По-видимому, этим можно объяснить то, что у комплексов Cu^{2+} в состоянии d_{z^2} часто наблюдается значительное (по сравнению с d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) изменение параметра изотропного СТВ. С другой стороны, под действием нечетного потенциала самые распространенные состояния, близкие к d_{z^2} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, могут получить примесь только p_z -орбиты.

В линейном приближении по λ_d для d-орбит и $\lambda_p = 0$ для p-орбит выражения g- и A-факторов имеют вид:

основное состояние близко к

$$ad_{x^2-y^2(xy)} + bp_z; \quad (18)$$

$$g_{\parallel} = 2,0023 + a^2u; \quad g_{\perp} = 2,0023 + a^2v; \quad (19)$$

$$A_{\parallel} = \left[P_{0,d} + P_{l,d}u - \frac{P_{s,d}}{7}(4 - 3v) \right] a^2 + [P_{0,p} + 0,8P_{s,p}] b^2; \quad (20)$$

$$A_{\perp} = \left[P_{0,d} + P_{l,d}v + \frac{P_{s,d}}{7}(2 - 1,5v) \right] a^2 + [P_{0,p} - 0,4P_{s,p}] b^2;$$

где

$$3|B_4^4|u = \lambda_d, \quad (9B_2^0 + 60B_4^0 - 12|B_4^4|)v = 2\lambda_d, \quad (21)$$

$$(a^2 - b^2) \langle d_{x^2-y^2(xy)} | V_{\text{неч}} | p_z \rangle = ab (E_{p_z} - E_{d_{x^2-y^2(xy)}});$$

основное состояние близко к

$$ad_{z^2} + bp_z; \quad (22)$$

$$g_{\parallel} = 2,0023; \quad g_{\perp} = 2,0023 + a^2w; \quad (23)$$

$$A_{\parallel} = \left[P_{0,d} + \frac{P_{s,d}}{7}(4 - w) \right] a^2 + [P_{0,p} + 0,8P_{s,p}] b^2; \quad (24)$$

$$A_{\perp} = \left[P_{0,d} + P_{l,d} \cdot w - \frac{P_{s,d}}{7}(2 - 0,5w) \right] a^2 + [P_{0,p} - 0,4P_{s,p}] b^2,$$

где

$$(-3B_2^0 + 120B_4^0)w = 6\lambda_d; \quad (25)$$

$$(a^2 - b^2) \langle d_{z^2} | V_{\text{неч}} | p_z \rangle = ab (E_{p_z} - E_{d_{z^2}}).$$

Состояния (18), (22) получены в двухуровневом приближении и в обоих случаях $a^2 + b^2 = 1$. Обычно параметры анизотропного СТВ d- и p-уровней имеют одинаковые знаки и близки по абсолютной величине.

Важная отличительная особенность состояния (18) состоит в том, что в выражениях (20) вклады анизотропного СТВ основного и возбужденного состояний имеют разные знаки. Здесь уменьшение анизотропного СТВ может быть более значительным, чем при обычной делокализации типа (17). Ранее этот факт отмечался по результатам МО-описания [Bates e. a., 1962; Sharnoff, 1965].

Влияние нечетного потенциала на энергетическую структуру более или менее очевидно. Некоторая детализация требуется лишь для соотношений (5)–(7), где при $\lambda \rightarrow 0$ получаем:

$$а) \langle d_{x^2-y^2} | V_{\text{неч}} | p_z \rangle = \sqrt{2}(B_3^2 + B_3^{-2}); \quad \langle d_{xy} | V_{\text{неч}} | p_z \rangle = \sqrt{2}(B_3^2 - B_3^{-2})$$

$$B_3^{-2} \neq B_3^2 \text{ (гр. } S_4);$$

$$б) \langle d_{x^2-y^2} | V_{\text{неч}} | p_z \rangle = 2\sqrt{2}B_3^2; \quad \langle d_{xy} | V_{\text{неч}} | p_z \rangle = 0$$

$$B_3^{-2} = B_3^2 \text{ (гр. } S_4);$$

$$в) \langle d_{x^2-y^2} | V_{\text{неч}} | p_z \rangle = 0; \quad \langle d_{xy} | V_{\text{неч}} | p_z \rangle = 2\sqrt{2}B_3^2$$

$$B_3^{-2} = -B_3^2 \text{ (гр. } D_{2d}).$$

Таким образом, возможны ситуации, когда одно из состояний d_{xy} или $d_{x^2-y^2}$ имеет примесь p_z -орбиты, а другое — нет.

Если в случаях б) или в) матричный элемент отличен от нуля для возбужденного в d-базисе состояния, то при достаточно большом параметре B_3^2 может произойти смена уровней и основным окажется состояние, имеющее примесь p_z -орбиты. При этом для d¹-комплексов линейное по λ приближение дает $g_{\parallel} > 2,0023$ — аномальное значение в теории с простым d-базисом. Такими параметрами характеризуется ряд комплексов Mo^{5+} и Cr^{5+} [Маров, Костромина, 1979]. При $\lambda = 0$ условиями реализации такой смены уровней являются:

1а) если $B_3^{-2} = B_3^2$ (гр. S_4), то $B_4^4 > 0$. Здесь в базисе d-орбит состоя-
ние $d_{x^2-y^2}$ — возбужденное, а d_{xy} — основное;

1б) если $B_3^{-2} = -B_3^2$ (гр. D_{2d}), то $B_4^4 < 0$. Здесь состояние d_{xy} —
возбужденное, $d_{x^2-y^2}$ — основное;

$$2) \left(E_p - E_d - \frac{2}{3} D - \alpha \right) \cdot |\epsilon| + \epsilon^2 < (B_3^2)^2. \quad (26)$$

В настоящий момент прямое численное доказательство возможной
реализации условия (26) отсутствует и представляется довольно затруд-
нительным. Возможно, для этого потребуется явный учет нелокального
характера обменных взаимодействий. Некоторое суждение все же можно
получить косвенным путем, используя свойства двухуровневого прибли-
жения.

Для группы D_{2d} при $B_4^4 < 0$ условие (26) с помощью соотношения
(21) можно преобразовать к виду

$$|E_{p_z} - E_{d_{xy}}| > \frac{1-2b^2}{b^2} |E_{d_{xy}} - E_{d_{x^2-y^2}}|. \quad (27)$$

Здесь при фиксированном b^2 условие на величину B_3^2 перенесено в условие
на отношение между энергетическими промежутками. Из сопоставления
результатов МО-описания с экспериментальными данными [Воронкова
и др., 1975; Bates e. a., 1962; Sharnoff, 1965] известно, что примешивание
 p_z -орбиты если и имеет место, то оно сравнительно невелико: $b^2 \approx 0,05 \div$
 $\div 0,12$. Если подставить в неравенство (27) величину $b^2 = 0,1$ или $0,15$, то
получаем

$$|E_{p_z} - E_{d_{xy}}| / |E_{d_{xy}} - E_{d_{x^2-y^2}}| > 8 \text{ или } 4,7.$$

Эти условия соответствуют (или не противоречат) общей ситуации [Баль-
хаузен, 1964; Sharnoff, 1965]: обычное расстояние до p-орбит порядка
 10^5 см^{-1} , тогда как d — d расщепления примерно $15 \div 20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и могут
быть еще меньше.

Другая особенность ряда наблюдаемых комплексов Mo^{5+} [Маров,
Костромина, 1979] состоит в увеличении g_{\parallel} при переходе от окружения с
лигандами Cl^- (где $g_{\parallel} = 1,97$) к окружению с Br^- ($g_{\parallel} = 2,09$) и далее к
 I^- ($g_{\parallel} = 2,274$). Это обстоятельство послужило основой для следующего
предположения: поскольку в данном ряду атомов величина $|\lambda|$ последова-
тельно возрастает, то для объяснения указанной аномалии, по-видимому,
необходимо надлежащий учет СОВ на лигандах.

Заметим, однако, что общее доказательство или отдельный численный
расчет, подтверждающий такую интерпретацию, отсутствует. Более того,
вес составляющей волновой функции на лигандах значительно меньше,
чем на центральном ионе, который сам имеет довольно большую величину
 $|\lambda|$ ($\approx 1000 \text{ см}^{-1}$). Поэтому поправка к g_{\parallel} , требуемая от учета СОВ на
лигандах, выглядит неправдоподобно большой.

Качественно иное объяснение влиянию природы лигандов на g_{\parallel} мы
связываем с последовательным, в указанном ряду атомов, уменьшением
величины $|E_{d_{xy}} - E_{d_{x^2-y^2}}| = 24 |B_4^4|$, определенной в базисе чистых
d-орбит. Такое поведение известно как экспериментальное проявление
корреляции по спектрохимическому ряду [Бальхаузен, 1964; Figgis, 1966;
Griffits, 1961]. Очевидно, что малые значения $|B_4^4|$ в особенности благо-
приятствуют как смене уровней, так и большим отклонениям g_{\parallel} от 2,0023.

Ионы $p^1(p^5)$, как известно, чаще всего находятся в состоянии, близ-
ком к p_z , и в линейном по λ приближении $g_{\parallel} = 2,0023$. Если от возбуж-
денной d-конфигурации примешивается состояние d_{z^2} , то соответствие
между g_{\parallel} и g_{\perp} качественно не меняется. И наоборот, в состояниях $d_{x^2-y^2}$
и d_{xy} g-факторы имеют линейный по λ сдвиг и в результате их примешива-
ния g_{\parallel} может принимать значения как большие, так и меньшие, чем
2,0023.

ВЫВОДЫ

Выражения для ЭПР-величин (19), (20), (23), (24) внешне довольно близки к результатам МО-описания. В последнем, однако, трудно усмотреть возможность смены основного уровня под действием нечетного потенциала и в используемом формализме Абрагама — Прайса нельзя обосновать изменение знака поправки к g_{\parallel} у ионов d^1 .

При симметрии D_4 связывание между d - и p -орбитами невозможно, а для centrosymmetric групп D_{4h} и C_{4h} запрещено по четности. Здесь, однако, важно учитывать возможность самопроизвольного понижения симметрии комплексов вплоть до C_4 или S_4 . Такой процесс может носить колебательный характер, т. е. как слабый псевдоэффект Яна — Теллера [Берсукер, 1976]. При этом выражения типа (19), (20) не изменяются, а величины a^2 и b^2 имеют некоторые, усредненные по колебательному состоянию, значения, не равные нулю.

Авторы выражают искреннюю признательность П. В. Счастневу за обсуждение материалов работы и ценные критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов.— М.: Мир, 1964.— 360 с.
- Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений.— Л.: Химия, 1976.— 349 с.
- Воронкова В. К., Зарипов М. М., Яблоков Ю. В. и др. Искажение тетраэдрической координации и электронные свойства $Cu(II)$ в $Zn(NCS)_2A_2$.— Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 623—626.
- Воронкова В. К., Яблоков Ю. В., Зарипов М. М., Аблов А. В. Парамагнитный резонанс $Cu(II)$ в тетраэдрическом $Zn(NCS)_2Pu_2$.— Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 4, с. 853—856.
- Зарипов М. М., Чпркин Г. К. Исследование электронного парамагнитного резонанса ионов группы железа в NH_4Cl .— В кн.: Парамагнитный резонанс. Вып. 3. Казань, 1969, с. 55—99.
- Истомин В. Е., Щербакова М. Я. ЭПР-параметры для орбитального синглета d^1 -иона в кристалле.— Журн. структ. химии, 1976, т. 17, № 5, с. 808—813.
- Истомин В. Е., Щербакова М. Я. ЭПР-параметры p^1 -иона в кристаллическом поле с учетом колебаний решетки.— Журн. структ. химии, 1977, т. 18, № 5, с. 824—834.
- Кристофель Н. П. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах.— М.: Наука, 1974.— 336 с.
- Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов.— М.: Мир., 1970.— 219 с.
- Маров И. Н., Костроминна Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений.— М.: Наука, 1979.— 268 с.
- Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. П. Приближенные волновые функции свободных ионов и ионов в кристалле.— Оптика и спектроскопия, 1960, т. 9, вып. 4, с. 527—529.
- Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики.— М.: Наука, 1979.— 639 с.
- Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел.— М.: Мир, 1978.— 662 с.
- Ammeter J. H., Schlosnagle D. C. Electronic quenching of Al and Ga atom isolated in rare gas matrices.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, N 9, p. 4784—4820.
- Bates C. A., Moore W. S., Standley K. J., Stevens K. W. H. Paramagnetic resonance of a Cu^{2+} ion in tetrahedral crystal field.— Proc. Phys. Soc., 1962, v. 79, N 507, p. 73—83.
- Figgis B. N. Introduction to ligand fields.— N. Y.: Interscience Publishers, 1966.— 351 p.
- Griffiths J. S. The theory of transition-metal ions.— Cambridge: University press, 1961.— 455 p.
- Lintvedt R. L., Fenton D. E. The noncorrelation of Dq and $F_{1/2}$ in metal complexes. The importance of the spherical ligand field term.— Inorg. Chem., 1980, v. 19, N 2, p. 569—574.
- Sharnoff M. Electron paramagnetic resonance and the primarily 3d wavefunctions of the tetrachlorocuprate ion.— J. Chem. Phys., 1965, v. 42, N 10, p. 3383—3395.
- Voronkova V. K., Zaripov M. M., Kogan V. A., Yablokov Yu. B. Paramagnetic resonance of a $Cu(II)$ ion in a distorted tetrahedral environment.— Phys. stat. sol. (b), 1973, v. 55, N 2, p. 747—754.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ ЭДИНГТОНИТА, НАТРОЛИТА И ГЕЙЛАНДИТА

Интерпретация колебательных спектров сложных каркасных соединений затруднена из-за обилия полос, их наложения, трудности расчетов [Лазарев, 1968]. Только в 60-х годах были правильно истолкованы линии комбинационного рассеяния (КР) кварца с учетом расщепления на продольные и поперечные моды (*LO* и *TO*) [Уилкинсон, 1977].

Эдингтонит, натролит и гейландит — представители цеолитов, нашедших широкое применение [Брек, 1976]. Интенсивность КР цеолитов мала [Фланиген, 1980], и только в последнее время с появлением мощных лазеров стало возможным получение полных колебательных спектров. Имеется подробная работа по КР-спектрам бромосодалита, близкого к цеолитам по каркасу [Ariai, Smith, 1981], а также таблицы КР-полос натролита [Pechar *et al.*, 1981] и томсонита [Pechar, 1981] по существу без интерпретации, предварительная работа по натролиту [Архипенко и др., 1973].

Представляет интерес сравнение спектров КР эдингтонита и натролита — близких по структуре волокнистых цеолитов, а также волокнистых и слоистых (гейландит) минералов. Отличается ли КР монокристаллов натролита из месторождения Чехословакии [Pechar *et al.*, 1981] и КР нашего образца из месторождения Горносук в Хибинах?

Методика эксперимента. Спектры КР были сняты на спектрометре ДФС-24 ЛОМО с возбуждением аргоновым лазером ИГЛА-4 или ЛГ-406М-1 в режиме работы с мощностью 0,5 Вт в линии 488 нм. Спектры ИК-поглощения получены на ИК-Фурье-спектрометре фирмы «Брукер» IFS-113v. Область частот КР и ИК охватывала 30—4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для КР использованы три монокристалла, у которых грани роста, спайности и срезы перпендикулярно оси роста были обработаны до оптического качества: эдингтонит из месторождения Бёлет в Швеции размером 2 × 2 × 10 мм по осям (110) × (110) × (001) с дополнительными гранями (100), (010), натролит из месторождения Горносук в Хибинах размером 5 × 10 × 10 мм по осям (110) × (110) × (001) с дополнительной гранью (010), гейландит из месторождения на р. Нидым (Сибирская платформа) размером 1 × 10 × 10 мм по осям (010) × (100) × (001). Для дальнего ИК готовились таблетки методом прессования в полиэтилене и порошки образцов между полиэтиленовыми дисками без прессования.

Кристаллическая структура. Структура эдингтонита Ba₂[Al₄Si₆O₂₀]·8H₂O и при комнатной температуре $P2_12_12 - D_2^3$ [Galli, 1976] и натролита Na₁₆[Al₁₆Si₂₄O₈₀]·16H₂O $Fdd2 - C_{2v}^{19}$ [Брек, 1976, с. 128] составлена из цепей по звену Al₂Si₃O₁₀ вдоль оси *c*. В эдингтоните два звена ячейки антипараллельны, а в натролите все звенья параллельны. В натролите вместо гранцентрированной ячейки с $Z = 8$ форм. ед. Na₂Al₂Si₃O₁₆·2H₂O можно взять примитивную ячейку с $Z = 2$. В полостях каркаса, составленного из алюминатных и силикатных тетраэдров, находятся катионы и вода, образующая водородные связи с кислородом каркаса и гидратную неполную оболочку катионов. В ячейке $P2_12_12$ позиции $C_1(4)$, $2C_2(2)$ заняты атомами эдингтонита Ba₂[Al₄Si₆O₂₀]·8H₂O: Ba — $C_2(2)$, Si(1) — $C_2(2)$, Si(2) — $C_1(4)$, Al — $C_1(4)$, O — $5C_1(4)$, H₂O — $2C_1(4)$. В примитивной ячейке $Fdd2$ позиции $C_1(4)$, $C_2(2)$ заняты атомами натролита Na₄[Al₄Si₆O₂₀]·4H₂O: Na — $C_1(4)$, Si(1) — $C_2(2)$, Si(2) — $C_1(4)$, Al — $C_1(4)$, O — $5C_1(4)$, H₂O — $C_1(4)$.

Каркас гейландита Ca₄[Al₈Si₂₈O₇₂]·24H₂O, моноклинного кристалла $Cm - C_s^3$, сложен из звеньев Al₂Si₇O₁₈ [Брек, 1976, с. 138].

Фактор-групповой анализ колебаний. Предсказания чисел мод в элементарной ячейке с волновым вектором $K = 0$, следуя формулам [Лазарев, 1968]

$P2_12_12-D_2^3$		A	B_1	B_2	B_3
КР $\alpha_{ij} \neq 0$	N_Σ	aa	ab	ac	bc
ИК $M_i \neq 0$		bb	c	b	a
		cc			
$Ba_2Al_3Si_6O_{20} \cdot 8H_2O$	168	41	41	43	43
$8H_2O(1, 2)$	72	18	18	18	18
2Ba	6	1	1	2	2
2Si(1)	6	1	1	2	2
4Si(2)	12	3	3	3	3
4Al	12	3	3	3	3
20 O (1, 2, 3, 4, 5)	60	15	15	15	15
$2(Al_2Si_3O_{10})$	90	22	22	23	23
Колебания звеньев					
рот	6	1	1	2	2
транс	3	1	0	1	1
транс. акуст	3	0	1	1	1
рот O_4	18	4	4	5	5
Оптические без $8H_2O$:	93	23	22	24	24
внешние	51	12	11	14	14
деформационные	22	6	6	5	5
валентные	20	5	5	5	5

рев, 1968, с. 29], с теми же результатами, с использованием метода Адамса и Ньютона, прямого произведения позиционной и векторной симметрии [Уилкинсон, 1977], приведены в табл. 1. Анализ мод натролита согласуется с данными [Архипенко и др., 1974] и расходится с [Reich et al., 1981].

В ячейке эдингтонита имеется 168 колебательных степеней свободы $41A + 41B_1 + 43B_2 + 43B_3$, из них 93 оптические моды каркаса с катионами $23A + 22B_1 + 24B_2 + 24B_3$. Моды всех типов КР-активны, моды B_1, B_2, B_3 ИК-активны. В натролите есть 138 колебаний $34A_1 + 34A_2 + 35B_1 + 35B_2$, из них 99 оптических мод каркаса с катионами $24A_1 + 25A_2 + 25B_1 + 25B_2$. Все моды КР-активны, моды A_1, B_1, B_2 ИК-активны.

К внешним оптическим колебаниям (без воды) отнесены трансляционные (*tr*) движения Ba: Na, Al, Si и *rot* O_4 -либрации группировок $Si(1)O_4, Si(2)O_4$, близких к тетраэдрическим (см. табл. 1). Валентные колебания определяются жесткостью связей $T-O(T = Si = Al)$, деформационные — жесткостью угла $O-T-O$. Частоты колебаний «свободного SiO_4 » (T_d) приведены в [Ariai, Smith, 1981], cm^{-1} : $\nu_2(E) = 350, \nu_4(F_2) = 510, \nu_1(A_1) = 770, \nu_3(F_2) = 1150$.

Спектры КР эдингтонита. Геометрии поляризованных падающего (*i*) и рассеянного (*s*) лучей $K_i(E_i E_s)K_s$ в направлениях $b(cc)a, c(bb)a, c(aa)b, b(ab)a, b(ac)a, b(cb)a$ позволили найти все компоненты тензора КР и симметрию полос, выделить *TO*-компоненту моды B_1 (рис. 1, табл. 2). Из представленных 93 оптических мод каркаса с катионами в КР обнаружены 82 моды $22A + 22B_1 + 15B_2 + 23B_3$ (с добавлением слабой *A*-моды $350 cm^{-1}$, закрытой лазерной линией $352 cm^{-1}$). Вследствие возможного *LO* — *TO*-расщепления мод B_2 и B_3 и невычетных вкладов *A*-мод в недиагональные компоненты тензора КР следует считать надежным только число 21А. В спектрах ИК найдено 23 пика из разрешенных 70 мод без воды. Ширины полос КР каркаса находятся в пределах 8—15 cm^{-1} , полосы в области 100—300 cm^{-1} более узкие.

эдингтонита и натролита

$Fdd2-C_{2v}^{19}$		A_1	A_2	B_1	B_2
КР $\alpha_{ij} \neq 0$	N_{Σ}	aa	ab	ac	bc
ИК $M_i \neq 0$		bb		a	b
		cc			
		c			
$Na_4Al_4Si_6O_{20} \cdot 4H_2O$	138	34	34	35	35
$4H_2O$	36	9	9	9	9
$4Na$	12	3	3	3	3
$2Si(1)$	6	1	1	2	2
$4Si(2)$	12	3	3	3	3
$4Al$	12	3	3	3	3
$20 O(1, 2, 3, 4, 5)$	60	15	15	15	15
$2(Al_2Si_3O_{10})$	90	22	22	23	23
Колебания звеньев					
рот	6	1	1	2	2
транс	3	0	1	1	1
транс. акуст	3	1	0	1	1
рот O_4	18	4	4	5	5
Оптические без $4H_2O$:	99	24	25	25	25
внешние	57	13	14	15	15
деформационные	22	6	6	5	5
валентные	20	5	5	5	5

Прослежены изменения КР в монокристалле $1 \times 1 \times 3$ мм при нагреве вплоть до разрушения. Обнаружено увеличение люминесценции с максимумом 3000 см^{-1} от лазерной линии, вероятно, вызванное ростом люминесцирующей поверхности за счет микротрещин, возникающих при дегидратации. Появилась новая полоса 778 см^{-1} $c(aa)b$ с интенсивностью, промежуточной между 714 и 1056; возможно, что это колебание разорванной связи $Si-O$.

Спектры КР натролита. Геометрии КР $(b-a)(cc)(a+b)$, $c(bb)a$, $c(aa)b$, $c(ba)b$, $c(ac)b$, $c(bc)b$, $c(bc)a$, представленные на рис. 2 и в табл. 3, позволили выделить моды по симметрии и по $LO - TO$ -принадлежности, кроме $LO - B_1$. Из предсказанных 99 мод каркаса и натрия $24A_1 + 24A_2 + 25B_1 + 25B_2$ прослежены 72 моды $24A_1 + 15A_2 + 12B_1 + 21B_2$. Отнесение полос к $LO - TO$ -компонентам в табл. 3 дает расщепление $10-20 \text{ см}^{-1}$. Все КР-полосы до 1100 см^{-1} достаточно узкие: $4-8 \text{ см}^{-1}$. В ИК найдено 35 пиков из возможных 74 мод без воды (рис. 3).

Интерпретация полос. Для отнесения полосы к определенному колебанию использован метод симметризации группировок атомов, аналогичный методу суперрешетки [Ariai, Smith, 1981]. Звено $Al_2Si_3O_{10}$ при симметризации $Al = Si = T$ принимает группу симметрии D_{2d} . Суперрешетка с совпадающей позиционной симметрией должна иметь спрямленный межцепочечный мостик $T - O(1) - T$. Мы ограничимся лишь молекулярной симметризацией. Группа D_{2d} «свободной молекулы» T_5O_8 понижается в кристалле до C_2 . Кислород $O(1)_4$ необходимо рассматривать отдельно. Внутри T_5O_8 можно выделить блок $Si(1)O_4$ и симметризовать его до тетраэдра (T_d), остается кольцо $T_4O_4(D_{2d})$.

Корреляция колебаний структурных единиц при переходе к кристаллу (табл. 4) приводит к набору A -мод, выписанному в табл. 5. Полосы A , A_1 (aa -, bb -, cc -компоненты тензора) колебаний одного типа (внеш., вал., деф.) в эдингтоните и натролите, происходящие от $A_1(aa + bb, cc)$ группы D_{2d} , оси a , b которой повернуты в кристалле на $\sim 20^\circ$ вокруг c -оси, должны иметь большую интенсивность, от $A_2(-)$ — очень малую, от $B_1(aa - bb)$ — среднюю, от $B_2(ab)$ — малую.

