

АКАДЕМИЯ НАУК
С С С Р

КРИСТАЛЛОХИМИЯ
И СТРУКТУРА
МИНЕРАЛОВ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

548.3+549

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ

1277



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД · 1974



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

проф. В. А. Франк-Каменецкий (отв. редактор), акад. Н. В. Белов,
канд. геол.-мин. наук С. И. Берхин, Е. М. Доливо-Добровольская,
докт. геол.-мин. наук А. И. Комков, канд. геол.-мин. наук Г. А. Сидоренко,
канд. геол.-мин. наук Т. А. Соседко, А. Э. Гликин

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ

*Утверждено к печати
Всесоюзным минералогическим обществом*

Редактор издательства Л. А. Рейхерт
Художник И. П. Кремлев
Технический редактор О. Н. Скобелева
Корректоры Г. М. Гельфер и А. А. Гинзбург

Сдано в набор 26/VII 1974 г. Подписано к печати 5/XI 1974 г. Формат бумаги 70×108^{1/16}.
Бумага № 1. Печ. л. 9^{1/4} = 12.95 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 13.61. Изд. № 5644. Тип. зак. № 1372.
М-26096. Тираж 1400. Цена 1 р. 36 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука», 199164, Ленинград, Менделеевская линия, д. 1
1-я тип. издательства «Наука», 199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

К $\frac{20805-592}{055 (02)-74}$ 585-74

© Издательство «Наука», 1974

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий том открывает серию тематических сборников Всесоюзного минералогического общества Академии наук СССР, посвященных новым работам в области изучения кристаллохимии и структуры минералов.

Структурно-кристаллохимический аспект имеет сейчас в минералогии и связанных с нею науках — петрологии, геохимии, металлогении, литологии — первенствующее значение, определяя все расширяющиеся возможности использовать кристаллическую структуру минералов для решения наиболее актуальных и практически важных вопросов геологии. Возникают проблемы структурно-кристаллохимического контроля за качеством минерального сырья, установления структурной природы и формы концентрации примесей в минералах, выявления структурной природы изоморфных замещений, характера структурных преобразований в минералах в процессе их метаморфизма, полиморфных и морфотропных преобразований и пр. Фазовый анализ в приложении к природным минеральным образованиям приобретает структурно-кристаллохимический аспект и требует более совершенных и сложных методов рентгеновского анализа не только порошковых, но и монокристалльных препаратов, привлечения современных методов высокотемпературной рентгенографии и рентгеноструктурного анализа.

Особенно важное значение начинают приобретать рентгеноструктурные исследования, в частности, наиболее широко распространенных в природе (породообразующих) минералов с целью выявления связей между их структурно-кристаллохимическими характеристиками и особенностями их генетической истории, вариации параметров структуры и конкретные формы заселения позиций при изоморфных замещениях — все это приобретает новый смысл в геологии как критерии структурного типоморфизма. Выявление этих критериев становится реальным в связи с усовершенствованием методов рентгеноструктурного анализа, переходу к автоматическим дифрактометрам, сопряженным с ЭВМ, что значительно ускоряет темпы решения сложных рентгеноструктурных задач и повышает их качество.

Наряду с наиболее распространенными порошковыми методами, которые издавна являются основными при решении задач геологического материаловедения (фазовый анализ), в практику рентгеновских исследований геологических объектов все шире начинают внедряться монокристалльные методы как основные при определении и уточнении собственно структурных параметров (координат атомов, тепловых констант и заселения позиций). Используя возрастающие методические возможности исследования структурных характеристик минералов, современный минералог все глубже проникает в мир труднейших вопросов кристаллохимической конституции минералов, их структурной перестройки под влиянием

внешних условий (температура, давление, химические воздействия и пр.). На основе расширяющегося фронта структурно-кристаллохимических исследований минералов возникают благоприятные возможности для выявления связей между разными минеральными видами и их разновидностями, упорядочения номенклатуры минералов, создания строго научной классификации минералов, их научной системы.

Сказанное выше определяет всю актуальность выхода в свет данного сборника «Кристаллохимия и структура минералов», который в основном составлен из докладов, прочитанных на Пятом всесоюзном совещании по рентгенографии минерального сырья в Киеве в декабре 1972 г. Сборник включает новые структурные определения и работы по уточнению структурных характеристик минералов таких важных минеральных групп, как каркасные и слоистые силикаты, пироксены, сульфиды, окислы. Следует отметить, что среди этих работ имеются расшифровки кристаллической структуры сложных цирконосиликатов, метаборатов, слоистых силикатов, смешаннослойных структур и поли-типов. Большой методический интерес представляют работы по рентгеновскому изучению смешаннослойных структур слоистых силикатов и упорядоченности в полевых штатах (плагноклазы, калиевые полевые шпаты), пироксенах, колумбитах и тапиолитах различного генезиса.

Серия работ посвящена модельному эксперименту в области синтеза и кристаллохимического исследования структурных преобразований минералов (минералы каолининовой группы, литиевые и аммониевые слюды, танталониобаты) в различных термодинамических условиях.

В ряде работ содержатся новые данные по изучению заполнения позиций изоморфными элементами, структурной природы смешаннослойности, полиморфизма, политипии, топотаксических реакций в минералах, процессов их температурного и химического твердофазового преобразования в природе и в лаборатории.

Основная часть сборника касается рентгеноструктурных исследований минералов, но в нем нашли отражение уникальные возможности электронографии для изучения кристаллического строения дисперсных минералов (слоистые силикаты), в ряде работ умело используется для расшифровки сложных структурных вопросов комплекс различных современных методов исследования.

Хочется отметить, что изданием данного сборника Всесоюзное минералогическое общество продолжает свои славные традиции содействия развитию структурных исследований в минералогии. Ведь еще классические труды академика Е. С. Федорова по теории структуры кристаллов, по симметрии кристаллического строения впервые увидели свет в изданиях Общества. Позднее в «Записках Минералогического общества» систематически публикуются исследования в области структурной минералогии и кристаллохимии, выполненные в нашей стране. Первые расшифровки кристаллических структур минералов и исследования структурной природы изоморфизма, трансформационные преобразования минералов — все это появлялось на страницах «Записок ВМО».

Теперь многочисленные исследования структуры минералов, выполненные общирной армией учеников и последователей Е. С. Федорова, заполняют первый том новой тематической серии «Кристаллохимия и структура минералов».

Проф. В. А. Франк-Каменецкий

А. А. Воронков, В. В. Илюхин, Н. В. Белов

КРИСТАЛЛОХИМИЯ СМЕШАННЫХ АНИОННЫХ КАРКАСОВ

II. ЩЕЛОЧНЫЕ ЦИРКОНОСИЛИКАТЫ

Представление о каркасных структурах обычно ассоциируется с бесконечными трехмерными анионными радикалами из тетраэдров, в которых эти, считающиеся элементарными, составляющие — кирпичи — разделяют с партнерами по каркасу все свои вершины. Кристаллохимия чисто тетраэдрических структур — сульфидов (производных от сфалерита) рассмотрена Е. Парте (Parthe, 1964). Возникновение подобных каркасов из тетраэдров в силикатах связывается со «способностью» кремния (и его наиболее частых заместителей — Al, Zn, Be, Ge, В и т. д.) строить трехмерные вязи: весьма ажурные с крупными пустотами и сквозными каналами и в то же время достаточно эластичные, прочные, сохраняющиеся в различных физико-химических условиях. Среди представителей таких каркасов наиболее характерны различные алюмосиликаты и в первую очередь цеолиты (Белов, 1961).

Расшифровки кристаллических структур последних лет (Воронков и др., 1961, 1970; Никитин и др., 1964; Woodrow, 1964; Fleet, 1965; Moore и др., 1967; Скат и др., 1969; Чернов и др., 1970; Сизова и др., 1972) показали, что при сохранении двух главных условий образования каркасов, а именно отсутствии свободных вершин у комплексных анионов и функциональном равноправии входящих в каркас катионов, могут возникать каркасы смешанного типа, которые составлены стереометрически разными элементами: октаэдрами и тетраэдрами.* В таких каркасах по аналогии с классическими тетраэдрическими каждый атом кислорода поделен между двумя и только двумя полиэдрами, участниками трехмерной вязи. Последнее условие диктует общую формулу каркаса, в которой отражается постоянство отношения суммы ядер комплексных анионов к числу атомов О. Для алюмосиликатного каркаса оно равно 1 : 2, и формула принимает вид



В подробно разбираемом нами случае смешанных (октаэдр плюс тетраэдр) каркасов на каждый октаэдрический атом А приходится $1/2 \times 6 = 3$, а на тетраэдрический (В) — $1/2 \times 4 = 2$ собственных атома О. При отношении $A : B = m : n$ приходим к общей формуле $A_m B_n O_{3m+2n}$; суммарный

* Наиболее четко в роли равноправного партнера Si по анионному смешанному каркасу выступает Zr (в октаэдре). Представление об анионообразовательной функции Zr (Белов, 1963) может быть распространено и на трехвалентные катионы Sc, Y, TR.

заряд радикала определяется соотношением валентностей ядер А и В. В частности, для силикатов, где А = Ti, Zr, Hf, имеем

$$[A_m B_n O_{3m+2n}]_{\infty\infty\infty}^{2m-}, \quad (2)$$

а при А = Sc, Y, TR:

$$[A_m B_n O_{3m+2n}]_{\infty\infty\infty}^{3m-}. \quad (3)$$

Два последних выражения объединяются:

$$[A_m B_n O_{3m+2n}]_{\infty\infty\infty}^{(6-w)m-}, \quad (4)$$

где w — валентность октаэдрического атома.

Легко видеть, что формула (4) справедлива для всех смешанных каркасов рассматриваемого типа и не зависит от конкретного сочетания октаэдров и тетраэдров.

Хотя в принципе каждый атом О в каркасе может принадлежать либо двум тетраэдрам, либо двум октаэдрам, либо паре тетраэдр—октаэдр, в дальнейшем под смешанными анионными каркасами будем понимать лишь такие постройки, в которых А-октаэдры дискретны (т. е. не имеют между собой общих элементов), но В-тетраэдры могут сочетаться в любой комбинации. Именно этот случай можно считать отвечающим наиболее четко выраженной анионной функции октаэдрического атома, и наоборот, конденсация октаэдров в пары, колонки, цепочки и т. д. служит свидетельством возрастания его катионной роли.

Указанная дискретность октаэдров возможна не при всякой стехиометрии: верхней границей можно принять отношение А : В = 2 : 3. Действительно, при взаимной изолированности А-октаэдров каждый из них окружен 6 Si-тетраэдрами, и тем самым на одну вершину тетраэдра (общую с А-октаэдром) приходится по 1/6 А-атома. Если Si-тетраэдры в свою очередь также дискретны (наиболее благоприятный вариант), то на каждый атом Si должно приходиться 1/6 × 4 = 2/3 А-атомов (по числу вершин тетраэдра), и тем самым приходим к отношению В(Si) : А = = 1 : 2/3 = 3 : 2, или А : В = 2 : 3.

Если же Si-тетраэдры объединяются в диортогруппы, кольца, цепочки и т. д., то число вершин, общих с октаэдрами, у них сокращается и соответственно уменьшается отношение А : В. Т. е. при А : В = 2 : 3 взаимная изолированность А-октаэдров еще может иметь место в ортосиликатах, но при более высокой концентрации А-компонента невозможна вообще.* Любое отклонение в стехиометрии какого-либо конкретного соединения [от вытекающей из формулы радикала (4)] указывает, что его структура не может быть реализована в форме смешанного каркаса из октаэдров и тетраэдров.

Некоторые варианты сочетания октаэдрических и тетраэдрических фрагментов смешанных каркасов $[A_m B_n O_{3m+2n}]$ при разном отношении Zr : Si иллюстрируются в таблице на примерах конкретных структур цирконосиликатов.

Предельное отношение (разобранное выше) А : В = 2 : 3 встречено в синтетическом цирконосиликате $Na_4 Zr_2 Si_3 O_{12}$, кристаллизующемся в тригональной сингонии (ф. гр. $R\bar{3}c$). Каждый Zr-октаэдр этого конкретного смешанного каркаса окружен 6 Si-тетраэдрами, и каждый Si-тетраэдр разделяет свои вершины с 4 Zr-октаэдрами. Наиболее характерный инкремент структуры — это нанизанная на ось $\bar{3}$ трехэтажная

* Тем самым становится понятным наличие в синтетическом цирконосиликате $Na_2 ZrSiO_5$ бесконечных колонок из Zr-октаэдров, казавшихся нетипичными для «индивидуалиста»-циркония (отношение Zr : Si = 1 : 1 > 2 : 3).

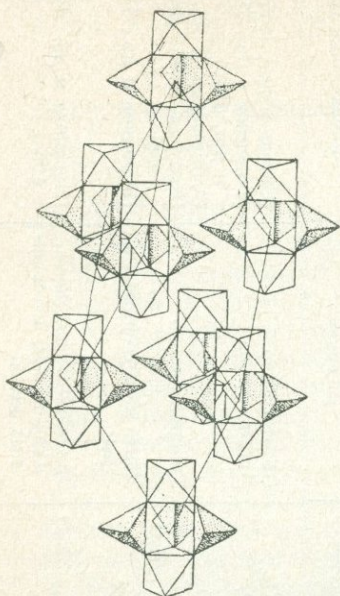
группировка из двух поставленных на грань октаэдров, связанных по экватору тремя тетраэдрами так, что между октаэдрами возникает пустая тригональная призма. Весь каркас можно собрать из этих малых «китайских фонариков» (каждый из них окружам 6 подобными соседями по закону оси $\bar{3}$). На рис. 1 представлен один элементарный ромбоэдр структуры с указанными фонарями в узлах ячейки (для большей ясности рисунка опущен фонарик в самом центре ячейки). Между расположенными друг под другом на одной вертикали фонариками образуется в форме удлиненного октаэдра полость, которая занята частью атомов Na из общего их числа в химической формуле цирконосиликата. В горизонтальной плоскости к каждому фонарику, по его экватору (по квадратным граням пустых тригональных призм) примыкают три более крупные и изометричные полости, окаймленные 4 октаэдрами и 5 тетраэдрами. Эти пустоты заняты остальными атомами Na. Наличие в структуре одних лишь ортотетраэдров делает каркас весьма плотным без достаточно широких сквозных каналов (полости имеют ограниченный объем).

Отношение $A : B = 1 : 2$ отражает сочленение Si-тетраэдров в диортогруппы $[Si_2O_7]$. Каркас строится по принципу: каждая диортогруппа окружена октаэдрами и каждый октаэдр — 6 сорогрушами. При этом оси сорогруш — гантелей Si_2O_7 — должны быть в идеале параллельны тройным осям октаэдров, так что в каркасе имеет место чередование слоев геометрически одинаковых полиэдров со слоями из полиэдров другого сорта (Воронков и др., 1973). Этот тип постройки представлен обширным семейством щелочных пиросиликатов, в которых в качестве А-атомов выступают элементы как 4-й (Zr, Hf), так и 3-й (Sc, Y, TR) групп таблицы Менделеева. Хотя принципиальная схема построения обеих структур одинакова, в каждой из них представлен свой особый тип смешанного каркаса (в зависимости от валентности А-катиона). Отсылая за подробным описанием каркасов (Воронков и др., 1973), ограничимся краткой характеристикой каркаса I типа, реализующегося в двух

Возможные сочетания дискретных А-октаэдров с Si-тетраэдрами в каркасах смешанного типа

Отношение А : В	Число сортов В-тетраэдров	Характер окружения каждого В-тетраэдра	Формула смешанного каркаса	Примеры структур	Вид кремнекислородного радикала	Литературный источник
2 : 3 (2 : 3)	1	4 октаэдра	$A_2B_3O_{12}$	$Na_4Zr_2Si_3O_{12}$	Ортотетраэдр	(Слова и др., 1972)
1 : 2 (2 : 4)	1	3 октаэдра + 1 тетраэдр	AB_2O_7	$Na_2ZrSi_2O_7$ $K_2ZrSi_2O_7$	Диортогруппа	(Воронков и др., 1970; Чернов и др., 1970)
2 : 5 (2 : 5)	—	2 октаэдра + 2 тетраэдра	$A_2B_5O_{16}$	$Na_4Zr_2Si_5O_{16}$	—	(Алямовская и др., 1971)
1 : 3 (2 : 6)	1	2 октаэдра + 2 тетраэдра	AB_3O_9	$K_2ZrSi_3O_9$	Тройное кольцо	(Henshaw, 1955; Brunovsky, 1936)
1 : 4 (2 : 8)	2	2 октаэдра + 2 тетраэдра	AB_4O_{11}	$Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$	Лента из четверных колец	(Воронков и др., 1961)
1 : 5 (2 : 10)	—	1 октаэдр + 3 тетраэдра	AB_5O_{13}	—	—	—
1 : 6 (2 : 12)	1	1 октаэдр + 3 тетраэдра	AB_6O_{18}	$Na_2ZrSi_6O_{18} \cdot 3H_2O$ $K_2ZrSi_6O_{18}$	Эпидимитовая лента. Слой из 8-, 6- и 4-членных колец	(Норонова и др., 1964; Fleet, 1965)

щелочных цирконосиликатах $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Воронков и др., 1973; Чернов и др., 1970) (рис. 2). В неискаженном варианте каркас характеризуется ромбоэдрической симметрией (ф. гр. $R\bar{3}m$) при параллельной ориентировке октаэдров в разреженных слоях и взаимном развороте на 60° тетраэдров в диортогруппах. Между слоями проходят широкие каналы псевдогексагонального сечения, на пересечении которых возникают крупные полости, изображенные на рис. 2. В каждой полости размещается по одному щелочному катиону. В реальных структурах каркас заметно деформирован, и высокая симметрия идеальных моделей проявляется в кристаллах в виде псевдосимметрии.



В заключение остановимся еще на одном из возможных сочетаний октаэдров с радикалом из Si-тетраэдров, а именно таком, когда две вершины каждого тетраэдра поделены еще с двумя такими же тетраэдрами.

Рис. 1. Размещение «китайских фонариков» — икрементов каркаса — по узлам ромбоэдрической ячейки в структуре $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (отношение $A : B = 2 : 3$).

Последнему требованию удовлетворяет, в частности, тройное кольцо $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, установленное в калиевом цирконосиликате вадейте * $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ (Henshaw, 1955) и натриевом катаплевите $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Brunowsky, 1936). Нетрудно увидеть, что для такого смешанного каркаса отношение $A : B = 1 : 3$. Для него характерна гексагональная симметрия (ф. гр. $P6_3/m$) и чередование слоев из одних Zr-октаэдров со слоями из островных групп $[\text{Si}_3\text{O}_9]$. На каждом октаэдре сходится 6 колец, каждое из

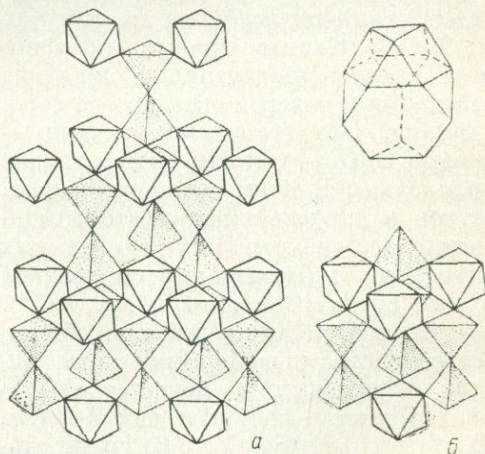


Рис. 2.

а — фрагмент каркаса ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$) в аксонометрии с параллельной ориентировкой всех октаэдров при $A : B = 1 : 2$; б — изолированная полость в полиэдрическом и точечном вариантах. Четко видны гексагональные и квадратные окна, а также гексагональное сечение фонаря.

которых в свою очередь имеет 6 соседей — октаэдров (3 сверху и 3 снизу). Нетрудно и в этой архитектурной композиции (рис. 3) выделить уже отмеченные ранее для каркаса Na, Zr-ортосиликата (рис. 1) более крупные «кирпичи» — группировки из двух октаэдров и замыкающих их трех

* Недавно определена кристаллическая структура синтезированного Ti-аналога вадейта $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ (Шумяцкая и др., 1973).

тетраэдров.* Однако в случае вадеита (и катаплеита) закон объединения их в каркас более прост: происходит сочленение друг с другом всех «фонариков» одного этажа с конечным результатом — постройкой из тройных колец и непрерывных колонок, идущих вдоль оси b_3 , в которых

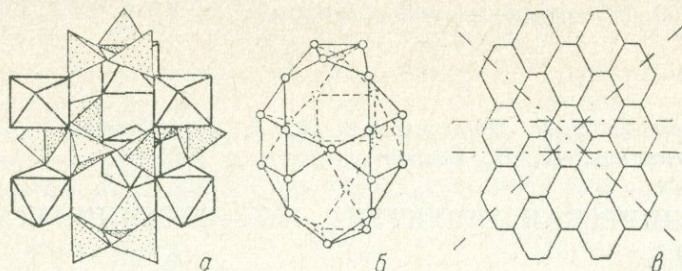


Рис. 3.

a — фрагмент смешанного каркаса (структура вадеита) при $A : V = 1 : 3$, иллюстрирующий генезис крупных полостей; *b* — геометрическая форма полости; *в* — взаимное расположение пустот в структуре — разрез, параллельный (100). Штрих-пунктиром обозначены направления каналов.

чередуются заселенные Zr-октаэдры и пустые тригональные призмы.** Объединение Si-тетраэдров в кольца имеет результатом то, что смешанный каркас данного типа выгодно отличается большой ажурностью. В нем существуют широкие сквозные каналы вдоль нескольких направлений, а объем возникающих пустот*** достаточен для помещения в них таких двух крупных катионов, как $K^+(r = 1.39 \text{ \AA})$.

ЛИТЕРАТУРА

- Алямовская К. В., Чухланцев В. Г. Взаимодействие некоторых цирконсилкатов натрия с водой в гидротермальных и динамических условиях. — Химия и хим. технология, 1971, т. XIV, № 6.
- Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Белов Н. В., Анионная функция Ti и Zr. Титанаты, цирконаты, титаносиликаты, цирконосиликаты. — Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, 1963, т. 17, № 24.
- (Бруновский Б. К.) Brunowsky B. K. Die Struktur des Katapleits ($Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$). — Acta physicochim. USSR, 1936, т. 5.
- Воронков А. А., Пятенко Ю. А. Кристаллическая структура власовита. — Кристаллография, 1961, т. 6.
- Воронков А. А., Сизова Р. Г., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных анионных каркасов. I. Щелочные соросиликаты циркония и скандия. — Кристаллография, 1973, т. 18, № 4.
- Воронков А. А., Шумяцкая Н. Г., Пятенко Ю. А. О кристаллической структуре новой природной модификации $Na_2Zr[Si_2O_7]$. — Журн. структ. химии, 1970, т. 11, № 5.
- Неронова Н. Н., Белов Н. В. О Кристаллической структуре эльзидита $Na_2Zr[Si_6O_{15}] \cdot 3H_2O$. — Кристаллография, 1964, т. 9, № 6.
- Никитин А. В., Илюхин В. В., Литвин Б. Н., Мельников О. К., Белов Н. В. Кристаллическая структура синтетического титаносиликата натрия $Na_2(TiO)[SiO_4]$. — ДАН СССР 1964, т. 157, № 6.
- Сизова Р. Г., Воронков А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. О кристаллической структуре $Na_4Zr_2[SiO_4]_3$. — ДАН СССР, 1972, т. 205, № 1.
- Скшат С. М., Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура синтетического Na, Sc-силиката $Na_3Sc[Si_2O_7]$. — ДАН СССР, 1969, т. 184, № 2.
- Чернов А. Н., Максимов Б. А., Илюхин В. В., Белов Н. В.

* На строго геометрическом языке — две половины октаэдра плюс три тетраэдра.

** С точки зрения сугубо геометрической кристаллографии первые — в особых точках 6-ной зеркальной оси, вторые — в особых точках 6-ной инверсионной оси.

*** У них верхней и нижней кромкой служат тройные кольца $[Si_3O_9]$.

- Кристаллическая структура моноклинной модификации К, Zr-диортосиликата $K_2ZrSi_2O_7$. — ДАН СССР, 1970, т. 193, № 6.
- Шумляцкая Н. Г., Блинов В. А., Воронков А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. Гидротермальный синтез и кристаллическая структура Ti-вадеита. — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 3.
- Fleet S. G. The crystal structure of dalyite. — Zs. Krist., 1965, Bd. 121.
- Henshaw D. E. The crystal structure of wadeite. — Miner. Mag., 1955, vol. 30.

*Р. Г. Сизова, Н. Г. Шумляцкая, А. А. Воронков,
В. В. Илюхин, Н. В. Белов*

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Na_4Zr_2 -ОРТОСИЛИКАТА $Na_4Zr_2[SiO_4]_3$

Синтетическое соединение $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$ — одна из фаз в системе $Na_2O-ZrO_2-SiO_2$ (D'Ans, I. Löffler, 1930; Полежаев и др., 1966) — кристаллизуется в тригональной системе. Федоровская группа $D_{3d}^6 = R\bar{3}c$. Параметры элементарного ромбоэдра $a_{rh} = 9.05 \text{ \AA}$, $\alpha_{rh} = 60^\circ 35'$. Константы дважды центрированной гексагональной ячейки, более удобной при расшифровке структуры: $a_h = 9.10 \text{ \AA}$, $c_h = 22.07 \text{ \AA}$. Объем $V = 1583 \text{ \AA}^3$, плотность $\rho = 3.3 \text{ г/см}^3$ (определена по микронавеске В. Ф. Недобой, ИМГРЭ), число формульных единиц в рабочей ячейке $Z = 5.7 \approx 6 \approx 2 \times 3$.

В камере КФОР на Mo-излучении получены пять (0—4) разверток слоевых линий при вращении образца вокруг оси a_h и одиннадцать (0—10) разверток вдоль оси c_h . Интенсивности оценивались с помощью шкалы $\sqrt[4]{Z}$ из марок почернения, поглощение не учитывалось.

Модель структуры сконструирована по двумерным данным — проекциям xy и yz . Из анализа патерсоновской карты $P(xy)$ найдено расположение Zr и Si. Локализация легких атомов (O и Na) на боковой проекции осуществлена с помощью серии обычных и разностных синтезов электронной плотности.

$12 = 4 \times 3$ атомов Zr располагаются на осях $\bar{3}$ в 12(4)-кратной позиции $00z$. Атомов Na два сорта. $6(2) Na_I$ находятся в центрах симметрии $000, 00\frac{1}{2}$ на тех же осях $\bar{3}$, что и атомы Zr. Атомы Na_{II} расположены на горизонтальных осях 2 в 18(6)-кратной позиции $x0\frac{1}{4}$. Над Na_{II} на параллельных осях 2 в кристаллографически аналогичных позициях находятся тетраэдрические Si^{4+} . Все атомы O распределены по двум общим 36(12)-кратным позициям. Предварительные координаты независимых атомов приведены в таблице. Факторы расходимости $R_{hk0} = 0.113$ при $V_{общ} = -0.29 \text{ \AA}^2$, $R_{0kl} = 0.169$ при $V_{общ} = 0.08 \text{ \AA}^2$.

Координаты базисных атомов в структуре $Na_4Zr_2[SiO_4]_3$
(гексагональный аспект)

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c
Zr	(c)	0	0	0.146
Na_I	(b)	0	0	0
Na_{II}	(e)	0.300	0.300	0.250
Si	(e)	0.300	0.300	0.750
O	(f)	0.183	0.183	0.083
O	(f)	0.183	0.183	0.688

Основу структуры составляет каркас (смешанного типа) из дискретных Zr-октаэдров и Si-тетраэдров. В объединении полиэдров разного сорта в трехмерную вязь участвуют все кислородные вершины. Поскольку Si-тетраэдры взаимно изолированы, изучаемая фаза формально относится к числу ортосиликатов, и формула соединения может быть написана как $\text{Na}_4\text{Zr}_2[\text{SiO}_4]_3$.

В трехмерном каркасе четко выделяются идущие вдоль осей $\bar{3}$ шереинги из разьединенных Zr-октаэдров, проложенных пустыми тригональными призмами и октаэдрами Na_I . Таким образом, каждая колонка распадается на тройки заполненных полиэдров, чередующихся с вакантными призмами. Колонки на соседних осях $\bar{3}$ связаны одиночными тетра-

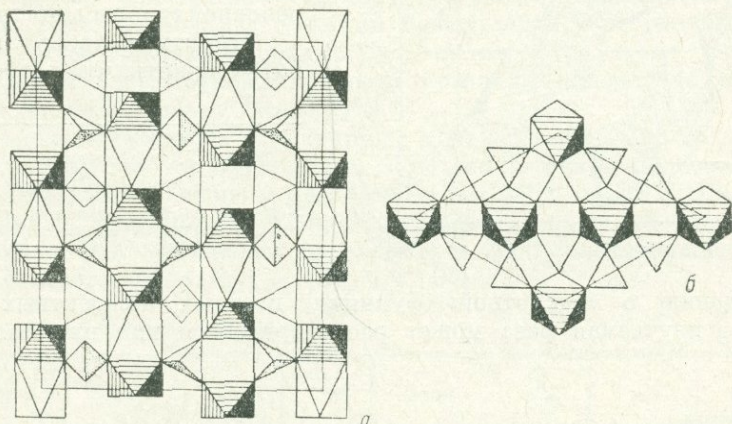


Рис. 1. Структура $\text{Na}_4\text{Zr}_2[\text{SiO}_4]_3$ в гексагональном аспекте.
а — слой структуры, параллельный (110); б — проекция вдоль оси $\bar{3}$.

эдрами SiO_4 , напизанными на винтовые оси 3-го порядка (рис. 1, а). Полиэдр Na_{II} — десятивершинник. Основные межатомные расстояния приведены ниже, А:

Zr—O	1.90—2.18
Si—O	1.54—1.72
Na_I —O	2.48
Na_{II} —O	2.47—2.90

Цирконосиликат $\text{Na}_4\text{Zr}_2[\text{SiO}_4]_3$ — новый структурный тип, но весьма интересно родство его структуры с кубической структурой граната. Аналогия проявляется уже в стехиометрии двух соединений: $\text{A}_3^{2+}[\text{B}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3]$ — гранат и $\text{A}_4^{+}[\text{B}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3]$ — цирконосиликат, но в результате замен трехвалентного катиона в гранате на четырехвалентный в цирконосиликате и щелочноземельного на щелочной в цирконосиликате в группе А число атомов увеличивается на единицу. В гранате, как и в разбираемой фазе, дискретные В-октаэдры образуют с Si-тетраэдрами трехмерную вязь, пустоты которой заняты крупными катионами A^{2+} .

Вдоль тройных непересекающихся осей кубической ячейки граната (рис. 2) (Белов, 1947, 1958, 1962) возникают бесконечные колонки из октаэдров, проложенных пустыми тригональными призмами. При понижении симметрии в цирконосиликате сохраняется одна ось 3-го порядка, и вдоль нее (рис. 1, б) вытянуты гранатоподобные колонки из Zr-октаэдров, в которых половина пустых (в гранате) тригональных призм заменяется на

октаэдры Na_I -атомов, «избыточные» в формуле Na -цирконосилката по сравнению с гранатовой формулой. Na_{II} -десятивершинники цирконосилката, играющие роль А-полиэдров в гранате, плотно одевают с трех сторон гранатоподобные колонки.

Если в описанном тригональном цирконосилкате выделены одиночные колонки вдоль 3-них осей гранатовой структуры, то в тетрагональном везувиане сохраняются колонки, направленные вдоль (также непересекающихся) 4-ных осей основной гранатовой структуры.

Структура $\text{Na}_3\text{Zr}_2[\text{SiO}_4]_3$ может служить иллюстрацией к

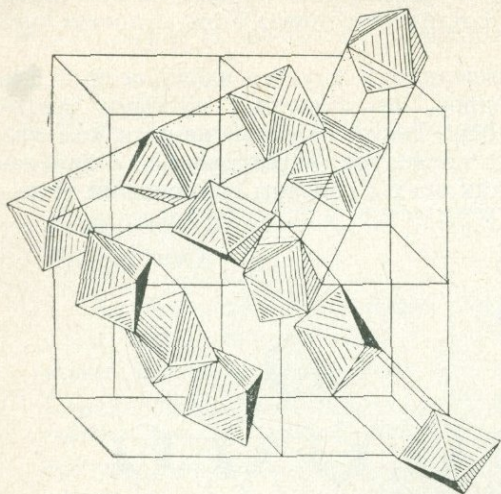


Рис. 2. Структура граната $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$.

Колонки из В-октаэдров и пустых тригональных призм вдоль четырех непересекающихся осей 3-го порядка.

представлению о «кислотной» функции цветных 4-валентных атомов (Ti, Zr), а изучаемая фаза может рассматриваться как цирконосилкат натрия.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1947.
 Белов Н. В. Кубические структуры с непересекающимися тройными осями: анальцит—гранат—цирит. Очерки по структурной минералогии. — Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, 1958, № 12, с. 21.
 Белов Н. В. Гранат и турмалин. Очерки по структурной минералогии. — Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва, 1962, № 16, с. 34.
 Полежаев Ю. М., Чухланцев, В. Г., Пивник Л. Я. Получение и свойства цирконодисульфата натрия. — Изв. вузов, сер. Химия и хим. технология, 1966, т. 19, № 2, с. 167.

*Ю. К. Егоров-Тисменко, М. А. Симонов,
 Д. П. Шашкин, Н. В. Белов*

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЭНДОГЕННЫХ МЕТАБОРАТОВ КАЛЬЦИЯ — ФРОЛОВИТА И ПЕНТАГИДРОБОРИТА

Минералы фроловит $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и пентагидроборит $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ группы водных метаборатов кальция (Лисицын и др., 1965; Шашкин и др., 1971) характеризуются максимальным содержанием воды.

Рентгенографические исследования, проведенные методами Лауэ и качания, позволили установить триклинную симметрию обоих минералов (лауэкласс $C_i = \bar{1}$) и параметры элементарных ячеек. Для фроловита — $a = 7.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $b = 5.70 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 7.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $\alpha = 108.5 \pm 0.5^\circ$, $\beta = 101.5 \pm 0.5^\circ$, $\gamma = 108.5 \pm 0.5^\circ$, $Z = 2$, $\rho_s = 2.4 \text{ г/см}^3$, $\rho_x = 2.19 \text{ г/см}^3$; для пентагидроборита — $a = 7.875 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $b = 6.534 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 8.104 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $\alpha = 111^\circ 32'$, $\beta = 111^\circ 20'$, $\gamma = 72^\circ 42'$, $Z = 2$,

$\rho_o = 2.00 \text{ г/см}^3$, $\rho_x = 2.02 \text{ г/см}^3$. Параметры пентагидроборита уточнены методом монокристалльной съемки на дифрактометре ДРОН-1.

Экспериментальный материал составили интенсивности отражений с кфорограмм (MoK_α -излучение), $0kl$, $hOl-h4l$ ($\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1.04 \text{ \AA}^{-1}$) для фроловита и $hOl-h5l$, $0kl$ и $hk0$ ($\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1.09 \text{ \AA}^{-1}$) для пентагидроборита, оцененные по стандартной $\sqrt[4]{2}$ -шкале марок почернения.

Статистика интенсивностей в зонах hOl и $0kl$ для фроловита и hOl , $0kl$ и $hk0$ для пентагидроборита, выполненная с учетом эффекта полутяжелых Са (Илюхин, 1962), позволила для дальнейших исследований остановиться на centrosymmetricной федоровской группе $P\bar{1}$.

Расшифровка кристаллических структур выполнена методом тяжелого атома по схеме: из анализа функций межатомных векторов были локализованы более тяжелые базисные Са. Анализ построенных трехмерных распределений электронной плотности позволил однозначно дифференцировать и локализовать атомы О и В.

Уточнение полученных структурных моделей выполнено методом наименьших квадратов по программам «Рентген-4» (Тарнопольский и др., 1963) и «Кристалл» (Товбис и др., 1968) в ВЦ МГУ на ЭВМ БЭСМ-4. Заключительные факторы расходимости, рассчитанные по координатам (таблица) для 1000 отражений (фроловит) и 2000 (пентагидроборит), составили соответственно $R_{hkl} = 13.7$ и 12.9% .