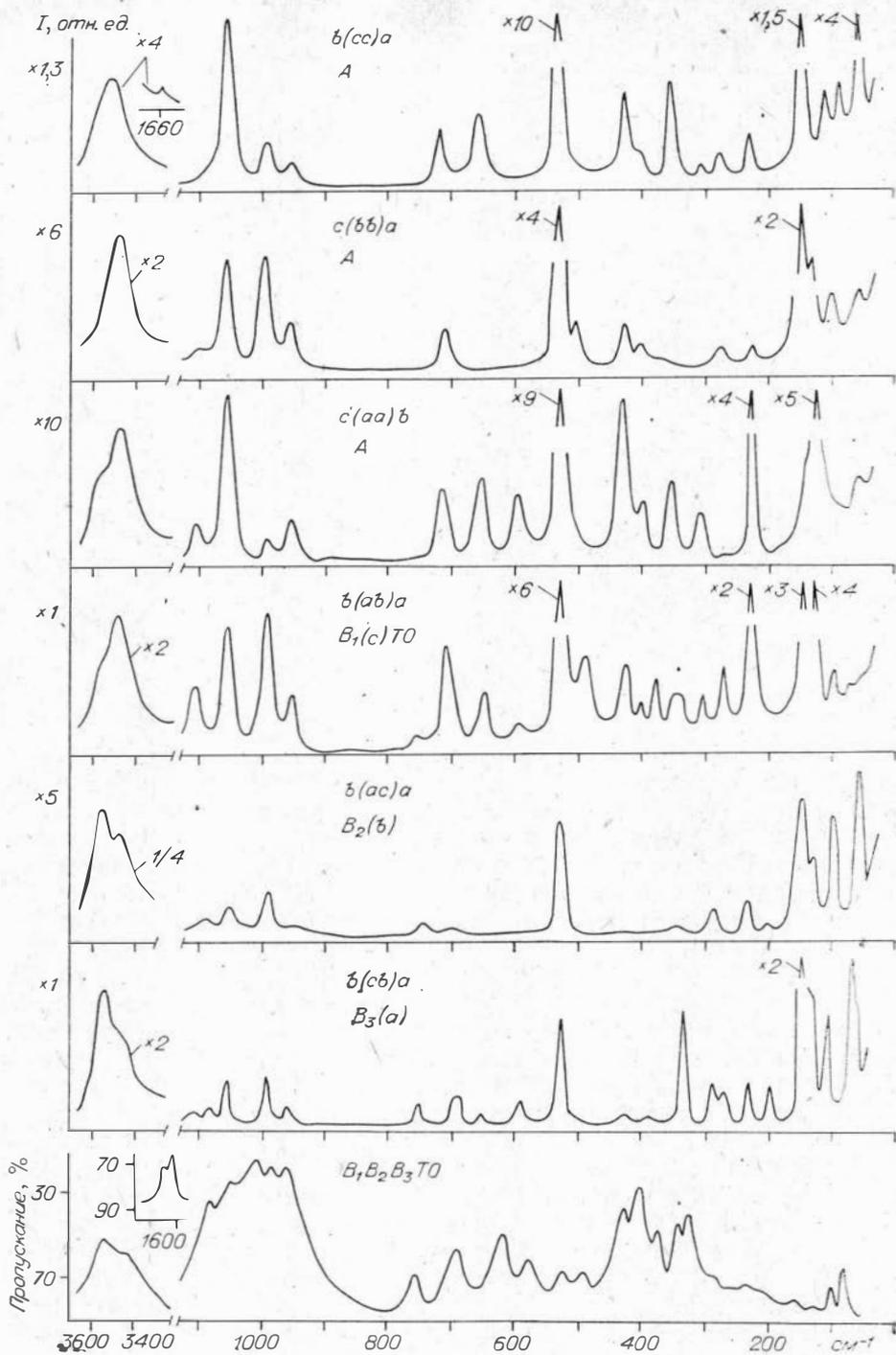


Рис. 1. Спектры эдингтонита: ИК монокристалла и ИК-спектр поглощения $0,38 \text{ мг./см}^2$ порошка, прессованного с KBr для области $4000-400 \text{ см}^{-1}$ и в полиэтилене для области $400-30 \text{ см}^{-1}$.

Для мод блока $\text{Si}(1)\text{O}_4$ возможна дополнительная градация интенсивностей при переходе $T_d - D_{2d}$. Наилучшее соответствие предсказанных и экспериментальных интенсивностей устанавливается в табл. 5. ●несение полос к колебаниям определенных группировок атомов означает не локализацию колебания, а происхождение степени свободы и формы колебания, в которые вовлекаются все атомы каркаса.

Частоты полос КР и ИК эдингтонита, см⁻¹

A b(cс)а	A c(bb)а	A c(aa)b	A средн.	B ₁ TO b(ab)а	B ₂ b(ac)а	B ₃ b(cb)а	B ₁ B ₂ B ₃ ИК
65	65	65	65		64	64,68	
97			97	81			87
	104		104	102	102	102	102
121			121				
	135	135	135	133	132	131	136
152	152	152	152	152	157	152	162
					202	200	205
235	235	235	235	233	240	235	236
278	278		278	275		275	
					292	292	295
315	315	315	315	309			
				342	350	338	330
				357			345
359		359	359	380			374
407	407	407	407	404		399	406
432	432	432	432	430		433	428
	504		504	494			494
530	530	530	530	530	530	530	531
		599	599	598		594	582
656		656	656	655		655	624
						690	692
714	710	714	713	709	700	702	
				758	750	752	756
956	956	956	956	956	956	962	961
993	993	993	993	995	994	994	982, 1010
1056	1056	1056	1056	1056	1057	1055	1055
					1085	1083	1085
		1103	1103	1102		1110	
1660			1660				1628, 1660
						3450	3450
3500	3486	3490	3490	3487	3480	3480	3500
		3556	3556	3560	3560	3550	3555

П р и м е ч а н и е. Не учтены остаточные вклады сильных полносимметричных полос 65, 135, 152, 235, 530 в недиагональные компоненты тензора.

Чтобы найти полосы связанных вращений тетраэдрических группировок O₄ и внутренних колебаний T — O, O — T — O, достаточно рассмотреть фазировку колебаний в тетраэдрах Si(1)O₄ и Si(2)O₄ и их корреляцию с модами T₅O₈ + O(1)₄. Синфазность и антифазность колебаний тетраэдров определяется через связывающий их кислород Si(1) — O — Si(2), в антифазном кислороде почти неподвижен. Хорошее разделение мод на либрационные (rot O₄), деформационные (ν₂), деформационные (ν₄), валентные (ν₁ и ν₃) колебания и некоторая неоднозначность внутри этих областей продемонстрированы в табл. 5.

Значительное отличие интенсивностей (aa) и (bb) можно объяснить более сильной поляризуемостью ковалентных связей Si(1)—O—Si(2), плоскость которых проходит приблизительно через ось c, а направление связей вытянуто под углом ~ 20° к оси a по сравнению с поляризуемостью связей Si(1)—O—Al, имеющих больший ионный вклад.

Колебания воды. Спектры КР и ИК внутренних колебаний воды эдингтонита в двух позициях состоят из дублетных основных полос, деформационных 1628 и 1660, валентных 3490 и 3560 (средние значения в сантиметрах в минус первой степени). Вероятно, моды ν₁ и ν₃ молекулы H₂O дают в эдингтоните одну широкую полосу из-за сильного искажения водородными связями в позициях 2C₁(4) и диффузии согласно ЯМР [Белицкий и др., 1981].

Спектр воды натролита имеет основные полосы КР ν₂ = 1634, ν₁ = 3330, ν₃ = 3542 и слабые дополнительные ν₁ = 3187, ν₃ = 3385, ν₁ = 3227, ν₃ = 3473 (средние значения в сантиметрах в минус первой степе-

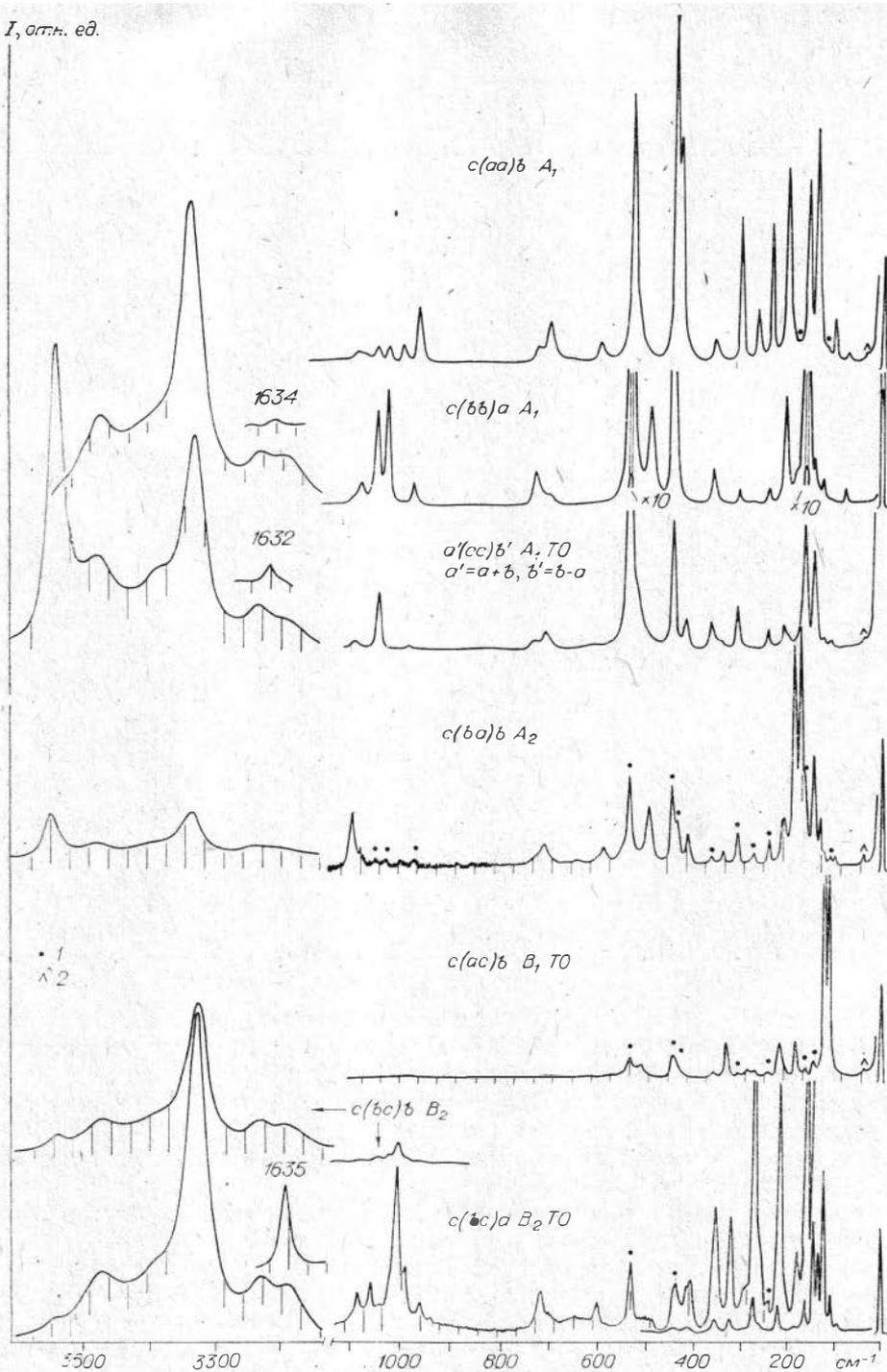


Рис. 2. Спектры КР монокристалла натролита (фотография записей КСП-4 на диаграммной ленте). Сопоставимы по интенсивности только геометрии $c(aa)b$, $c(ba)b$, $c(ac)b$. Геометрия $c(bc)a$ представлена двумя спектрами разной интенсивности.

1 — остаточные полосы других геометрий; 2 — линия лазерной плазмы $38,4 \text{ см}^{-1}$.

ни). Малое отличие частот разных геометрий рассеяния свидетельствует о слабом взаимодействии вода — вода. Дополнительные полосы возникают от воды, фиксированной в двух неосновных позициях (приблизительно 10%). Небольшая ширина полос ($25\text{--}35 \text{ см}^{-1}$) подтверждает наличие протонного упорядочения во всех позициях.

Частоты полос КР и ИК натролита, см⁻¹

A_1TO $b'(cc)a'$	A_1 $c(bb)a$	A_1 $c(aa)b$	A_2 $c(ba)b$	B_1TO $c(ac)b$	B_2 $c(bc)b$	B_2TO $c(bc)a$	$A_1B_1B_2TO$ ИК
75	77	75	99		93	93	75,90
104		106		115	106	106	105, 112
123	125		129	121	123	123	122
140	142	142	141		135	135	134
					144	144	143
160	160	160	170		162	162	161
196			184	182	183	183	183, 197
206	206	206	211	216	221	222	205, 219
242	242	242					240
	272	272		273	276	277	263, 277
				289	297	297	290
308	307	307					
345			336	331	329	326	326, 347
361	360	360		358	360	358	361
415		434 T	413		415	415	417
443	445	445 L					440
518	492	522	495	514	496	495	484, 511
534	534	534					542
599		598	588	576		604	575, 602
			633	619			623, 677
704	703	703	708		723	722	720
728	727	725					
965		965 LT		967	965	964	967
978	973 LT						982
		993 LT	996		988	993	999
	1025 LT	1024 LT			1009	1009	
1040	1046 T	1047 T			1026		1040
	1076 L	1071 L	1075		1047	1063	1061
1083	1089 LT	1083 LT	1092			1088	1090
1632	1634					1635	1635
3189	3186		3190		3183	3184	3187
3224	3227		3227		3227	3229	3224
3331	3331		3330		3329	3328	3328
3383	3386		3385		3385	3385	3391
3475	3473		3472		3471	3472	3461
3544	3529		3542		3541	3543	3539

Примечание. $\delta' = \delta - a$. $a' = a + \delta$. $L = LO$. $T = TO$. $LT = LO + TO$.

Все полосы до 1200 см⁻¹, записанные в табл. 2 и 3, достаточно узки и отнесены к колебаниям каркаса с катионами. Предположение об отсутствии четких полос внешних мод воды обосновано рядом экспериментов. В кристаллах гипса эти полосы слабее и шире других [Berenblut e. a., 1971]. Только при 80 К наблюдаются четкие полосы внешних колебаний

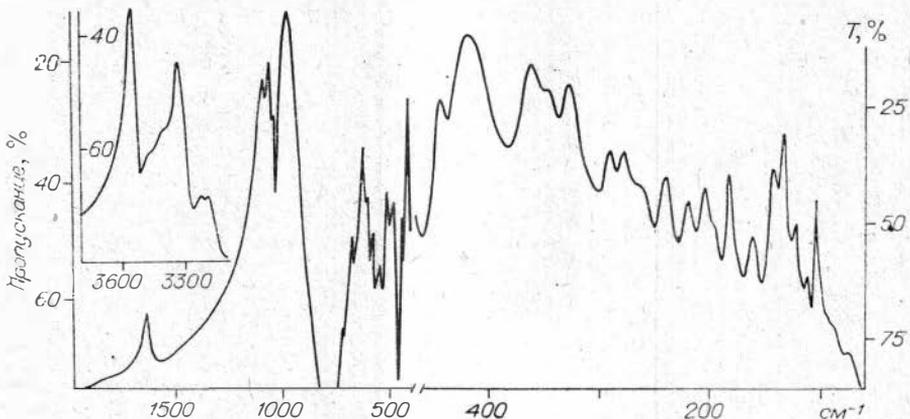
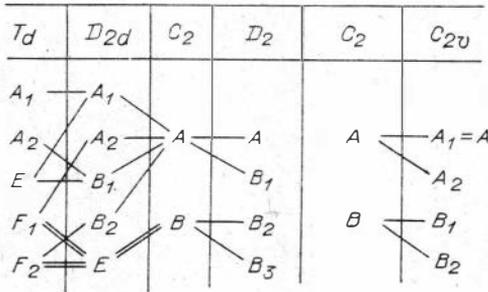


Рис. 3. Спектр ИК-поглощения порошка натролита. Среднее ИК — 0,38 мг/см² образца в КВг, дальнее ИК — 1,5 мг/см² образца в полиэтилене.

Таблица 4

Корреляция колебаний структурных единиц $\text{Si}(1)\text{O}_4$; T_5O_8 , T_4O_4 эдингтонита в последовательности групп $T_d-D_{2d}-C_2-D_2$ и натролита в последовательности групп $T_d-D_{2d}-C_2-C_{2v}$



нести к внешним модам или ко второму порядку КР на колебаниях каркаса.

Спектры КР гейландита. Предварительные результаты КР гейландита представлены на рис. 4. Наблюдено 12 полос из 333 оптических мод (без воды). Большое количество мод в ячейке и уширение полос до $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ сильно затрудняют интерпретацию спектров и делают невозможным нахождение в КР и ИК полного набора мод гейландита и, по-видимому, любого слоистого цеолита со структурной единицей T_5O_{15} .

Обсуждение результатов. По сравнению с КР натролита [Pechar e. a., 1981] мы наблюдали дополнительно 40 полос (без учета воды), отнесенных к 25 модам. Имеется ряд существенных отличий по интенсивностям для многих полос и по частотам для двух полос. A -мода $480-482 \text{ см}^{-1}$ Pechar отнесена к измеренной нами аномальной моде $518(cc)$, $492(bb)$, $522(aa)$, различие и анизотропия которой вызваны, вероятно, анизотропными примесями, изменяющими диэлектрическую проницаемость и (через $LO - TO$ расщепление) частоту колебаний. Сдвиг полосы воды 3293 см^{-1} [Pechar, 1981] по сравнению с нашей полосой 3330 см^{-1} свидетельствует о чувствительности водородных связей к примесям. Вероятно, наши спектры ближе к спектрам идеального натролита вследствие хорошего совпадения частот КР и ИК и подобия спектров полносимметричных мод натролита и эдингтонита. Интерпретация полос каркаса проведена в этой работе на почти полном наборе A -мод КР натролита и эдингтонита и может стать основой для обобщения на колебательные спектры других цеолитов. Полученные результаты расходятся с интерпретацией [Фланиген, 1980], выполненной на спектрах поглощения порошков цеолитов в

в протонно-упорядоченных льдах [Sherman, Wilkinson, 1980]. Однако в КР жидкой воды имеются две полосы: 50 и 170 см^{-1} [Moshkovits, Michaelian, 1978]. Дегидратация синтетических цеолитов не обнаружила внешних мод воды [Брек, 1976, с. 431]. Проведенное нами дейтерирование порошкового эдингтонита не привело к изменению ИК в области $50-700 \text{ см}^{-1}$.

Спектры КР натролита в некоторых геометриях были сняты с усиленными интенсивностями и имели слабые широкие полосы, см^{-1} : $814(cc)$, $657(aa)$, $648(bc)$ — 648 плечо ИК, которые можно от-

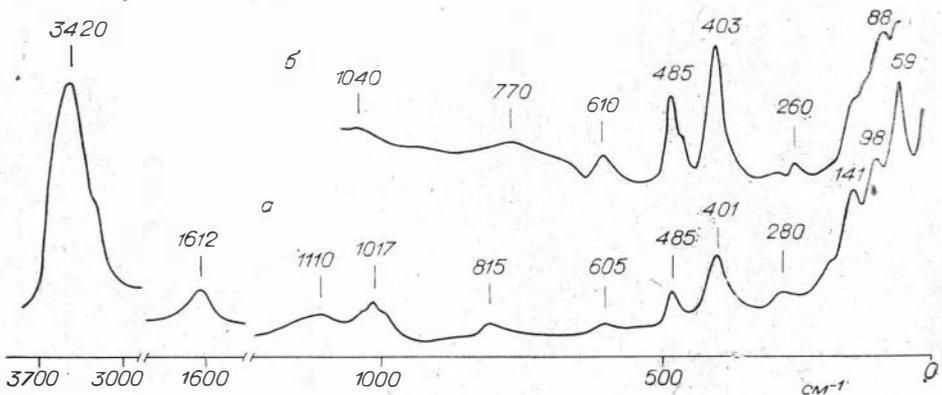


Рис. 4. Спектры КР монокристалла гейландита.
а — геометрия $(a + b)(ca + cb + cc)(b - a)$, б — геометрия $a(cc + ca)b$.

Интерпретация полос КР полносимметричных колебаний эдингтонита и натролита

всс, см ⁻¹		$\Delta\nu$, см ⁻¹	По группировкам Si(1)O ₄ , T ₄ O ₄ , O(1) ₄		По тетраэдрам Si(1)O ₄ , Si(2)O ₄	Вид моды
Эдингтонит	Натролит		$D_{2d}(T_d)$	атомы		
97	75 196 206	-22		Ba : Na Na Na	c b a	транс Ba : Na
65 104 ^b 121	Акуст. 104 123	0 +2	B ₂ A ₂ B ₂ (F ₂)	2(T ₅ O ₁₀) Si(1)O ₄	транс _c рот _c транс _c	внешние звеньев Si(1)
135 ^{ab} 152 235 315	140 160 242 308	+5 +8 +7 -7	A ₁ A ₁ B ₁ B ₂	T ₄ O ₄		транс Al, Si(2)
278 ? 359 407	272 ^{ab} 345 361 415	-6 +2 +8	A ₂ A ₂ (F ₁) B ₁ B ₂	T ₄ O ₄ Si(1)O ₄ T ₄ O ₄ T ₄ O ₄	сф Si(1,2), Al аф Si(1,2) сф Si(1,2) Si(2)	рот O ₄
432 ^b 504 530 599 656 714	443 518 534 599 704 728	+11 +14 +4 0 +48 +14	B ₁ (E) A ₁ A ₁ (E) B ₂ (F ₂)	Si(1)O ₄ T ₄ O ₄ Si(1)O ₄ O(1) ₄ Si(1)O ₄ O(1) ₄	сф Si(1,2) аф Si(1,2) сф Si(1,2) Si(2) сф Si(1,2) Si(2)	v ₂ (E) v ₄ (F ₂) Деф. O-T-O
956 ? 1103 _a 993 1056	965 993 ^a 1083 978 1040	+9 -20 -15 -16	A ₂ B ₂ (F ₂) B ₂ A ₁ (A ₁)	O(1) ₄ T ₄ O ₄ Si(1)O ₄ T ₄ O ₄ Si(1)O ₄	Si(2) Si(2) сф Si(1,2) аф Si(1,2) сф Si(1,2)	v ₃ (F ₂) v ₁ (A ₁) Вал. T-O

Примечание. ^a, ^b, ν_{aa} , ν_{bb} ; сф, аф — син- и антифазное колебание на мостике Si(1)—O—Si(2).

средней ИК-области с заведомо неполным набором мод, без выяснения симметрии и TO-, LO-принадлежности мод.

Выражаем признательность И. А. Белицкому за предоставленные монокристаллы и разнообразную помощь в работе и Д. К. Архипенко за обсуждение результатов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- Архипенко Д. К., Орехов Б. А., Белицкий И. А. Спектры комбинационного рассеяния природного натролита $8(\text{Na}_{1,88} \text{K}_{0,02} \text{Ca}_{0,04}) (\text{Al}_{1,96} \text{Si}_{3,03} \text{O}_{10}) \cdot 2,03\text{H}_2\text{O}$. — ЖПС, 1973, т. 18, № 3, с. 502—504.
- Архипенко Д. К., Орехов Б. А., Белицкий И. А. Фактор-групповой анализ кристалла натролита. — ЖПС, 1974. — 11 с. (Рукопись деп. в ВИНТИ 14.XII.73, № 43—73 Деп.).
- Белицкий И. А., Габуда С. П., Щербаков В. И. Физика цеолитной воды. Эдингтонит и морденит. — В кн.: Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск: Наука, 1981, с. 178—185.
- Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976. — 784 с.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. — Л.: Наука, 1968. — 347 с.
- Уилкинсон Г. Р. Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов. — В кн.: Применение спектров комбинационного рассеяния. М.: Мир, 1977, с. 408—578.

- Флавинген Э. М. Исследование структуры цеолитов методом ИК-спектроскопии.— В кн.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. М.: Мир, 1980, с. 104—145.
- Ariai J., Smith S. R. P. The Raman spectrum and analysis of phonon modes in sodalite.— *J. Phys. Chem., Solid State Physics*, 1981, v. 14, N 8, p. 1193—1202.
- Berenblut B. J., Dawson P., Wilkinson G. R. The Raman spectrum of gypsum.— *Spectrochim. Acta*, 1971, v. 27A, p. 1849—1863.
- Galli E. Crystal structure refinement of edingtonite.— *Acta Crystallogr.*, 1976, v. B32, p. 1623—1627.
- Moskovits M., Michaelian K. H. A reinvestigation of the Raman spectrum of water.— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, N 6, p. 2306—2311.
- Pechar F. Study of polarization Raman spectra of natural thomsonite.— *Coll. Czechoslovak. Chem. Commun.*, 1981, v. 46, p. 3038—3042.
- Pechar F., Gregora I., Rykl D. Laser Raman polarisation spectra of natural zeolite — natrolite.— *Coll. Czechoslovak. Chem. Commun.*, 1981, v. 46, p. 3043—3048.
- Sherman W. F., Wilkinson G. R. Raman and infrared studies of crystals at variable pressure and temperature.— In: *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*. V. 6. London — Philadelphia — Rheine: Heyden, 1980, p. 287—290.

В. С. ЛЫСАКОВ

О НЕКОТОРЫХ ЦЕНТРАХ УФ- И ВИДИМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПРИРОДНЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КВАРЦАХ

Цель настоящей работы — изучение методами оптического поглощения (ОП), термовысвечивания (ТВ), рентгено- и термолюминесценции (РЛ, ТЛ) центров свечения и захвата (ЦС, ЦЗ), ответственных за излучение SiO_2 в области 335—440 нм и кривых ТВ (КТВ) с T_M в интервале 430—580 К. Исследуемые кварцы имели дымчатую, желтую и темно-серую окраску различной густоты. При выяснении механизмов их люминесценции и построении моделей центров привлекались данные по ЭПР для ряда образцов, приведенные в работах [Солнцев и др., 1977; Машковцев, 1978]. Перед снятием спектров и КТВ кристаллы облучались γ -лучами.

В спектрах ОП кварцев были обнаружены полосы поглощения 210—220; 240—245; 300—305; 430—440; 460—500; 620—670; 230 нм: С, V_2 , V_1 , A_3 , A_2 , A_1 , G-полосы соответственно [Mitchell, Paige, 1956]. Во всех кварцах наблюдалась A_3 -полоса, интенсивность которой пропорциональна концентрации AlO_4^- -дырочных центров [Крейскоп и др., 1975], являющихся в то же время ионизованными ЦС, обуславливающими люминесценцию в области 460—490 нм [Лысаков и др., 1969]. Согласно [Hetherington e. a., 1965; Arnold, 1973], с С-, G- и V_2 -полосами связаны дефекты электронного типа (E_{1e} , E_{2e} и $\text{Si}^{3+}e \dots O_b \dots \text{Al}$), а с V_1 -полосами — дырочного ($\text{Si}^{4+} - O^-/\text{Me}^+ - \text{Al}$) типа*. По спектрам ЭПР в изучаемых SiO_2 наблюдались $E_{1,2}$ -парамагнитные центры (ПЦ) и центры дырочного типа O^-/H^+ и O^- , отжигающиеся наиболее интенсивно в диапазонах: 580—625; 430—450; 430—445; 475—580 К соответственно [Stapelbroek e. a., 1978; Солнцев и др., 1977].

Спектры люминесценции исследуемых SiO_2 характеризуются полосами в области 335—350 (λ_{m1}), около 355 (λ_{m2}) и в пределах 375—380 нм (λ_{m3}). Сопоставление этих спектров со спектрами поглощения в УФ-области показало существование качественной взаимосвязи между интенсивностями полос с λ_{m1} , λ_{m2} и λ_{m3} и интенсивностями С-, G- и V_2 -полос соответственно. Наличие подобных связей и корреляции $E_{1,2}$ -центров с ОП в области 210—230 нм позволяет считать, что люминесценция при 335—350 и 355 нм связана с E_{1e} - и E_{2e} -ПЦ, а в интервале 375—380 нм — с V_2 -центрами. В свою очередь, анализ КТВ кварцев с интенсивными дыроч-

* Здесь O_b — кислородная вакансия, $\text{Me}^+ - \text{Na}^+$ или Li^+ , знак «...» означает разорванную связь; трех- или четырехвалентная форма Si определяется числом целых тетраэдрических связей Si — O.

ными ПЦ, $A_{1,2}$ - и B_1 -полосами показал, что пики ТВ, спектральный состав которых совпадает со спектральным составом полос ТЛ с λ_{m_1} , λ_{m_2} и λ_{m_3} , находятся главным образом в пределах температурных интервалов отжига B_1 -, O^-/H^+ - и O^- -центров соответственно. Подобные же результаты, как известно, свидетельствуют об участии последних в роли дырочных центров захвата, т. е. они служат источником свободных дырок не только при ТЛ, но и при РЛ (известное радиационное обесцвечивание А-полос).