Координаты базисных атомов

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
Фроловит				Пентагидроборит			
Са	0.238	0.016	0.189	Са	0.001	0.404	0.234
(ОН) ₁	0.065	0.703	0.299	(ОН) ₁	0.062	0.065	0.309
(ОН) ₂	0.085	0.297	0.067	(ОН) ₂	0.115	0.143	0.984
(ОН) ₃	0.141	0.367	0.385	(ОН) ₃	0.112	0.202	0.705
(ОН) ₄	0.186	0.783	0.832	O ₄	0.856	0.347	0.808
(ОН) ₅	0.242	0.143	0.682	(ОН) ₅	0.721	0.299	0.008
(ОН) ₆	0.426	0.738	0.162	(ОН) ₆	0.537	0.261	0.688
(ОН) ₇	0.470	0.231	0.528	(ОН) ₇	0.407	0.382	0.119
(ОН) ₈	0.488	0.618	0.810	(H ₂ O) ₈	0.797	0.485	0.445
B ₁	0.028	0.407	0.234	(H ₂ O) ₉	0.595	0.140	0.348
B ₂	0.448	0.326	0.712	B ₁	0.678	0.370	0.845
				B ₂	0.001	0.190	0.785

Анализ баланса валентных усилий позволил считать, что вся анионная часть структуры фроловита представлена ОН-группами, но в структуре пентагидроборита — налицо О, ОН и H₂O.

Атом Са в фроловите окружен восьмью ОН-группами в форме дельта-додекаэдра с расстояниями Са—(ОН) = 2.39—2.62 Å (ср. 2.52 Å) при ребрах (ОН)—(ОН) = 2.35—4.13 Å (ср. 3.21 Å). У атома Са в структуре пентагидроборита семь ближайших соседей О(ОН) на расстояниях 2.37—2.57 Å (ср. 2.43 Å) при О—О(ОН) = 2.28—4.27 Å (ср. 3.35 Å). Если включить в координационную сферу кальция восьмой лиганд О(ОН), отстоящий от Са на 3.58 Å, то можно увидеть искаженный куб, все грани которого сломаны по диагоналям в треугольники до общего их числа 12. Это роднит структуру пентагидроборита со структурами фроловита (Егоров-Тисменко и др., 1972), уралборита (Шашкин и др., 1969) и кальциборита (Шашкин и др., 1970), все с атомом Са тоже в дельта-додекаэдре

с восемью $O(OH)$ в вершинах. В шести вершинах Ca -полиэдра в пентагидроборите — OH^- -группы, седьмая вершина — H_2O .

Тетраэдры вокруг двух независимых B через общий атом O объединяются в островной двудерный анион $[B_2O(OH)_6]^{2-}$, в то время как

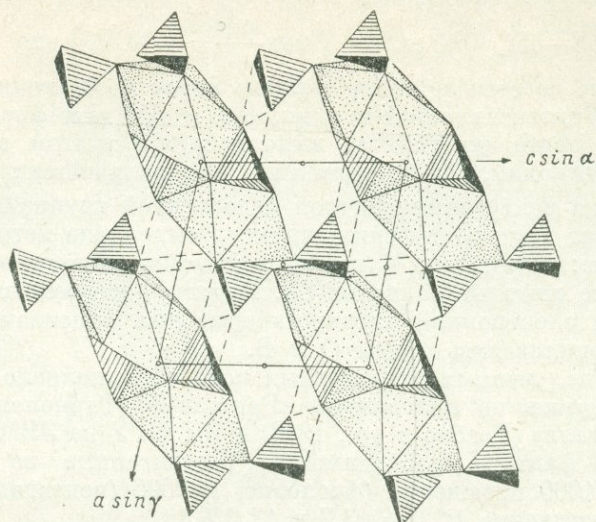


Рис. 1. Фроловит, проекция xz .

в структуре фроловита катионы B находятся в изолированных тетраэдрах.

Для обеих структур характерны валентно-насыщенные слои, объединяющиеся в единый архитектурный комплекс лишь водородными связями.

В фроловите (рис. 1) слои $Ca-[B(OH)_4]_2$ в виде стенок (101) тянутся вдоль диагонали $a + c$ параллельно оси b . В структуре пентагидроборита (рис. 2) стенки $Ca-[B_2O(OH)_6]$ параллельны грани bc . Между слоями в пентагидроборите располагаются не входящие в координационные многогранники катионов молекулы H_2O , которые выступают в роли соединительного звена, объединяя их в единый каркас через гидроксил-водородные связи. Длина этих связей — расстояния $O-OH$ — колеб-

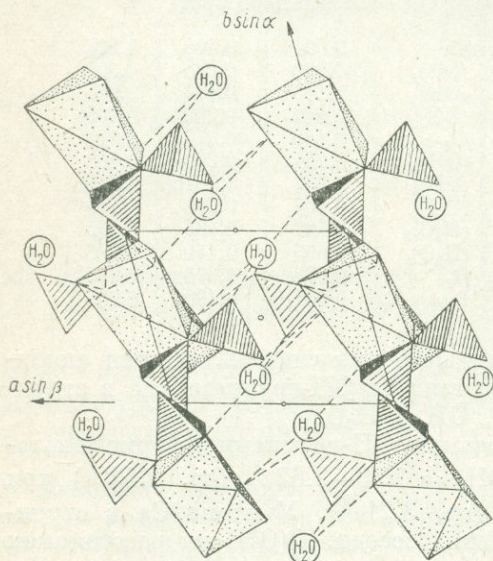


Рис. 2. Пентагидроборит, проекция xy .

лются от 2.62 до 2.97 Å и от 2.67 до 3.02 Å в фроловите (на наших иллюстрациях вероятные водородные связи показаны пунктиром).

В обеих структурах стенки построены из спаренных Ca -восьмивершинников с общим ребром, на середине которого — центр инверсии, принятый за начало ячейки. $B(OH)_4$ — тетраэдры двух сортов: одни находятся в плоскости стенок и соединяют пары Ca -полиэдров в единый

слой, другие — обращены вершинами в сторону соседнего слоя, способствуя объединению слоев через водородные связи.

В соответствии с расшифрованными структурами развернутые кристаллохимические формулы фроловита — $\text{Ca}[\text{V}(\text{OH})_4]_2$, пентагидроборита — $\text{Ca}[\text{V}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Егоров-Тисменко Ю. К., Гущина А. Е., Шашкин Д. П., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура фроловита $\text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}[\text{V}(\text{OH})_4]_2$. — ДАН СССР, 1972, т. 202, № 1.
- Илюхин В. В. Некоторые замечания о статистическом анализе интенсивностей при наличии в нецентросимметричной (ацентричной) ячейке тяжелого атома. — Кристаллография, 1962, т. 7, № 5.
- Лисицын А. Е., Малинко С. В., Румянцева Г. С. О новых находках фроловита и пентагидроборита. — ДАН СССР, 1965, т. 164, № 1.
- Тарнопольский Б. Л., Андрианов В. И. Программирование некоторых структурных задач на большой электронно-вычислительной машине. — ЖСХ, 1963, т. 4, № 3.
- Товбис А. Б., Щедрих Б. М. Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов. Изд-во МГУ, 1968.
- Шашкин Д. П., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура уралборита $\text{Ca}_2[\text{V}_4\text{O}_4(\text{OH})_8]$. — ДАН СССР, 1969, т. 189, № 3.
- Шашкин Д. П., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура кальциборита $\text{CaV}_2\text{O}_4 = \text{Ca}_2[\text{VO}_4\text{VO}]_2$. — ДАН СССР, 1970, т. 195, № 2.
- Шашкин Д. П., Симонов М. А., Белов Н. В. Рентгенографические исследования группы природных метаборатов кальция. — Кристаллография, 1974, т. 16, № 1.

Н. И. Органиова

О СТРУКТУРЕ АШАРИТА

Минерал ашарит MgHVO_3 встречается в природе в виде тонкокристаллических или волокнистых образований. Расшифровка его структуры оказалась возможной только после того, как были обнаружены кристаллики, представляющие собой полисинтетические двойники. Китайские исследователи Пен Чжи-чжун и др. (1963) на основании двухмерных рентгенографических данных предложили модель структуры ашарита. Пространственная группа — $P2_1/a$, $a = 12.50 \text{ \AA}$, $b = 10.43 \text{ \AA}$, $c = 3.14 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 40'$, $Z = 8$, плоскость двойникования (100). Основу структуры

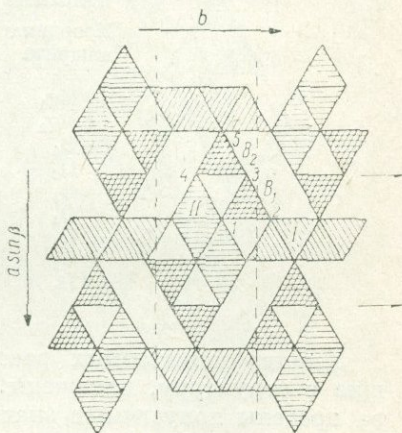


Рис. 1. Идеализированная проекция структуры ашарита вдоль оси z .

Римскими цифрами обозначены номера атомов магния, арабскими — кислорода

(рис. 1, заимствованный из цитируемой работы) составляют стенки из Mg-октаэдров, сконденсированные из двойных лент, вытянутых вдоль оси c . Стенки соединяются друг с другом посредством сдвоенных V-треугольников. Из баланса валентностей авторы приписали два кристаллографически независимых протона атомам кислорода с индексами 4 и 6 (рис. 1).

Данные ИК-спектроскопии, исследовавшиеся и обсуждавшиеся в диссертации Н. В. Островской (1968 г.), в работе «Изучение. . .» (1970),

с несомненностью обнаружили присутствие гидроксила (полоса 3570 см^{-1}). Однако идентификация на спектре валентных колебаний второго водорода не была произведена, и были высказаны сомнения в правильности китайской модели, особенно относительно идентификации кислородов, связанных с протонами.

Все эти обстоятельства побудили автора проверить китайскую модель из трехмерных данных, так как в нашем распоряжении оказался материал одного из месторождений Сино-Корейского щита, полученный от Л. И. Шабьнина. Полисинтетически сдвойникованные кристаллы (Органова, 1964), образовавшиеся метасоматически при большом давлении, при съемке методом Лауэ обнаружили большие внутренние напряжения: кроме астеризма на лауэграммах всех кристаллов наблюдалась сложная форма лауэвских пятен, свидетельствующая о наличии по меньшей мере двух систем скольжения. Для исследования был выбран кристалл с минимальными внутренними напряжениями. Размеры элементарной ячейки: $a = 12.57 \text{ \AA}$, $b = 10.52 \text{ \AA}$, $c = 3.14 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ$.

Экспериментальный набор структурных амплитуд был получен из двух разверток вокруг оси c — $hk0$ и $hk1$ и четырех — вокруг b — $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$ — всего 410 независимых отражений на Си-излучении ($\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.63$). Поправки вводились на фактор LP . Из трехмерного синтеза Патерсона были определены координаты Mg, задание которых для трехмерного синтеза электронной плотности позволило найти координаты всех остальных атомов. Уточнение координат проводилось последовательным построением синтезов электронной плотности, а затем МНК. Окончательное значение факторов расходимости для рефлексов $hk0$ — 13.2%, для трехмерного набора — 18% при $B = 0.2$. Введение индивидуальных тепловых множителей не улучшило R -фактора. Высокие значения факторов расходимости связаны с невозможностью учесть сложные законы искажения дифрагирующего объема. Окончательные значения координат представлены в табл. 1, межатомные расстояния — в табл. 2.

ТАБЛИЦА 1

Координаты атомов в структуре аппарата

Mg_1	0.504	0.137	0.238
Mg_2	0.088	0.920	0.293
O_1	0.426	0.561	0.229
O_2	0.397	0.790	0.234
O_3	0.250	0.653	0.264
O_4	0.246	0.453	0.590
O_5	0.085	0.541	0.287
O_6	0.409	0.294	0.190
B_1	0.362	0.666	0.229
B_2	0.197	0.545	0.398

Анализ межатомных расстояний показывает, что полиэдры, входящие в структуру, искажены, хотя каждый из их размеров не выходит за пределы допустимых значений. Это обстоятельство следует, по-видимому, объяснить тем, что окружение каждого из шести неэквивалентных кислородов неодинаково (рис. 1, 2). Среднее значение Mg_1 —O больше, чем Mg_2 —O (2.13 и 2.10 \AA соответственно). Уточнение методом наименьших квадратов по кратностям для атомов магния показало, что для Mg_1 имеем $\mu = 4.2$ (по сравнению с обычной для этой позиции кратностью 4), что соответствует замещению 3.5% ат. Mg_1 на Fe. Колебания в расстояниях Mg—O составляют от 2.02 до 2.20 \AA . Ребра октаэдров при среднем для Mg_1 -октаэдра 3.01 \AA и 2.98 \AA для Mg_2 имеют длину от 2.73 до 3.14 \AA .

ТАБЛИЦА 2

Межатомные расстояния в структуре ашарита

Mg₁-октаэдр

Mg ₁ -O ₂	2.13	O ₂ -O ₅ '	2.96	O ₂ '-O ₅ '''	3.12
Mg ₁ -O ₂ '	2.16	O ₂ '-O ₆ '	3.04	O ₅ '-O ₅ '''	2.76
Mg ₁ -O ₅	2.19	O ₂ '-O ₆ '	3.01	O ₅ '-O ₅ '''	2.81
Mg ₁ -O ₅ '	2.16	O ₅ '-O ₆ '	3.11	O ₂ '-O ₅ '	2.96
Mg ₁ -O ₆ '	2.02	O ₅ '-O ₆ '	3.04	O ₂ '-O ₅ '''	3.04
Mg ₁ -O ₅ '''	2.13	O ₂ '-O ₂ '	3.14	O ₅ '-O ₅ '	3.14

Ср. 2.13

Ср. 3.01

Mg₂-октаэдр

Mg ₂ -O ₆	2.10	O ₁ -O ₆	2.82	O ₁ '-O ₄	3.11
Mg ₂ -O ₆ '	2.02	O ₆ '-O ₄	3.15	O ₁ '-O ₁ '	2.73
Mg ₂ -O ₁	2.12	O ₆ '-O ₄	3.01	O ₁ '-O ₁ '	2.77
Mg ₂ -O ₁ '	2.20	O ₆ '-O ₁ '	2.98	O ₁ '-O ₁ '	3.14
Mg ₂ -O ₄	2.13	O ₆ '-O ₁ '	3.05	O ₆ '-O ₆ '	3.14
Mg ₂ -O ₁ '	2.04	O ₁ -O ₄	2.86	O ₁ '-O ₆ '	2.82

Ср. 2.10

Ср. 2.98

B₁-треугольник

B ₁ -O ₁	1.37	O ₁ -O ₂	2.44
B ₁ -O ₂	1.38	O ₁ -O ₃	2.43
B ₁ -O ₃	1.43	O ₂ -O ₃	2.36

Ср. 1.43

Ср. 2.41

B₂-треугольник

B ₂ -O ₃	1.43	O ₄ -O ₃	2.36
B ₂ -O ₄	1.29	O ₄ -O ₃	2.34
B ₂ -O ₅	1.38	O ₃ -O ₅	2.40

Ср. 1.37

Ср. 2.36

1277 Все разделенные ребра укорочены, их средняя длина для первого сорта октаэдров составляет 2.87 Å, для второго сорта — 2.78 Å.

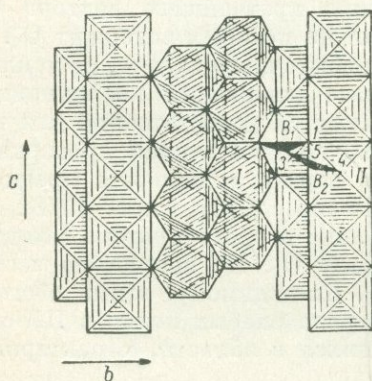


Рис. 2. Проекция идеализированной структуры ашарита (поясная) на плоскость (001).

Для наглядности показана только одна пара двойных B-треугольников.

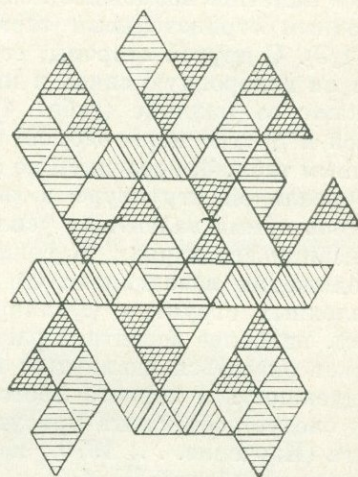
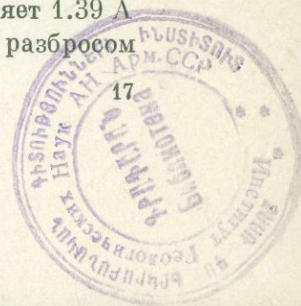


Рис. 3. Проекция структуры ашарита вдоль оси z после двойнирования.

Треугольники бора также искажены. Как еще указывалось в работе Пен Чжи-чжуна и др. (1963), их плоскости «закручены» относительно друг друга (рис. 2). Среднее значение расстояний B—O составляет 1.39 Å для B₁-треугольника и 1.37 Å — для B₂-треугольника с разбросом



от 1.29 до 1.43 Å. Сумма углов O—B—O в каждом из треугольников в пределах ошибок не отличается от 360°, что свидетельствует о нахождении атомов бора в плоскостях, где находятся связанные с ними кислороды. Угол B₁—O—B₂ составляет 128°.

ТАБЛИЦА 3

Баланс валентностей на кислородах в структуре ашарита

O _i	Mg ₁	Mg ₂	B ₁	B ₂	Сумма	Разность [избыток (-)] валентности
O ₁	—	$(+\frac{1}{3}) \times 3$	+1	—	+2	0
O ₂	$(+\frac{1}{3}) \times 2$	—	+1	—	$+\frac{2}{3}$	$-\frac{1}{3}$
O ₃	—	—	+1	+1	+2	0
O ₄	—	$+\frac{1}{3}$	—	+1	$+\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$
O ₅	$(+\frac{1}{3}) \times 3$	—	—	+1	+2	0
O ₆	$+\frac{1}{3}$	$(+\frac{1}{3}) \times 2$	—	—	+1	-1

Табл. 3 содержит расчет баланса валентностей для атомов кислорода. Избыток отрицательного заряда в порядке убывания имеют O₆, O₄ и O₂. Один из протонов естественно связать с O₆, обладающим зарядом -1. Этому соответствует полоса ИК-спектра с острым максимумом при 3750 см⁻¹, что отмечалось в ряде работ (Островская, 1968; Изучение. . ., 1970). Труднее наметить возможное положение второго протона. Действительно, избыточным отрицательным зарядом, кроме O₆, обладают O₄ (-2/3) и O₂ (-1/3). С другой стороны, естественно обратиться в поисках претендентов на водородную связь к кислородам, расстояния между которыми допускают ее наличие (табл. 4). Кроме кратчайшего вектора O₂—O₄ имеются и другие пары атомов, каждая из которых содержит O₃. Хотя, по данным табл. 3, последний не несет избыточного заряда, не исключено, что в реальной структуре в результате искажений координационных полиэдров сумма валентных усилий окажется недостаточной для полной компенсации его заряда. К сожалению, количественная проверка этого предположения невозможна, ей можно верить только для прецизионно определенных структур (Donnaу, Алшань, 1970; Ваг, 1972). Таким образом, наиболее вероятное расположение второго протона между O₄ и O₂ может оказаться сдвинутым в сторону O₃. Не исключена частичная принадлежность и первого протона O₃. По-видимому, этими обстоятельствами следует объяснить присутствие ряда слабых полос в ИК-спектре ашарита (Изучение. . ., 1970), находящихся в области, характерной для валентных колебаний Н—О.

ТАБЛИЦА 4

Кратчайшие вектора O—O, не являющиеся ребрами координационных полиэдров

O ₂ —O ₄	2.59
O ₃ —O ₆	2.77
O ₃ —O ₄	2.98
O ₃ —O ₆ '	3.12

Полученные результаты позволяют обсудить вопрос о двойниковании в ашарите. Полисинтетическое двойникование, характерное для всех известных природных и синтетических образцов минерала, должно иметь структурные причины. Попытки найти возможное расположение атомов в области, разделяющей сдвойникованные индивиды, не приводили к успеху, пока за закон двойникования принималась плоскость симметрии, параллельная (001) или к ней перпендикулярная двойная ось. Однако, если предположить, что появляется добавочная двойная ось симметрии, параллельная оси z и проходящая через атомы O_3 , получим расположение атомов, представленное на рис. 3. Возможность такого закона подтверждается несколькими фактами: расположение рефлексов в пространстве не противоречит наличию дополнительной оси симметрии; состав минерала в граничной области не меняется; катионы магния в соседних стенках, примыкающих к дополнительным осям двойникования, в проекции на плоскость (001) накладываются на анионы, что не наблюдается для соседних стенок, не связанных двойникованием. Последнее обстоятельство отражает энергетическую выгодность двойникования (см., например, Звягин, 1964). Расчет показал, что в результате двойникования углы В—О—В изменяются от 128° , характерных для несдвойкованного кристалла, до 160° — для пары борных треугольников, вытянутых на проекции вдоль оси x , и до 120° — для второй пары. Расположение протонов в граничной области также должно измениться, что приведет к появлению дополнительных полос поглощения в уже обсужденной области ИК-спектра.

Таким образом, китайская модель для структуры ашарита подтвердилась. Оставшиеся неясности в расположении протонов, возможно, удастся разрешить другими методами исследования, в частности методом ЯМР. Не исчерпаны и все данные по ИК-спектроскопии.

В заключение автор выражает благодарность Е. В. Власовой за съемку контрольных ИК-спектров обычного и дейтерированного ашаритов и А. М. Бондарю за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964.
Изучение высокотемпературных боратов. М., «Наука», 1970.
Органова Н. И. О моноклинности ссайбелита. — Рентгенография минерал. сырья, 1964, № 4.
Цен Ч жи - ч у н, У Ч э н - ю й, Ч ж а н П и - с и н. Кристаллическая структура ашарита. 1963.
Вауr W. H. Prediction of hydrogen bonds and hydrogen atom positions in crystalline solids. — Acta crystallogr., 1972, Bd. 28, № 5, p. 1456.
Д о н н а у G., А l l m a n n R. How to recognize O^{-2} , OH^{-1} and H_2O in crystal structures determined by X-rays. — Amer. Mineral., 1970, vol. 55, p. 1003--1015.

**А. П. Жухлистов, Б. Б. Звягин, С. В. Соболева,
А. Ф. Федотов**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКТАЭДРИЧЕСКОЙ СЛЮДЫ $2M_2$ МЕТОДОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Определение структурных особенностей диоктаэдрической слюды политипной модификации $2M_2$ имеет принципиальное значение для выяснения целого ряда важных вопросов структурной кристаллографии и кристаллохимии слюд вообще. Дело в том, что шесть принципиально возможных

политипных модификаций слюд из centrosимметричных слоев, удовлетворяющих требованию однородности, естественно подразделяются на две четко различающиеся группы. К первой относятся модификации $1M$, $2M_1$, $3T$, в которых все азимутальные ориентировки слоев имеют одинаковую четность (они различаются на четное число раз $2\pi/6$); ко второй группе относятся модификации $2M_2$, $2O$, $6H$, в которых смежные слои имеют разную четность своих азимутальных ориентировок. Обе эти группы дифракционно различаются расположением и интенсивностями рефлексов с $k = 3n$ (при сопоставлении модификаций слюд индцирование осуществляется относительно единых осей a и $b = a\sqrt{3}$). Подобное же подразделение политипов, но уже на четыре группы отмечалось ранее для серпентинов (Звягин и др., 1966; Bailey, 1969).

Наиболее естественно как в соответствии с общими соображениями, так и в действительности реализуются слюды первой группы. В самом деле, из-за влияния октаэдрических катионов все слои должны иметь одинаковую упаковку атомов O по кубическому закону (Bailey, 1967). При одинаковой четности ориентировок смежных слоев их поверхностные атомы O укладываются так, что атомы одного слоя попадают на промежутки между атомами другого слоя, а межслоевые катионы оказываются в наиболее приемлемом для них октаэдрическом окружении.

В случае разной четности ориентировок слоев указанные особенности их строения и взаимного расположения оказываются несовместимыми и одновременно не могут осуществиться в единой структуре. Так, при сохранении кубической упаковки слоев атомы O налагаются прямо друг на друга, образуя малые пустые (между основаниями тетраэдров) и большие, заселенные межслоевыми катионами, тригональные призмы. В этих условиях модификации слюд второй группы представляются кристаллохимически невыгодными. И в действительности, из трех модификаций была обнаружена только $2M_2$, да и она встречается довольно редко.

Чтобы как-то объяснить факт ее существования в свете упомянутых обстоятельств были высказаны соображения, что для структур $2M_2$ должна быть характерна близкая к идеальной гексагональная геометрия тетраэдрических сеток, при которой тригональные призмы между основаниями тетраэдров и гексагональные призмы вокруг межслоевых катионов возникают независимо от характера четности ориентировок последовательных слоев (Radoslovich, 1958). Такая геометрия сеток вероятна для триоктаэдрических слюд с большими значениями a , b или литиевых слюд с малой степенью замещения Si на Al в тетраэдрах. М. Францини (Franzini, 1969) нашел другую возможность формирования слюд $2M_2$, при которой дитригональная конфигурация тетраэдрических сеток не является препятствием. Он предположил, что в этих структурах чередуются слои как с кубической, так и с гексагональной упаковкой атомов O , обозначаемые им соответственно как слои A и B . Из-за изменения ориентировок тетраэдрических сеток в слоях B характер межслоевых промежутков оказывается таким же, что и в слюдах первой группы. Следует, однако, иметь в виду, что слюды из чередующихся слоев A и B неоднородны по своей структуре. Поэтому можно было бы предположить, что упаковка атомов O меняется не послойно, а в пределах каждого слоя, так что одна тетраэдрическая сетка слоя ориентирована относительно октаэдрической, как в кубической, а другая — как в гексагональной упаковке. При этом все слои оказываются одинаковыми, структура однородна, но полярна. К этому надо добавить, что в отличие от структуры из слоев A и B , имеющей симметрию $C1$, данная структура обладает симметрией Cs , отвечающей наблюдаемым погасаниям в дифракционных картинах слюд $2M_2$.

Анализируя взаимное расположение атомов внутри слоя, М. Францини пришел к заключению, что слои *B* невозможны для диоктаэдрических слюд, так как из-за сокращения общих ребер октаэдров атом О гидроксила в слоях *B* расположился бы по отношению к $O_{\text{баз}}$ тетраэдров слишком близко в условиях отсутствия водородной связи между ними по данным ИКС. Таким образом, концепция перемены упаковки атомов О как-будто бы не может оправдать существования диоктаэдрической слюды $2M_2$. Между тем ранее было показано, что такая слюда существует (Дриц и др., 1966; Соколова, 1966). Разрешение всех этих противоречивых обстоятельств может быть осуществлено только на основе объективных данных полного определения кристаллической структуры этого минерала.

Из ряда образцов диоктаэдрических слюд $2M_2$ разного происхождения и разной степени совершенства кристаллической структуры для структурного анализа был выбран образец, полученный от Р. Г. Мхитаряна (1969) и давший наиболее высококачественные электронограммы от текстур.

К сожалению, из-за присутствия неконтролируемых (многократное отлучивание существенно не меняло ситуацию) примесей данные химического анализа (табл. 1) не характеризуют достаточно точно состава исследуемой слюды. С помощью электронно-зондового микроанализа было установлено, что значительные количества Si относятся к включениям размером более 10 мкм, а элементы Са и Fe представлены включениями порядка 1—5 мкм, причём Fe концентрируется на границах Si-содержащих включений. Напротив, выделяются участки с выдерживаемым относительным содержанием К, Al, Si, и именно эти элементы следует считать характерными для состава слюды $2M_2$. Кроме того, спектральным анализом было подтверждено, что образец не содержит сколько-нибудь заметных количеств Li и, таким образом, не является лепидолитом. От описанного ранее гюмбелита он отличается отсутствием Mg. Несмотря на эти уточнения, данные химического анализа нельзя непосредственно пересчитать для вывода структурно-химической формулы. Это было сделано позднее с использованием структурных данных.

Исходным экспериментальным материалом для структурного анализа послужили электронограммы от косых текстур (рис. 1), полученные на высоковольтном электронографе при разных (кратных) экспозициях, оптимальном и максимальном углах наклона препарата (соответственно 60 и 70°). Для полученных электронограмм характерно четкое расщепление тех рефлексов, которые в идеальном случае, когда $c \cos \beta = -a/3$, должны были бы совпадать (Звягин и др., 1972), что явилось свидетельством большего отклонения моноклинной решетки этого минерала от идеальной, чем это имеет место в случае лепидолитов и других (триоктаэдрических) слюд модификации $2M_2$. Благодаря использованию высоких ускоряющих напряжений (350 кВ) эти рефлексы были хорошо разрешены, и их интенсивности можно было надежно оценивать. В общей сложности на 14 эллипсах ($h^2 + 3k^2 \leq 124$) было зарегистрировано 504 отражения с ненулевой интенсивностью, расположенных в электронограммах в соответствии с решеткой модификации $2M_2$. В результате измерения положений рефлексов была определена ячейка: $a = 8.965$, $b = 5.175$, $c = 20.31$ Å.

ТАБЛИЦА 1

Химический анализ диоктаэдрической слюды $2M_2$ *

Компонент	Содержание, вес. %
SiO ₂	85.81
TiO ₂	0.33
Al ₂ O ₃	7.89
Fe ₂ O ₃	1.60
FeO	0.28
CaO	0.96
Na ₂ O	0.17
K ₂ O	2.11
H ₂ O ⁺	1.10
H ₂ O ⁻	Не опр.
С у м м а	100.25

* Анализ выполнен в ЦХЛ ИГЕМ АН СССР, аналитики С. А. Горбачева, Е. Л. Бородина.

$\beta=100^{\circ}40'$. Упомянутое искажение решетки характеризуется соотношением $c \cos \beta/a=-0.449$. Погасания рефлексов $0kl$ с $l_1=2n+1$ отвечают пр. гр. $C 2/c$ или Cc .

Интенсивности рефлексов оценивались по снимкам с кратными экспозициями. Наиболее четко выделяющиеся отдельные рефлексы фотометрировались на микрофотометре МФ-4, и их интенсивности служили марками почернения при оценке интенсивностей остальных рефлексов. Для перехода к значениям $|F|^2$ использовалась экспериментально лучше оправдавшая себя формула для локальной интенсивности (Вайнштейн, 1956).

Структура определена в результате уточнения идеальной модели, построенной из диоктаэдрических трехэтажных слоев мусковитового

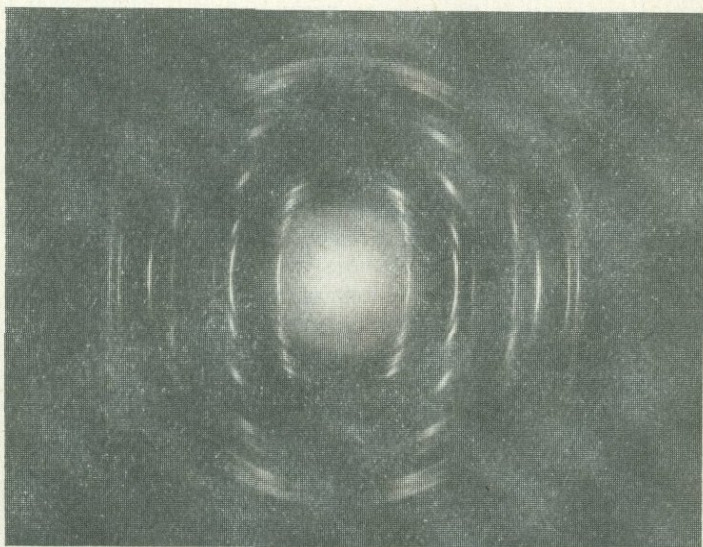


Рис. 1. Электронограмма кривой текстуры диоктаэдрической слюды $2M_2$ ($\varphi=60^{\circ}$).

состава $KAl_2[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$ с гексагональной геометрией тетраэдрических сеток, расположенных в соответствии с политипной модификацией $\sigma_5\sigma_4\sigma_5\sigma_4 \dots$ (Звягин, 1967).

В системе $a, b=a\sqrt{3}$, в которой отсчитываются внутрислойные смещения σ двумерных сеток многогранников, модель структуры имеет угол $\alpha > \pi/2$ и плоскость c , проходящую вне начала (центра пустого октаэдра). Переход к стандартной установке осуществлен переименованием осей a и b и смещением начала координат на $[1/4, -1/4]$. В соответствии с реальным значением b модель была подвергнута операции однородного сдвига в отрицательном направлении оси a .

Уточнение структуры проводилось по сечениям трехмерного распределения потенциала перпендикулярно к оси b в двух вариантах: центросимметричном (пр. гр. $C 2/c$) и ацентричном (пр. гр. Cc). Во втором случае в исходной модели слоя тетраэдрические сетки были развернуты на угол 5° : одна в сторону кубической, другая в сторону гексагональной упаковки. Одновременно таким образом можно было проверить правомерность ранее высказанного предположения о перемене характера упаковки атомов O в пределах отдельного слоя.

После первых этапов уточнения последней модели стало очевидно, что атомы О сместились в centrosymmetричные положения, соответствующие развороту тетраэдров при кубической упаковке атомов О, поэтому дальнейшее определение структуры велось в рамках пр. гр. $C 2/c$.

Так как многие рефлексы электронограммы частично или полностью перекрывались, то на первых этапах уточнения использовалось 145 на-

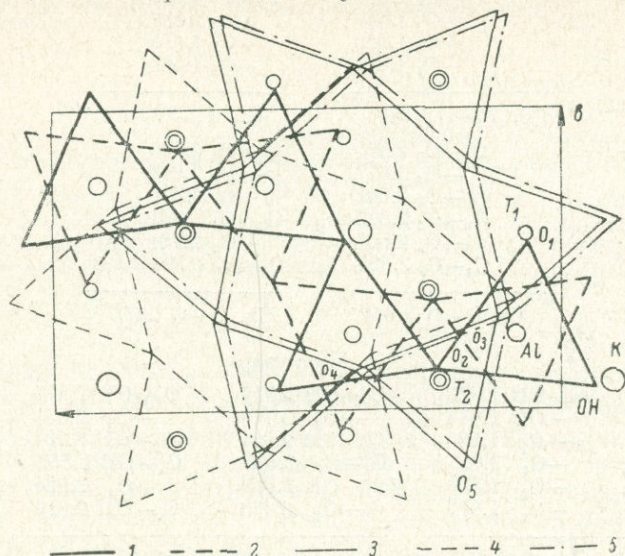


Рис. 2. Схема структуры в проекции на плоскость ab .

1 — верхние основания октаэдров; 2 — нижние основания октаэдров; 3 — основания верхних тетраэдров; 4 — основания нижних тетраэдров; 5 — основания нижних тетраэдров следующего слоя.

дежно фиксируемых в отдельности рефлексов первых четырех эллипсов, а затем проводилось деление интенсивностей совпадающих рефлексов пропорционально $|F_{\text{теор}}|^2$, соответствующих все более уточняющейся модели структуры.

Окончательно уточнение структуры методом наименьших квадратов в изотропном приближении проведено вплоть до $R=11.7\%$ для всего массива рефлексов. Полученные в итоге координаты атомов и межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3. Схема структуры в проекции на плоскость ab изображена на рис. 2.