Опираясь на результаты работ по оценке E_T и E_λ (тепловая и оптическая энергии ионизации ЦЗ) в SiO_2 [Mayer, Gueron, 1952; Lautout, 1955], можно заключить, что наиболее приемлемым соотношением, связывающим эти величины, будет $E_T = 0,5E_\lambda$. E_T центров ОП при 300 и 220 нм в SiO_2 равны 2 и 3 эВ [Mayer, Gueron, 1952]. По нашим расчетам, наибольшие значения E_T не превышают 1,2—1,3 эВ для O^- - и O^-/H^+ -центров захвата и порядка 2,2 эВ для B_1 -центров. Из этих данных по E_T видно, что глубина дырочных ЦЗ меньше глубины электронных $E_{1,2}e^-$ и B_2 -центров. Поэтому можно говорить о протекании в изучаемых кварцах дырочной рекомбинационной люминесценции и реализации при этом бимолекулярной кинетики свечения. Полосы излучения с λ_{m_1} , λ_{m_2} и λ_{m_3} будут возникать в результате рекомбинации дырок, освобождаемых из ЦЗ с электронами, локализованными на E_{1e} , E_{2e} и $Si^{3+}e \dots O_v \dots Al$ соответственно.

В некоторых генетически близких кварцах, содержащих в заметных концентрациях ионы Li^+ и Na^+ , присутствуют полосы РЛ(ТЛ) в двух смежных областях: 410—420 (λ_{m_4}) и 425—440 нм (λ_{m_5}). В спектрах ОП этих же кварцев выделяются полосы при ~ 270 и ~ 290 нм (D_1 - и D_2 -полосы).

Для образцов $SiO_2 : Na$ характерны D_2 -полосы и КТВ с T_m в интервале 490—525 К ($T_m(1)$ -пики), для кварцев с литием — D_1 -полосы и пики ТВ с T_m в интервале 430—460 К ($T_m(2)$ -пики). Исследование спектрального состава пиков показало, что пики с $T_m(1)$ и $T_m(2)$ высвечиваются в полосах люминесценции с λ_{m_4} и λ_{m_5} соответственно. По данным термообесцвечивания, полный отжиг $D_{1,2}$ -полос происходит вблизи 575 К. С учетом приведенных данных и материалов работ [Halperin, Ralph, 1963; Greaves, 1979] следует ожидать, что наиболее вероятными центрами ОП, ответственными за $D_{1,2}$ -полосы, будут $E_{1,2}$ -ПЦ, в состав которых входят ионы Li и Na : E_{1e}/Li (D_1 -полоса), E_{2e}/Na (D_2 -полоса).

Анализ спектров ОП, ТВ и люминесценции образцов SiO_2 с Li и Na показал, что в каждом отдельно взятом образце соответствующие интенсивности спектров сопоставимы между собой. Подобная «сопоставимость», по нашему мнению, позволяет сделать вывод о реализации пар типа $E_{1e}/Li - O^-$ и $E_{2e}/Na - O^-$ (ионы O с локализованными на них дырками находятся в ближайших координационных сферах), представляющих собой центры поглощения, свечения и захвата. По ЭПР-данным, энергия активации (E_a) электрона в $E_{1e} = ПЦ$ (энергия, необходимая для возбуждения электрона и его перемещения внутри центра) составляет 0,6 эВ [Машковцев, 1978]; E_a для дырки в O^- -центре ориентировочно может быть принята равной 2 эВ [Greaves, 1979; Stapelbroek e. a., 1978]. Значения E_T , вычисленные по параметрам $T_m(1)$ - и $T_m(2)$ -пиков, оказались 0,68—0,86 эВ. Сравнение этих E_T со значениями E_a электронов и дырок дает основание считать, что в $E_{1,2}/Li$ - и $Na - O^-$ -парах осуществляется электронно-дырочная рекомбинационная люминесценция: в процессе рентгено- или термовозбуждения происходит делокализация электрона с sp^3 -гибридных орбиталей ионов Si^{3+} в $E_{1e}/Li - O^-$ и $E_{1e}/Na - O^-$ центрах и последующая их рекомбинация с дырочными O^- ионизованными ЦС, приводящая к полосам ТЛ (РЛ) в области 410—440 нм.

ЛИТЕРАТУРА

Крейскоп В. Н., Самойлович М. И., Цинобер Л. И. ЭПР и оптические характеристики точечных дефектов в кристаллическом кварце.— В кн.: Физические исследования кварца. М.: Недра, 1975, с. 5—12.

- Лысаков В. С., Сахку Э. И., Серебренников А. И., Солнцев В. П. О природе центров свечения и захвата в кварце и нефелине. — Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 177—180.
- Машковцев Р. И. Исследование радиационных и примесных дефектов в кристаллическом кварце методом ЭПР. Автореф. канд. дис. — Новосибирск, 1978.
- Солнцев В. П., Машковцев Р. И., Щербакова М. Я. — Журн. структ. химии, 1977, т. 18, № 4, с. 728—735.
- Arnold W. Ion-implantation effects in noncrystalline SiO₂. — IEEE Trans. Nucl. Sci., 1973, v. NS-20, N 6, p. 220—223.
- Greaves G. N. Intrinsic and modified defect states in silica. — J. Non-Cryst. Solid, 1979, v. 32, p. 295—311.
- Halperin A., Ralph J. E. Optical Studies of anisotropic color centers in germanium-doped quartz. — J. Chem. Phys., 1963, v. 39, N 1, p. 65—71.
- Hetherington G., Jack K. H., Ransay M. W. High-temperature electrolysis of vitreous silica. Pt. 1. Oxidation, ultra-violet induced fluorescence, and irradiation colour. — Phys. Chem. Glass, 1965, v. 6, N 1, p. 15—16.
- Lautout M. M. Spectre d'absorption et courbe de thermoluminescence du quartz fondu irradié par les rayons X on J. — J. Chem. Phys., 1955, v. 52, p. 259—266.
- Mayer G., Gueron J. Cinétique de la décoloration de verres colorés par irradiation dans la pile de chatillon. — J. Chem. Phys., 1952, v. 49, p. 204—212.
- Mitchell E. W. G., Paige E. G. S. Optical effects of radiation undused atomis damage in quartz. — Phil. Mag., 1956, v. 1, N 12, p. 1085—1115.
- Stapelbroek M., Gricom D. L., Frieble-E. J., Sigel G. H. Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silica. — J. Non-Cryst. Solids, 1979 v. 32, N 1—3, p. 313—326.

Г. М. РЫЛОВ

МЕТОД ИНТЕГРАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ. ИЗМЕРЕНИЕ НА КРИСТАЛЛАХ GaAs

Метод интегрального отражения, в основе которого лежат теория Захариазена [Zachariasen, 1967, 1968] и динамическая теория дифракции [Пинскер, 1974; Afanas'ev, Perstnev, 1969], позволяет определить плотность дислокаций в широком диапазоне. Метод удобен в тех случаях, когда используется геометрия на отражение от «толстого» кристалла (береговский случай), а кристалл обладает особыми свойствами [Рылов, 1981] и многие традиционные методы неприменимы или становятся чрезвычайно трудоемкими. К таким кристаллам могут относиться, например, те, которые одновременно обладают большим поглощением, малой прочностью (весьма мягкие и хрупкие) и повышенной плотностью дислокаций ($> 10^5 \text{ см}^{-2}$).

В работах [Кузнецов, Калистратова, 1975; Кузнецов, 1973] предложен вариант конкретного применения метода интегрального отражения, в рабочую схему которого входит построение теоретического графика зависимости экстинкционного параметра y от плотности дислокаций N_d , охватывающей очень широкий диапазон (от 10^3 до 10^{12} см^{-2}):

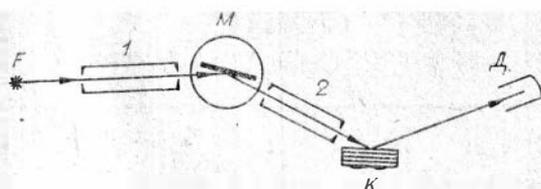
$$y = R_3/R_{\text{моз}} = f(N_d), \quad (1)$$

где R_3 и $R_{\text{моз}}$ — интегральный коэффициент отражения для кристалла с плотностью дислокаций N_d и идеально мозаичного, соответственно. Хотя эта методика опирается на приближенные формулы работы [Stephan, Löschau, 1976], с ее помощью, как будет показано ниже, можно определять N_d с достаточно высокой достоверностью.

В работе [Рылов, 1981] были теоретически исследованы возможности методики при неблагоприятных условиях, когда основные сведения о кристалле (структурный фактор, коэффициент линейного поглощения, вектор Бюргерса дислокаций) известны приблизительно. Неточности в указанных величинах непосредственно сказываются на результатах определения N_d , хотя порядок этой величины определить можно.

Рис. 1. Схема рентгеновского ДКС на основе ДРОИ-2.0.

1, 2 — коллиматоры, М — монохроматор, К — исследуемый кристалл, Д — детектор, F — фокус рентгеновской трубки типа БСВ-11.



Настоящая работа посвящена исследованию кристаллов GaAs методом интегрального отражения (брегговская геометрия) и сравнению его результатов с результатами метода селективного химического травления. Выбор кристаллов именно GaAs преследует две цели: исследование технически важного материала еще одним неразрушающим методом; проверку рентгеновской методики определения плотности дислокаций на хорошо изученном в структурном отношении материале.

Методика эксперимента. Абсолютное значение интегральной интенсивности удается получить в том случае, если можно измерить суммарную интенсивность пучка рентгеновских лучей, падающих на исследуемый кристалл. Удобнее всего это сделать в двухкристальном спектрометре (ДКС), когда первичный пучок монохроматизирован отражением от совершенного кристалла. Тогда

$$R_0 = \frac{\omega \cdot E}{E_0}, \quad (2)$$

где ω — угловая скорость перемещения кристалла, E , E_0 — количество импульсов, зарегистрированных в отраженном и «прямом» пучках соответственно. Так как в данном случае интерес представляют кристаллы с большим поглощением рентгеновских лучей, то в схеме ДКС и в расчетах задействовано жесткое излучение $AgK\alpha_1$.

Измерения выполнены на серийном дифрактометре ДРОИ-2.0, преобразованном в ДКС (рис. 1). С целью сохранения длительной стабильности монохроматизированного пучка коллиматор 1 соединен с монохроматором М жестко. Коллиматор 2 имеет две диафрагмы по 0,1 мм и вырезает только $K\alpha_1$ -компоненту дублета. Режим работы рентгеновской трубки БСВ-11 (проекция фокуса 50 мкм) выбирался таким, чтобы избежать высших гармоник отражения. Достоверность результатов измерения повышалась многократным повторением сканирования кристалла с минимальной скоростью 1/64 °/мин. Диапазон сканирования $\Delta\omega$ брали в 2 раза большим полной ширины отражения (для исследованных образцов GaAs $\Delta\omega = 0,3-0,8^\circ$). Таким образом, «хвосты» кривой качания включались в интегральную интенсивность полностью. Также многократно измеряли прямой монохроматизированный пучок, с помощью которого прослеживали возможную длительную нестабильность аппарата. В целом погрешность измерения интегральной интенсивности была не хуже 1%.

Геометрические параметры монохроматизированного пучка (ширина 0,1 мм, высота 2,5 мм) позволяли вести измерения на малой площади образца. Глубина проникновения рентгеновских лучей в брегговском симметричном случае для разных отражений от плоскости (111) меняется от 6 до 28 мкм. Объем облучаемой области кристалла составлял, таким образом, около $2 \cdot 10^{-2}$ мм³.

Арсенид галлия — достаточно хорошо изученный (структурно и кристаллофизически) материал, он может быть использован в качестве эталона для проверки точности метода интегрального отражения, экспериментальных условий, сравнения с результатами определения плотности дислокаций по ямкам травления. Арсенид галлия относится к нецентросимметричным кристаллам и обладает большим поглощением рентгеновских лучей даже при $AgK\alpha_1$ -излучении ($176,1$ см⁻¹). В то же время структура GaAs не имеет координатных параметров, и все атомы его находятся в частных положениях. Поэтому точность вычисленных структурных амплитуд зависит только от табличных значений факторов атом-

Измеренные значения плотности дислокаций N_d в образцах методом интегрального травлением,

hkl	1	2	3	4
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$		$(1,8-3,0) \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
$\bar{3}\bar{3}\bar{3}$	$(1-1,2) \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
$\bar{4}\bar{4}\bar{4}$	$(0,9-3,5) \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$
$\bar{5}\bar{5}\bar{5}$		$2,5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$
Химическое травление	$(1-4) \cdot 10^3$	$(2-2,5) \cdot 10^4$	$(2,7-3) \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$

Примечание. 1-7 — номера образцов.

ного рассеяния и их поправок на аномальную дисперсию, которые брались из работ [International Tables..., 1974; Gromer, Liberman, 1970]. Линейный коэффициент поглощения для $AgK\alpha_1$ -излучения вычислен исходя из данных работы [Hildebrandt e. a., 1975]. Вектор Бюргерса $|b|$ дислокаций принят равным 4 \AA . Эти данные и рассчитанные коэффициенты интегрального отражения R_d и $R_{\text{Моз}}$ для четырех порядков отражения от плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ собраны в табл. 2. Теоретические графики зависимости экстинкционного параметра $y = R_d/R_{\text{Моз}}$ от плотности дислокаций N_d для отражений $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$, $\bar{4}\bar{4}\bar{4}$, $\bar{5}\bar{5}\bar{5}$ изображены на рис. 2.

Образцы GaAs с различной плотностью ростовых дислокаций приготовлены в ИФП СО АН СССР, а селективное травление и подсчет выполнены В. И. Юдаевым. На одном из образцов был сделан косой срез для проверки распределения дислокаций по глубине. Оказалось, что дислокации распределены практически равномерно во всем приповерхностном слое, в котором происходит формирование брегговского отражения.

Обсуждение результатов. Результаты определения N_d рентгеновским методом вместе с данными, полученными при химическом селективном травлении, приведены в табл. 1. При малой плотности дислокаций (порядка 10^3 см^{-2}) разброс экспериментальных значений довольно высок, несмотря на то, что многократные измерения интегральной интенсивности имели хорошую воспроизводимость. Этот факт свидетельствует о меньшей надежности измерений в пологой области кривых, особенно для низких порядков отражений $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$. В области 10^4 см^{-2} рентгеновские измерения становятся вполне уверенными по отражениям $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$, $\bar{4}\bar{4}\bar{4}$ и недостаточно стабильными по $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$. Однако соответствие с результатами, полученными по ямкам травления, можно считать полным.

При повышенной плотности дислокаций $10^5-10^6 \text{ см}^{-2}$ рентгеновские данные становятся особенно достоверными, так как и в этом случае экспериментальные точки попадают в наиболее крутую область графика и, сле-

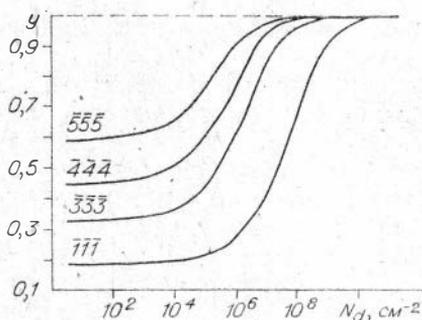


Рис. 2. Теоретические кривые зависимости экстинкционного параметра y от плотности дислокаций N_d для GaAs, $AgK\alpha_1$ -излучение (шкала N_d — логарифмическая). Отражения по Бреггу от плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

отражения и селективным химическим
см⁻²

5	6	7
8,5 · 10 ⁴	(1,2—2) · 10 ⁻⁷	3,5 · 10 ⁷
7 · 10 ⁴	(1—1,6) · 10 ⁷	2,5 · 10 ⁷
7 · 10 ⁴	(0,9—1,6) · 10 ⁷	(1,3—3) · 10 ⁷
8 · 10 ⁴	1 · 10 ⁷	2 · 10 ⁷
(5—7) · 10 ⁴	~ 10 ⁷	~ 10 ⁷

В то же время метод селективного травления при $N_d \sim 10^7$ см⁻² начинает терять достоверность, так как дислокационные ямки сливаются между собой. Соответствие результатов по двум методам ухудшается, при этом значения N_d по рентгеновским данным больше и это, очевидно, объясняется тем, что метод интегрального отражения «чувствует» суммарные нарушения структуры, которые могут быть результатом воздействия не только дислокаций, выходящих на поверхность кристаллов, но и залегающих параллельно поверхности. В области же $N_d < 10^3$ см⁻² чувствительность рентгеновского метода теряется, так как коэффициент интегрального отражения R_{Σ} приближается к R_d для идеально совершенного кристалла. Наоборот, метод селективного химического травления в этой области вполне работоспособен вплоть до самой малой плотности дислокаций и может регистрировать даже отдельные дислокации при условии, что они пересекают поверхность под большим углом.

Таким образом, оба метода взаимно дополняют друг друга и дают особенно надежные и полные результаты, когда применяются вместе.

Особый интерес представляют результаты, полученные по рефлексу $\bar{5}\bar{5}\bar{5}$. Оказалось, что только для этого отражения экспериментальный коэффициент отражения R_{Σ} меньше минимально возможного, вычисленного согласно динамической теории (R_d) для малодислокационного обр. 1 ($N_d \leq 10^3$ см⁻²). Так как на других рефлексах ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$, $\bar{4}\bar{4}\bar{4}$) соотношение $R_{\Sigma} < R_d$ не наблюдается, было сделано предположение, что общий тепловой фактор структуры GaAs $B = 0,629$, первоначально взятый нами из работы [Matsushita, Hayashi, 1977], несколько занижен. В то же время наших экспериментальных данных вполне достаточно, чтобы уточнить $B_{\text{общ}}$ ($B_{\text{общ}}$ — тангенс угла наклона экспериментальной кривой к оси абсцисс), построив график зависимости $\ln(F_{\Sigma}/F_{\text{выч}})$ от $(\sin \Theta/\lambda)^2$. Для его построения мы выбрали экспериментальные данные по обр. 4 с $N_d = 3 \cdot 10^4$ см⁻², так как для него получены очень стабильные значения, точно совпадающие с результатами метода травления. Данные этих расчетов собраны в табл. 2. На графике (рис. 3) хорошо видно, что экспериментальные точки ложатся точно на прямую, включая рефлекс $\bar{5}\bar{5}\bar{5}$, чувствительность интенсивности которого к изменениям теплового фактора значительно выше, чем для первых трех ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$, $\bar{4}\bar{4}\bar{4}$) порядков отра-

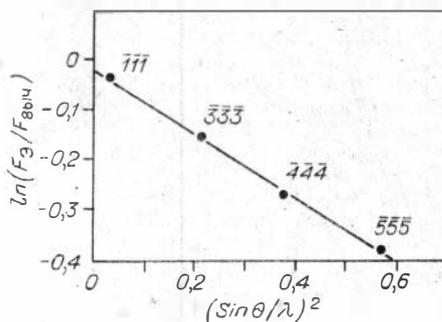


Рис. 3. График для определения теплового фактора $B_{\text{общ}}$ для GaAs.

Интегральные отражения и структурные амплитуды для GaAs

hkl	$R_{\text{моз}} \cdot 10^6$	$R_{\text{д}} \cdot 10^6$	$R_{\text{э}} \cdot 10^6$ (обр. 1)	$R_{\text{э}} \cdot 10^6$ (обр. 4)	$F_{\text{выч}}$	$F_{\text{э}}$ (по обр. 4)
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	170,47	32,0	33	34,24	157,91	152,43
$\bar{3}\bar{3}\bar{3}$	16,94	5,52	5,74	6,53	100,97	86,74
$\bar{4}\bar{4}\bar{4}$	11,79	4,01	4,15	4,95	112,57	86,06
$\bar{5}\bar{5}\bar{5}$	2,46	1,27	1,18	1,58	63,34	43,24

П р и м е ч а н и е. $F_{\text{выч}}$ — структурная амплитуда, вычисленная без учета теплового фактора.

жений. Из графика следует, что общий тепловой фактор структуры GaAs должен быть не 0,629, а 0,633.

ВЫВОДЫ

Чувствительность (следовательно, и точность) метода интегрального отражения зависит не только от точности вычисления градуировочных графиков, но и от характеристики используемого отражения, а также диапазона плотности дислокаций в кристалле: чувствительность оптимальна при $N_d = 10^5 - 10^8 \text{ см}^{-2}$, но теряется при $N_d \leq 10^3 \text{ см}^{-2}$.

Результаты определения плотности дислокаций двумя методами (рентгеновского интегрального отражения и химического травления) сравнимы между собой в области $N_d = 10^4 - 10^6 \text{ см}^{-2}$, но метод интегрального отражения значительно результативнее и надежнее при повышенных плотностях — $10^7 - 10^9 \text{ см}^{-2}$.

При оптимальных условиях эксперимента рентгеновский метод пригоден не только для достоверного определения N_d , но и для уточнения таких структурных характеристик, как тепловой фактор, а следовательно, и структурная амплитуда и др.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузнецов А. В. О применимости формул Захарназена для подсчета интегральной мощности, рассеянной «толстым» монокристаллом в брегговском симметричном случае при любых плотностях дислокаций. — Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 5, с. 944–949.
- Кузнецов А. В., Калистратова Л. Ф. Простой метод оценки плотности дислокаций по интегральной мощности, рассеянной «толстым» монокристаллом в брегговском симметричном случае. — Заводская лаборатория, 1975, т. 41, № 1, с. 38–42.
- Пинскер Э. Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. — М.: Наука, 1974. — 368 с.
- Рылов Г. М. Зависимость интегральной мощности брегговских отражений рентгеновских лучей от плотности дислокаций в кристаллах с большим поглощением. — В кн.: Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск: Наука, 1981, с. 78–83.
- Afanas'ev A. M., Perstnev J. P. On the Bragg reflexion from ideal absorbing crystals. — Acta Crystallogr., 1969, v. A25, p. 520–523.
- Cromer T., Liberman D. Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X-rays. — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, N 3, p. 1891–1898.
- Hildebrandt G., Stephenson J. D., Wagenfeld H. Photoelectric atomic absorption cross section for elements z-6 to 54 in the medium energy x-ray range (5 to 25 keV). Pt 1. — Z. für Naturforschung, 1975, Bd 30a, h. 6/7, S. 697–707.
- International Tables for X-ray Crystallography. V. IV. Birmingham: Kynoch Press, 1974. — 366 p.
- Matsushita T., Hayashi J. X-ray structure factors and the Debye-Waller factor of GaAs crystal determined from full widths at half maximum of Bragg case diffraction curve. — Phys. Stat. Sol. (a), 1977, v. 41, N 1, p. 139–145.
- Stephan D., Löschau W. Zum Reflexionsvermögen und Polarisationsverhältnis bei der Röntgenstrahlbeugung am Realkristall (1). Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit der Theorie. — Kristall und Technik, 1976, B. 11, N 12, S. 1296–1301.
- Zachariasen W. H. A General theory of X-ray diffraction in crystals. — Acta Crystallogr., 1967, v. A23, N 4, p. 558–564.
- Zachariasen W. H. Extinction and Borrmann effect in mosaic crystals. — Acta Crystallogr., 1968, v. A24, N 4, p. 421–424.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ В СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ БЕРИЛЛАТА ЛАНТАНА

Бериллат лантана ($\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$, моноклинная сингония, пр. гр. $C2, z \neq 4$) относится к сильнопоглощающим рентгеновские лучи кристаллам. Дислокационная структура его практически не изучена, и, следовательно, неизвестны пространственная ориентация, распределение по кристаллу и параметры дислокаций, в основном определяющие совершенство крупных безблочных кристаллов. Наиболее простой и экспрессивный метод определения плотности дислокаций (N_d) — химическое селективное травление — можно применять только в том случае, когда существует уверенность, что ямки травления соответствуют тем дислокациям, которые пересекают поверхность образца под большим углом. С другой стороны, рентгеновский метод интегрального отражения позволяет определять плотность дислокаций в приповерхностном слое кристалла независимо от конфигурации дислокационных линий, причем N_d может быть любой в диапазоне $10^3 - 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Измерения интегральной интенсивности производится на малой площади (локальный замер N_d) и, следовательно, по рентгеновским данным трудно получить обзорную картину распределения дислокаций, как это получают по ямкам травления. Так как оба метода взаимно дополняют и контролируют друг друга, то наши исследования кристаллов $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ выполнены обоими методами последовательно на одних и тех же образцах.

Материал и подготовка его для исследования. Кристаллы бериллата лантана выращены из расплава методом Чохральского [Матросов и др., 1977] в атмосфере аргона на ориентированную параллельно $[010]$ затравку. Расплав был стехиометрического состава или слабо легирован добавлением редкоземельных элементов (1—2%). Диаметр одного из кристаллов варьировался от 10,5 до 15 мм с тем, чтобы проследить, каким образом изменение диаметра образца влияет на дефектность кристалла при постоянном диаметре иридиевого контейнера. Выращенный таким образом кристалл был распилен на шесть пластин перпендикулярно оси роста $[010]$ (см. рис. 1). Каждая из пластин после механической обработки полировалась химически в 40%-ном водном растворе H_3PO_4 при слабом кипении для удаления нарушенного слоя. Поверхность пластин была гладкая,

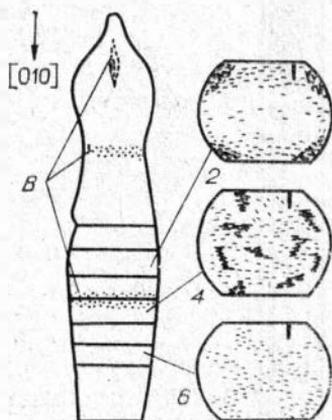


Рис. 1. Схематическое изображение кристалла бериллата лантана, выращенного по методу Чохральского.

1—6 — пластины, вырезанные перпендикулярно оси роста $[010]$. На пластинках 2, 4, 6 показано распределение дислокаций (по ямкам травления). В — выделения второй фазы.

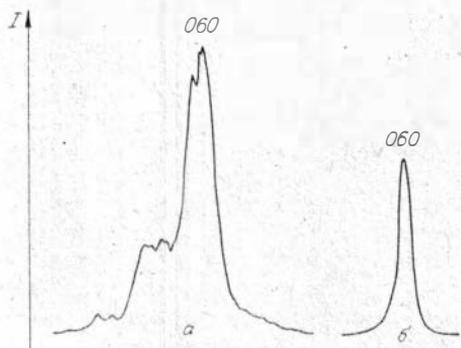


Рис. 2. Дифракционные кривые качества, полученные на ДКС.

а — монокристалл с $N_d = 10^4 \text{ см}^{-2}$; б — блочный кристалл.