ТАБЛИЦА 2

Координаты атомов (с указанием среднеквадратичных погрешностей) и индивидуальные температурные поправки B в структуре диоктаэдрической слюды $2M_2$

АТОМ	x	y	z	$B, \text{Å}^2$
K	0.0000	0.0921 (17)	0.25	0.45
Al	0.0900 (10)	0.2468 (16)	0.0040 (9)	0.40
T_1	0.1248 (7)	0.5870 (15)	0.1348 (8)	0.34
T_2	0.2964 (7)	0.0986 (15)	0.1339 (7)	0.37
ОН	-0.0522 (12)	0.0657 (23)	0.0524 (10)	0.25
O_1	0.0853 (17)	0.5629 (23)	0.0540 (10)	0.29
O_2	0.2697 (16)	0.1313 (22)	0.0539 (7)	0.28
O_3	0.1941 (15)	0.3139 (22)	0.1688 (8)	0.28
O_4	0.4788 (11)	0.1294 (20)	0.1675 (7)	0.22
O_5	0.2570 (14)	-0.1986 (26)	0.1571 (11)	0.27

ТАБЛИЦА 3

Межатомные расстояния в структуре
диоктаэдрической слюды $2M_2$, Å

T-тетраэдры		
T_1-O_1 1.617	T_2-O_2 1.605	
— O_3 1.643	— O_3 1.681	
— O_4 1.589	— O_4 1.659	
— O_5 1.626	— O_5 1.666	
Ср. T_1-O 1.619		Ср. T_2-O 1.653
O_1-O_3 2.683	O_2-O_3 2.715	
— O_4 2.677	— O_4 2.693	
— O_5 2.662	— O_5 2.721	
O_3-O_4 2.525	O_3-O_4 2.730	
— O_5 2.605	— O_5 2.731	
O_4-O_5 2.695	O_4-O_5 2.593	
Ср. O—O 2.641		Ср. O—O 2.697
Al-октаэдр		
Al—OH 1.982	O_1-OH 2.851	O_1-OH 2.877
—OH 1.974	— O_2 2.779	— O_3 2.851
— O_1 1.930	O_2-OH 2.901	O_2-OH 2.761
— O_1 2.035	O_1-O_1 2.518	O_1-OH 2.866
— O_2 1.839	OH—OH 2.569	— O_2 2.924
— O_2 1.977	O_2-O_2 2.478	O_2-OH 2.819
Ср. Al—O 1.956		Ср. O—O—2.766
K-призмы		
внутренняя	внешняя	
K— O_3 2.849	K— O_3 3.265	
— O_4 2.908	— O_4 3.233	
— O_5 2.821	— O_5 3.567	
Ср. K—O 2.859		Ср. K—O 3.356

Как это уже стало ясно на первых этапах структурного исследования, в диоктаэдрической слюде $2M_2$ сохраняется кубическая упаковка анионов слоя, из-за чего образуется упомянутая «невыгодная» взаимная укладка слоев. Продиктованная взаимодействием атомов $O_{тетр}$ и $M_{окт}$, эта особенность оказалась кристаллохимически «терпимой» и не воспрепятствовала формированию диоктаэдрической слюды $2M_2$. Возникающее при их наложении друг на друга взаимное отталкивание атомов $O_{тетр}$ смежных слоев приводит к увеличению межслоевого промежутка η до 3.413 Å (в мусковите $2M_1$ — Güven, 1971 — это расстояние 3.391 Å). Под влиянием также взаимного отталкивания атомов Si возникает сдвиг слоев в направлении оси a на $-0.018a = -0.16$ Å.

Из-за дитригонального разворота тетраэдров межслоевые катионы K оказываются расположенными внутри слегка скошенных тригональных призм. Среднее расстояние K—O для призмы дитригона равно 2.859 Å.

Тетраэдрическая сетка характеризуется своеобразными искажениями. Тетраэдры несколько вытянуты по нормали к осям. В проекции на плоскость ab оснований тетраэдров неоднородно развернуты так, что разные ребра оснований повернуты на углы, указанные в табл. 4; среднее значение этих углов порядка $11^\circ 30'$. Из-за различия координат z базальных $O_{тетр}$ основания тетраэдров наклонены к плоскости ab на углы в сред-

нем $5^{\circ}30'$, в связи с чем поверхность базальных атомов О гофрирована. Направления гофрировки параллельны плоскостям симметрии m отдельных слоев, вдоль которых лежат атомы $O_{\text{тетр}}$ с меньшими абсолютными значениями z , и совпадают с $[\bar{1}10]$ и $[110]$ соответственно для слоев σ_5 и σ_4 .

ТАБЛИЦА 4

Углы поворота ребер оснований тетраэдров и октаэдров в проекции на плоскость ab

T_1 -тетраэдр		T_2 -тетраэдр		Al-октаэдр			
				верхнее основание		нижнее основание	
O_3-O_5	$13^{\circ}30'$	O_3-O_5	$13^{\circ}00'$	O_1-OH	$6^{\circ}25'$	O_1-OH	$7^{\circ}35'$
O_3-O_4	10 35	O_3-O_4	11 00	O_2-OH	6 45	O_2-OH	5 35
O_4-O_5	10 25	O_4-O_5	9 40	O_1-O_2	4 35	O_1-O_2	4 45
$\alpha_{\text{ср}}$	11 30	$\alpha_{\text{ср}}$	11 15	$\alpha_{\text{ср}}=5^{\circ}50'$			

По характерным для них межатомным расстояниям, согласно табл. 2, четко различаются два симметрически независимых тетраэдра T_1 и T_2 . Средние длины связей $T-O$ равны 1.619 и 1.653 Å, указывая на явную тенденцию к упорядоченному распределению изоморфных замещений Si на Al преимущественно по половине всех тетраэдров (по тетраэдрам T_2). Средние составы заселяющих их катионов, вычисленные по формуле $d_{\text{ср}} = d_{\text{Si-O}}(1-x) + d_{\text{Al-O}}x$, где $d_{\text{Si-O}} = 1.62$, $d_{\text{Al-O}} = 1.77$, составляют $T_1 = \text{Si}$ и $T_2 = \text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$.

В тетраэдрах T_1 катионы находятся практически в центрах, тогда как в тетраэдрах T_2 они приближены к $O_{\text{вер}}$ и отдалены от $O_{\text{баз}}$, причем расстояния последних от $O_{\text{вер}}$ даже меньше, чем в тетраэдрах T_1 , несмотря на большее среднее расстояние $T-O$ (табл. 3). Это закономерное явление, наблюдаемое и в других слоистых силикатах при замещении Si на Al в тетраэдрах, связано с тем, что для насыщения валентности $O_{\text{вер}}$ более слабый катион должен к нему приблизиться, отдалившись от $O_{\text{баз}}$ (Александрова и др., 1972). Валентности последних насыщаются частично за счет атомов Si соседних тетраэдров, к которым они приближаются, обуславливая сокращение оснований Si-тетраэдров и расширение оснований Al-тетраэдров, частично за счет межслоевых катионов.

Октаэдрическая сетка слоев характеризуется обычными для диоктаэдрических слюд искажениями. Октаэдры сплюснуты, а их основания развернуты и имеют в проекции на ab дитригональную конфигурацию. Углы поворота ребер оснований находятся в интервале $4.5-7^{\circ}$ при среднем угле $5^{\circ}50'$, в связи с чем общие ребра октаэдров сокращены по сравнению с остальными ребрами. Наиболее длинным из разделенных ребер октаэдров оказалось ребро $OH-OH$ (2.569), тогда как в мусковите (Güven, 1971) это ребро самое короткое (2.402 Å).

При всех тех искажениях структурных многогранников, которые характерны для гюмбелита, средние длины ребер и расстояния от катионов до вершин в полном согласии с работой В. А. Дрица (1970) находятся в тех же соотношениях, что и для идеальных многогранников с расположением катионов в их центрах.

Анализ взаимного расположения тетраэдрических и октаэдрических сеток показал, что реальные относительные смещения σ и τ существенно отличаются от идеальных, так что их компоненты по осям a , b в системе $c \parallel b = a\sqrt{3}$ не равны $0 \pm 1/3$, а выражаются величинами σ_5 (0.340, -0.346),

Сравнение основных структурных характеристик диоктаэдрической слюды $2M_2$ и мусковита $2M_1$

Минерал	a (b)	$-\cos \beta / \alpha$	α $^{\circ}$ $_{\text{тетр. ср}}$	(K-O) $_{\text{ср}}$, Å	η , Å	$\frac{\text{csin } \beta \times}{\Delta zO} \times$ $_{\text{тетр.}}$	$(T-O)_{\text{ср}}$		$T_2-O_{\text{вер}}$	$(T_2-O_{\text{баз}})_{\text{ср}}$
							T_1-O	T_3-O		
Диоктаэдрическая слюда $2M_2$ ($K_{0.68}Na_{0.09}Al_{1.93}[Si_{3.5}Al_{0.5}O_{10.06}(OH)_{1.94}]$)	8,965	0,419	11 $^{\circ}$ 20'	2,859	3,413	0,22	1,619	1,653	1,605	1,668
Лепидолит $2M_2$ (Takeda и др., 1971) ($K_{0.87}Na_{0.12}(Al_{1.4}Li_{1.05})[Si_{3.4}Al_{0.6}O_{10}(F_{1.2}(OH)_{0.8})]$)	9,032	0,378	5 20	2,98	3,36	0,09	1,622	1,633	1,604	1,643
Мусковит $2M_1$ (Güven, 1971) ($K_{0.86}Na_{0.1}(Al_{1.9}(Fe, Mg)_{0.1})[Si_3AlO_{10}(OH)_2]$)	9,008	0,387	11 20	2,855	3,391	0,22	1,643	1,643	1,640	1,644

σ_4 (-0.340, -0.346), τ (0, -0.018). Именно эти отклонения реальных σ , τ от идеальных и обусловили отмеченное выше искажение решетки, выражаемое реальными значениями c/a и угла β .

Найденным в процессе уточнения методом наименьших квадратов значениям кратности катионов K и Al и приведенным выше составам тетраэдров соответствует химическая формула $K_{0.8}Al_{1.94}[Si_{3.5}Al_{0.5}] \cdot O_{10.1}(OH)_{1.9}$. Приняв за основу оцененную по межатомным расстояниям степень замещения Si на Al в тетраэдрах, можно вывести структурнохимическую формулу по данным химического анализа. Такой расчет был выполнен в трех вариантах: а) с включением атомов Fe в число октаэдрических катионов; б) при предположении полного заселения октаэдров только атомами Al; в) с учетом найденного дефицита атомов Al в октаэдрах. В первом случае получился недостаток, а во втором — избыток анионов O, OH по сравнению с радикалом $(O, OH)_{12}$. Лишь третий вариант привел к приемлемой формуле, которая после внесения незначительных поправок для обеспечения полного баланса по зарядам или валентностям ионов имеет вид $(K_{0.68}Na_{0.09})(Al_{1.93})[Si_{3.5}Al_{0.5}]O_{10.06} \cdot (OH)_{1.94}$. В соответствии с таким расчетом из общего процентного количества SiO_2 13.3% относится к слюде $2M_2$, а 72.5% — к примесям, преимущественно к кварцу.

Структурные особенности диоктаэдрической слюды $2M_2$ интересно сопоставить с результатами структурного анализа лепидолита $2M_2$ (Takeda и др., 1971) и мусковита $2M_1$ (Güven, 1971), так как первый относится к той же политипной модификации, но отличается составом, а второй, обладая качественно сходным составом, относится к другой политипной модификации. Структурно-химические формулы и некоторые структурные особенности этих минералов приведены в табл. 5.

В лепидолите $2M_2$ октаэдрические положения примерно на $1/3$ заселены атомами Li, причем они равномерно распределены по всем октаэдрам. По степени заселения октаэдров лепидолит $2M_2$ занимает промежуточное положение между ди- и триоктаэдрическими слюдами. Степень замещения Si на Al в тетраэдрах примерно та же, что и в диоктаэдрической слюде $2M_2$.

В обоих слюдах $2M_2$ атомы O упакованы по кубическому закону, и в межслоевых промежутках образуются тригональные приз-

мы. Однако, как видно из табл. 5, угол дитригонального разворота тетраэдров в лепидолите значительно меньше, что, согласно Э. У. Радословичу (Radoslovich, 1958), благоприятствует формированию структур $2M_2$. Базальные атомы $O_{\text{тетр}}$ в лепидолите в большей мере расположены в одной плоскости, что привело к уменьшению толщины межслоевого η . В мусковите $2M_1$ уменьшение η происходит по другой причине — из-за более плотной упаковки поверхностных атомов O смежных слоев.

Несмотря на меньшее значение η , для лепидолита $2M_2$ характерно большее расстояние $K-O$. Очевидно, влияние утоньшения межслоевого промежутка в данном случае скомпенсировано и преодолено благодаря меньшему значению α и большему значению a . Расстояния $K-O$ в диоктаэдрической слюде $2M_2$ и мусковите $2M_1$ примерно одинаковы. При равных углах α влияние уменьшения η в этом случае компенсируется увеличением b мусковита по сравнению с a слюды $2M_2$.

Диоктаэдрическая слюда $2M_2$ отличается от лепидолита большим искажением моноклинной решетки, выражаемым $c \cos \beta/a$, что, очевидно, вообще характерно для соотношений решеток диоктаэдрических и триоктаэдрических слоистых силикатов. Общей особенностью обеих структур $2M_2$ является неравноценность двух симметрически независимых тетраэдров T_1 и T_2 , причем для диоктаэдрической слюды $2M_2$ она выражена сильнее. В обоих случаях в тетраэдрах T_2 наблюдается отмеченное выше смещение катионов из центра тетраэдра в сторону $O_{\text{вер}}$.

Авторы выражают свою благодарность Р. Г. Мхитаряну за любезное предоставление образца, Н. В. Троневой за тщательное зондирование его химической неоднородности, С. А. Горбачевой и Е. Л. Бородиной за проведение полного химического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Александрова В. А., Дриц В. А., Соколова Г. В. Структурные особенности диоктаэдрического однопакетного хлорита. — Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 3.
- Ачигезян С. О., Мхитарян Р. Г., Налбандян Э. М. Об обнаружении структурной модификации $2M_2$ среди гидрослюд околорудных метасоматитов некоторых колчеданных месторождений Северной Армении. — Докл. АН Арм. ССР, 1969, т. 49, № 1.
- Вайнштейн Б. К. Структурная электрография. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Дриц В. А. О соотношении средних расстояний анион—анион и катион—анион в простейших элементах кристаллической структуры — тетраэдрах и октаэдрах. — Кристаллография, 1970, т. 15, вып. 5.
- Дриц В. А., Звягин Б. Б., Токмаков П. П. Гюмбелит — диоктаэдрическая слюда $2M_2$. — Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 6.
- (Звягин Б. Б.) Zvyagin B. B. Electron-diffraction analysis of clay mineral structures. New York, Plenum Press, 1967.
- Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Шитов В. А. Исследование полиморфных разновидностей серпентиноподобных минералов методом дифракции электронов. — В кн.: Физ. методы исследования минералов осадоч. пород. М., «Наука», 1966.
- Звягин Б. Б., Соболева С. В., Врублевская З. В., Жухлистов А. П., Федотов А. Ф. Факторы дитригонального разворота тетраэдров в структурах слоистых силикатов. — Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 3.
- Звягин Б. Б., Соболева С. В., Федотов А. Ф., Мищенко К. С., Об отображении в электронограммах от текстур угла моноклинности слоистых силикатов. — Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 4.
- Соколова Е. П. О структуре гюмбелита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, ч. 95, вып. 1.
- Bailey S. W. The status of clay mineral structures. — Clay and Clay Minerals, 1967, vol. 14, № 1.
- Bailey S. W. Polytypism of trioctahedral 1:1 layer silicates. — Clay and Clay Minerals, 1969, vol. 17, № 6.

- Franzini M. The *A* and *B* mica layers and the crystal structures of sheet silicates. — Contr. Mineral. and Petrol., 1969, vol. 21.
- Güven N. The crystal structures of $2M_1$ phengite and $2M_1$ muscovite. — Zs. für Kristall., 1971, Bd. 134, Hf. 3/4.
- Radoslovich E. W. Structural control of polymorphism in micas. — Nature, 1958, vol. 183, № 4656.
- Takeda H., Haga M., Sadanaga R. Structural investigation of polymorphic transition between $2M_2$, $1M$ lepidolite and $2M_1$ muscovite. — Miner. Journ. of Japan, 1971, vol. 6, № 4.

И. В. Рождественская, В. А. Франк-Каменецкий

СТРУКТУРА ДИОКТАЭДРИЧЕСКОЙ СЛЮДЫ ЧЕРНЫХИТА

К настоящему времени детально исследовано довольно большое количество кристаллических структур слюд, на основании изучения особенностей которых предлагаются различные способы построения структурных моделей этих минералов по их химическому составу. Достаточно полные обзоры по этому вопросу появились недавно в работах В. А. Дрица (1971) и Д. В. Макколи и Р. Е. Ньюхэма (McCauley, Newnham, 1971). Однако большинство изученных структур и предложенные способы построения их моделей относятся в основном к триоктаэдрическим слюдам. Диоктаэдрические слюды, обладая рядом структурных особенностей, обычно не очень хорошо согласуются с моделями, построенными по предложенным способам. Учет этих особенностей осложняется тем, что изучено сравнительно небольшое число структур диоктаэдрических слюд.

Нами проведено исследование структуры новой диоктаэдрической ванадиево-бариевой слюды — черныхита, октаэдрические позиции которой заняты V и Al, а межслоевой промежуток — преимущественно Ва.

Детальное рассмотрение особенностей структуры этой слюды представляет интерес из-за ее необычного состава, так как ванадий не относится к числу элементов, которые обычно изоморфно входят в различные структурные позиции этой группы минералов. В литературе (Heinrich, Levinson, 1955; Hillebrand и др., 1899; Wright, 1914) описана диоктаэдрическая ванадиевая слюда — роскоэлит, структурное исследование которой не проводилось. Барий также довольно редко входит в структуру слюд, однако опубликованы данные по структурам двух барийсодержащих слюд: Ва-фторфлюопита (McCauley, Newnham, 1969) и анандита (Giuseppetti, Tadini, 1972). Обе разновидности относятся к триоктаэдрическим слюдам.

Минералогическая характеристика черныхита приведена в работе Е. А. Анкинович с соавторами (1972). Кристаллохимическая формула минерала: $[Ba_{0,28}Na_{0,20}K_{0,07}(NH_4^+)_{0,1}]_{0,65}[V_{1,13}^{3+}V_{0,30}^{4+}Al_{0,65}(Mg, Fe)_{0,20}]_{2,28} \cdot (Si_{2,30}Al_{1,70})_4O_{10}(OH)_2$. Содержание NH_4^+ в структуре черныхита было установлено по ИКС и подтверждено химическим путем.

Так как минерал представляет собой тонкие мелкие чешуйки, то очень трудно было обработать образец, подходящий для монокристалльных исследований. Отобранная пластинка минерала с размерами $0,60 \times 0,30 \times 0,075$ мм снималась в рентгенгонометре Вайсенберга на Мо-излучении ($\lambda K_{\alpha}Mo = 0,711 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки определены по порошковой дифракционной картине, полученной на дифрактометре ДРОН-1: $a = 5,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 9,182 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 20,023 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 41' \pm 5'$, $V = 968 \pm 3 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Вычисленная плотность $3,10 \text{ г/см}^3$ хорошо совпадает с измеренной — $3,16 \text{ г/см}^3$. Полиморфная модификация — $2M_1$. Закономерные погасания рефлексов типа hkl : $h+k=2n$ и $h0l$: $l=2n$ указывают на пространственную группу $C2/c$ или Cc . Интенсивности 984

ненулевых независимых рефлексов оценивались визуально по маркам почернения, полученным от этого же кристалла, и исправлялись на LP -фактор. Поправка на поглощение не вводилась. $\mu/\rho=10.9$.

Исходные координаты были определены из анализа трехмерного синтеза Патерсона суперпозиционным методом с использованием в качестве функции выделения функции минимализации. Векторами сдвига служили векторы-связки между тяжелыми атомами Ва. Анализ расположения максимумов патерсоновской функции позволил выбрать пространственную группу $C 2/c$.

Далее методом последовательных приближений были получены координаты, которые использовались при уточнении структуры методом наименьших квадратов. При этом применялась весовая схема по Д. В. Дж. Крукшенку (Cruickshank и др., 1961). Фактор недоверности равен 0.12. Окончательные значения координат атомов приведены в табл. 1. Вычисленные по ним межатомные расстояния и углы, образуемые связями атомов, приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 1

Атомные координаты черныхита

Атом	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
Ba	0.0000	0.0000	0.0925	0.0006	0.25	0.0000
(V, Al)	0.2515	0.0008	0.0839	0.0005	0.0000 ₁	0.0002
T_1	0.9663	0.0009	0.4225	0.0006	0.1387	0.0002
T_2	0.4558	0.0009	0.2545	0.0006	0.1388	0.0002
O_1	0.4367	0.002	0.0901	0.002	0.1718	0.0006
O_2	0.2405	0.003	0.3557	0.002	0.1724	0.0007
O_3	0.7403	0.003	0.3212	0.002	0.1644	0.0007
ОН	0.9533	0.003	0.0700	0.002	0.0547	0.0007
O_5	0.9610	0.003	0.4337	0.002	0.0565	0.0007
O_6	0.3979	0.002	0.2489	0.002	0.0557	0.0006
Mg	0.7500	0.000	0.2500	0.000	0.0000	0.0000

ТАБЛИЦА 2

Межатомные расстояния и углы между связями атомов в структуре черныхита ($\sigma=0.015 \text{ \AA}$)

Тетраэдрический слой

Si_1-O_5	1.64 ₈ Å	Si_2-O_6	1.66 ₂ Å
Si_1-O_1	1.68 ₉	Si_2-O_1	1.65 ₇
Si_1-O_2	1.65 ₇	Si_2-O_2	1.66 ₃
Si_1-O_3	1.63 ₃	Si_2-O_3	1.65 ₉
Ср. 1.65 ₇		Ср. 1.66 ₀	
O_5-O_1	2.73 ₄	O_6-O_1	2.73 ₇
O_5-O_2	2.72 ₁	O_6-O_2	2.74 ₀
O_5-O_3	2.75 ₆	O_6-O_3	2.77 ₂
Ср. 2.73 ₇		Ср. 2.75 ₀	
O_1-O_2	2.68 ₈	O_1-O_2	2.65 ₂
O_1-O_3	2.67 ₈	O_1-O_3	2.67 ₆
O_2-O_3	2.65 ₅	O_2-O_3	2.68 ₁
Ср. 2.67 ₄		Ср. 2.67 ₀	
$O_5-Si_1-O_1$	110°00'	$O_6-Si_2-O_1$	112°10'
$O_5-Si_1-O_2$	110 53	$O_6-Si_2-O_2$	110 58
$O_5-Si_1-O_3$	114 14	$O_6-Si_2-O_3$	113 11
Ср. 111 42		Ср. 112 06	

$O_1-Si_1-O_2$	104°51'	$O_1-Si_2-O_2$	106°02'
$O_1-Si_1-O_3$	107 18	$O_1-Si_2-O_3$	107 38
$O_2-Si_1-O_3$	109 11	$O_2-Si_2-O_3$	107 38

Ср. 107 07

Ср. 107 06

Углы между базальными кислородами

Угол разворота от 120°

$O_1-O_2-O_3$	134°06'	14°06'
$O_2-O_3-O_1$	106 00	14 00
$O_3-O_1-O_2$	134 42	14 42
$O_1-O_2-O_3$	106 24	13 36
$O_2-O_3-O_1$	133 48	13 48
$O_3-O_1-O_2$	105 42	14 18

Ср. 14 05

Октаэдрический слой (в Å)

(V, Al)—OH	2.03 ₃	(Mg, Fe)—OH	2.20 ₄
(V, Al)—O ₅	1.99 ₁	(Mg, Fe)—O ₅	2.26 ₄
(V, Al)—O ₆	2.01 ₂	(Mg, Fe)—O ₆	2.26 ₄
(V, Al)—OH	2.04 ₁		
(V, Al)—O ₅	2.01 ₁		
(V, Al)—O ₆	1.99 ₂		

Ср. 2.24₄

Ср. 2.01₃

Расстояния между атомами (в Å), образующими боковые ребра октаэдров (поделенные ребра)

OH—OH	2.63 ₀	OH—O ₅	2.96 ₅
O ₅ —O ₅	2.63 ₈	OH—O ₆	2.93 ₅
O ₆ —O ₆	2.59 ₁	O ₅ —O ₆	2.95 ₈

Ср. 2.62₀

Ср. 2.95₂

Расстояния между атомами, образующими ребра крышек октаэдров (неподеленные ребра)

OH—O ₅	2.89 ₃	OH—O ₅	3.34 ₂
O ₅ —O ₆	2.87 ₀	OH—O ₆	3.36 ₈
OH—O ₆	2.96 ₆	O ₅ —O ₆	3.42 ₈
OH—O ₅	2.96 ₂		
O ₅ —O ₆	2.91 ₅		
OH—O ₆	2.86 ₈		

Ср. 3.38₀

Ср. 2.91₂

Межслоевой промежуток

Ba—O ₁	2.91 ₇	Ba—O ₁	3.22 ₅
Ba—O ₂	2.93 ₄	Ba—O ₂	3.19 ₈
Ba—O ₃	2.96 ₁	Ba—O ₃	3.34 ₇

Ср. 2.93₇

Ср. 3.26₀

Ba—OH 3.90₃

Построение трехмерного распределения электронной плотности по уточненным данным показало, что в вакантных октаэдрических позициях для диоктаэдрических слюд есть небольшая электронная плотность. Это указывает на некоторую триоктаэдричность, связанную с вхождением $(Mg, Fe)_{0.20}$ в структуру этой слюды.

Анализ полученных данных показывает, что структура черныхита, обладая теми общими закономерными искажениями, которые установлены для структур диоктаэдрических слоистых силикатов, имеет в то же время ряд своеобразных особенностей, обусловленных уникальным составом минерала.

В тетраэдрическом слое $T-O$ расстояния для двух различных тетраэдрических позиций почти одинаковы ($T_1-O=1.65_7 \text{ \AA}$, $T_2-O=1.66_0 \text{ \AA}$), что указывает на равномерное распределение Si и Al по тетраэдрическим позициям. Среднее расстояние $T-O=1.65_8 \text{ \AA}$ несколько больше, чем в мусковите, 1.64_3 \AA (Güven, 1967), но меньше, чем в маргарите, 1.69_7 \AA (Takeuchi, 1964). Это можно связать с тем, что в тетраэдрических слоях черныхита больше Al и это увеличивает $T-O$ расстояния по сравнению с $T-O$ расстояниями в мусковите. Составы тетраэдрических слоев в маргарите и черныхите близки, но межслоевой промежуток в маргарите занят двухвалентными катионами Ca^{2+} , которые значительно сильнее оттягивают к себе базальные кислороды тетраэдров, чем в черныхите, где заряд межслоевого промежутка составляет $+0.93$.

Тетраэдры в структуре незначительно вытянуты вдоль оси c^* . Межатомные расстояния кислородов, образующих боковые ребра тетраэдров, $l_b=2.74_3 \text{ \AA}$ (среднее для двух тетраэдрических позиций), а основания тетраэдров $l_0=2.67_2 \text{ \AA}$. Углы O_6-Si-O_b ($111^\circ 51'$) больше, чем O_6-Si-O_6 ($107^\circ 07'$). (Идеальный угол $\tau=109^\circ 28' 20''$). Высота тетраэдрического слоя, 2.31_2 \AA , близка к этой величине в мусковите, 2.29 \AA , но меньше, чем в маргарите — 2.37 \AA .

Тетраэдрические слои деформированы от гексагональной к дитригональной симметрии. Угол разворота $\alpha_{cp}=7^\circ 0'$ значительно меньше, чем в мусковите — $11^\circ 5'$ и маргарите — 21° и ближе к величине α для триоктаэдрических слюд. Это связано, с одной стороны, с тем, что параметр $b=9.182 \text{ \AA}$ в черныхите значительно больше, чем в других диоктаэдрических слюдах (9.008 \AA в мусковите, 8.87 \AA в маргарите), а $b_{тетр}=2\sqrt{3}l_0=9.256 \text{ \AA}$ и при сочленении октаэдрической и тетраэдрической сеток требуется значительно меньший разворот: $\alpha=\arccos b/b_{тетр}=7^\circ 15'$. С другой стороны, большая часть позиций в межслоевом промежутке занята такими катионами, как Ba^{2+} и NH_4^+ , межатомные расстояния которых [$Ba-O=2.97_5 \text{ \AA}$ (Giuseppetti, Tadini, 1972)] также не требуют большого разворота тетраэдров.

Межслоевые катионы находятся в шестерной координации. Среднее межатомное расстояние этих катионов от ближайших кислородов равно 2.93_7 \AA , а от остальных трех — 3.26_0 \AA ; разность между этими расстояниями равна 0.32_3 \AA , в то время как в мусковите она достигает 0.50_7 \AA , а в маргарите 0.97 \AA . Близкие значения $Ba-O$ установлены в $1M$ Ва-слюде (McCauley, Newnham, 1969) и равны 2.97_5 и 3.19_2 \AA , $\Delta=0.217 \text{ \AA}$, в то время как в анандите (Giuseppetti, Tadini, 1972) — бариевой триоктаэдрической слюде с модификацией 20 эти расстояния составляют 2.80_5 и 3.33_8 \AA , $\Delta=0.53_3 \text{ \AA}$.

Атомы кислорода, составляющие шестерную координацию межслоевого катиона, образуют несколько сжатый октаэдр. Средняя длина ребер крышек этого октаэдра равна 4.25_9 \AA , а боковых ребер — 4.04_6 \AA .

Высота межслоевого промежутка η в структуре черныхита равна 3.10_4 \AA , в мусковите она составляет 3.27 \AA . Базальные кислороды смежных слоев не соприкасаются, но межслоевой катион глубже погружен в дитригональные петли тетраэдрической сетки, чем в мусковите.

Октаэдрическая сетка в структуре черныхита больше, чем в других диоктаэдрических слюдах, что связано с вхождением большого количества V. Среднее расстояние октаэдрический катион—кислород, равное 2.01_3 \AA , значительно превышает это расстояние в мусковите 1.93 и маргарите 1.91 \AA . Расстояния между атомами кислорода, образующих крышки октаэдров, 2.72 \AA . Длины боковых зигзагообразных ребер подразделяются на две величины: ребра между пустым и занятым октаэдром имеют среднюю величину 2.94_6 \AA , значительно большую, чем между двумя занятыми октаэдрами 2.62_0 \AA . Соответственно углы O—(V, Al)—O, развернутые в сторону пустого октаэдра, составляют в среднем $93^\circ 52'$, а развернутые в сторону занятого октаэдра — $81^\circ 03'$. Средний угол с боковыми ребрами $92^\circ 54'$.

Все эти величины указывают на значительную деформацию октаэдров. Толщина октаэдрического слоя, 2.23_3 \AA , немного больше, чем в мусковите, 2.12 \AA .

Наличие вакансий в диоктаэдрическом слое приводит к его деформации и вызывает значительное искажение поверхности, образованной кислородами, к которой примыкает тетраэдрический слой. В случае равномерного заселения триоктаэдрического слоя кислороды поверхности, к которым примыкает тетраэдрический слой, образуют правильные гексагоны. В диоктаэдрическом слое ребра октаэдров, координирующих вакансии, значительно больше ребер занятых октаэдров (3.38_0 и 2.91 \AA соответственно). Это означает, что два противоположных ребра гексагона значительно длиннее, чем остальные, причем размер длинного ребра больше, чем расстояние l_t между двумя апикальными кислородами неискаженного тетраэдрического слоя. В случае черныхита $l_t = 3.18 \text{ \AA}$, если при расчете использовать формулу для идеального тетраэдра $l_t = 1.8856 d_t$ (Takeuchi, 1964).

ТАБЛИЦА 3

Длины ребер октаэдрических крышек и величина наклона тетраэдров ΔZ для черныхита, мусковита и маргарита, \AA

Минерал	Короткие ребра	Длинные ребра	l_t	ΔZ
Черныхит	2.89	3.38	3.12	0.15
	2.92			
Мусковит	2.84	3.26	3.12	0.12
	2.91			
Маргарит	2.77	3.37	3.206	0.19
	2.79			

Соответствие между такой конфигурацией октаэдрической кислородной поверхности и примыкающего к ней тетраэдрического слоя достигается наклоном тетраэдров, что приводит к гофрировке базальной кислородной тетраэдрической поверхности. Величины ΔZ , характеризующие

наклон тетраэдров, вместе с соответствующими длинами ребер октаэдрических крышек и l_i для трех сравниваемых минералов приведены в табл. 3.

Авторы благодарят профессоров Е. А. и С. Г. Анкинович за предоставленный материал и Н. В. Марголиса за консультации и содействие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Анкинович Е. А., Анкинович С. Г., Рождественская И. В., Франк-Каменецкий В. А. Новая ванадиево-бариевая слюда из СЗ Каратау. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 4.
- Дриц В. А. — В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. М., «Наука», 1971.
- Cruickshank D. W. J., Pilling D. E., Bujosa A., Lobeld F. M., Truter M. E. Computing methods and phase problem in X-ray crystal analysis. Oxford, Pergamon Press, 1961.
- Giuseppetti G., Tadini C. The crystal structure of 20 brittle mica: anandite. — In: Theses of IX Crystallogr. Congr., Kyoto, 1972.
- Güven N. The crystal structure $2M_1$ muscovite. — Carnegie Inst. Wash. Year Book, 1967, vol. 66.
- Heinrich E. Wm., Levinson A. Studies in the mica group; X-ray data on roscoelite and Ba-muscovite. — Journ. of Sci., 1955, vol. 253.
- Hillebrand W. F., Turner H. W., Clark F. W. On roscoelite. — Amer. Journ. of Sci., 1899, vol. 4, ser. 7.
- McCauley J. W., Newnham R. E. Crystal structure refinement of the synthetic mica $1M$ —BaLiMg₂AlSi₃O₁₀F₂ (abstr.). — Proc. Amer. Crystallogr. Assoc. Winter Meet., 1969.
- McCauley J. W., Newnham R. E. Origin and prediction of ditrigonal distortions in micas. — Amer. Miner., 1971, vol. 59, № 9/10.
- Takeuchi Y. Structures of brittle micas. Proc. Int. Conf. — Clays and Clay Miner., 1964, vol. 13.
- Wright F. E. The optical properties of roscoelite. — Amer. Journ. of Sci., 1914, vol. 38, ser. 4.

Ю. С. Дьяконов

РАЗВИТИЕ ПРЯМОГО МЕТОДА РАСШИФРОВКИ СМЕШАННОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

Теория метода. Расшифровка смешаннослойных структур заключается в определении того, какие слои и по какому закону чередования их слагают. В прямом методе эти сведения выводятся непосредственно из рентгенограмм, при помощи преобразования Фурье интенсивности рассеяния. Метод был предложен Д. М. С. Мак-Юэном (MacEwan, 1953, 1956) в виде следующей формулы:

$$\omega(z) = \frac{a}{\pi} \int_0^{\infty} g(s) \cos(sz) ds. \quad (1)$$

Здесь $\omega(z)$ — функция распределения межслоевых расстояний или вероятность существования слоя на расстоянии z (по перпендикуляру к слоям) от любого исходного слоя; $g(s) = I(s)/|F(s)|^2$ — интерференционная функция; $I(s)$ — средняя интенсивность рассеяния от базальных плоскостей, деленная на Лоренц-поляризационный фактор; $|F(s)|^2$ — структурный фактор слоя; $s = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$, где ϑ — угол Вульфа-Брегга; λ — длина волны рентгеновских лучей; a — средняя плотность слоя.

Формула (1) выведена для идеализированных смешаннослойных структур, состоящих из идентичных слоев, разделенных пустыми межслоевыми прослойками различной высоты. Позднее было показано (Дьяконов, 1964),

что из теории рассеяния рентгеновских лучей более естественно и просто выводится отличающаяся от (1) формула:

$$\varphi'(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \bar{I}(s) \cos(sz) ds. \quad (2)$$

При этом не возникает затруднений, связанных с расходимостью интеграла (1), и не требуется никакой идеализации смешаннослойных структур, ограничивающей применение (1). Формула (2) пригодна для расшифровки любых смешаннослойных структур, состоящих из различных по высоте слоев, и для ее применения не требуется знания структурных факторов слоев, что необходимо для применения (1). $\varphi'(z)$ имеет смысл обобщенной одномерной функции Патерсона. Максимумы $\varphi'(z)$, соответствующие главным максимумам функции Патерсона (т. е. повторенным решеткой нулевым максимумам) дают информацию об относительном содержании и характере переслаивания разнотипных слоев в смешаннослойной структуре.

Найдем связь между $\omega(z)$ и $\varphi'(z)$ и раскроем подробнее их смысл для идеализированных структур, которыми ограничено применение (1). Для таких структур $\bar{I}(s) = |F(s)|^2 g(s)$. Подставим это выражение в (2):

$$\varphi'(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} I(s) \cos(sz) ds = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(s) e^{-isz} ds = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} g(s) |F(s)|^2 e^{-isz} ds.$$

Так как преобразование Фурье произведения двух функций есть свертка преобразований Фурье каждой из функций, то

$$\varphi'(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) \omega(z-t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} P(z-t) \omega(t) dt, \quad (3)$$

где $P(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |F(s)|^2 e^{-ist} ds$ — одномерная функция Патерсона;

$$\omega(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} g(s) e^{-ist} ds = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} g(s) \cos(st) ds.$$

Таким образом, как видно из (3), $\varphi'(z)$ представляет собой свертку $\omega(z)$ с одномерной функцией Патерсона.