Измеренные и вычисленные характеристики кристаллов $\text{La}_2\text{Ve}_2\text{O}_5$

hkl	$\text{AgK}\alpha_1$	F_{calc} [по Harris, Yakel, 1968]	$R'_d \cdot 10^6$ рад	$R'_{\text{моз}} \cdot 10^6$ рад	$F_{\text{выч}}$	По экспериментальным данным		
						R_0	$R_d \cdot 10^6$ рад	$R_{\text{моз}} \cdot 10^6$ рад
020	4,366	291	30,7	211,3	284,3	283,3	29,52	198,0
040	8,758	241	12,3	70,8	252,8	265,4	13,18	84,8
060	13,203	88,6	1,84	3,77	75,4	76,6	1,93	4,45

Примечание. Основные характеристики $\text{La}_2\text{Ve}_2\text{O}_5$, использованные в работе: $a = 7,5356$; $b = 7,3387$; $c = 7,4387$; $\beta = 91,55^\circ$; $V_{\text{яч}} = 411,7 \text{ \AA}^3$; $\mu = 108 \text{ см}^{-1}$ ($\text{AgK}\alpha_1$); $|b| = 7,5 \text{ \AA}$.

слегка волнистая и удовлетворяла условиям, необходимым для исследования рентгеновским методом двухкристального спектрометра (ДКС).

Схема расположения срезов кристалла (пластины 1—6) и места образования дефектов типа выделений (пузыри и включения другой фазы) показаны на рис. 1. Так как призатравочная область кристалла была явно дефектна, то для комплексного изучения дислокаций разрезана только нижняя его часть. Химически полированные пластины исследованы методом интегрального отражения рентгеновских лучей, после чего они были протравлены селективным травителем.

Методика исследования. Измерения интегрального коэффициента отражения рентгеновских лучей R_0 выполнены на дифрактометре ДРОИ-2.0, преобразованном в двухкристальный спектрометр. Методика съемки подробно описана в статье Рылова «Метод интегрального отражения...» (см. наст. сборник). Параллельно с количественными измерениями R_0 записывались дифракционные кривые качания, характеризующие субструктуру образца. Примеры таких кривых образца, имеющего блочное строение (2а) и не имеющего блоков (2б), показаны на рис. 2. В соответствии с реальной структурой кристаллов интегральное отражение R_0 блочного образца значительно больше по сравнению с безблочным, так как границы блоков содержат повышенное количество дислокаций и вносят свой вклад в суммарную интегральную интенсивность; N_d блочного образца $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$.

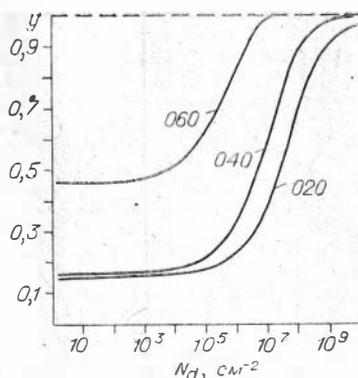
Рентгеновские измерения производились, как правило, в трех точках каждой пластины: в центре и в точках 3 мм левее и правее от него. Теоретические кривые зависимости $y = R_0/R_{\text{моз}} = f(N_d)$ и экспериментальные измерения, как и ранее [Рылов, 1981], выполнены для жесткого $\text{AgK}\alpha_1$ -излучения, чтобы понизить коэффициент линейного поглощения (табл. 1).

Первоначально были сделаны расчеты графиков и значений интегральных коэффициентов отражения для идеально совершенного (R'_d) и идеально мозаичного ($R'_{\text{моз}}$) кристаллов с использованием структурных амплитуд F_{calc} , взятых из работы [Harris, Yakel, 1968]. Однако измерения на бездислокационном кристалле № 1* (см. табл. 1) показали, что измеренные R_0 для отражения 020 меньше вычисленных R'_d . Согласно динамической теории рассеяния рентгеновских лучей совершенными кристаллами, R_d не может быть больше R_0 . Следовательно, величины, входящие в формулу для R_d , недостаточно точны. В первую очередь этими величинами могут быть F и μ , согласно данным [Рылов, 1981].

Для выяснения этих двух моментов были сделаны расчеты структурных амплитуд с использованием координатных параметров атомов структуры $\text{La}_2\text{Ve}_2\text{O}_5$ из работы [Harris, Yakel, 1968]. Оказалось, $F_{\text{выч}}$ значительно отличаются от F_{calc} (см. табл. 1), причем, как и предполагалось, структурная амплитуда отражения 020 уменьшилась. Поскольку возник-

* Для контроля совершенства обр. 1 была получена рентгеновская топограмма по методу Ланга, показавшая отсутствие дислокаций.

Рис. 3. График зависимости экстинкционного параметра y от плотности дислокаций N_d для монокристаллов бериллата лантана, $\text{AgK}\alpha_1$ -излучение, отражения 020, 040, 060.



ла неопределенность в выборе F , мы предприняли попытку экспериментального определения структурных амплитуд, предполагая, что бездислокационный кристалл № 1 по качеству близок к идеально совершенному. В этом случае R_3 можно принять за R_d , которая выражается формулой [Афанас'ев, Перстнев, 1969]

$$R_d = \frac{8}{3\pi \sin \theta} \cdot \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{F \cdot \lambda^2}{V} \cdot C \cdot P(s, q) = K \cdot F, \quad (1)$$

откуда можно вычислить F_3 :

$$F_3 = \frac{R_3}{K}. \quad (2)$$

В выражение, обозначенное K , входят величины, которые не могут существенно повлиять на значение F_3 . Измерения R_3 на ДКС, выполненные многократно и в нескольких точках обр. 1, привели к следующим значениям интегральных коэффициентов для трех порядков отражения от плоскости (010): $R_3(020) = 29,52 \cdot 10^{-6}$; $R_3(040) = 13,18 \cdot 10^{-6}$; $R_3(060) = 1,945 \cdot 10^{-6}$, которые использованы для вычисления F_3 (см. табл. 1). Эти значения F_3 взяты для дальнейших расчетов как наиболее достоверные. Вычисленные нами теоретические $F_{\text{выч}}$ (см. табл. 1) более соответствуют экспериментальным данным, чем F_{calc} , и немного отличаются от F_3 , особенно для рефлексов 020 и 060. После замеров R_3 (отражения 020, 040 и 060) для каждого образца вычисляется экстинкционный параметр $y = R_3/R_{\text{моз}}$, а затем по графику типа того, что приведен на рис. 3, определялась плотность дислокаций.

Эти же образцы, т. е. полированные химически, обрабатывались селективным травителем [Цветков, Матросов, 1981] до появления ямок — выходов дислокаций на поверхность. В данном случае для селективного травления использовался 10%-ный водный раствор HCl при $T = 60^\circ\text{C}$. Травление проводили в сосуде из молибденового стекла, помещенном в стеклянную водяную баню с электропроводным покрытием. Размер и форма ямок при этом были таковы, что позволили измерять их плотность вплоть до $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Замеры производились в разных частях пластин — в центре и на периферии, а затем усреднялись.

Результаты и их обсуждение. Как уже отмечалось, комплексное исследование дислокаций дает наиболее достоверные результаты, а они уже, в свою очередь, могут быть уверенно использованы при обработке или контроле технологий выращивания кристаллов или для других целей. В связи с этим в первую очередь нас интересовало соответствие результатов, полученных рентгеновским и химическим методами. Плотности ямок травления в центре и на периферии пластин и средняя плотность дислокаций, измеренная в нескольких точках пластин рентгеновским методом, приведены в табл. 2.

Прежде всего можно отметить хорошее совпадение результатов определения N_d обоими методами. Разброс значений в табл. 2 обусловлен неравномерным распределением дислокаций по сечениям кристаллов. Зна-

Результаты измерения плотности дислокаций рентгеновским методом и по ямкам травления в кристаллах $\text{La}_2\text{V}_2\text{O}_5$

№ обр.	Кристалл	Диаметр сечения кристалла, мм	Химическое травление, N_d , см ⁻²		Рентгеновские измерения, N_d , см ⁻²
			центр	периферия	
1	Нелегированный		0	0	0
2-1	То же	12,5	$1,6 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	—
2-2	»	14	$4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^4$
2-3	»	14,5	$5 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^4$	10^3
2-4	»	15	$\sim 10^5$	$(1-5) \cdot 10^4$	$(4,3 \pm 2,1) \cdot 10^5$
2-5	»	14	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$(2,8 \pm 0,8) \cdot 10^4$
2-6	»	13,5	$1,3 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^4$
3	С добавкой 1—2% неодима		$2 \cdot 10^4$	10^4-10^5	$(2,4 \pm 2) \cdot 10^5$
4	То же		10^4	10^5	$(2,8 \pm) \cdot 10^5$
5	»		$7 \cdot 10^3$	$(1-5) \cdot 10^4$	$(4,5 \pm) \cdot 10^4$
6	Нелегированный, блочный				10^6

чения N_d по ямкам травления меньше рентгеновских, и это закономерно, так как не все дислокации, присутствующие в образцах, регистрируются методом ямок травления, а лишь те, которые пересекают поверхность под большим углом. Эти различия, как видно из табл. 3, не вуалируют общие закономерности, действующие при выращивании кристаллов. Рентгеновские данные надо считать более достоверными, ибо интегральная интенсивность чувствительна ко всем имеющимся в приповерхностном слое дислокациям. Однако рентгеновский метод дает только оценочные значения, когда $N_d < 10^3$ см⁻² (пластина 2-3) (см. табл. 2). С другой стороны, при $N_d > 10^5$ ямки травления сливаются друг с другом, и малоинформативным становится химический метод (обр. 4 и 6).

Исследование ямок травления выявило неравномерное их распределение по сечениям, связанное с изменениями диаметра кристалла при выращивании. Верхние пластины 2-1 и 2-2 имеют неравномерное распределение N_d по диаметру: их центральная часть относительно менее дислокационная, а на периферии наблюдаются скопления дислокаций. С увеличением диаметра растущего кристалла до 15 мм происходит выделение включений (пузыри и вторая фаза) и интенсифицируется образование дислокаций, вероятно, связанное с этими включениями (пластина 2-4, $N_d > 10^5$ см⁻², см. табл. 2). При дальнейшем постепенном снижении диаметра кристалла плотность дислокации снижается до $N_d = 2,8 \cdot 10^4$ и $1,1 \cdot 10^4$ см⁻² в пластинах 2-5 и 2-6 соответственно. Наблюдения за другими кристаллами, аналогичными изучаемому, позволяют сделать вывод, что изменение реальной структуры зависит от соотношения диаметра кристалла и диаметра тигля. Характер распределения дислокаций также меняется. Начиная с пластины 2-4 уже нельзя выделить центральную часть как малодислокационную. Неравномерность распределения в пластинах 2-4 — 2-6 островная: встречаются сгустки и разрежения дислокаций по всей поверхности образцов. Такая локальная неравномерность сказывается и на измерении рентгеновским методом, что отражено в табл. 2 в виде поправок.

Образцы 3—5 легированы неодимом (1—2%). Оба метода дают повышенную плотность дислокаций; рентгеновский: $2,4-2,8 \cdot 10^5$ см⁻² (пластины 3 и 4) и $4,5 \cdot 10^4$ (пластина 5). Количество ямок травления, как и в нелегированных кристаллах, дает несколько меньшую N_d ($2 \cdot 10^4$ и 10^5 см⁻² в пластинах 3 и 4 соответственно и $7 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ см⁻² в пластине 5). Центральная часть менее дефектна, чем периферия.

Методы определения плотности дислокаций в бериллате лантана (рентгеновский по коэффициенту интегрального отражения и химический — по ямкам травления) дают сопоставимые результаты, и, следовательно, ямки травления соответствуют выходам дислокаций на поверхность пластин.

Комплексное изучение дислокаций в бериллате лантана двумя указанными методами дает значительно более надежные результаты, чем какой-либо один метод, по следующим причинам:

диапазоны измерения обоих методов различны и перекрываются только в области $N_d = 10^3 - 10^5 \text{ см}^{-2}$;

химический метод не обладает полной достоверностью, когда не известны основные характеристики дислокационной структуры (например, направления и конфигурации дислокаций);

метод интегрального отражения не дает обзорной картины распределения дислокаций, так как единичные замеры локализованы на небольшой площади поверхности образца.

Методом интегрального отражения можно получать некоторые точные структурные данные о кристалле (например, структурную амплитуду отдельных рефлексов), когда известна его реальная структура и плотность дислокаций.

ЛИТЕРАТУРА

- Матросов В. Н., Тимошечкин М. И., Цветков Е. Г. и др. Исследование условий кристаллизации бериллата лантана. — В кн.: V Всесоюзное совещание по росту кристаллов. (Тезисы докладов). Тбилиси, 1977, с. 167—168.
- Рылов Г. М. Зависимость интегральной мощности брегговских отражений рентгеновских лучей от плотности дислокаций в кристаллах с большим поглощением. — В кн.: Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск: Наука, 1981, с. 78—83.
- Цветков Е. Г., Матросов В. Н. О химическом травлении бериллата лантана. — В кн.: Физико-химические методы исследований в геологии. Новосибирск: Наука, 1981, с. 64—74.
- Afanasév A. M., Perstnev J. P. On the Bragg reflection from ideal absorbing crystals. — Acta Crystallogr., 1969, v. A25, p. 520—523.
- Harris L. A., Yakel H. L. The crystal structure of $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$. — Acta Crystallogr., 1968, v. B24, p. 672—682.

В. П. СОЛНЦЕВ, Т. В. ДЕМИНА, М. А. МИХАЙЛОВ

ИЗОМОРФИЗМ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ БЕРИЛЛА ПО ДАННЫМ ЭПР

Известно, что берилл обладает гексагональной симметрией (пр. гр. $R\bar{6}/m\bar{3}$ [Соловьева, Бакакин, 1966]), а кордиерит имеет как гексагональную разновидность — индиалит (пр. гр. $R\bar{6}/m\bar{3}$ [Miyashiro, 1957]), так и одну [Putnis, 1980] либо несколько [Miyashiro, 1957] ромбических полиморфных модификаций (пр. гр. $S\bar{6}m$), отличающихся степенью упорядоченности атомов, оцениваемой по индексу искажения (Δ). Для гексагонального (разупорядоченного) кордиерита $\Delta = 0,00$, а ромбического (упорядоченного) — $0,00 \leq \Delta \leq 0,30$. Сравнительно недавно путем твердофазного синтеза [Валеев, Дмитриев, 1975] и методом кристаллизации из раствора в расплаве солей [Михайлов, Демина, 1981] получено соединение $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, названное бериллиевым индиалитом, которое по ряду характеристик (в частности, по $\Delta = 0,00$ [Михайлов, Демина, 1981]) можно считать гексагональным и изоструктурным бериллу.

В ранних работах большое внимание уделялось щелочным элементам в бериллах [Фекличев, 1964] и замещению $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ в кордиеритах [Miyashiro, 1957; Winchell, 1937]. Считается, что в кордиерите Fe^{2+} в основном замещает Mg^{2+} в октаэдрическом окружении, а Fe^{3+} — межкольцевой Al_4^{3+} [Frage e. a., 1968; Кицул и др., 1973] или 95% Fe^{2+} располагается в позиции Mg_6^{2+} , а остальные Fe^{2+} и Fe^{3+} — в структурных каналах [Goldman e. a., 1977]. Одновременное исследование спектров ЭПР и электронных спектров оптического поглощения природных кордиеритов показало [Солнцев и др., 1982], что 70—90% ионов Fe^{2+} замещает Mg_6^{2+} и ответственно за широкие полосы поглощения с максимумами при 995 и 1170 (α) нм — переходы ${}^5\text{A}({}^5\text{T}) \rightarrow {}^5\text{A}({}^5\text{E})$. Остальная часть ионов Fe занимает тетраэдрические позиции Al^{3+} в виде $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+} + \text{M}^+$ в интерстиции — широкие полосы при 950 (β , γ) и 2230 (α) нм (переходы ${}^5\text{A} \rightarrow {}^5\text{B}$ и ${}^5\text{A} \rightarrow {}^5\text{A}$ $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$) и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (ЭПР). Корреляция интенсивности центра ЭПР $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ и полосы поглощения при 570 (β , γ) нм позволяет указать, что электрические дипольные электронные переходы в обменно-связанных парах $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ — $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{2+}$ ответственны за это поглощение и сиреневую окраску природного кордиерита [Солнцев и др., 1982; Бахтин, 1980].

Распространенной примесью в природных кордиеритах является Mn^{2+} , замещающий Mg_6^{2+} [Винокуров и др., 1965].

В берилле методом ЭПР и оптической спектроскопии показано, что ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} и V^{3+} замещают Al^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении [Винокуров и др., 1965; Dvir, Low, 1960; Бершов, 1969; Geusic e. a., 1959; Wood, Nassau, 1968]. Кроме того, в работе, обобщающей данные исследований спектров ЭПР и электронных спектров оптического поглощения природных и синтетических гидротермальных и флюсовых образцов [Солнцев, 1981], показано, что в этом минерале существуют центры, обусловленные замещениями $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$, $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Li}_{\text{интерстиц}}^+$, $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+}$, $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$, $\text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Be}^{2+}$. Вопрос о форме и месте нахождения ионов Fe (кроме $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$) остается дискуссионным, несмотря на многочисленные исследования [Wood, Nassau, 1968; Самойлович и др., 1971; Платонов и др., 1979; Солнцев и др., 1975; Солнцев, 1981; Рипинен и др., 1978].

Настоящая работа предпринята для определения методами ЭПР и оптического поглощения структурного состояния некоторых ионов группы железа в бериллах, бериллиевых индиалитах и кордиеритах, максимально близких по условиям образования. Для этой цели с использованием одинакового растворителя из раствора в расплаве солей дополнительно к изученным ранее [Солнцев и др., 1975] выращены разновидности рассматриваемых соединений. Соотношение кордиеритового (бериллового) компонента и растворителя в исходной шихте всех опытов было одинаковым. Берилловый компонент — измельченный природный берилл или стехиомесью берилла из окислов BeO , Al_2O_3 и SiO_2 и кордиеритовый — стехиомесью кордиерита из MgO , Al_2O_3 и SiO_2 дополнительно обогащались окислами Fe, Ti, Cr, V и Mn в количестве 1—3%. Условия синтеза описаны ранее [Солнцев и др., 1975].

Химический состав части разновидностей определялся методами спектрофотометрии и рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1) Следует отметить, что во все концентрации Mg и Ca, полученные методами спектрофотометрии, внесены изменения в соответствии с данными микрорентгеноспектральных исследований, которые показали, что часть Mg и Ca захвачена кристаллами в процессе роста в виде включений MgF_2 и CaCl_2 . Эти изменения в первичных анализах осуществлены пересчетом всего содержания F и Cl на соответствующие количества MgO и CaO и изъятием последних из первоначально определенных концентраций MgO и CaO. Это проиллюстрировано на примере обр. 328, для которого в табл. 1 внесены первичный и полученный после пересчета анализы, результаты

Данные химических анализов синтезированных соединений группы берилла

Компонент	Кордиерит									Ве-кордиерит	
	102*	198*	199*	201*	203**	300*	384*	414*	415*	326*	327**
SiO ₂	50,26	48,75	47,30	48,36	47,13	50,26	49,05	50,57	51,35	54,40	58,60
TiO ₂	0,14	0,04	0,08	0,05	0,09		0,45	0,04	0,13	0,06	0,09
Al ₂ O ₃	33,42	35,47	35,91	35,18	35,21	34,05	35,10	32,75	32,84	28,69	23,28
Cr ₂ O ₃			0,70		0,01			1,47	1,48	0,53	0,50
V ₂ O ₃						0,20					
Sc ₂ O ₃								0,06	0,10		
Fe ₂ O ₃	1,17	0,94	1,28	1,00	2,39	0,21	0,44	0,26	0,20		
FeO		0,24		0,21			0,06			0,48	0,62
MgO	13,62	13,55	13,20	12,97	13,23	13,55	13,32	12,62	12,66	12,80	11,62
BeO										1,97	4,07
MnO		0,02	0,07	0,70	0,04	0,04	0,05	0,31	0,23	0,04	0,03
CaO	0,67	0,53	0,85	0,88	1,12	0,48	0,46	1,00	0,90	0,76	0,39
Na ₂ O	0,28	0,22	0,28	0,32	0,28	0,19	0,19	0,17	0,19	0,09	0,10
K ₂ O	0,30	0,05	0,10	0,06	0,07	0,33	0,25	0,15	0,11	0,12	0,18
Сумма...	99,87	99,81	99,77	99,85	99,50	99,31	99,37	99,40	100,19	99,94	99,42

Окончание табл. 1

Комп- нент	Ве-индиалит							Берилл		
	328***	328*	М-39**	М-38**	М-40**	М-33**	О-80**	О-38**	М-40**	оп. 7**
SiO ₂	61,18	62,66	62,71	61,88	61,91	62,27	63,67	63,96	64,89	68,05
TiO ₂	0,12	0,13	0,05	0,06		0,51	0,02	0,03		
Al ₂ O ₃	18,08	18,65	19,29	19,84	19,88	14,94	17,85	18,36	15,76	17,39
Cr ₂ O ₃	0,50	0,50	0,06	0,00	0,00	0,02	1,02	0,66	0,00	1,16
V ₂ O ₃			1,37							
Sc ₂ O ₃					1,87	5,83			4,73	0,15
FeO	0,54	0,54	1,50	2,25	0,36	0,27	1,45	2,07		
MgO	12,40	11,45	11,95	11,80	12,51	9,15	12,55	11,83	3,45	0,52
BeO	5,36	5,37	4,10*	5,31*	4,80*	6,30*	4,94*	4,94*	11,50*	13,00*
MnO	0,06	0,07								
CaO	0,42	0,30	0,10	0,02	0,18		0,03	0,03	0,01	0,01
Na ₂ O	0,13	0,14	0,07	0,07		0,09	0,00	0,00	0,00	Сл.
K ₂ O	0,18	0,19	0,02	0,04		0,08	0,00	0,00	0,00	»
F	0,89	не обн.								
Cl	0,08	»	0,08	0,02	0,10		0,03	0,03	0,01	0,01
Сум- ма...	99,99	99,99	101,80	101,29	101,61	99,46	101,56	101,91	100,35	100,29

Примечание. Звездочкой помечены химические анализы, полученные методами спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрофотометрии и эмиссионной спектрофотометрии пламени (Институт геохимии СО АН СССР, аналитик В. К. Халтуева) и исправленные в соответствии с микрорентгеноспектральными исследованиями с помощью микрозондов; концентрация хлора определена объемным методом (Институт геохимии СО АН СССР, аналитик Э. И. Михеева); двумя звездочками — данные получены с использованием микрозондов ХА-50 м М-46 КАМЕКА (Институт геологии ЯФ СО АН СССР, аналитики В. Ф. Махотко и Н. В. Лескова, Институт геохимии СО АН СССР, Л. А. Соломонова); тремя звездочками — первичный химический анализ (*), нормированный после введения поправок в концентрации ряда элементов (пояснения см. в тексте).

В некоторых образцах обнаружены дополнительные элементы № 201 (ZnO — 0,12%), № 203 (CuO — 0,02%), М — 33** (Sc₂O₃ — 5,83%).

микрозондового анализа внесены в табл. 1 без изменений. По полученным с учетом сказанного выше данным рассчитаны кристаллохимические формулы целевых соединений (табл. 2). Расчет коэффициентов атомов произведен на 18 кислорода по методике [Булах, 1964] при следующих валентностях ионов: Cr²⁺, V²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ в кордиерите и бериллиевом индиалите, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ в берилле, Ti³⁺ во всех соединениях. Допущение такой валентности сделано на основании данных ЭПР и спектров оптического поглощения исследованных соединений.

Кристаллохимические формулы синтезированных соединений

124

Соединение	№ обр.	Позиция в структуре		
		0	T'+T''	R
Кордиерит	102	Mg _{2,00}	(Al _{3,88} Si _{4,96} Fe _{0,09} Ti _{0,01}) _{8,94}	(Ca _{0,07} Na _{0,05} K _{0,03})O ₁₈
	198	(Mg _{2,00} Fe _{0,01}) _{2,01}	(Al _{4,14} Si _{4,82} Fe _{0,04}) _{9,00}	(Ca _{0,06} Na _{0,03} K _{0,01})O ₁₈
	199	(Mg _{1,95} Cr _{0,05}) _{2,00}	(Al _{4,20} Si _{4,70} Fe _{0,10}) _{9,00}	(Ca _{0,09} Na _{0,06} K _{0,01})O ₁₈
	201	(Mg _{1,92} Mn _{0,06} Fe _{0,02}) _{2,00}	(Al _{4,12} Si _{4,80} Fe _{0,08}) _{9,00}	(Ca _{0,07} Na _{0,05} K _{0,01})O ₁₈
	203	(Mg _{1,97} Fe _{0,03} Cu _{0,001}) _{2,00}	(Al _{4,14} Si _{4,70} Fe _{0,15} Ti _{0,01}) _{9,00}	(Ca _{0,12} Na _{0,05} K _{0,01})O ₁₈
	300	(Mg _{1,99} V _{0,01}) _{2,00}	(Al _{3,97} Si _{4,97} Fe _{0,02}) _{8,96}	(Ca _{0,05} Na _{0,04} K _{0,01})O ₁₈
	384	(Mg _{1,99} Ti _{0,01}) _{2,00}	(Al _{4,09} Si _{4,84} Fe _{0,05} Ti _{0,02}) _{9,00}	(Ca _{0,05} Na _{0,03} K _{0,02})O ₁₈
	414	(Mg _{1,87} Mn _{0,03} Cr _{0,11} Sc _{0,007}) _{2,02}	(Al _{3,83} Si _{5,02} Fe _{0,02}) _{8,87}	(Ca _{0,11} Na _{0,03} K _{0,02})O ₁₈
415	(Mg _{1,66} Mn _{0,02} Cr _{0,11} Si _{0,01}) _{2,00}	(Al _{3,80} Si _{5,04} Fe _{0,01} Ti _{0,01}) _{8,85}	(Ca _{0,10} Na _{0,03} K _{0,02})O ₁₈	
Ве-кордиерит	326	(Mg _{1,83} Fe _{0,04} Cr _{0,04} Al _{0,02}) _{1,93}	(Al _{3,26} Si _{5,28} Be _{0,46}) _{9,00}	(Ca _{0,08} Na _{0,02} K _{0,01})O ₁₈
	327	(Mg _{1,66} Fe _{0,05} Cr _{0,04} Al _{0,21}) _{1,94}	(Al _{2,43} Si _{5,64} Be _{0,93}) _{9,00}	(Ca _{0,04} Na _{0,02} K _{0,02})O ₁₈
Бериллиевый индицит	328	(Mg _{1,62} Fe _{0,03} Cr _{0,04} Al _{0,26}) _{1,95}	(Al _{1,83} Si _{5,94} Be _{1,23}) _{9,00}	(Ca _{0,03} Na _{0,02} K _{0,01})O ₁₈
	М-39	(Mg _{1,68} V _{0,14} Fe _{0,12}) _{1,94}	(Al _{2,15} Si _{5,91} Be _{0,93}) _{8,99}	(Ca _{0,01} Na _{0,01})O ₁₈
	М-38	(Mg _{1,66} Fe _{1,18} Al _{0,22}) _{2,06}	(Al _{1,98} Si _{5,82} Be _{1,20}) _{9,00}	(Na _{0,01})O ₁₈
	М-40	(Mg _{1,75} Fe _{0,03} Al _{0,10} Ti _{0,15}) _{2,03}	(Al _{2,10} Si _{5,80} Be _{1,10}) _{9,00}	(Ca _{0,01})O ₁₈
	М-33	(Mg _{1,30} Fe _{0,02} Al _{0,08} Ti _{0,04} Sc _{0,48}) _{1,92}	(Al _{1,60} Si _{5,96} Be _{1,44}) _{9,00}	(Na _{0,02} K _{0,01})O ₁₈
	О-80	(Mg _{1,75} Fe _{0,11} Al _{0,07} Cr _{0,09}) _{2,01}	(Al _{1,94} Si _{5,97} Be _{1,13}) _{9,04}	O ₁₈
	О-38	(Mg _{1,68} Fe _{0,16} Al _{0,11} Cr _{0,05}) _{2,00}	(Al _{1,91} Si _{5,96} Be _{1,13}) _{9,00}	O ₁₈
Берилл	М-40	(Al _{1,77} Mg _{0,18} Ti _{0,03}) _{2,00}	(Be _{2,81} Si _{6,01} Al _{0,18}) _{9,00}	O ₁₈
	ОП-7	(Al _{1,77} Mg _{0,07} Ti _{0,01} Cr _{0,08}) _{1,93}	(Be _{2,81} Si _{6,12} Al _{0,07}) _{9,00}	O ₁₈

Титан. Ранее в кордиеритах [Солнцев и др., 1975] отмечались центры Ti^{3+} двух типов, которые были отождествлены с $Ti^{3+} \rightarrow Mg_6^{2+} (Ti^{3+} (I))$ и $Ti^{3+} \rightarrow Al_4^{3+} (Ti^{3+} (II))$. Тройникование кристаллов кордиерита не позволяло установить направление g -фактора центров. В настоящей работе для $Ti^{3+}(I)$ определено, что ось Y спектра совпадает с $[001]$, а Z и X лежат в плоскости $\{001\}$ под углом 60 и 150° к оси $[100]$ соответственно. Эти данные, а также сопоставление их с параметрами Ti^{3+} в берилле позволяют отнести $Ti^{3+}(I)$ к $Ti^{3+} \rightarrow Al_4^{3+}$, а $Ti^{3+}(II)$ к $Ti^{3+} \rightarrow Mg_6^{2+}$. Как и прежде [Солнцев и др., 1975], $Ti^{3+}(I)$ наблюдался в тех образцах, где примесь Ti не вводилась в шихту, и присутствие этого центра в кристаллах можно объяснить недостаточной чистотой исходных реактивов и загрязнением расплава материалом тиглей. При значительных количествах титана в шихте он внедрялся как в октаэдрическую ($Ti^{3+}(II)$), так и тетраэдрическую ($Ti^{3+}(I)$) позиции.