Интерференционную функцию можно представить в виде (Дьяконов, 1961)

$$g(s) = N + 2 \sum_{q=1}^{q=N-1} A_q \cos(sz_q) = \sum_{q=-(N-1)}^{q=N-1} A_q e^{is z_q}, \quad (4)$$

где N — число слоев; A_q — число межслоевых расстояний z_q , причем $z_q = -z_{-q}$, $A_q = A_{-q}$. Подставим (4) в (1) (опуская несущественный постоянный множитель a):

$$\omega(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_q A_q e^{is(z-z_q)} ds = \frac{1}{2\pi} \sum_q A_q \int_{-\infty}^{+\infty} e^{is(z-z_q)} ds = \sum_q A_q \delta(z-z_q). \quad (5)$$

В (5) $\delta(z-z_q)$ — дельта-функция. (5) означает, что $\omega(z)$ равно нулю везде, за исключением точек $z=z_q$, где $\omega(z)=A_q$. Подставим теперь (5) в (3):

$$\varphi'(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(z-t) \sum_q A_q \delta(t-z_q) dt = \sum_q A_q P(z-z_q). \quad (6)$$

Из (6) следует, что в точках $z=z_q$ $\varphi'(z)=A_q P(0)$, где $P(0)$ — нулевой максимум функции Патерсона. При других значениях z произведение $\varphi'(z)$ равно произведению A_q на минимумы или побочные максимумы функции Патерсона, причем последние, как известно, всегда значительно меньше нулевого.

Рассмотрим бинарную смешаннослойную структуру, состоящую из идентичных слоев, разделенных различными по высоте межслоевыми прослойками z_A и z_B , так что элементарные межслоевые расстояния есть d_A и d_B . Любое межслоевое расстояние z_q будет состоять из комбинации d_A и d_B :

$$z_q = md_A + nd_B = z_{mn}, \quad (m, n = 0, 1, 2, \dots).$$

A_q иначе можно определить как число пар слоев, отстоящих друг от друга на q слоев. Среди этих q слоев будет m слоев с элементарным межслоевым расстоянием d_A (обозначим их как слои A) и n слоев с элементарным межслоевым расстоянием d_B (слои B). Таким образом, $q=m+n$, $A_q=A_{mn}$. Примем A_{10} за количество слоев A , A_{01} — за количество слоев B . Тогда, пренебрегая разницей между N и $N-1$, можно написать:

$$W(A) = W_{10} = \frac{A_{10}}{A_{10} + A_{01}} \approx \frac{A_{10}}{N}; \quad W(B) = W_{01} = \frac{A_{01}}{A_{10} + A_{01}} \approx \frac{A_{01}}{N}; \quad W_{mn} = \frac{A_{mn}}{N}. \quad (7)$$

Здесь $W(A)$ и $W(B)$ — относительное содержание (доля) слоев A и B , W_{mn} — относительное содержание (доля) комбинаций из m слоев A и n слоев B .

Таким образом, прямой метод дает возможность определить непосредственно из рентгенограмм набор величин W_{mn} , характеризующий переслаивание различных слоев в смешаннослойных структурах.

Математическое описание бинарных смешаннослойных структур. Рассмотрим смешаннослойную структуру, состоящую из слоев двух типов — A и B . Пусть N — число всех слоев, n_A — число слоев A , n_B — число слоев B . Тогда $\frac{n_A}{N} = W(A)$, $\frac{n_B}{N} = W(B)$,

$$W(A) + W(B) = 1. \quad (8)$$

Здесь $W(A)$ и $W(B)$ — относительное содержание (доля) слоев A (B) или абсолютная вероятность существования в структуре слоев A (B). Аналогичным образом определяются доли или абсолютные вероятности существования в структуре не только единичных слоев, но и различных последовательностей из нескольких слоев — $W(AB)$, $W(BAAB)$ и т. д.

Будем рассматривать последовательность чередования слоев A и B в структуре в каком-нибудь одном определенном направлении по перпендикулярно к слоям. При этом комбинация AB будет встречаться с частотой, равной $W(A)$, умноженной на условную вероятность существования слоя B , следующего за слоем A , согласно закону умножения вероятностей (Арлей, Бух, 1951), т. е. $W(AB) = W(A) \cdot P(AB)$, где $P(AB)$ — условная вероятность существования в структуре слоя B , следующего за слоем A . Аналогичным образом, например, $W(BAAB) = W(BAA) \cdot P(BAAB) =$

$=W(BA) \cdot P(BAA) \cdot P(BAAB) = W(B) \cdot P(BA) \cdot P(BAA) \cdot P(BAAB)$, где P — условные вероятности существования конечных слоев, следующих за предшествующими в комбинациях, заключенных в скобки после P .

Можно предполагать, что различным смешаннослойным структурам будут свойственны различные предельные значения числа предшествующих слоев, еще влияющих на условную вероятность конечного слоя в рассматриваемой последовательности. Добавление еще одного или нескольких предшествующих слоев к последовательности уже не изменяет условной вероятности существования конечного слоя. Это предельное число предшествующих слоев, от которых зависит условная вероятность данного слоя, называется степенью влияния между слоями или фактором дальности (S). S было впервые введено в рассмотрение Х. Ягодзинским (Jagodzinski, 1949). Например, в структуре с $S=2$, $W(BAAB) = W(BAA) \cdot P(AAB) = W(BA) \cdot P(BAA) \cdot P(AAB)$, а в структуре с $S=1$, $W(BAAB) = W(BAA) \cdot P(AB) = W(BA) \cdot P(AA) \cdot P(AB) = W(B) \cdot P(BA) \cdot P(AA) \cdot P(AB)$.

Между условными вероятностями существует соотношение $P(AB) + P(AA) = 1$, так как за слоем A в структуре из двух слоев может следовать либо слой A , либо слой B . И вообще:

$$P(A \dots B \dots A) + P(A \dots B \dots B) = 1. \quad (9)$$

Здесь $(A \dots B \dots A)$ и $(A \dots B \dots B)$ означают любые комбинации слоев, отличающиеся только конечными слоями.

Рассмотрим различные комбинации переслаивания двух слоев A с одним слоем B : AAB , ABA , BAA . Введем обозначение:

$$W_{21} = W(AAB) + W(ABA) + W(BAA) = W(ABA) + 2W(AAB).$$

Переходя к более сложным комбинациям из m слоев A и n слоев B , обозначим аналогичным образом суммарное относительное содержание или суммарную абсолютную вероятность существования в структуре различных возможных последовательностей из m слоев A и n слоев B как W_{mn} ($m, n=0, 1, 2, \dots$).

Обозначим далее $m+n=q$ ($q=1, 2, 3, \dots$) и составим сумму

$$W_q = \sum_{m=0}^q W_{m(q-m)}.$$

Значение этой суммы для данного q равно, очевидно, общему числу различных последовательностей из q смежных слоев, деленному на общее число слоев в смешаннослойном кристалле, т. е.

$$W_1 = 1; \quad W_2 = \frac{N-1}{N}; \quad W_3 = \frac{N-2}{N}; \quad \dots; \quad W_q = \frac{N-(q-1)}{N}.$$

Если смешаннослойный кристалл достаточно велик, так что все рассматриваемые $q \ll N$, то

$$W_1 \approx W_2 \approx \dots \approx W_q \approx 1. \quad (10)$$

Используя соотношение (9) для последовательностей из 2 слоев, можно написать: $W(BB) + W(BA) = W(B) \cdot P(BB) + W(B) \cdot P(BA) = W(B)$. Так как $W(BB) = W_{02}$, $W(BA) = W(AB) = \frac{1}{2} W_{11}$, то

$$W(B) = W_{01} = \frac{1}{2} (W_{11} + 2W_{02}).$$

Аналогичным образом можно выразить $W(B)$ [а также и $W(A)$] через W_m для любого q :

$$W(B) = W_{01} = \frac{1}{q} [qW_{0q} + (q-1)W_{1(q-1)} + \dots + W_{(q-1)1}]. \quad (11)$$

Соотношение (11) справедливо только при условии (10), т. е. для достаточно больших кристаллов.

Для расчета относительного содержания любых комбинаций переслаивающихся слоев в какой-либо рассматриваемой смешаннослойной структуре необходимо задать набор независимых параметров, который будет тем меньше, чем меньше S . Наиболее просто осуществляется расчет для структур, в которых слои переслаиваются полностью беспорядочно. Тогда $S=0$ и P любых комбинаций равны просто $W(A)$ или $W(B)$, в зависимости от того, какими слоями кончаются эти комбинации. Для расчета необходимо знать только $W(A)$ или $W(B)$, т. е. всего один параметр.

Для расчета структур с $S=1$ необходимо знать кроме $W(A)$ или $W(B)$ еще три величины: $W(AA)$, $W(AB)=W(BA)$ и $W(BB)$, но они не являются независимыми. Используя (9), можно написать для этого случая:

$$W(AA) + W(AB) = W(A) \cdot P(AA) + W(A) \cdot P(AB) = W(A);$$

$$W(BB) + W(BA) = W(B) \cdot P(BB) + W(B) \cdot P(BA) = W(B).$$

Эти уравнения сводят число независимых параметров к двум: $W(A)$ [или $W(B)$] и одна (любая) из величин $W(AA)$, $W(BB)$, $W(BA)$.

Для расчета структур с $S=2$ в общем случае необходимо знать четыре независимых параметра, при $S=3$ необходимы 6 независимых параметров, и т. д.

Рассмотрим два практически важных взаимно противоположных случая переслаивания — статистически беспорядочный и упорядоченный, для которых любые W_m можно выразить только через один независимый параметр.

Беспорядочное переслаивание. В этом случае $S=0$ и, как уже отмечалось, условные вероятности любых чередований слоев сводятся просто к $W(A)$ или $W(B)$. Например, $W(BAAB) = W(B) \cdot W(A) \cdot W(A) \cdot W(B)$. Вообще вероятности любых последовательностей из 2 слоев A и 2 слоев B будут равны $W^2(A) \cdot W^2(B)$. Всего существует 6 таких различных последовательностей ($AABB$, BBA , $ABAB$, BA , $BAAB$, $ABBA$). Следовательно, $W_{22} = 6 W^2(A) \cdot W^2(B)$.

Переходя к последовательностям из m слоев A и n слоев B , получим:

$$W_{mn} = C_{m+n}^n W^m(A) \cdot W^n(B), \quad (12)$$

где C_{m+n}^n — число сочетаний из $m+n$ элементов по n .

Упорядоченное переслаивание. Строго упорядоченным обычно называется переслаивание, например, типа BA BA BA ... или BA ABA ABA ..., когда единичные слои B повторяются строго через 1, 2 и т. д. слоев A . $W(B)$ для строго упорядоченных структур имеют значения $1/2$, $1/3$ или вообще $1/m+1$, где m — число слоев A , разделяющих ближайшие слои B ($m=1, 2, 3, \dots$). Таким образом, в сплошном спектре значений $0 < W(B) \leq 1/2$ строго упорядоченное переслаивание описываемого типа может осуществляться только для некоторых дискретных значений $W(B)$. Для удобства описания имеет смысл включить в число упорядоченных структур и такие, в которых ближайшие слои B могут быть разделены не только m , но и $m+1$ слоями A . Тогда упорядоченные структуры могут характеризоваться любыми значениями $W(B)$ в пределах $0 < W(B) \leq 1/2$. Таким образом, упорядоченными мы будем называть

такие смешаннослойные структуры, в которых слои B максимально удалены друг от друга и наиболее равномерно распределены между слоями A .

В любой упорядоченной структуре описываемого типа $W(BB)=0$, поэтому любые два смежных слоя будут либо слоями A , либо один — слоем A , другой — B . Поэтому, учитывая соотношение (11):

$$W(B) = \frac{1}{2} W_{11}; \quad W(A) = W_{20} + \frac{1}{2} W_{11}.$$

Отсюда:

$$W_{11} = 2W(B); \quad W_{20} = W(A) - W(B).$$

Любые последовательности из трех смежных слоев в структурах с $0 < W(B) \leq \frac{1}{3}$ состоят или только из слоев A , или из двух слоев A и одного слоя B , а в структурах с $\frac{1}{3} \leq W(B) \leq \frac{1}{2}$ — из двух слоев A и одного слоя B или из двух слоев B и одного слоя A . Поэтому:

$$\left. \begin{aligned} W(B) &= \frac{1}{3} W_{21} \\ W(A) &= W_{30} + \frac{2}{3} W_{21} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{для} \\ 0 < W(B) \leq \frac{1}{3} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} W(B) &= \frac{1}{3} W_{21} + \frac{2}{3} W_{12} \\ W(A) &= \frac{2}{3} W_{21} + \frac{1}{3} W_{12} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{для} \\ \frac{1}{3} \leq W(B) \leq \frac{1}{2} \end{array}$$

Решая эти уравнения, получим:

$$\begin{array}{l} W_{30} = \\ W_{21} = \\ W_{12} = \end{array} \left| \begin{array}{cc} 0 < W(B) \leq \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \leq W(B) \leq \frac{1}{2} \\ W(A) - 2W(B) & 0 \\ 3W(B) & 2W(A) - W(B) \\ 0 & 2W(B) - W(A) \end{array} \right|$$

Таким же образом можно найти связь между W_{mn} и $W(A)$ и $W(B)$ для последовательностей из большего количества слоев в упорядоченных смешаннослойных структурах. В табл. 1 сведены значения W_{mn} , выраженные через $W(A)$ и $W(B)$, для последовательностей, включающих от двух до шести слоев. Из этой таблицы становится понятной закономерность выражений W_{mn} и для последовательностей из большего количества слоев.

Ошибки прямого метода. Ввиду того, что дифракция рентгеновских лучей на смешаннослойных кристаллах зависит только от типа слоев и межслоевых расстояний, в соответствующие формулы для интенсивности рассеяния входят в той или иной форме только суммарные параметры W_{mn} , и, следовательно, только эти параметры доступны экспериментальному определению. По набору экспериментально определенных W_{mn}^a выявляется характер переслаивания при помощи соотношений (9), (10) и (11), т. е. определяется S и ряд независимых параметров. При этом приходится обычно сопоставлять несколько моделей переслаивания, совместимых с W_{mn}^a . Критерием правильности выведенной модели может служить величина

$$R = \left[\frac{\sum_k (W_{mn}^a - W_{mn}^b)^2}{k-1} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

Здесь k — число экспериментально определенных W_{mn}^a , W_{mn}^b — вычисленные значения W_{mn} для проверяемой модели. Если выбранная модель идеально соответствует расшифровываемой смешаннослойной структуре,

ТАБЛИЦА 1

Значения W_{mn} для упорядоченных бинарных смешаннослойных структур при различных $W(B)$ и q

q	W_{mn}	$W(B)$		
		$0 - 1/6$	$1/6 - 1/3$	$1/3 - 1/2$
2	W_{20}	$W(A) - W(B)$	$W(A) - W(B)$	$W(A) - W(B)$
	W_{11}	$2W(B)$	$2W(B)$	$2W(B)$
3	W_{30}	$W(A) - 2W(B)$	$W(A) - 2W(B)$	$W(A) - 2W(B)$
	W_{21}	$3W(B)$	$3W(B)$	$3W(B)$
	W_{12}	0	0	0
4	W_{40}	$W(A) - 3W(B)$	$W(A) - 3W(B)$	$W(A) - 3W(B)$
	W_{31}	$4W(B)$	$4W(B)$	$4W(B)$
	W_{22}	0	0	0
5	W_{50}	$W(A) - 4W(B)$	$W(A) - 4W(B)$	0
	W_{41}	$5W(B)$	$5W(B)$	$2W(A) - 3W(B)$
	W_{32}	0	0	$4W(B) - W(A)$
	W_{23}	0	0	0
6	W_{60}	$W(A) - 5W(B)$	0	0
	W_{51}	$6W(B)$	$2W(A) - 4W(B)$	$2W(A) - 4W(B)$
	W_{42}	0	$5W(B) - W(A)$	$5W(B) - W(A)$
	W_{33}	0	0	0

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

q	W_{mn}	$W(B)$		
		$1/4 - 1/3$	$1/3 - 2/5$	$2/5 - 1/2$
2	W_{20}	$W(A) - W(B)$	$W(A) - W(B)$	$W(A) - W(B)$
	W_{11}	$2W(B)$	$2W(B)$	$2W(B)$
3	W_{30}	$W(A) - 2W(B)$	0	0
	W_{21}	$3W(B)$	$2W(A) - W(B)$	$2W(A) - W(B)$
	W_{12}	0	$2W(B) - W(A)$	$2W(B) - W(A)$
4	W_{40}	0	0	0
	W_{31}	$2W(A) - 2W(B)$	$2W(A) - 2W(B)$	$2W(A) - 2W(B)$
	W_{22}	$3W(B) - W(A)$	$3W(B) - W(A)$	$3W(B) - W(A)$
5	W_{50}	0	0	0
	W_{41}	$2W(A) - 3W(B)$	$2W(A) - 3W(B)$	0
	W_{32}	$4W(B) - W(A)$	$4W(B) - W(A)$	$3W(A) - 2W(B)$
	W_{23}	0	0	$3W(B) - 2W(A)$
6	W_{60}	0	0	0
	W_{51}	$2W(A) - 4W(B)$	0	0
	W_{42}	$5W(B) - W(A)$	$3W(A) - 3W(B)$	$3W(A) - 3W(B)$
	W_{33}	0	$4W(B) - 2W(A)$	$4W(B) - 2W(A)$

то, очевидно, R не должно быть больше средней квадратической ошибки W_{mn}^a .

Оценим точность определения W_{mn}^a по кривым $\omega(z)$ или $\varphi'(z)$. Допустим, что расшифровывается смешаннослойная структура, состоящая из слоев A и B . Обозначим высоты пиков $\varphi'(z)$, соответствующих межслоевым расстояниям d_A и d_B , соответственно h_1 и h_2 . Пусть $h_1 + h_2 = H$. Тогда $W(A) = W_{10} = h_1/H$; $W(B) = W_{01} = h_2/H$. Обозначим далее через Δh_1 , Δh_2 и ΔH абсолютные ошибки определения этих величин. Из них только Δh_1 и Δh_2 независимы. Поэтому

$$(\Delta W_{mn}^a)^2 = (\Delta W(A))^2 = (\Delta W(B))^2 = \frac{h_1^2 (\Delta h_2)^2 + h_2^2 (\Delta h_1)^2}{(h_1 + h_2)^4}. \quad (14)$$

Предположим, что независимо от величины h_1 и h_2 $|\Delta h_1| = |\Delta h_2| = |\Delta h|$. Тогда $(\Delta H)^2 = 2(\Delta h)^2$ и (14) представится в виде:

$$|\Delta W_{mn}^a| = \frac{|\Delta H|}{H^2} \left[\frac{h_1^2 + h_2^2}{2} \right]^{1/2}. \quad (15)$$

Каждому значению W_{mn} , свойственному определяемой смешаннослойной структуре, соответствует определенное значение h на кривой $\varphi'(z)$, причем, согласно (10), сумма всех h , соответствующая сумме всех W_{mn} для данного $q = m + n$, должна быть постоянной величиной для всех q . В силу случайных ошибок различного характера практически получается набор несколько отличающихся друг от друга значений H для разных q . Из этого набора значений H можно определить среднее значение \bar{H} и среднее квадратичное отклонение от \bar{H} и оценить по (15) среднюю квадратичную ошибку определения W_{mn}^a .