Сопоставление интенсивностей линий ЭПР Ti^{3+} в ряду кордиерит — Ве-кордиерит — Ве-индиалит — берилл показывает, что с увеличением содержания Ве в кордиерите интенсивность центра Ti_4^{3+} уменьшается до полного исчезновения в бериллиевом индиалите и берилле. Отжиг кордиеритов и Ве-кордиеритов привел к значительному (5—8 раз) уменьшению числа центров Ti_4^{3+} , некоторому росту интенсивности Mn^{2+} и появлению центра Fe_4^{3+} . Такое поведение центров объяснялось тем, что при переходе Ti_4^{3+} в Ti_4^{4+} освобожденный электрон захватывался Mn_6^{3+} и Fe_4^{4+} . Отметим, что в бериллиевых индиалитах и бериллах ионы Ti^{3+} обнаружены только в октаэдрических позициях.

Анализ параметров ЭПР (см. табл. 3) ионов Ti_6^{3+} свидетельствует о том, что добавки Ве к кордиериту ведут к уменьшению ромбической составляющей кристаллического поля. Причем переход от ромбических кристаллов к гексагональным не скачкообразный, а постепенный.

Ванадий. В кордиерите и бериллиевом индиалите обнаружен только спектр ЭПР V^{2+} , замещающего Mg_6^{2+} . Причем в кордиерите № 300 концентрация V_2O_3 по данным ЭПР (0,19%) практически совпадает с данными химического анализа (0,20%, см. табл. 1), что свидетельствует о преимущественно двухвалентной форме ионов ванадия в кордиерите. В бериллиевом индиалите (обр. М-39) по сравнению с кордиеритом интенсивность V^{2+} уменьшается при значительном увеличении общего содержания ванадия в образце (1,87% V_2O_3). Поскольку V^{4+} в этом образце не отмечен, то наиболее вероятно присутствие основного количества ванадия здесь в виде V^{3+} . Этот же вывод справедлив и для V в берилле.

Хром. В исследованных нами образцах по аналогии с ионами ванадия ожидалось, что в кордиерите ионы хрома будут замещать Mg_6^{2+} преимущественно в двухвалентном состоянии и переход от кордиерита к бериллу вызовет рост интенсивности Cr^{3+} в октаэдрическом окружении. Отношение концентрации Cr_2O_3 , определенной методом ЭПР, к концентрации Cr_2O_3 , полученной по данным химического анализа, составляет для кордиерита № 161 — 0,004/0,11, Ве-кордиерита № 326 — 0,06/0,53, Ве-индиалита № 328 — 0,07/0,50, берилла № 7 — 0,73/1,16, что свидетельствует о справедливости сказанного выше. Присутствие Cr^{2+} в кордиерите подтверждается наблюдением широких полос поглощения с максимумами при 720, 1380 и 1760 нм, отождествленных с $^5A \rightarrow ^5A$, $^5A \rightarrow ^5B$ и $^5A \rightarrow ^5B$ переходами Cr^{2+} соответственно.

Железо. Ионы железа входят в состав природных кордиеритов и бериллов в виде Fe^{2+} и Fe^{3+} , замещая в основном Mg_6^{2+} или Al_6^{3+} . Во всех исследованных нами образцах до отжига никаких спектров ЭПР от ионов Fe не наблюдалось. Нагревание кристаллов на воздухе при $1000^\circ C$ в течение 2 ч приводило к появлению спектра ЭПР Fe_4^{3+} почти во всех кордиеритах, а в Ве-индиалите, полученном из шихты с добавкой Fe_2O_3 , и берилле — к появлению спектра Fe_6^{3+} . Возникновение Fe^{3+} только после от-

жиги позволяет предположить, что в условиях опыта железо входило в эти кристаллы в виде Fe^{2+} . Содержание Fe_4^{3+} в кордиеритах после отжига по данным ЭПР (0,01—0,1%) значительно меньше общего количества Fe в исследованном минерале (см. табл. 1). Этот факт и появление полос с $\lambda_{max} = 995$ и 1170 (α) нм в спектрах оптического поглощения кордиерита свидетельствуют о преимущественном расположении ионов Fe^{2+} в октаэдрических позициях [Faye e. a., 1968; Солнцев и др., 1982] вместо Mg^{2+} даже после отжига. Эти же соображения позволяют предположить, что в Веиндиалиты железо входило в виде Fe^{2+} в октаэдры. Последнее подтверждается наличием широкой полосы поглощения в области 850—1050 нм в спектрах оптического поглощения образцов.

Марганец. В исследованных нами кристаллах ионы Mn^{2+} обнаружены с помощью ЭПР-спектроскопии практически во всех кордиеритах и бериллиевых индиалитах, хотя специально этот элемент введен лишь в один образец (№ 201). Присутствие Mn^{2+} в остальных образцах вызвано недостаточной чистотой исходных реактивов и загрязнением расплава материалом тигля. Установлено также, что ионы Mn^{2+} занимают октаэдрические позиции Mg или Al в изученных соединениях.

Таким образом, исследование показало, что ионы Mn и Fe занимают в кордиерите и Ве-индиалите октаэдрические позиции Mg. Сходность поведения V и Cr выразилась в накоплении этих элементов в кордиерите преимущественно в двухвалентном состоянии, а в Ве-индиалите и берилле предпочтительно в трехвалентном в октаэдрических позициях Mg или Al. Титан внедряется во все исследованные соединения в трехвалентном состоянии. Причем в бериллиевом индиалите и берилле он занимает только октаэдрические позиции, тогда как в кордиерите распределяется по двум позициям: октаэдрической и тетраэдрической. В связи с этим в кристаллохимических формулах соединений (см. табл. 2) ионы группы железа представлены в форме, наиболее характерной для каждого соединения: в кордиеритах — Fe^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+} , в Ве-кордиеритах — Fe^{2+} , Cr^{2+} , в Ве-индиалитах — Fe^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , в бериллах — Cr^{3+} и во всех соединениях — Ti^{3+} , причем в кордиеритах в виде Ti_4^{3+} и Ti_6^{3+} , а в бериллиевых индиалитах — только Ti_6^{3+} .

Исследование структурного положения и валентного состояния элементов группы железа в трех соединениях со структурой берилла, выраженных в близких условиях, позволяют отметить, что:

координационные числа и валентности ионов группы железа в изученных соединениях при кристаллизации зависят от кристаллохимических особенностей соединения, типа и концентрации иона в среде минералообразования;

вариативность в координационных числах и валентностях ионов Ti, V, Cr, Fe и Mn в исследованных соединениях значительно меньше, чем для флюсовых и гидротермальных бериллов [Солнцев, 1981], что является, по-видимому, следствием специфичности условий образования исследуемых кристаллов;

добавки Ве к кордиериту при определенных концентрациях (3,5—5%, ВеО) приводят к образованию новой фазы минерала гексагональной сингонии; причем этот переход не скачкообразный, а постепенный.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакакин В. В., Рылов Г. М., Белов Н. В. О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки бериллов. — Докл. АН СССР, 1967, т. 173, с. 1404—1407.
- Бахтин А. И. Спектры поглощения и кристаллохимические черты железа в кордиерите. — Геохимия, 1980, № 7, с. 1110—1113.
- Бершов Л. В. ЭПР Ti^{3+} в бериллах. — Журн. структ. химии, 1964, т. 10, с. 141—142.
- Булах А. Г. Расчет формул минералов. — М.: Недра, 1964. — 21 с.
- Валеев И. Х., Дмитриев И. А. О твердофазном синтезе бериллиевого индиалита в системе $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$. — М.: Наука, 1975. — 21 с. (Рукопись деп. в ВИНИТИ, № 2330-75 Деп.)

- Винокуров В. М., Зарипов М. М., Кропотов В. С., Степанов В. Г.** Электронный парамагнитный резонанс ионов Mn^{2+} в кордиерите.— *Геохимия*, 1965а, № 12, с. 1486—1487.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М., Кропотов В. С., Степанов В. Г.** Изучение изоморфизма Mn^{2+} в бериллах методом ЭПР.— *Геохимия*, 1965б, № 1, с. 71—72.
- Кицул В. И. и др.** Методы и результаты изучения кордиеритов гранулитовой фации.— В кн.: *Петрология гранулитовой фации Алданского щита*.— М.: Наука, 1973, с. 114—123.
- Михайлов М. А., Демина Т. В.** О «смесимости» берилла и кордиерита.— В кн.: *Вопросы петрологии и металлогении Урала*. Свердловск: изд. УНЦ АН СССР, 1981, с. 44—45.
- Платонов А. Н., Таран М. Н., Польшин Э. В., Минько О. Е.** О природе окраски железосодержащих бериллов.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1979, № 10, с. 54—68.
- Рипинен О. И., Солнцев В. П., Лохова Г. Г.** Влияние ионов железа и хрома на окраску бериллов.— В кн.: *Генетическая и экспериментальная минералогия*. Вып. 7. Новосибирск: Наука, 1978, с. 145—154.
- Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Дунин-Барковский Р. Л.** О природе окраски берилла с примесью железа.— *Кристаллография*, 1971, т. 16, вып. 1, с. 186—189.
- Солнцев В. П.** Природа центров окраски и ЭПР в берилле и хризоберилле.— В кн.: *Проблемы теоретической и генетической минералогии*. Новосибирск: Наука, 1981, с. 92—140.
- Солнцев В. П., Лебедев А. С., Павлюченко В. С., Кляхин В. А.** Природа центров окраски и ЭПР берилла, активированного марганца.— *Журн. прикладной спектроскопии*, 1981, т. 34, с. 144—149.
- Солнцев В. П., Ленецин Г. Г., Самойлова Е. Г.** Спектры поглощения и ЭПР железосодержащих кордиеритов.— В кн.: *Труды VII Всесоюзного симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов*. Л.: изд. ЛИИЯФ, 1982, с. 30.
- Солнцев В. П., Машковцев Р. И., Истомин В. Е.** Изоморфизм ионов группы железа в берилле и кордиерите по данным ЭПР.— В кн.: *Спектроскопия и рентгенография минералов*. Новосибирск: Наука, 1975, с. 77—87.
- Соловьева Л. П., Бакакин В. В.** Уточнение кристаллической структуры берилла.— *Журн. структ. химии*, 1966, т. 7, с. 469.
- Фекличев В. Г.** Берилл.— М.: Наука, 1964.— 124 с.
- Dvir M., Low W.** Paramagnetic resonance and optical spectrum of iron in beryl.— *Phys. Rev.*, 1960, v. 119, p. 1587—1591.
- Faye G. H., Manning P. G., Nikel E. H.** The polarized optical absorption spectra of tourmaline, cordierite, chloritoid and vivianite: ferrous — ferric electronic interaction as a source of pleochroism.— *Amer. Miner.*, 1968, v. 53, p. 1174—1201.
- Geusic J. E., Peter M., Shulz-du Bois O. E.** Paramagnetic resonance spectrum of Cr^{3+} in emerald.— *Bell System Technical J.*, 1959, v. 38, p. 291—296.
- Goldman D. S., Rossman G. R., Dollase W. A.** Chanal constituents in cordierite.— *Amer. Miner.*, 1977, v. 62, p. 1144—1157.
- Hedgcock N. E., Charahvartty S. C.** Electron spin resonance of Fe^{3+} in cordierite.— *Can. J. Phys.*, 1966, v. 44, p. 2749—2755.
- Miyashiro A.** Cordierite-indialite relation.— *Amer. J. Sci.*, 1957, v. 225, p. 43—62.
- Putnis A.** The distortion index in anhydrous Mg-cordierite.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1980, v. 74, p. 135—141.
- Winchell A. N.** Cordierite.— *Amer. Miner.*, 1937, v. 22, p. 1175.
- Wood D. L., Nassau K.** The characterisation of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy.— *Amer. Miner.*, 1968a, v. 53, p. 777—800.
- Wood D. L., Nassau K.** An examination of red beryl from Utah.— *Amer. Miner.*, 1968b, v. 53, p. 801—806.

В. П. СОЛНЦЕВ, Г. В. БУКИН, Г. Г. ЛОХОВА, Н. С. ВЕЙС

СПЕКТРЫ ЭПР И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ БЕРИЛЛОВ

Берилл — алюмосиликат бериллия ($Al_2Be_3Si_6O_{18}$) — кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $R\bar{6}/mcs = D_{6h}^2$ [Morosin, 1972]. Основу структуры берилла составляют шестеренные кольца (Si_6O_{18}) кремний-кислородных тетраэдров, связанные друг с другом Be-кислородными тетраэдрами и Al-кислородными октаэдрами. Ионы железа могут занимать как октаэдрические позиции Al, так и тетраэдрические позиции Si и Be и, кроме того, иметь разновалентные состояния.

Несмотря на большой объем исследований [Грум-Гржимайло, 1958; Dvir, Low, 1960; Wood, Nassau, 1968; Самойлович и др., 1971; Таран и др., 1978; Solnsev, Kcharchenko, 1977; Рипинен и др., 1978], до настоящего времени остаются нерешенными вопросы координации и валентного состояния ионов Fe в структуре берилла и их влияния на спектроскопические свойства кристаллов. Так, не ясна природа дополнительной полосы поглощения в области 600—750 (π) нм и σ-полосы при 820 нм. Некоторые исследователи [Wood, Nassau, 1968; Самойлович и др., 1971] объясняют полосу $\lambda_{\text{max}} = 820(\sigma)$ нм d — d-переходами Fe^{2+} в октаэдрическом окружении. Другие [Parkin e. a., 1977; Price e. a., 1976] приходят к выводу, что полосы 820(σ) и 2100(π) нм обусловлены Fe^{2+} в тетраэдрическом окружении, межвалентным переносом $\text{Fe}_{\text{Be}}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ [Таран и др., 1978], Fe^{2+} в каналах [Goldman e. a., 1978]. Поглощение в области 600—750 нм в одном случае связывают с межвалентным переносом $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ [Таран и др., 1978], в другом — с $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ [Goldman e. a., 1978].

Для решения данных вопросов были изучены кристаллы берилла, содержащие только примесь железа. Такие кристаллы были синтезированы при 1100°C в присутствии флюса с помощью метода обратного температурного перепада на дне платинового контейнера. Для синтеза использовали оксиды BeO, Al_2O_3 марки ЧДА и ХЧ, кварцевое стекло ($\text{SiO}_2 = 99,9\%$) и Fe_2O_3 марки ОСЧ. Состав исходной шихты обычно соответствовал стехиометрическому составу берилла, %: BeO — 14, Al_2O_3 — 19, SiO_2 — 67. В ряде экспериментов для обеспечения вхождения ионов Fe в определенные позиции структуры берилла создавался избыток либо недостаток BeO, Al_2O_3 или SiO_2 в исходной шихте. Для этих же целей применялась добавка Li_2CO_3 в количестве до 3%. В течение 30 сут на дне контейнера вырастали спонтанно образованные отдельные кристаллы размером до 5—6 мм. Из таких кристаллов для спектроскопических исследований вырезали ориентированные пластинки, свободные от включений флюса и посторонних фаз.

Для интерпретации центров окраски ионов Fe выполнены исследования спектров ЭПР и оптических спектров пропускания, по которым рассчитаны цветовые характеристики. Кроме того, для более точного выявления природы центров окраски кристаллы подвергались γ-облучению либо нагревались. Химический состав выращенных кристаллов приведен в табл. 1. Исследование спектров ЭПР кристаллов проведено на частоте 9,3 ГГц (РЭ-1301) и 36 ГГц (вариант Е-109Е) при 300 и 77 К. Спектры пропускания записаны на спектрофотометре СФ-8 и Спекорд-UVViS.

Анализ спектров ЭПР образцов на частоте 36 ГГц показал наличие интенсивных линий от ионов Fe^{3+} , замещающих Al^{3+} ($\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$) [Dvir, Low, 1960], и большого числа дополнительных линий значительно меньшей ин-

Т а б л и ц а 1

Данные химического анализа образцов берилла

Оксид	Природные бериллы				Синтетические бериллы							
	голубой		светло-голубой		201-6		208-10		75 ³ -5		201-5	
	%	Ф.К.	%	Ф.К.	%	Ф.К.	%	Ф.К.	%	Ф.К.	%	Ф.К.
SiO_2	65,43	5,99	65,70	5,98	66,50	6,01	67,0	6,07	65,64	5,97	66,5	6,03
Al_2O_3	17,46	1,89	18,53	1,99	16,70	1,78	17,2	1,84	18,25	1,95	18,05	1,93
BeO	13,49	2,97	13,62	2,98	12,40	2,70	12,8	2,79	13,48	2,95	12,8	2,78
Fe_2O_3	1,89	0,13	0,64	0,048	3,2	0,22	3,0	0,20	1,88	0,13	2,6	0,18
Li_2O	0,02	0,01	He	обн.	1,3	0,48	He обн.					
Na_2O	0,22	0,04	0,07	0,01	He обн.							
K_2O	0,02		0,02		He обн.							
П. п. п.	1,27		0,84									
Сумма ...	99,80		99,42		100,1		100,0		99,25		99,95	

П р и м е ч а н и е. Аналитик В. С. Любушкина.

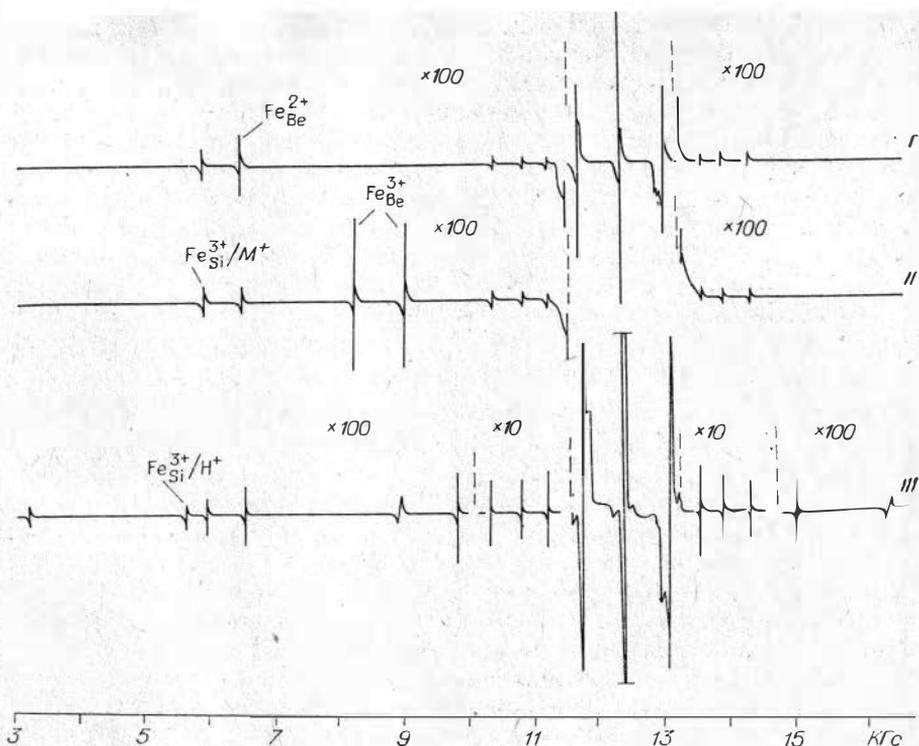


Рис. 1. Спектры ЭПР железосодержащих бериллов при $H \parallel C$, $T = 300$ К. I — флюсовый берилл до облучения, II — после γ -облучения (2 Мрад, 77 К), III — природный светло-голубой берилл.

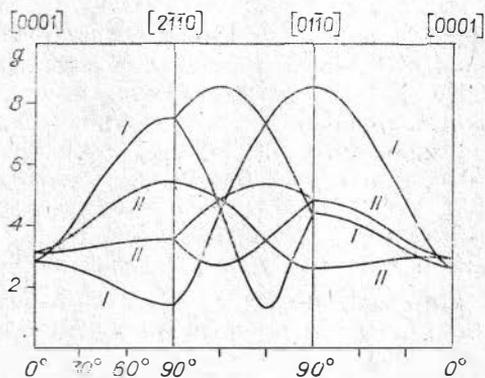


Рис. 2. Угловая зависимость линий ЭПР Fe_{Be}^{3+} на частоте 9,3 ГГц. I, II — линии первого (I) и второго (II) дублетов.

интенсивности (рис. 1). Линии в области 9–15 кГс, расположенные симметрично относительно перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2 Fe_{Al}^{3+}$, обусловлены обменно-связанными парами ионов $Fe_{Al}^{3+} - Fe_{Al}^{3+}$. На частоте 9 ГГц наблюдались четыре линии ЭПР, отождествленные ранее [Edgar,

Hutton, 1982] с (3 ± 2) и (3 ± 1) переходами в парах первого порядка. В низкополевой области (0–10 кГс) выделялись две линии ЭПР ($g_c = 4,160$ и $g_c = 3,773$), отнесенные к двум различным центрам. После γ -облучения кристаллов (5 Мрад, 77 и 300 К) интенсивность этих линий слегка уменьшалась и появлялся новый центр с $g_c^I = 2,763$ и $g_c^{II} = 3,022$.

При нагревании облученных образцов до $600^\circ C$ в течение 1 ч на воздухе центр уменьшался по интенсивности приблизительно в 2 раза и полностью отжигался при $700^\circ C$. В то же время возрастали и достигали первоначальной интенсивности центры с $g_c = 4,160$ и $3,773$. Изучение угловой зависимости линий радиационного центра (рис. 2) показало, что в структуре имеется три эквивалентных комплекса, оси X которых совпадают с $[0001]$, а Z_1 и Y_1 проходят вдоль $[21\bar{1}0]$ и $[10\bar{1}0]$ соответственно. Оси остальных комплексов получались поворотом вокруг осей первого на 120 и 240° . Спектр центра характерен для иона с d-электронной конфигурацией ($S = 5/2$) в случае $D > \hbar\nu$. Анализ угловой зависимости и g-факторов

Параметры спектров ЭПР ионов Fe в берилле

Центр	K_M	Частота, ГГц	g-фактор	D, см ⁻¹	E	Занимаемая позиция
Fe _{Al} ³⁺	2	9,3	$g_{\parallel} = 2,000$ $g_{\perp} = 2,001$	0,01658	$a = 0,01445$	Fe ³⁺ → Al ³⁺
Fe _{Si} ³⁺ /H ⁺	6	35	$g_z^{II} = 5,286$ $g_y^I = 8,536$ $g_y^{II} = 2,745$ $g_x^{II} = 3,082$ $g_z^{II} = 4,506$	0,9 ± 0,3	0,15	Fe ³⁺ → Si ⁴⁺ H ⁺ в интерстиции Si—O(θ = 34,16, φ = 14,92°)
Fe _{Si} ³⁺ /M ⁺	6	9,3	$g_y^{II} = 4,005$ $g_x^{II} = 4,019$ $g_z^I = 1,423$ $g_z^{II} = 5,426$			Fe ³⁺ → Si ⁴⁺ M ⁺ в междоузлии
Fe _{Be} ³⁺	3	9,3	$g_x^I = 2,780$ $g_x^{II} = 3,094$ $g_y^I = 8,670$ $g_y^{II} = 2,709$	1,1 ± 0,13		Fe ³⁺ → Be ²⁺
Fe _{Be} ²⁺	3	35	$g_c = 3,773$			Fe ²⁺ → Be ²⁺
Fe _{Si} ⁴⁺	6	35	$g_c = 8,251$			Fe ⁴⁺ → Si ⁴⁺

позволил приписать наблюдаемый спектр иону Fe³⁺, замещающему Be²⁺ (Fe_{Be}³⁺, табл. 2). Оценка параметров спектра ЭПР этого центра проведена по формулам для g-факторов, полученным с точностью до членов третьего порядка теории возмущений [Sato, Kohn, 1976].

Для центра с $g_c = 4,160$ полностью снять угловую зависимость не удалось из-за уширения линий в промежуточных ориентациях и перекрывания с линиями от других центров. Установлено шесть эквивалентных комплексов в элементарной ячейке. Ни одна из главных осей комплекса не совпадает с осями кристалла. Наблюдаемая угловая зависимость спектра характерна для ионов с $S = 5/2$ в случае $D > hv$ [Sato, Kohn, 1976]. Учитывая это, а также высокую температурную устойчивость (спектр не отжигался даже при нагревании до 1100°C), центр отождествлен с ионом Fe³⁺ в позиции Si⁴⁺, стабилизированным M⁺ в ближайшем междоузлии (Fe_{Si}³⁺/M⁺).

Третий центр — линия с $g_c = 3,773$ — был наиболее интенсивным в обр. 201-5, полученном при недостатке в исходной шихте BeO. Увеличение интенсивности его при отжиге облученных кристаллов и одновременное уменьшение Fe_{Be}³⁺ позволили отождествить его центр с ионом Fe²⁺ в позиции Be²⁺. Для него ожидалось три эквивалентных комплекса в элементарной ячейке ($K_M = 3$), оси X которых совпадали с [0001], а Z и Y вдоль [2110] и [1010] соответственно. В ромбическом поле симметрии D₂ при $D > hv$ и $E \neq 0$, разрешенными при H || C, будут переходы типа $-1 \rightarrow 1$ и $-2 \rightarrow 2$ ($S = 2$) [Абрагам, Блини, 1972]. По экспериментальным данным, $K_M = 3$, оси X || C || [0001] и $g_x < g_y < g_z$. Из-за уширения линий в промежуточных ориентациях и наличия в рассматриваемой области дополнительных центров измерить g_z и g_y не удалось. Так как замещение типа Fe⁴⁺ ($S = 2$) → Be²⁺ маловероятно, то, с учетом экспери-

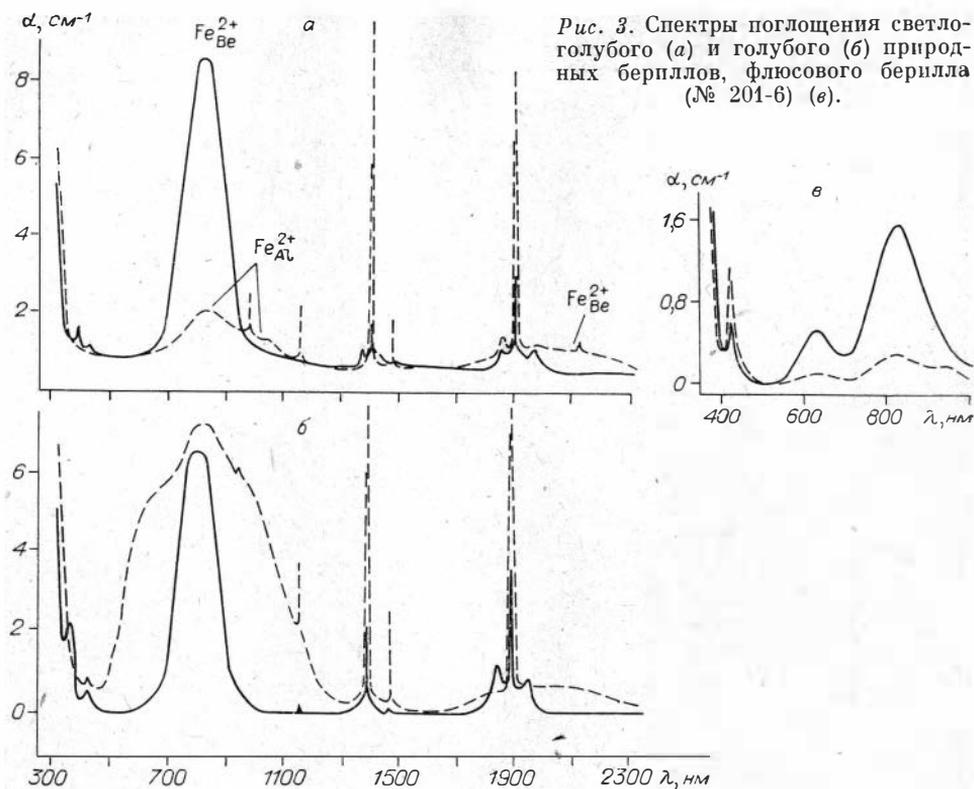


Рис. 3. Спектры поглощения светлого (а) и голубого (б) природных бериллов, флюсового берилла (№ 201-6) (в).

ментальных данных, линия с $g_c = 3,773$ была отнесена к $-1 \rightarrow 1$ переходу Fe^{2+} , замещающему Be^{2+} .

Кроме отмеченных центров ЭПР, в некоторых образцах при Н//С наблюдалась слабая дополнительная линия ($K_M = 6$, $g_c = 8,251$). Экспериментальных данных пока недостаточно для однозначного отождествления центра. Предполагаемая модель: Fe^{4+} замещает Si^{4+} (переход $-2 \rightarrow 2$).

Учитывая связь центра $\text{Fe}_{\text{Be}}^{3+}$ с $\text{Fe}_{\text{Be}}^{2+}$, а также корреляцию интенсивности центра ЭПР $\text{Fe}_{\text{Be}}^{2+}$ и полосы 820 (σ) и 2050 (π) нм, наблюдаемые полосы (рис. 3, а) можно приписать d — d-переходам $\text{Fe}_{\text{Be}}^{2+}$. Действительно, в тетраэдрическом окружении симметрии D_2 5D терм Fe^{2+} полностью расщепляется и разрешенными переходами будут $^5A \rightarrow ^5B_1$, 5B_2 в σ -поляризации и $^5A \rightarrow ^5B_3$ в π -поляризации. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными. Необычно большая величина молярного коэффициента поглощения для σ полосы 820 нм $\epsilon \sim 100$ [Wood, Nassau, 1968; Goldman e. a., 1978] объясняется низкой симметрией центра и большой (по сравнению с октаэдрическими комплексами) ковалентностью тетраэдрических комплексов, приводящих к смешиванию d-орбиталей металла с p-орбиталями лигандов. Так как четный характер d-орбиталей при этом теряется, то интенсивность d — d-переходов значительно возрастает.

Можно считать установленным, что π -поляризованные полосы (см. рис. 3) при 830 и 970 нм обусловлены d — d-переходами Fe^{2+} , замещающего Al^{3+} [Parkin e. a., 1977; Солнцев, 1981]. В исследуемых образцах эти полосы были наиболее интенсивными в кристаллах, выращенных из шихты с примесью Li_2CO_3 , и некоторых природных образцах. Предполагается, что часть ионов Li^+ локализуется в междоузлиях, способствуя тем самым стабилизации Fe^{2+} в октаэдрических позициях ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$).

Кроме отмеченных полос в синих кристаллах с примесью лития (см. рис. 3, в) и интенсивно голубых природных образцах отчетливо выделя-

ется широкая полоса в области 600—750 нм. Интенсивность синей окраски этой полосы была различна в кристаллах с одинаковым содержанием $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$, и в то же время она была максимальна в кристаллах, содержащих $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ (полосы 830 и 970 (π) нм) и $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ (375, 430 и 570 нм). Проанализировав особенности этой полосы с позиции обменных взаимодействий, по аналогии с обменно-связанными парами в железосодержащих силикатах, ее следует отнести к поглощению, обусловленному электрическим дипольным электронным переходом ${}^5\text{T}_2\text{ }^6\text{A}_1 \rightarrow {}^5\text{T}_2\text{ }^4\text{T}_2$ обменно-связанной пары $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+} - \text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ из основного ${}^5\text{T}_2\text{ }^6\text{A}_1$ в возбужденное ${}^5\text{T}_2\text{ }^4\text{T}_2$ состояние, достигаемое посредством возбуждения иона Fe^{3+} пары в состояние ${}^4\text{T}_2$ (G). Такая интерпретация позволяет объяснить положение отмеченной полосы в спектре (600—750 нм) тем, что она соответствует полосе перехода ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$ «изолированных» ионов $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ (570—630 нм), смещенной в длинноволновую сторону вследствие обменных взаимодействий. Большая интенсивность полосы объясняется заимствованием интенсивности от разрешенных по четности полос переноса заряда лиганд — металл вследствие примешивания к волновым d-функциям металла p-функций лигандов и частичного снятия запрета на электронные переходы в результате понижения симметрии и увеличения ковалентности связи при обменных взаимодействиях. Поляризация полосы объясняется ориентацией осциллирующего дипольного момента пары вдоль оси взаимодействия.

При небольшой концентрации и среднестатистическом распределении таких пар можно было ожидать, что соотношение интенсивностей поглощения в π- и σ-поляризациях будет 1 : 3, так как наиболее интенсивными ожидалась пары более далеких порядков IV ($R = 9,19 \text{ \AA}$) и V ($R = 9,21 \text{ \AA}$).

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что это отношение изменяется в широких пределах. Причем с увеличением концентрации $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ и $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ пропорционально растет только π-поляризованное поглощение в области 600—750 нм, тогда как σ-поляризованное поглощение не превышает $\alpha = 1 \text{ см}^{-1}$. Учитывая это, полосу 620 (σ) нм можно было отнести к d — d-переходам Fe^{4+} , замещающего Si^{4+} . Тогда для него в видимой области спектра должен проявляться переход $\text{A}' \rightarrow \text{A}'$ в σ-поляризации. Однако такая интерпретация не согласуется с отсутствием четкой корреляции между спектром ЭПР Fe^{4+} и оптическим поглощением с $\lambda_{\text{max}} = 630$ (σ) нм. В то же время интенсивность полосы 630 (σ) нм возрастает с увеличением как $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$, так и обменно-связанных пар $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+} - \text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$, хотя и не всегда пропорционально. По-видимому, эта полоса является сложной и определяется в большей степени ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ переходом $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ (уширенным и смещенным в длинноволновую область спектра вследствие обменных взаимодействий $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+} - \text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$), чем $\text{A}' \rightarrow \text{A}'$ переходом $\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}$.

Т а б л и ц а 3

Цветовой тон (λ), насыщенность (ρ) и линейный коэффициент поглощения (α) железосодержащих бериллов

№ образца	Цветовые характеристики вдоль L_c		α , см^{-1}	
	λ , нм	ρ	435 (π)	630 (σ)
201-5	486,5	0,056	0,48	0,50
75 ^в -5	483,0	0,065	0,50	0,58
208-10	480,5	0,064	0,60	0,58
201-6	484,6	0,075	0,75	0,82
Берилл				
светло-голубой	485,0	0,045		
голубой	481,3	0,099	0,38	0,81

Расчет цветовых характеристик исследуемых образцов показывает (табл. 3), что ионы $\text{Fe}_{\text{Be}}^{2+}$ (σ полоса 820 нм) практически не влияют на окраску образцов даже при значениях $\alpha \sim 10\text{--}15\text{ см}^{-1}$. В то же время наблюдается корреляция интенсивности голубой окраски и полосы поглощения в области 600—750 нм, отождествленной нами с обменно-связанными парами $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+} - \text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ (π -поляризованное поглощение) или с суммарным действием пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ и одиночных ионов $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ и $\text{Fe}_{\text{Si}}^{4+}$ (σ -поляризованное поглощение).

ВЫВОДЫ

Впервые в берилле описан центр ЭПР $\text{Fe}_{\text{Be}}^{2+}$ и установлена связь его с полосами оптического поглощения при 820 (σ) и 2050 (π) нм; переходы ${}^5\text{A} \rightarrow {}^5\text{B}_1$, ${}^5\text{B}_2$ и ${}^5\text{A} \rightarrow {}^5\text{B}_3$ соответственно.

Показано, что $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ ответствен за π -поляризованные полосы 830 и 970 нм.

Выявлена связь дополнительного поглощения в области 600—750 (π) нм с обменно-связанными парами ионов $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+} - \text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ и голубой окраской бериллов.

В флюсовых условиях при определенных соотношениях исходных оксидов Be, Al, Si в шихте с примесью Li_2CO_3 и хромофорной добавке Fe_2O_3 возможно выращивание кристаллов берилла, близкого по цветовым характеристикам к природным аквамаринам.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1.— М.: Мир, 1972.— 651 с.
- Бахтин Л. И., Винокуров В. М. Обменно-связанные пары переходных металлов и их влияние на оптические спектры силикатов.— *Геохимия*, 1978, № 1, с. 87—95.
- Грум-Гржимайло С. В. Окраска самоцветов.— *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1958, ч. 87, вып. 2, с. 129—150.
- Платонов А. Н., Таран М. Н., Польшин Э. В., Минько О. Е. О природе окраски железосодержащих бериллов.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1979, № 10, с. 54—69.
- Рипинен О. И., Солнцев В. П., Лохова Г. Г. и др. Влияние ионов железа и хрома на окраску бериллов.— В кн.: *Генетическая и экспериментальная минералогия*. Новосибирск: Наука, 1978, с. 145—154.
- Самойлович М. И., Цинбер Л. И., Дуний-Барковский Р. Л. Природа окраски железосодержащих бериллов.— *Кристаллография*, 1971, т. 16, с. 147—150.
- Солнцев В. П. Природа центров окраски и ЭПР в берилле и хризоберилле.— В кн.: *Проблемы теоретической и генетической минералогии*. Новосибирск: Наука, 1981, с. 92—140.
- Таран М. Н., Платонов А. Н., Калинин А. М. и др. Исследование природы окраски гелиодоров из Забайкалья.— *Докл. АН УССР*, 1978, сер. Б, № 5, с. 416—421.
- Dvir M., Low W. Paramagnetic resonance and optical spectrum of iron in beryl.— *Phys. Rev.*, 1960, v. 119, p. 1587—1591.
- Edgar A., Hutton D. R. Exchange-coupled pairs of Fe^{3+} ion in beryl.— *Sol. St. Commun.*, 1982, v. 41, p. 195—198.
- Goldman D. C., Rossman G. R., Parkin K. M. Chanal Constituents in beryl.— *Phys. Chem. Minerals*, 1978, v. 3, p. 225—235.
- Morosin B. Structure and Thermal Expansion of beryl.— *Acta Crystallogr.*, 1972, v. B28, p. 1899—1903.
- Parkin K. M., Loeffler B. M., Burns R. G. Mossbauer spectra of kyanite, aquamarine and cordierite showing intervalence charge transfer.— *Phys. Chem. Minerals*, 1977, v. 1, p. 301—311.
- Price D. S., Vance E. R., Smith G., Edgar A., Dickson B. L. Mossbauer effect studies of Beryl.— *J. Phys. (France)*, 1976, v. 37, N 12, Suppl. C6—811—817.
- Sato M., Kohn H. Studies on the high spin Fe^{3+} tetraphenylporphine with the rhombic character.— *Chem. Phys.*, 1976, v. 12, p. 199—211.
- Solnsev V. P., Kharchenko E. I. EPR spectra of transition group ions in beryl. Sixth International Symposium on Magnetic Resonance. Banff, Canada, 1977, Abstracts.
- Wood D. L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption stereoscopy.— *Amer. Miner.*, 1968, v. 53, p. 777—800.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА ПРИ НАГРЕВАНИИ В КВАЗИИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Для понимания сущности процессов природных преобразований важно знать закономерности изменения минералов в экспериментальных условиях. Известно, что при нагревании на первой стадии разрушения Al-содержащих диоктаэдрических слоистых силикатов (мусковит, пиррофиллит, каолинит), в отличие от триоктаэдрических, происходит образование дегидроксилированных фаз, структура которых во многом близка структуре исходных минералов [Eberhart, 1963; Vedder, Wilkins, 1969; Brindley, 1971; Udagawa e.a., 1974]. Для мусковита установлено, что параметры элементарной ячейки дегидроксилата увеличиваются по сравнению с исходными, октаэдрический катион приобретает пятиречную координацию, остаточный кислород смещается на уровень октаэдрических катионов [Eberhart, 1963; Udagawa e. a., 1974].

Поведение Fe-содержащих диоктаэдрических минералов при нагреве изучено менее подробно. Для осадочных минералов группы глауконита (МГГ), отличающихся широкими пределами изоморфизма $Fe^{3+} - Al - (Mg \cdot Fe^{2+})$ [Николаева, 1977], устанавливается, что при нагревании основные линии рентгеновской дифракции, характерные для слюды политипа 1M, сохраняются, но первичные соотношения интенсивностей нарушаются, параметры элементарной ячейки увеличиваются. Необходимо отметить, что при термических исследованиях обычно применяют линейный нагрев с заданной скоростью подъема температуры или прогрева при определенной температуре в течение некоторого времени. Однако нагрев в квазиравновесных условиях может иначе повлиять на характер дегидратации (см. статью В. А. Логвиненко с соавторами в наст. сборнике), состав и структуру конечного продукта [Логвиненко, 1982]. Это необходимо учитывать при сопоставлении результатов, полученных разными исследователями.

Для уточнения характера структурных изменений Fe-содержащих 2 : 1 силикатов при нагревании в квазиравновесных условиях нами принято рентгеновское и ИК-спектроскопическое изучение минералов группы глауконита.

Объекты исследования. Изучались минералы группы глауконита осадочного происхождения, близкие к конечным членам изоморфных рядов: железистые — глаукониты (обр. Пилтене), алюминиевые — сколиты (обр. З-ХII-27), железомagneзиальные — булайиниты (обр. Я-56-9) [Николаева, 1977] и гидротермальный минерал — селадонит из Завалья, структура которого была уточнена электронографически [Ципурский, 1979]. Подробное геологическое и минералогическое описание осадочных минералов приведено в работе И. В. Николаевой [1977]. Кристаллохимические формулы изученных образцов даны в табл. 1. Формулы рассчитаны по методу В. С. Соболева [1949], предложенному для гидрослюд.

Таблица 1

Кристаллохимические формулы исследуемых образцов, рассчитанные на 22 заряда

Образец	Тетраэдр		Октаэдр				Межслой		
	Si	Al	Fe ³⁺	Al	Fe ²⁺	Mg	K	Na	Ca
Селадонит из Завалья	3,96	0,04	0,90	0,05	0,32	0,73	0,89	0,10	
Глауконит (Пилтене)	3,66	0,34	0,78	0,62	0,18	0,45	0,71		0,06
Булайинит (Я-56-9)	3,54	0,46	0,67	0,33	0,34	0,93	0,76	0,01	0,04
Сколит (З-ХII-27)	3,56	0,44	0,38	1,24	0,12	0,29	0,69	0,04	0,01

Параметры элементарных ячеек исследуемых минералов

Т, °С	a	b	c	β	V
<i>Сколит (З-ХП-27)</i>					
Комнатная	5,180±0,001	9,040±0,007	10,200±0,005	101,33±0,02	467
750	5,29±0,04	9,07±0,09	10,37±0,07	101,5±0,8	487
800 (1 ч)	5,27±0,02	9,11±0,06	10,33±0,03	101,2±0,4	488
<i>Глауконит (Пилтене)</i>					
Комнатная	5,290±0,002	9,084±0,007	10,186±0,005	101,26±0,02	480
750	5,22±0,02	9,06±0,08	10,34±0,06	99,6±0,2	482
*800 (1 ч)		9,11	10,3	99,2	
<i>Булайинит (Я-55-9)</i>					
Комнатная	5,26±0,05	9,11±0,03	10,20±0,03	101,3±0,2	478
750	5,25±0,01	9,09±0,09	10,23±0,08	99,7±0,8	482
*800 (1 ч)		9,09	10,24	99,8	
		9,17			
<i>Селадонит из Завалья</i>					
Комнатная	5,240±0,003	9,06±0,01	10,16±0,01	100,9±0,1	474
*800		9,02	10,34	99,6	
		9,06	10,50		

Примечание. Звездочка — уточнение МНК экспериментальных параметров провести не удалось; a, b, c, β — в Å, β — °, V — Å³.

Условия эксперимента. Условия эксперимента на Q-дериwатографе описаны в статье В. А. Логвиненко с соавторами (см. наст. сборник). Рентгеновское изучение разориентированных и ориентированных образцов, прогретых до 500, 600 и 800°C, выполнено на дифрактометре ДРОН-2.0 CuK_α. Параметры элементарных ячеек (табл. 2), полученные из экспериментальных дифрактограмм, снятых с эталоном (металлический кремний, a = 5,4031 Å), уточняли МНК по всем рефлексам с помощью программы Powder-2 (ИНХ СО АН СССР).

ИК-спектры сняты на спектрофотометре «Спекорд-75ИК» в области 400—1800 и 3000—3800 см⁻¹. Образцы готовились методом прессования таблеток с тщательно просушенным КВг. Навеска вещества составляла 1,6 мг для области 400—1800 см⁻¹ и 6 мг для области 3000—3800 см⁻¹.

Характеристика минералов. МГГ относятся к слюдам политипа 1М. Гидротермальный минерал — селадонит из Завалья — характеризуется высокой трехмерной упорядоченностью структуры, что проявляется на рентгенограммах порошка в большом наборе узких, хорошо разрешенных рефлексов (рис. 1; I, 2, I). МГГ осадочного происхождения дают более широкие, хуже разрешенные отражения (рис. 3). Целочисленная серия базальных отражений, получаемая от ориентированных препаратов осадочных МГГ в природном и насыщенном этиленгликолем состояниях, свидетельствует о том, что в их структуре содержится не более 5% разбухающих слоев.

В ИК-спектре исследуемого селадонита (рис. 4) в области валентных колебаний ОН наблюдаются узкие полосы, что свидетельствует о высокой упорядоченности его структуры. ИК-спектры осадочных МГГ в области колебаний каркаса (400—1800 см⁻¹) соответствуют описанным нами ранее [Николаева и др., 1971]. В области валентных колебаний ОН (3000—3800 см⁻¹) (см. рис. 4) наблюдается полоса поглощения связанных молекул воды 3430 см⁻¹, широкая полоса сложной структуры валентных колебаний ОН, составляющие которой относятся к определенным октаэдрическим группировкам, координирующим ОН-группы. В сколите имеется, по-видимому, два типа связанных молекул воды (3430, 3300 см⁻¹).

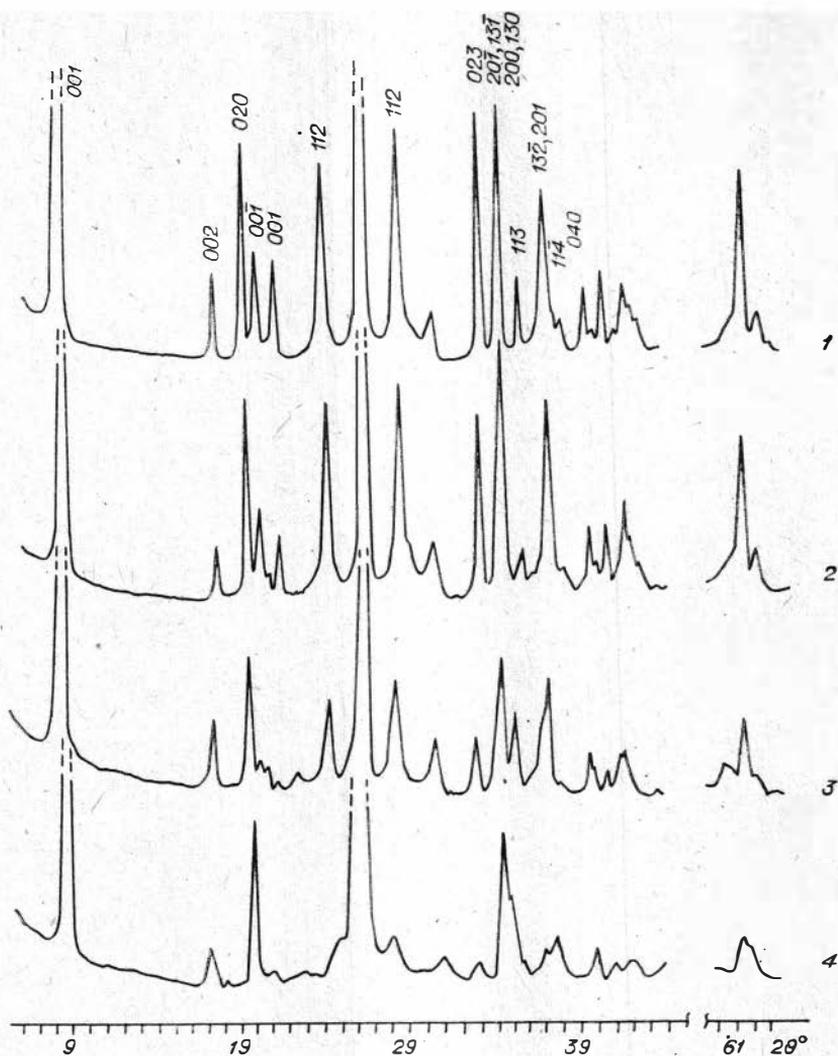
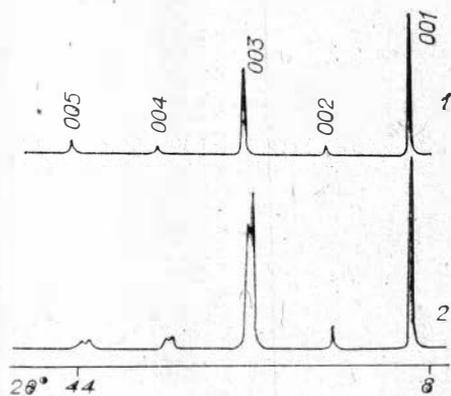


Рис. 1. Дифрактограммы селадонита: исходный образец (1), прогретый в квазиравновесном режиме до 500 (2), 600 (3), 800°C (4).

Рис. 2. Базальные отражения селадонита из Завалья: исходный образец (1), прогретый в квазиравновесном режиме до 800°C (2).



Результаты эксперимента. Гидротермальный минерал селадонит из Завалья. При температуре 500°C, когда по данным термогравиметрии осуществляется выход примерно 1/3 OH-групп, структурные изменения, фиксируемые рентгеновским методом, незначительны. Отмечается лишь некоторое перераспределение интенсивностей общих и базальных рефлек-

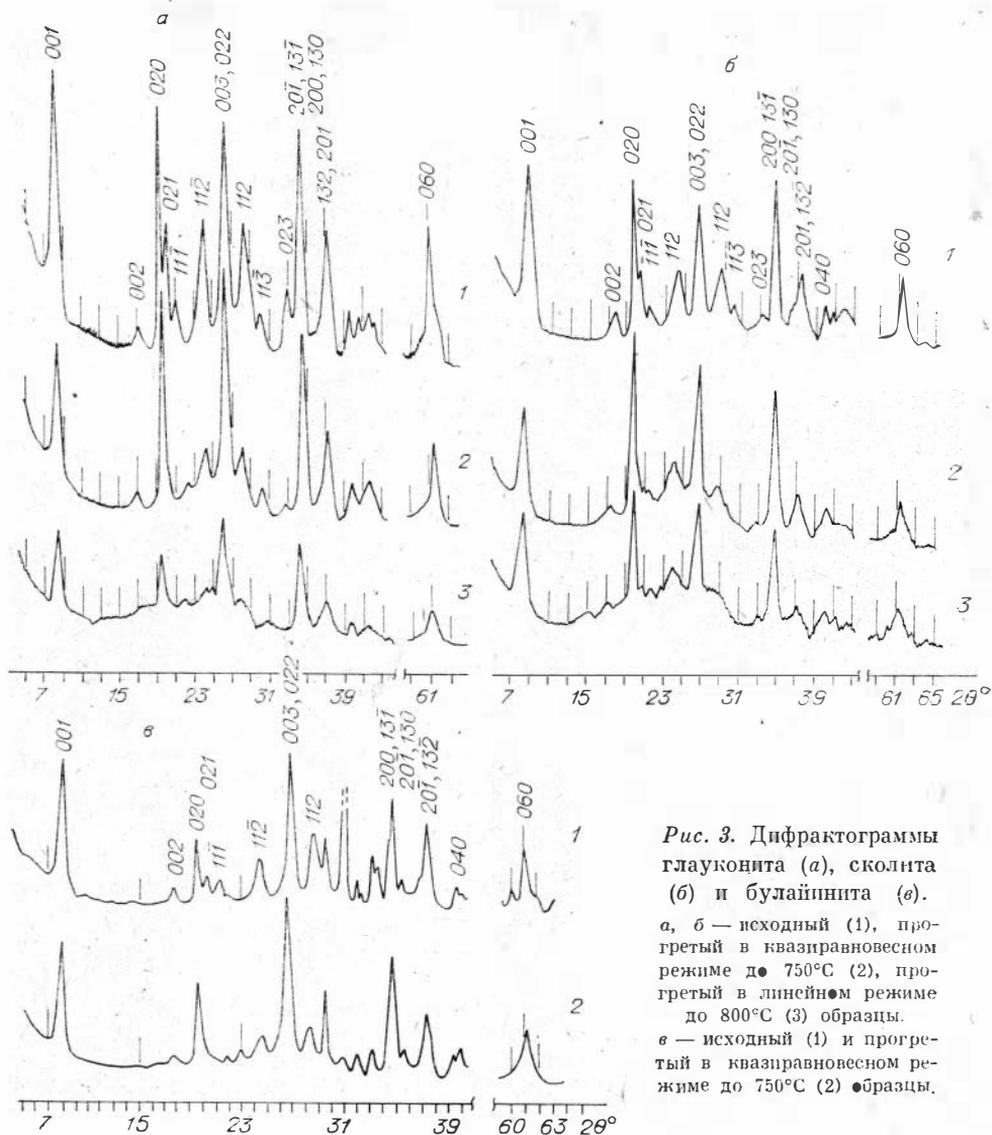


Рис. 3. Дифрактограммы глауконита (а), скотита (б) и буайинита (в). а, б — исходный (1), прогретый в квазиравновесном режиме до 750°C (2), прогретый в линейном режиме до 800°C (3) образцы. в — исходный (1) и прогретый в квазиравновесном режиме до 750°C (2) образцы.

сов (см. рис. 1, б). Профили базальных рефлексов, в особенности дальних порядков, становятся несколько асимметричными (рис. 5). Параметры элементарной ячейки практически не меняются.

В сравнении с исходным образцом в спектре валентных колебаний ОН при этой температуре происходят большие изменения: полосы ОН-групп расширяются, перекрываются, появляется новая полоса 3500 см⁻¹, намечается полоса 3680 см⁻¹, увеличивается количество воды. Полоса 3500 см⁻¹, возможно, связана с Fe³⁺ Fe³⁺ (образуется при окислении Fe²⁺ в этом температурном интервале). Плохое разрешение полос в области валентных колебаний ОН может быть вызвано уменьшением степени упорядоченности в распределении октаэдрических катионов. Спектр каркаса при этом в основном сохраняется (см. рис. 4).

При нагреве до 600°C потеря массы достигает 2/3 от всей высокотемпературной (до 800°C) потери. На дифрактограмме от разориентированного препарата селадонита наблюдается заметное изменение положений и интенсивностей всех рефлексов (см. рис. 1, 3). Появляется слабое отражение с межплоскостным расстоянием 3,92 Å. Профили базальных рефлексов дальних порядков раздваиваются (см. рис. 5).

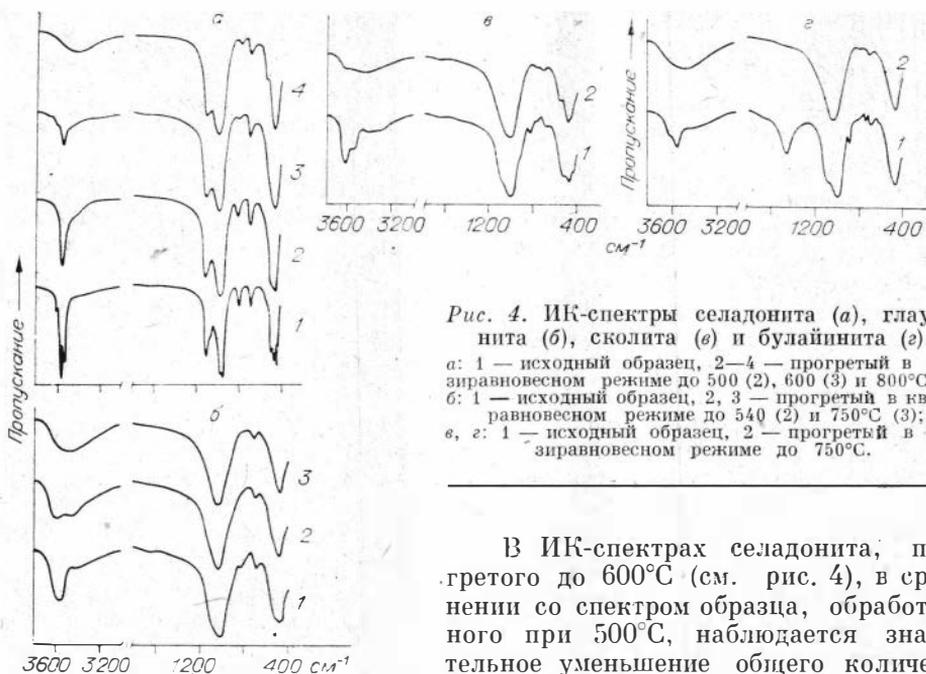


Рис. 4. ИК-спектры селадонита (а), глауконита (б), сколита (в) и булайинита (з).
 а: 1 — исходный образец, 2—4 — прогретый в квазиравновесном режиме до 500 (2), 600 (3) и 800°C (4);
 б: 1 — исходный образец, 2, 3 — прогретый в квазиравновесном режиме до 540 (2) и 750°C (3);
 в, з: 1 — исходный образец, 2 — прогретый в квазиравновесном режиме до 750°C.

В ИК-спектрах селадонита, прогретого до 600°C (см. рис. 4), в сравнении со спектром образца, обработанного при 500°C, наблюдается значительное уменьшение общего количества ОН-групп, в первую очередь за счет ОН, связанных с Fe^{3+} , что подтверждает данные В. Фармера [Farmer, 1974] о более ранней дегидроксиляции ОН-групп, связанных с Fe^{3+} . При этом отчетливее проявляется полоса $MgAlOH$ на 3610 см^{-1} , уменьшается количество воды (3400 см^{-1}). Усиливается полоса 3680 см^{-1} , которая в образце, прогретом до 510°C , только намечалась, и появляется новая на 3730 см^{-1} . В области либрационных колебаний ($950\text{—}680\text{ см}^{-1}$) наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос ОН, а в области колебаний каркаса ($400\text{—}1800\text{ см}^{-1}$) происходит смещение ряда полос поглощения и появление новых.

При 800°C потеря массы прекращается, достигается новое термодинамически устойчивое состояние. Дифрактограмма порошка заметно изменилась (см. рис. 1, 4): количество рефлексов стало меньше — отражения $11\bar{1}$, 021 практически исчезли, уменьшились и сблизились друг с другом отражения $11\bar{2}$ и 112 , отражение 060 уменьшилось по интенсивности и стало двойным ($d_1^{800} = 1,501\text{ \AA}$, $d_2^{800} = 1,507\text{ \AA}$). На дифрактограмме ориентированного препарата (см. рис. 2, 2) фиксируются две целочисленные серии базальных рефлексов с межплоскостными расстояниями $10,17$ и $10,37\text{ \AA}$, что свидетельствует о существовании в прогретом образце двух фаз. Соотношение интенсивностей базальных отражений в той и другой серии изменилось по сравнению с исходным образцом, ин-

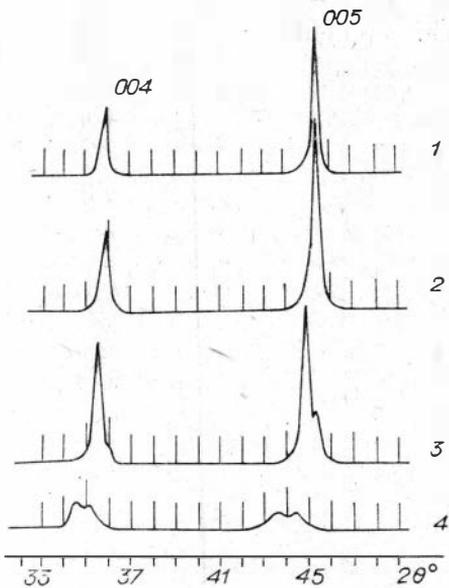


Рис. 5. Соотношение интенсивностей базальных рефлексов 004 и 005 селадонита из Завальи.

1 — исходный образец (1), 2—4 — прогретый в квазиравновесном режиме до 500 (2), 600 (3), 800°C (4).

тенсивности отражений 004 и 005 стали почти одинаковыми (см. рис. 5).

ИК-спектр образца, прогретого до 800°C (см. рис. 4), в области 400—1800 см⁻¹ почти не изменился по сравнению со спектром образца, прогретого до 600°C. В области колебаний гидроксидов сохранилась слабая полоса 3550 см⁻¹, которую можно отнести к малой части оставшихся ОН, координированных MgFe³⁺. Широкая полоса 3440 см⁻¹ указывает на присутствие в образце воды, которая не удаляется при длительном прогреве таблетки при 110°C. Выяснение природы этой воды требует дополнительных исследований. В дальнейшем будем называть ее связанной водой [Николаева и др., 1981].

Осадочные МГГ. Изучение структурных изменений осадочных минералов при нагревании проводилось в основном по дифрактограммам от разориентированных порошков, поскольку в результате нагрева до 750°C зерна глауконита становятся хрупкими, частицы словно спекаются друг с другом, теряя плоскость скольжения, и плохо ориентируются на стекле.

Изменения дифракционных картин осадочных МГГ всех трех разновидностей при нагревании в квазиизотермических условиях до 750°C (см. рис. 3) подобны наблюдаемым для гидротермального минерала: уменьшаются по величине или исчезают отражения общего типа 02*l*, 11*l*, 13*l*, 20*l* с $l > 0$, меняется соотношение интенсивностей базальных рефлексов, что отмечалось и при нагреве в динамическом режиме до 800°C [Корнева, Николаева, 1974; Николаева, 1977; Николаева и др., 1981]. Параметры элементарной ячейки меняются следующим образом: высота слоя $d_{001} = c \sin \beta$ увеличивается во всех образцах, параметр b в Al-образце (сколите) увеличивается, в железистом (глауконите) и магниальном (булайините) образцах — уменьшается. Угол β , вычисленный по рефлексам 112 и 11 $\bar{2}$ в глауконите и булайините, уменьшается, а в сколите остается неизменным (см. табл. 2).

В ИК-спектрах глауконитов при нагревании в квазиизотермических условиях наблюдаются следующие изменения. В спектре глауконита, прогретого до 540°C (см. рис. 4), в сравнении с исходным наблюдаем заметное увеличение количества воды (3440 см⁻¹), полоса валентных колебаний Si — O в области 1000 см⁻¹ смещается в сторону больших волновых чисел, изменяется характер спектра в области деформационных колебаний слоя 400—600 см⁻¹. Нагрев до 750°C (см. рис. 4) практически не меняет спектра каркаса глауконита, прогретого до 540°C, но несколько увеличивается количество связанной воды, асимметрия полосы которой вызывается, по-видимому, оставшимися в малом количестве ОН-группами. Аналогичные изменения имеют место и в спектре прогретого булайинита (см. рис. 4). Несколько иначе, по данным ИК-спектроскопии, ведет себя при отжиге сколит (см. рис. 4). Полоса Si — O валентных колебаний на 1010 см⁻¹ после отжига не меняет своего положения, сохранилось число полос в области деформационных колебаний слоя при некотором изменении их частот. Как у глауконита и булайинита, в спектре прогретого сколита присутствует связанная вода; отчетливо видны полосы поглощения ОН-групп, координированных Al.

Обсуждение результатов. Последовательность структурных превращений нагляднее проявляется при изучении гидротермального минерала — селадонита из Завалья. Начальные стадии процесса ($T = 500^\circ\text{C}$) выявляются по изменению ИК-спектров, указывающих на преимущественный выход гидроксидов, связанных с Fe³⁺ (см. рис. 4). После прогрева до 600°C, когда (по термическим данным) уходит ~2/3 ОН-групп, в области валентных колебаний гидроксидов появляются две новые полосы: 3680 и 3730 см⁻¹ (см. рис. 4), относительно которых можно предложить два следующих объяснения. Появление полос может быть связано с образованием новых катионных группировок, а поскольку полосы соответствуют положению ОН в триоктаэдрических минералах, то, возможно, при 600°C в селадоните образуются триоктаэдрические позиции, либо это полосы ва-

лентных колебаний изолированных молекул воды, которые сохраняются при 600°C в каких-то полостях структуры.

При 600°C заметно меняется картина рентгеновской дифракции: происходит перераспределение соотношения интенсивностей рефлексов 11L, 02L, появляется отражение с межслоистым расстоянием 3,92 Å, которое можно считать рефлексом 111 селадонита. Известно, что интенсивность этого отражения в диоктаэдрических 2 : 1 слоистых силикатах растет при заполнении катионами трансоктаэдров [Бессон и др., 1981]. Таким образом, дифракционные и спектроскопические данные указывают на то, что при нагреве может происходить перераспределение октаэдрических катионов по позициям.

При 800°C потеря массы прекращается, достигается новое термодинамически устойчивое состояние. ИК-спектроскопические, термические и химические данные свидетельствуют о том, что в минерале при этом еще остается некоторая часть гидроксидов. Закономерное изменение высоты слоев каждой фазы в зависимости от температуры (500—800°C) (рис. 6) и близкое соотношение интенсивностей базальных отражений (см. рис. 2, 2) могут свидетельствовать о том, что мы имеем дело не со смесью исходного (прореагировавшего) селадонита и его дегидроксилата, а скорее всего это проявления различной упорядоченности структуры дегидроксилата.

Для обеих фаз высота слоя (10,17 и 10,37 Å) больше, чем у исходного минерала (9,99 Å), угол β меньше, а параметры b составляют 9,01 и 9,06 Å, т. е. один из них меньше исходного, другой совпадает с ним.

По изменению соотношения интенсивностей базальных рефлексов (см. рис. 5) (выравнивание интенсивностей 004 и 005) установлено, что для приближенного описания структуры прогретого селадонита применима модель структуры дегидроксилата мусковита [Udagawa e. a., 1974], в которой нет OH-групп, остаточный кислород смещен на уровень октаэдрических катионов, октаэдрический катион приобретает пятерную координацию. Этот вывод подтверждают и одномерные синтезы Фурье электронной плотности в направлении, перпендикулярном слою для прогретого образца селадонита (рис. 7). Необходимые для построения одномерного синтеза значения структурных амплитуд F были получены из экспериментальных интенсивностей отражений 00L, которые оценивались по максимумам пиков на дифрактометрической кривой. Знаки структурных амплитуд определялись по данным для структуры селадонита из Завалья, а затем приписывались соответствующим экспериментальным значениям F . Для образца, прогретого при 800°C, были рассчитаны два варианта (табл. 3). В первом предполагалось, что знаки структурных факторов для интенсивных от-

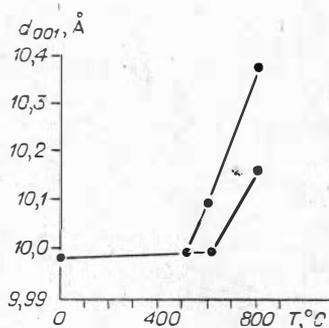


Рис. 6. Изменение высоты слоя селадонита из Завалья с ростом температуры.

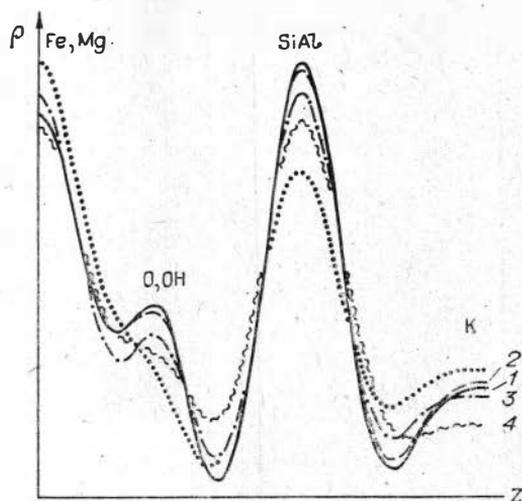


Рис. 7. Распределение электронной плотности селадонита из Завалья в исходном (1), прогретом в квазиравновесном режиме до 500 (2), 600 (3) и 800°C (4).

Экспериментальные и теоретические значения структурных факторов базальных отражений селадонита из Завалья

hkl	$d_{исх}$	$F_{эксп}^{исх}$	$F_{эксп}^{исх}$	$F_{теор}^{исх}$	d_1^{800} эксп	d_2^{800} эксп	$F_{эксп}^{800}$	$F_{эксп}^{800}$ (I)	$F_{эксп}^{800}$ (II)	$F_{теор}^{-2OH+O}$
001	9,98	202	45	47	10,19	10,39	192	44	44	32
002	4,99	8,7	-19	-8	5,09	5,19	18	-27	26	1
003	3,324	109	100	100	3,39	3,46	100	100	100	100
004	2,494	7,4	37	36	2,547	2,590	8,0	40	39	52
005	1,995	18	-74	-72	2,038	2,072	5,3	-43	-39	-41
006	1,663	3,6	42	42	1,696	1,723	1	49	24	49
007	1,425	3,8	52	50	1,460	1,483	1	43	30	43

ражений не меняются по сравнению с исходными, во втором — использованы знаки, полученные из расчета $F_{теор}$ для приближенной модели структуры дегидроксилата.

В образце, прогретом до 500°C, характер распределения электронной плотности подобен исходному образцу (см. рис. 7). При 600—800°C количество OH уменьшается, плотность в октаэдрах возрастает (по-видимому, за счет остаточного кислорода).

Структурные изменения железистых и магниевых разновидностей осадочных минералов группы глауконита при нагреве в квазиравновесных условиях до 750°C очень близки: высота слоя увеличивается, угол β и параметр b уменьшаются (см. табл. 2). При нагревании образца сколита происходит увеличение высоты слоя и параметра b ; при этом угол β не меняется (см. табл. 2). Такие изменения подобны установленным для мусковита [Eberhart, 1963]. Характер изменений и конечные ИК-спектры глауконитов и булайинитов близки друг к другу, тогда как характер изменения и конечная структура сколита несколько иные (см. рис. 4).

Важно отметить еще одно обстоятельство. Известно, что при линейном нагреве до 800°C на воздухе в течение 1 ч в минералах группы глауконита осадочного происхождения параметр b растет во всех образцах, независимо от их состава [Николаева, 1977; Николаева и др., 1981]. Повторение этого эксперимента на образцах МГГ, рассмотренных в данной работе, полностью подтвердило эти результаты (см. табл. 2). При обработке в линейном режиме по рентгенограммам фиксируются более глубокие изменения структуры (см. рис. 3, 4). Известно, что при нагревании нонтронитов [Heller-Kallai, Rozenson, 1980] параметр b элементарной ячейки сначала увеличивается, затем с подъемом температуры уменьшается. По-видимому, структурные превращения при термической обработке определяются в основном кристаллохимическими особенностями минералов, однако разные условия эксперимента также могут привести к различным результатам.

ВЫВОДЫ

Степень структурных изменений нарастает постепенно по мере выхода OH из структуры.

Параметры элементарной ячейки прогретых до 800°C минералов отличаются от исходных. Характер изменения и параметры конечной структуры гидротермального селадонита и осадочных глауконитов и булайинитов по дифракционным данным близки. Высота слоя увеличивается, параметр b и угол β уменьшаются. При нагревании сколитов все линейные параметры увеличиваются, угол β не меняется. Таким образом, структурные изменения сколита при нагреве в линейном и квазиравновесном режимах близки между собой, а также структурным изменениям мусковита, что позволяет говорить о возможности интерпретации изменений сколита с помощью модели дегидроксилата мусковита [Eberhart, 1963; Udagawa e. a., 1974].

Железистые и магнезиальные МГГ испытывают различные изменения в зависимости от условий эксперимента: в линейном режиме параметр b растет, в квазиравновесном — уменьшается. Для нонтронита отмечено увеличение параметра b на начальной стадии нагрева и уменьшение — на конечной в линейном режиме [Heller-Kallai, Rozenson, 1980]. Таким образом, железистые и магнезиальные диоктаэдрические силикаты в целом при нагревании ведут себя неоднозначно в зависимости от условий эксперимента. Модель дегидроксилата мусковита применима к ним в отношении положения кислорода и изменения координации октаэдрических катионов. Однако данные о межплоскостных расстояниях так же, как и данные ИКС, свидетельствуют о дополнительном механизме изменения железистых и магнезиальных МГГ в квазиравновесных условиях нагрева, который, по-видимому, можно связать с изменением распределения катионов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бессон Ж., Дайняк Л. Г., К. де ла Капе и др. Характер катионного распределения, природа и концентрация дефектов упаковки в структуре К-насыщенного нонтронита. — Минерал. журн., 1981, т. 3, вып. 6, с. 66—77.
- Корнева Т. А., Николаева И. В. Термические исследования глауконита и зернистых аутигенных глауконитоподобных силикатов. — В кн.: Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М.: Наука, 1971, с. 132—144.
- Логвиненко В. А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. — Новосибирск: Наука, 1982. — 128 с.
- Николаева И. В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. — Новосибирск: Наука, 1977. — 320 с.
- Николаева И. В., Гусев Г. М., Юсупов Т. С. и др. Проблема неизменных и измененных минералов группы глауконита. — В кн.: Минералогия и геохимия глауконита. Новосибирск: Наука, 1981, с. 55—69.
- Николаева И. В., Ковалева Л. Т., Сухаренко А. В. Эволюция химического состава и классификация минералов группы глауконита. — В кн.: Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М.: Наука, 1971, с. 81—111.
- Соболев В. С. Введение в минералогия силикатов. — Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1949. — 331 с.
- Ципурский С. И. Уточнение кристаллохимической структуры селадонита электронографическим методом косых текстур с использованием электрометрического способа измерения интенсивностей. — В кн.: VIII Всесоюзное совещание по рентгенографии минерального сырья. (Тезисы докладов). М., 1979, с. 61—62.
- Brindley G. W. Reorganization of dioctahedral hydrous layer silicates by dehydroxylation. — Min. Soc. Japan, Spec. Pap. 1, 1971, p. 70—73.
- Eberhart J. P. Transformation du mica muscovite par chauffage entre 700 et 1200°C. — Bull. Soc. Franc. Miner. Cryst., 1963, v. 86, p. 213—251.
- Farmer V. C. The layer silicates. — In: The Infrared spectra of minerals. L., 1974, p. 331—364.
- Heller-Kallai L., Rozenson J. Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. — Clay and Clay Minerals, 1980, v. 28, N 5, p. 355—368.
- Udagawa S., Urabe K., Hasu H. The crystal structure of muscovite dehydroxylate. — J. Jap. Assoc. Miner. Petrol. and Econ. Geol., 1974, v. 69, N 11, p. 381—389.
- Vedder W., Wilkins R. W. T. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. — Amer. Miner., 1969, V. 5, N 3-4, p. 482—509.

В. А. ЛОГВИНЕНКО, И. В. НИКОЛАЕВА, М. Ю. КАМЕНЕВА

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГЛАУКОНИТА МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ В КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Метод термогравиметрического анализа — традиционный в минералогии. В настоящее время он все чаще используется не только для идентификации минералов, но и в целях выяснения тонких особенностей их структуры.

Мы изучали минералы группы глауконита (МГГ) [Николаева, 1971, 1977] — тонкодисперсные диоктаэдрические слюды с широкими пределами замещений Fe, Mg, Al в октаэдрах. Одним из важнейших вопросов кристаллохимии этих минералов является вопрос о формах вхождения и количестве воды в них. Кривые дегидратации глауконитов в различных экспериментальных условиях получены рядом авторов [Ross, 1926; Казаков, 1937; Формозова, 1949; Sabatier, 1949; Лазаренко, 1956; Корнева, Николаева, 1971; Cimbalnicowa, 1971; и др.] На основании этого обширного материала установлены характерные черты процесса дегидратации МГГ [McRae, 1972; Cimbalnicowa, 1971; Николаева, 1977; Николаева и др., 1981]. Отмечаются две основные ступени потери массы — первая (низкотемпературная) связывается с удалением адсорбированной и межслоевой воды, вторая — с потерей гидроксидов. Температурные границы реакций зависят как от состава минерала, так и от условий эксперимента — скорости нагрева [McRae, Lambert, 1968], размерности частиц [Sabatier, 1949].

Характерная особенность МГГ состоит в том, что после прогрева до 250°C они содержат воды больше, чем можно связать с двумя OH-группами, теоретически предполагаемыми в формуле слюды [Cimbalnicowa, 1971; Николаева, 1977; Николаева и др., 1981]. Необходимо отметить что при определении количества структурной воды в МГГ встречается ряд трудностей. Высказываются предположения о существовании в МГГ нескольких типов как молекулярной [Юхневич и др., 1965], так и гидроксильной «воды» [Николаева, 1977; Николаева и др., 1981].

Еще одна особенность МГГ — их способность к восстановлению воды. Глауконит, прогретый при температуре ниже 200°C, способен к регидратации, но после прогрева до более высоких температур (выше 200°C по данным К. Смуликовского [Smulicowski, 1954] и до 800°C по данным Г. В. Юхневича с соавторами [1965]) утрачивает такую способность. При этом не ясно, сохраняется ли в глауконите небольшое количество воды вплоть до 800°C [Grim, Romland, 1942] либо происходит мгновенная регидратация [Николаева и др., 1981]. Показано [Юхневич и др., 1965], что глауконит способен не только к регидратации, но и к регидроксилированию после прогрева в вакууме до 800°C. Это подтвердилось в эксперименте на воздухе [Николаева и др., 1981]. На термогравиметрических кривых образцов, прогретых при 200, 400, 600°C, вновь фиксируется выделение воды при 500—570°C, при этом чем выше температура прогрева, тем ниже интенсивность регидратации.

Во всех перечисленных выше работах нагрев проводился в смешанном диффузионно-кинетическом режиме в условиях, далеких от равновесия, и на результаты экспериментов могли влиять кинетические параметры. Изучать процессы нагрева в условиях, близких к равновесию, позволяет новый вариант термоаналитической техники — Q-дериватография. Метод Q-дериватографии применяется в химии координационных соединений [Логвиненко, 1982], но еще не нашел широкого распространения в минералогии.

Мы поставили перед собой задачу оценить возможности Q-дериватографа при анализе таких сложных систем, как минералы группы глауконита.

Методика эксперимента. В Q-дериватографе линейный подъем температуры (5°/мин) производится только до начала потери массы. Как только начинается разложение, температура печи (через сигнал ДТГ) регулируется таким образом, чтобы скорость потери массы была очень мала и постоянна. В экспериментах могут использоваться держатели образца, выход газа (продукта реакции) из которых в разной степени затруднен. В лабиринтном (или пистонном) держателе образца диффузия газа настолько затруднена, что его давление в тигле над образцом почти до конца процесса равно атмосферному. При использовании тигля, закрытого крышкой, открытого тигля и тарелочного держателя образца давление газа над образцом соответственно 0,2; 0,05 и 0,01 ат [Paulik F., Paulik I., 1973]. В ре-

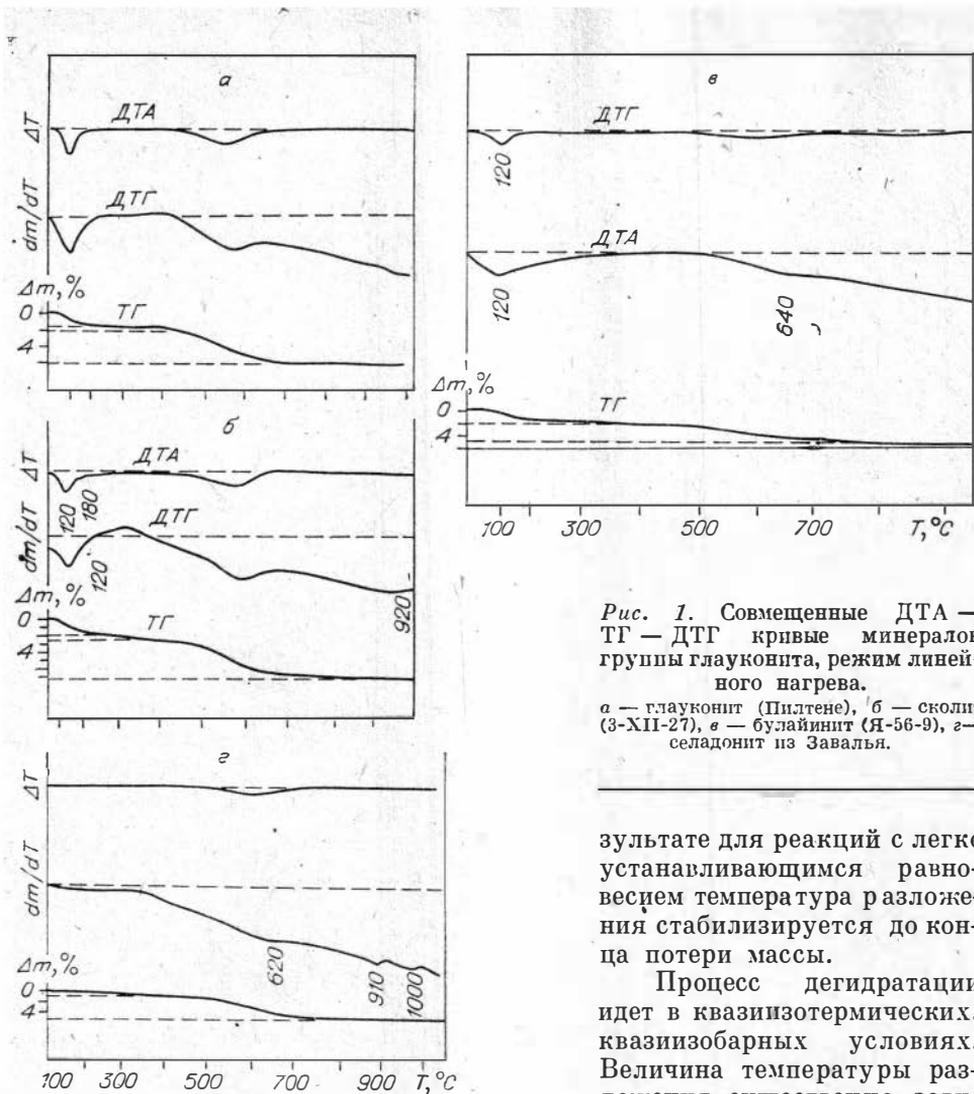


Рис. 1. Совмещенные ДТА — ТГ — ДТГ кривые минералов группы глауконита, режим линейного нагрева.

а — глауконит (Пилтене), б — сколит (З-ХП-27), в — булайинит (Я-56-9), г — селадонит из Завалья.

зультате для реакций с легко устанавливаемым равновесием температура разложения стабилизируется до конца потери массы.

Процесс дегидратации идет в квазиизотермических, квазиизобарных условиях. Величина температуры разложения существенно зависит

от давления газа — продукта реакции, т. е. от выбранного держателя образца. Для не обратимых процессов (точнее, в случае большой кинетической инертности продуктов в обратимой реакции регидратации) температура дегидратации не стабилизируется, температурный интервал разложения не зависит от давления газа и определяется заданной скоростью потери массы. Результаты эксперимента обычно представляются в интегральной форме $\Delta m = f(T)$ графически. Мы использовали также дифференциальный вариант в виде потери массы, отнесенной к единице температуры как функция температуры $\Delta m/\Delta T = f(T)$. Далее эту величину будем называть «температурной скоростью потери массы». В данной работе квазиизотермическая программа нагрева осуществлялась со скоростью потери массы 0,15 мг/мин. Для достижения стандартных начальных условий и для регидратации образцы выдерживались в течение двух недель над насыщенным раствором $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Дегидратация воздушно-сухих образцов в линейном режиме нагрева проводилась в стандартных условиях со скоростью подъема температуры $6^\circ/\text{мин}$; эталоном служил Al_2O_3 .

Объекты исследования. Изучались МГГ осадочного происхождения; железистый — глауконит (Пилтене), алюминиевый — сколит (З-ХП-27) и магниальный — булайинит (Я-56-9), близкие конечным членам изоморфных рядов, и гидротермальный — селадонит из Завалья. Подробное описание осадочных МГГ приводится в работе И. В. Николаевой [1977]; изучение их термического поведения при нагреве в линейном режиме проведено Т. А. Корневой и И. В. Николаевой [1971]. Сведения о селадони-

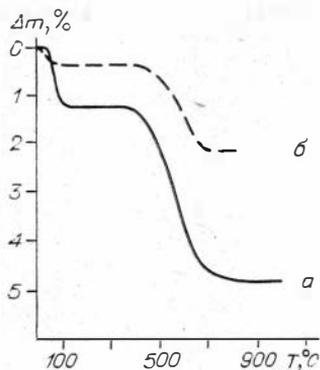


Рис. 2. Кривая потери массы селадонита из Завалья, программа нагрева квазиизотермическая, тигль пистонный. а — исходный образец, б — нагретый до 600°C и регидратированный.

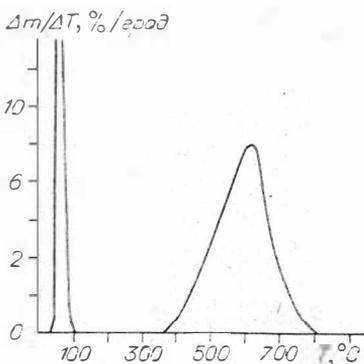


Рис. 3. График зависимости $\Delta m/\Delta T$ от температуры для селадонита из Завалья.

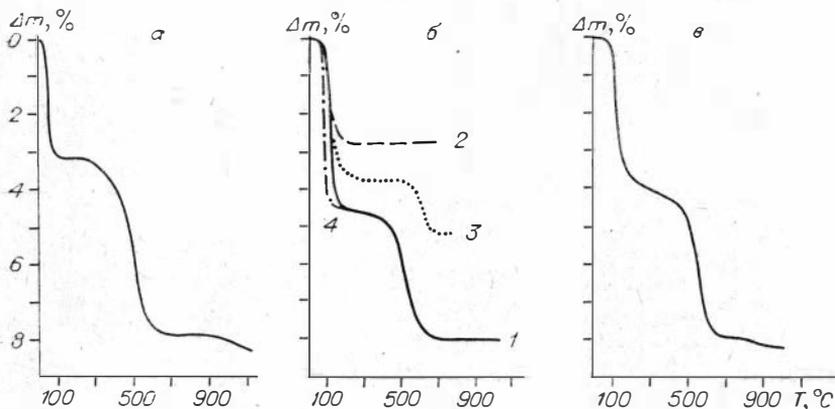


Рис. 4. Кривая потери массы булайинита (Я-56-9) (а), глауконита (Пилтене) (б) и сколита (З-ХП-27) (в), программа нагрева квазиизотермическая. а: открытый тигль; б: 1, 4 — исходный образец в пистонном (1) и открытом (4) тиглях, 2, 3 — нагретые до 540 (2) и 750°C (3) и регидратированные образцы в пистонном тигле; в: пистонный тигль.

тах приводятся в работе Е. К. Лазаренко и В. И. Павлишина [1976].

Кривые ДТА и ТГ минералов, изучаемых в данной работе, представлены на рис. 1. На кривых ДТА осадочных МГГ (см. рис. 1, а — в) присутствуют три эндотермических пика при 120, 560 ÷ 580, 920 ÷ 960°C, соответствующие максимумам выделения адсорбированной и гидроксильной воды и перекристаллизации в другие минеральные фазы. На кривой ДТА обр. З-ХП-27 с содержанием разбухающих слоев 8—12% имеется дополнительный пик при 180°C, связанный, по-видимому, с удалением межслоевой воды. В образцах, практически не содержащих разбухающих слоев (Пилтене, Я-56-9), дополнительный эффект при этой температуре отсутствует. Во всех образцах фиксируется потеря массы (~0,5%) в интервале температур 220—400°C.

При нагреве воздушно-сухого образца селадонита из Завалья в линейном режиме потеря массы происходит почти непрерывно до 800°C (см. рис. 1, в). Скорость потери массы, фиксируемая по кривой ДТГ, несколько увеличивается при температуре 620°C. На кривой ДТА при 910—1000°C проявляются два эндотермических эффекта, которые практически не сопровождаются потерей массы.

Результаты эксперимента в квазиравновесных условиях. В квазиравновесных условиях при нагревании в тигле пистонного типа ($P_{H_2O} =$

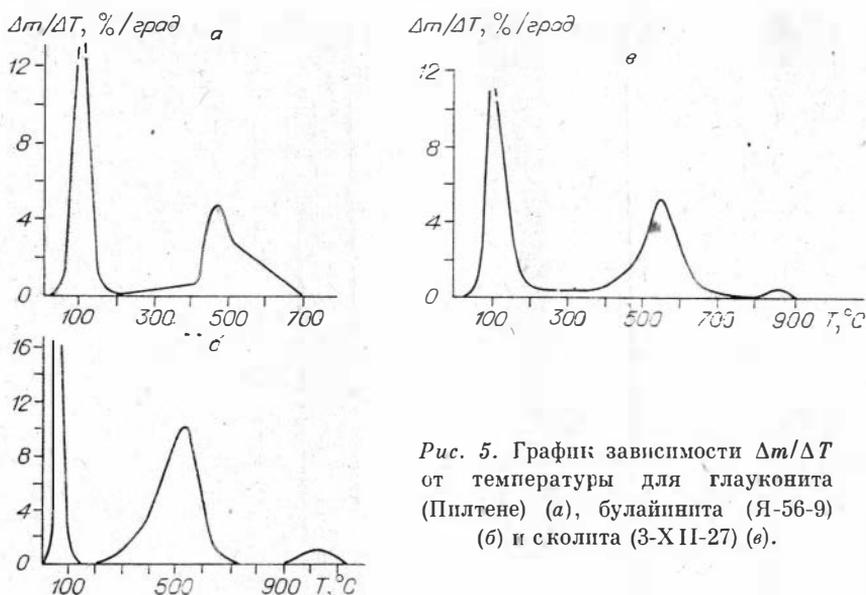


Рис. 5. График зависимости $\Delta m/\Delta T$ от температуры для глауконита (Пилтене) (а), булайинита (Я-56-9) (б) и сколита (3-ХІІ-27) (с).

= 1 атм) процесс потери массы гидратированного образца селадонита делится на две ступени (рис. 2). Часть воды теряется в интервале 50—100°C; стабилизация температуры в основной части (~75°C) указывает на обратимый характер процесса дегидратации. После выхода адсорбированной воды потеря массы прекращается вплоть до 350°C, когда начинается выход структурных гидроксидов. Температурный интервал второй ступени растянут от 400 до 800°C, отсутствие стабилизации температуры указывает на необратимый характер процесса. На зависимости температурной скорости потери массы от температуры (рис. 3) четко видно разделение процессов потери молекулярно связанной воды и дегидроксилирования. Процесс дегидроксилирования одноступенчатый (плавное нарастание и падение температурной скорости) с максимумом при 590°C, что, по-видимому, свидетельствует об однородности гидроксильных групп по энергиям связи.

При нагреве осадочных минералов в квазиравновесных условиях в тигле пистонного типа молекулярная вода выделяется в интервале температур от ~50 до ~120°C. После окончания обратимого процесса дегидратации в магниезальном минерале (булайините) не наблюдается потери массы от 100 до 250°C (рис. 4, а), после 250°C начинается вторая ступень — дегидроксилирование. В глауконите и сколите (см. рис. 4, б, в) уловить грань между первой и второй ступенью весьма затруднительно. Чтобы различить эти ступени, мы провели эксперимент при ином давлении водяных паров над образцом ($P_{H_2O} = 0,05$ ат), используя тигль открытого типа. В таких условиях первая ступень дегидратации осадочных МГГ сдвинулась в область более низких температур, в то время как общая картина второй ступени практически не изменилась (см. рис. 4). Таким образом, изменение давления может позволить более надежно провести границу между выходом молекулярной воды и началом разложения гидроксидов.

Во всех осадочных минералах при 750°C наступает термодинамически устойчивое состояние. При этом в минералах сохраняется еще некоторая часть гидроксидов: потеря массы в интервале 750—1000°C наблюдалась в булайините и сколите (см. рис. 4, а, б). Зависимость температурной скорости потери массы от температуры при $P_{H_2O} = 1$ ат (рис. 5) свидетельствует о том, что температура реакции дегидратации для железистых и алюминиевых образцов одинакова (~110°C), а для булайинита составляет ~60°C, причем в образце с большим количеством разбухающих слоев намечается дополнительный пик при ~150°C (см. рис. 5, б), что соответствует данным, полученным при линейном нагреве. Ход зависимости темпера-

турной скорости потери массы от температуры на второй ступени процесса несколько различен для железистых, магнезиальных и алюминиевых образцов. Так, для булайинита отмечается два интервала изменения температурной скорости потери массы — от 250 до 400 и от 400 до 750°C, с основным максимумом при 530°C (см. рис. 5, б). Для железистого образца (см. рис. 5, а) выделяется по крайней мере три интервала температур, в которых процесс идет с разной температурной скоростью, °C: 230 ÷ 400, 400 ÷ 520, 520 ÷ 750. По-видимому, в том и другом образце есть несколько ступеней дегидроксилирования. В интервале 200—350°C при нагреве алюминиевого образца (см. рис. 5, б) процесс идет с постоянной температурной скоростью потери массы, затем она начинает плавно увеличиваться и достигает максимума при ~550°C. Пока трудно сказать, свидетельствует ли это о большей однородности ОН-групп в Al-глауконите (скольците); необходимы дополнительные эксперименты и совершенствование способа разложения сложного пика на составляющие, однако и по существующим данным можно выделить два интервала дегидроксиляции: 200 ÷ 350 и 350 ÷ 750°C. Строго говоря, пока нет возможности однозначно определить процесс дегидратации при 200 ÷ 350°C: или это потеря сорбированной воды, или дегидроксилирование. Учитывая материалы по дегидратации некоторых координационных соединений [Логвиненко, 1982] и цеолитов [Габуда, 1983], можно предположить, что при нагреве до 200°C одновременно с дегидратацией идет деформация связей в тех молекулах воды, для которых имеются стерические затруднения для удаления. Эта деформация

может привести к высокотемпературному гидролизу: $M = O \cdot H_2O \rightleftharpoons M \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$.

При $T = 200\text{--}300^\circ\text{C}$ и выше идет дегидроксилирование этих вновь образованных гидроксидов металлов.

Таким образом, основываясь на температурных максимумах, мы можем количественно оценить два типа воды: низкотемпературную (до 220°C) и высокотемпературную (220—1100°C) (Табл. 1) Результаты сравнения определений молекулярной и высокотемпературной воды по данным квазиизотермического и линейного нагрева и химического анализа показывают, что химический анализ существенно завышает количество высокотемпературной воды; данные квазиравновесного и динамического нагрева близки между собой.

Обратимость процессов дегидратации и дегидроксилизации МГГ изучалась на примере селадонита (Завалье) и глауконита (Пилтене). При дегидратации из образца селадонита, прогретого до 600°C и регидратированного, молекулярной и высокотемпературной воды выделилось меньше, чем из исходного, причем высокотемпературной (гидроксильной) воды — больше, чем должно было бы остаться в исходном образце после его первичной дегидратации при 600°C (см. рис. 2). Дегидратация образца глауконита, нагретого до 540°C и регидратированного, идет также в две ступени (при 100°C и от 500 до 800°C, см. рис. 4). Молекулярно связанной воды выделяется после регидратации несколько меньше, чем было в первоначальном образце. Можно говорить, что при регидратации частично восстанавливаются и гидроксильные группы, поскольку потеря высокотемпературной воды больше, чем ее оставалось после нагревания до 540°C. Эти данные согласуются с полученными ранее в линейном режиме нагрева [Николаева и др., 1981]. Появился участок без потери массы (300—500°C); видимо, регидроксилирование коснулось лишь ОН-групп, разлагающихся при сравнительно высоких (500—600°C) температурах. После нагревания до 750°C образец регидратируется, однако в нем восстанавливается лишь молекулярно связанная вода; ее поглощается меньше, чем было в первоначальном образце. Во всех трех случаях потеря молекулярной воды идет в одном и том же температурном интервале, при стабилизации температуры, что указывает на малое изменение ее связанности при обратимых процессах дегидратации — регидратации. Однако о регидро-

ксилации образца, прогретого до 750°C, можно, по-видимому, судить только по повторному прогреву до более высокой температуры, например до 1000°C. Поведение МГГ при прогреве в квазиравновесных условиях при температуре выше 750°C нам предстоит еще выяснить. Необходимо также уточнить формы высокотемпературной воды.

ВЫВОДЫ

Для квазиравновесных условий нагрева МГГ интервалы основных реакций близки установленным для динамического режима: при 100°C происходит потеря молекулярной воды (дегидратация), выше 220°C — выход структурной (дегидроксилация). Удаление молекулярной воды — процесс легко обратимый, зависящий от давления и температуры реакции (в данном случае — паров воды); выход высокотемпературной воды — процесс кинетически трудно обратимый, температура реакции не стабилизируется.

На основании термогравиметрических данных, полученных в квазиравновесных условиях, можно говорить по крайней мере о четырех типах гидроксидов, имеющих разные скорости и температурные интервалы выхода при нагреве, °C: 200 ÷ 400, 400 ÷ 500, 500 ÷ 750, 750 ÷ 1000. Эти особенности поведения осадочных минералов группы глауконита отмечались ранее при нагреве в линейном режиме.

МГГ, прогретые в квазиравновесных условиях до наступления термодинамически устойчивого состояния (750°C), восстанавливают при регидратации лишь молекулярную воду, причем количество ее меньше, чем в исходном образце. В не полностью дегидратированном образце (540°C) при регидратации аналогично данным динамического нагрева, по-видимому, частично восстанавливаются и гидроксилы, поскольку количество высокотемпературной воды, выделившейся при нагреве выше 540°C, превышает то, что должно остаться в исходном образце после нагрева до этой температуры.

Метод нагрева МГГ в квазиравновесных условиях позволяет уточнить температуры реакций дегидратации и дегидроксилации, особенно в сложных случаях. Для селадонита, булайинита, глауконита и сколита (соответственно) температуры дегидратации равны °C: 65, 60, 110, 110; главные температуры дегидроксилации, °C: 590, 530, 475 и 625, 550. Метод позволяет уточнить количество высокотемпературной воды (см. таблицу) в структуре МГГ, однако формы воды окончательно не выяснены.

Т а б л и ц а

Содержание воды в образцах МГГ по данным разных методов анализа

Образец	Вода									
	низкотемпературная			высокотемпературная				общая		
	I	II	III	I (до 800°)	I (до 1000°)	II	III	I	II	III
Селадонит из Завалья	1,4	0,8	0,46	3,4	3,4	4,3	5,3	4,8	5,1	5,76
Глауконит										
Пилтене	4,5	2,25	1,58	3,6	3,6	4,0	5,2	8,1	6,25	6,78
З-ХП-27	3,5	2,5	1,86	4,1	4,4	5,0	6,3	7,9	7,5	8,16
Я-56-9	3,1	2,0	0,76	4,7	5,1	4,0	7,21	8,2	6,0	7,97

Примечание. Содержание воды (%) в образцах МГГ по данным: 1,22 — термического (I — в квазиравновесном режиме, II — в линейном режиме нагрева) и III — химического анализов. Анализ проведен в ИГиГ СО АН СССР, аналитик А. Г. Сухаренко.

ЛИТЕРАТУРА

- Габуда С. П. Кристаллохимия водорода.— Наука в Сибири, 1983, № 42, с. 7.
- Казаков А. В. Термика и растворимость минералов фосфоритных фаций.— В кн.: Труды 2-го Сопещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1937.
- Корнева Т. А., Николаева И. В. Термические исследования глауконита и зернистых аутигенных глауконитоподобных силикатов.— В кн.: Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М.: Наука, 1971, с. 132—144.
- Лазаренко Е. К. Вопросы номенклатуры и классификации глауконита.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 3-4. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1956, с. 345—379.
- Лазаренко Е. К., Павлшин В. И. О соотношении селадонита и свитальскита.— Минералогия осадочных образований, 1976, № 3, с. 21—32.
- Логвиненко В. А. Термический анализ координационных соединений и клатратов.— Новосибирск: Наука, 1982.— 128 с.
- Николаева И. В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава.— В кн.: Проблемы общей и региональной геологии. Новосибирск: Наука, 1971, с. 320—336.
- Николаева И. В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях.— Новосибирск: Наука, 1977.— 319 с.
- Николаева И. В., Гусев Г. М., Юсупов Т. С. и др. Проблема неизменных и измененных минералов группы глауконита.— В кн.: Минералогия и геохимия глауконита. Новосибирск: Наука, 1981, с. 55—69.
- Формозова Л. Н. Глауконитовые пески урочища Кызыл-Сай.— М.: Изд-во АН СССР, 1949.— 447 с.
- Юхневич Г. В., Казаков Т. А., Корякин А. В. Формы водородных соединений кислорода в глауконите и их связь с выделением аргона из кристаллической решетки при нагреве.— В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 494—501.
- Cimbalnikowa A. Water in glauconites.— Acta Univ. Carol. Geol., 1971, N 3, p. 197—208.
- Grim R. E., Rowland R. A. Differential thermal analyses of clay minerals and other hydrous materials.— Amer. Miner., 1942, v. 27, p. 746—761.
- McRae S. G. Glauconite.— Earth Sci. Rev., 1972, v. 8, N 4, p. 397—440.
- McRae S. G., Lambert A. Study of some glauconites from Cretaceous and Tertiary formations in south-east England.— Clay Miner., 1968, N 7, p. 431—440.
- Paulik F., Paulik I. Investigation under Quasi-isothermal and Quasi-isobaric conditions by means of the derivatograph.— J. Therm. Anal., 1973, v. 5, p. 253—270.
- Ross C. S. The optical properties and chemical composition of glauconite.— Proc. US Nat. Museum, 1926, v. 69, N 2628, p. 1—15.
- Sabatier G. Recherches sur la glauconite. 9 — Bul. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 1949, v. 72, p. 474—542.
- Smulikowski K. The problem of glauconite.— Archiwum mineralogiczne, 1954, v. 18, N 1, p. 21—420.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Бокий Г. Б.</i> Перспектива создания естественной классификации химических соединений, в том числе минералов	3
<i>Бокий Г. Б., Гинзбург И. В.</i> Систематика минеральных видов в семействе пироксенов	12
<i>Пальчик Н. А., Антипин М. Ю., Васильев В. И., Потехин К. А.</i> О структуре минерала шаховита Hg_4SbO_6	36
<i>Архипенко Д. К., Федорова Е. Н., Шебанин А. П., Орехов Б. А.</i> Уточнение пространственной группы и новые кристаллохимические данные о $Pb(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$	40
<i>Архипенко Д. К., Солотчина Э. П., Ковалева Л. Т., Корнева Т. А.</i> Новые данные о структурной трансформации хлоритов при термической обработке	46
<i>Девяткина Е. Т., Пальчик Н. А.</i> Рентгенографические характеристики синтетических Na-, K- NH_4 -алунинов и ярозитов	59
<i>Григорьева Т. Н., Васильева А. И.</i> Характеристика вернадита из Fe — Mn конкреций поднятия Маркус	63
<i>Столповская В. Н., Григорьева Т. Н., Ножкин А. Д.</i> ИК-спектроскопия и рентгенография высокофористого зуннита	68
<i>Солотчина Э. П., Столповская В. Н., Сухоруков Ф. В.</i> Структурная упорядоченность каолинитов кор выветривания кислых пород и перекрывающих их отложений	75
<i>Корнева Т. А., Юсупов Т. С.</i> Особенности термического поведения тонкодиспергированного арсенопирита	87
<i>Истомин В. Е., Щербакова М. Я.</i> Влияние возбужденных состояний на ЭПР-параметры понов d^1 (d^9), p^1 (p^5)	94
<i>Горяйнов С. В., Шебанин А. П.</i> Спектры комбинационного рассеяния и анализ колебаний эдингтонита, натроллита и гейландита	101
<i>Лысаков В. С.</i> О некоторых центрах УФ- и видимой люминесценции в природных низкотемпературных кварцах	110
<i>Рылов Г. М.</i> Метод интегрального отражения рентгеновских лучей. Измерение на кристаллах GaAs	112
<i>Рылов Г. М., Матросова Т. А., Матросов В. П., Сорокин И. П.</i> Определение плотности дислокаций в синтетических кристаллах бериллата лантана	117
<i>Солнцев В. П., Демина Т. В., Михайлов М. А.</i> Изоморфизм некоторых ионов группы железа в соединениях со структурой берилла по данным ЭПР	121
<i>Солнцев В. П., Букин Г. В., Лохова Г. Г., Вейс Н. С.</i> Спектры ЭПР и оптические спектры поглощения железосодержащих бериллов	128
<i>Каменева М. Ю., Ковалева Л. Т., Николаева И. В., Логвиненко В. А.</i> Структурные изменения минералов группы глауконита при нагревании в квазивзотермических условиях	135
<i>Логвиненко В. А., Николаева И. В., Каменева М. Ю.</i> Изучение процессов дегидратации минералов группы глауконита методом термогравиметрии в квазиравновесных условиях	143

**РЕНТГЕНОГРАФИЯ
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ**

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор издательства *И. С. Цитович*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *Н. А. Пискун*
Технический редактор *С. А. Смородинова*
Корректоры *К. И. Сергеева, Н. М. Горбачева*

ИБ № 23691

Сдано в набор 04.12.84. Подписано к печати 05.08.85. МН-01567. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 3. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 13,3. Усл. кр.-отт. 13,8. Уч.-изд. л. 15. Тираж 1050 экз. Заказ № 496. Цена 2 р. 30 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18. 4-я типография издательства «Наука». 630077 Новосибирск, 77, Станиславского, 25.