Оценим пределы колебаний $|\Delta W_{mn}^a|$. Из (15) следует, что при определении w_{mn}^a по пикам средней величины, когда $h_1 = h_2$, $|\Delta w_{mn}^a| = \frac{1}{2} \frac{|\Delta H|}{H}$, при определении W_{mn}^a по очень маленьким или очень большим пикам, т. е. когда $h_1 \ll h_2$ или $h_1 \gg h_2$, $|\Delta W_{mn}^a| \approx 0.71 |\Delta H|/H$.

Ошибки в определении W_{mn}^a могут вызываться неточным определением интенсивностей базальных отражений, ошибками в определении начала отсчета при измерении высоты пиков и другими причинами. Как известно, при использовании (1) возникает некоторая неопределенность в выборе нулевой линии, от которой измеряется высота пиков на кривой $\omega(z)$, кроме того, правильному измерению высоты пиков могут помешать ложные пики, возникающие из-за обрыва ряда, аппроксимирующего интеграл в (1). При использовании (2) правильному определению высот пиков могут помешать только побочные максимумы $\varphi'(z)$ и лишь в значительно меньшей степени ложные максимумы, так как в отличие от (1) интеграл и аппроксимирующий его ряд в (2) хорошо сходятся.

Ошибки, вносимые неточным определением интенсивностей базальных отражений, можно приближенно оценить следующим образом. При вычислении интеграл в (2) аппроксимируется суммой (Дьяконов, 1962), которая, если опустить некоторые постоянные, имеет вид:

$$\varphi'(z) = \sum_n I_n \cos s_n z. \quad (16)$$

В (16) суммирование производится по всем n зарегистрированным базальным отражениям, I_n — интегральная интенсивность n -го базального рефлекса, деленная на геометрические множители интенсивности. Из (16) следует, что $(\Delta \varphi')^2 = \sum_n (\Delta I_n \cos s_n z)^2$, где $\Delta \varphi'$ и ΔI_n — ошибки $\varphi'(z)$ и I_n . Для значений $\varphi'(z)$ в максимумах, по высоте которых определяются значения h , $(\Delta \varphi'_{\max})^2 \approx \sum_n (\Delta I_n)^2$, если ограничиться большими максимумами $\varphi'(z)$. Допустим, что ошибки в определении интенсивностей находятся в одном и том же отношении к величине интенсивности для всех рефлексов — сильных и слабых, т. е. $\frac{\Delta I_n}{I_n} = b$. Тогда:

$$\frac{|\Delta h|}{h} \approx \frac{|\Delta \varphi'_{\max}|}{\varphi'_{\max}} \approx b \frac{\left(\sum_n I_n^2 \right)^{1/2}}{\sum_n I_n}. \quad (17)$$

Из (14) при условии $|\Delta h_1| = |\Delta h_2| = |\Delta h|$ для больших пиков ($h_1 \gg h_2$) следует, что $|\Delta W_{mn}| \approx |\Delta h|/h$. Поэтому окончательно получается следую-

чая оценка ошибки, вызываемой погрешностями измерения интенсивностей отражений:

$$|\Delta W_{mn}| \approx b \frac{\left(\sum_n I_n^2\right)^{1/2}}{\sum_n I_n}. \quad (18)$$

Дробный множитель в (18) при исследовании смешаннослойных глинистых минералов обычно не намного отклоняется от $1/2$. Отсюда при $b=5\%$, $|\Delta W_{mn}| \approx 0.025$ для больших пиков на кривой $\varphi'(z)$. При использовании формулы (1) к ошибкам в определении интенсивностей базальных отражений прибавляются ошибки $|F(s)|^2$, так как в интеграл (1) или аппроксимирующий его ряд входит $\bar{I}(s)/|F(s)|^2$. Поэтому требуется очень хорошее соответствие $|F|^2$ -кривых — расчетной и для слоев, составляющих смешаннослойную структуру, чтобы при использовании (1) получить достаточно точные результаты.

Пример расшифровки смешаннослойной структуры. Исследовался смешаннослойный минерал типа иллит-монтмориллонит. Положение и интенсивности базальных отражений на дифрактограмме обработанного глицерином ориентированного образца приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Межплоскостные расстояния $\left(\frac{d_n}{n}\right)$ и относительные интегральные интенсивности (I) базальных отражений на дифрактограмме смешаннослойного минерала иллит-монтмориллонит, обработанного глицерином

$\frac{d_n}{n}$	I	\bar{I}	$\frac{d_n}{n}$	I	\bar{I}
29.6	100	11	3.42	11	98
13.58	15	8	3.11	7	76
9.36	14	15	2.53	1	16
5.42	2	5	2.12	0.4	12
4.68	6	29	1.979	2	79

Примечание. Углы θ° , по которым вычислялись $\frac{d_n}{n}$, определены с погрешностью ± 0.025 , относительная погрешность определения I примерно 5–10%. \bar{I} — интенсивности, направленные на Лоренц-поляризационный фактор.

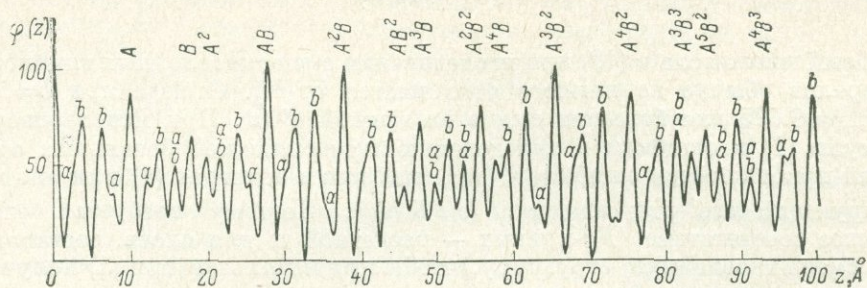
Дифрактограмма была зарегистрирована на дифрактометре УРС-50ИМ с использованием отфильтрованного кобальтового излучения.

Для расшифровки использовалась формула (2), представленная в виде

$$\varphi'(z) = \sum_n \bar{I}_n \cos 2\pi \frac{1}{4d_n} m.$$

В этом выражении \bar{I}_n — интегральная интенсивность n -го базального рефлекса, деленная на Лоренц-поляризационный фактор для порошков, d_n — межплоскостное расстояние, соответствующее n -му базальному отражению на дифрактограмме, $z = 1/4 m$. Вычисление $\varphi'(z)$ производилось на электронной вычислительной машине для $m=0, 1, 2, \dots, 400$, т. е. для значений z через $1/4 \text{ \AA}$ в интервале $0 \leq z \leq 100 \text{ \AA}$. По вычисленным значениям $\varphi'(z)$ для указанных z была вычерчена непрерывная кривая, представленная на рисунке. На этой кривой пики, соответствующие элементарным

слюдяным (при $z=10 \text{ \AA}$) и монтмориллонитовым слоям (при $z=17.9 \text{ \AA}$), обозначены A и B , а соответствующие их комбинациям — AB , A^2B и т. п. Дополнительные побочные максимумы, вызванные наложением $\rho'(z')$ и $\rho'(z'+z)$, когда z не равно расстоянию между идентичными слоями в структуре (Дьяконов, 1961), обозначены a и b . Они сопровождают глав-



Кривая $\varphi'(z)$ для исследованного смешаннослойного минерала иллит-монтмориллонит.

ные пики, закономерно повторяясь на кривой $\varphi'(z)$, и обычно легко выделяются. Эти пики содержат информацию о межатомных расстояниях внутри отдельных слоев, но бесполезны при расшифровке характера переслаивания. Они вызывают интерес лишь потому, что могут служить помехами при выделении главных максимумов, накладываясь иногда на них. Поэтому и требуется выделение этих пиков для учета и исключения их влияния на главные максимумы.

По кривой $\varphi'(z)$ были определены высоты главных пиков h , которые измерялись от основания до вершины каждого пика, суммы H для каж-

ТАБЛИЦА 3

Результаты расчета характера переслаивания слюдяных и монтмориллонитовых слоев в структуре смешаннослойного минерала иллит-монтмориллонита (пояснение в тексте)

q	Пик	h	H	W_{mm}^q	$W(B)$	W_{mm}^q , упорядоченная структура
1	A	70	109	0.64	0.360	0.62
	B	39		0.36		0.38
2	A^2	21	114	0.18	0.410	0.24
	AB	93		0.82		0.76
3	A^2B	95	107	0.89	0.370	0.86
	AB^2	12		0.11		0.14
4	A^3B	49	109	0.45	0.388	0.48
	A^2B^2	60		0.55		0.52
5	A^4B	13	105	0.12	0.376	0.10
	A^3B^2	92		0.88		0.90
6	A^4B^2	74	98	0.76	0.373	0.72
	A^3B^3	24		0.24		0.28
7	A^5B^2	36	106	0.34	0.380	0.34
	A^4B^3	70		0.66		0.66

$$\bar{H} = 107; \frac{|\Delta H|}{H} = 0.046; \bar{W}(B) = 0.38; |\Delta W(B)| = 0.016;$$

$$R_{\text{упор}} = 0.035; d_A = 9.8 \pm 0.1 \text{ \AA}; d_B = 17.9 \pm 0.1 \text{ \AA}.$$

дого q , затем $W_{mn}^0 = h/H \cdot W(B)$ определялось по (11) для каждого q , затем вычислялись средние значения и стандартные отклонения $\bar{W}(B)$, $\Delta W(B)$, \bar{H} , $|\Delta H|/\bar{H}$ обычными способами (Арлей, Бух, 1951). По положениям комбинационных пиков определялись межплоскостные расстояния элементарных слоев d_A и d_B . Для экспериментально определенных значений W_{mn}^0 было найдено хорошее согласие с W_{mn}^b , вычисленным при помощи табл. 1 для $\bar{W}(B) = 0.38$. Результаты всех этих вычислений представлены в табл. 3. Таким образом, для исследованного смешаннослойного минерала характерно упорядоченное переслаивание слюдяных и монтмориллонитовых слоев.

ЛИТЕРАТУРА

- Арлей Н., Бух К. Введение в теорию вероятностей и математическую статистику. М., ИЛ, 1951.
- Дьяконов Ю. С. О применении метода анализа Фурье к расшифровке рентгенограммы слоистых минералов со смешаннослойной структурой. — Кристаллография, 1961, т. 6, № 4.
- Дьяконов Ю. С. О прямой расшифровке рентгенограмм смешаннослойных минералов при помощи методов преобразования Фурье. — В кн.: Рентгенография минерал. сырья, 1962, № 1.
- Јаgоdзiнski Н. Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluß auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten. — Acta Crystallogr., 1949, vol. 2, p. 4.
- МаsЕwаn D. M. C. Randomly stacked layers in clay minerals. — Nature, 1953, vol. 171, № 4353.
- МаsЕwаn D. M. C. Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellar systems. I. A direct method for analysing interstratified mixtures. — Kolloid-Zs., 1956, vol. 149, № 2—3.

Б. А. Сахаров, В. А. Дриц

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАССЧИТАННЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ КАРТИНЫ ОТ СМЕШАННОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР КАОЛИНИТ—МОНТМОРИЛЛОНИТ

При расчете дифракционных картин от смешаннослойных структур необходимо учитывать характер чередования слоев разного сорта, их рассеивающие способности и конечную толщину кристаллов. Чередование слоев в кристаллах смешаннослойных минералов может осуществляться с разной степенью порядка. Это означает, что вероятность встретить в кристалле слой какого-либо сорта в положении n (n — порядковый номер слоя в кристалле при произвольно выбранном, но определенном направлении вдоль нормали к слоям) может определяться либо одним слоем в положении $(n - 1)$, либо двумя слоями $(n - 1)$, $(n - 2)$, либо тремя слоями $(n - 1)$, $(n - 2)$, $(n - 3)$ и т. д. В случае полного беспорядка вероятность нахождения слоя в кристалле не зависит от предшествующих ему слоев. Таким образом, характеристикой степени порядка может служить число слоев, от которых зависит вероятность нахождения n -го слоя в кристалле. Это число называется фактором ближнего порядка и обозначается через S . Характер чередования слоев в структуре смешаннослойного минерала определяется вероятностными коэффициентами, обозначения которых приведены ниже для разных S :

$$\begin{array}{cccc}
 S=0 & S=1 & S=2 & S=3 \\
 W_i & W_i; P_{ik} & W_i; P_{ik}; P_{ikl} & W_i; P_{ik}; P_{ikl}; P_{iklm}
 \end{array}$$

Здесь $i, k, l, m=1, 2, \dots, R$; R — число сортов слоев, из которых состоит смешаннослойная структура; W_i — вероятность найти в кристалле слой i -го сорта; P_{ik} — вероятность найти в кристалле слой k -го сорта, следующий за слоем i -го сорта; P_{ikl} — вероятность найти в кристалле слой l -го сорта, следующий за парой слоев ik ; P_{iklm} — вероятность найти в кристалле слой m -го сорта, следующий за тройкой слоев ikl .

Между вероятностными коэффициентами при заданных S и R существуют определенные соотношения. В частном случае $S=3$ эти соотношения имеют следующий вид:

$$\sum_{i=1}^R W_i = 1; \quad i=1, 2, \dots, R \quad (1)$$

$$\sum_{k=1}^R P_{ik} = 1; \quad i=1, 2, \dots, R \quad (2)$$

$$\sum_{l=1}^R P_{ikl} = 1; \quad i, k=1, 2, \dots, R \quad (3)$$

$$\sum_{m=1}^R P_{iklm} = 1; \quad i, k, l=1, 2, \dots, R \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^R W_i P_{ik} = W_k; \quad k=1, 2, \dots, R \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^R W_{ik} P_{ikl} = W_{kl}; \quad k, l=1, 2, \dots, R \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^R W_{ikl} P_{iklm} = W_{klm}; \quad k, l, m=1, 2, \dots, R \quad (7)$$

Здесь $W_{ik} = W_i P_{ik}$ — вероятность найти в кристалле пару слоев ik ; $W_{ikl} = W_i P_{ik} P_{ikl}$ — вероятность найти в кристалле тройку слоев ikl .

Для $S=0$ выполняется только условие (1), для $S=1$ — условия (1), (2) и (5), для $S=2$ — условия (1), (2), (3), (5), (6). Очевидно, что чередование слоев при $S=0$ является частным случаем порядка чередования при $S=1$, когда выполняется условие $P_{ik} = W_k$. Аналогично порядок чередования при $S=2$ описывает как частный случай порядка чередования при $S=1$ и т. д. Наличие соотношений (1)–(7) приводит к тому, что не все вероятностные коэффициенты являются независимыми. В табл. 1 приведены независимые вероятностные коэффициенты для случая $R=2$ и $W_1 > W_2$.

ТАБЛИЦА 1

Общее и независимое число вероятностных коэффициентов для смешаннослойных структур, состоящих из двух сортов слоев

Фактор ближнего порядка	$S=0$	$S=1$	$S=2$	$S=3$
Общее число коэффициентов	2	6	14	30
Число независимых коэффициентов	1	2	4	8
Независимые коэффициенты для $W_1 > W_2$	W_1	W_1 P_{22}	$W_1; P_{22}$ $P_{212}; P_{221}$	$W_1; P_{22}; P_{212}; P_{221}$ $P_{2111}; P_{2122}; P_{2212}; P_{2221}$

Для каждого данного S значения независимых вероятностных коэффициентов с учетом рассеивающей способности слоев каждого сорта и

ТАБЛИЦА 2

Состав и Z-координаты атомов элементарных ячеек каолинита и монтмориллонита

Каолинит * 7.15 Å		Монтмориллонит ** 17.78 Å		Монтмориллонит 9.6 Å	
состав	Z, Å	состав	Z, Å	состав	Z, Å
6O	0	6O	0	6O	0
4Si	0.58	4Si	0.58	4Si	0.58
4O; 2OH	2.20	4O; 2OH	2.24	4O; 2OH	2.24
4Al	3.31	4Al	3.29	4Al	3.29
6OH	4.34	4O; 2OH	4.34	4O; 2OH	4.34
		4Si	6.00	4Si	6.00
		6O	6.58	6O	6.58
		2.25OH; C	9.74	0.3Na	8.09
		2.25OH; C	10.54		
		0.3Na	12.18		
		2.25OH; C	13.82		
		2.25OH; C	14.62		

* Координаты атомов и состав заимствованы из работы В. А. Дрица и А. А. Кашаева (1960).

** Координаты атомов и состав заимствованы из работы Дж. Гамильтона (Hamilton, 1967).

«Идеальные» дифракционные профили линий, описываемые формулой (8), необходимо корректировать с учетом «инструментальной» функции $G(\theta)$ и геометрического и поляризационного факторов.

С помощью ЭВМ (БЭСМ-4) по формуле (8) с учетом (9) и (10) были рассчитаны кривые интенсивности рентгеновского рассеяния от смешанно-слоистых структур каолинит—монтмориллонит для двух случаев: а) разбухающие межслоевые промежутки монтмориллонитового типа заполнены молекулами глицерина; б) межслоевые промежутки монтмориллонитового типа обезвожены. При построении дифракционных кривых использовался Лоренц-поляризационный фактор для порошкового агрегата.

Анализ смешаннослоистых структур в насыщенном и обезвоженном состояниях обусловлен тем, что в этих случаях толщина монтмориллонитовых межслоевых промежутков минералов не зависит существенно от влажности и типа межслоевых катионов. Соответственно толщины всех монтмориллонитовых слоев принимались равными 17.8 Å для насыщенного и 9.6 Å для обезвоженного состояний.

Предполагалось, что для исследуемой смешаннослоистой структуры каолинит—монтмориллонит справедливо следующее. Молекулы глицерина могут находиться либо между двумя 2 : 1 слоями, либо между 2 : 1 и 1 : 1 слоями, причем всегда они располагаются между базальными плоскостями тетраэдров. Следовательно, молекулы глицерина примыкают лишь к кислородной поверхности каолинитового слоя. Это подтверждается тем, что дифракционные картины исследуемых смешаннослоистых минералов, насыщенных катионами Mg, содержат отражения с $d=7.25$ и 3.6 Å. В этих условиях все 1 : 1 слои в пределах каждой отдельной частицы должны быть эквивалентны в отношении последовательности тетраэдрических и октаэдрических сеток, т. е. в заданном направлении вдоль нормали к слоям каолинитовые слои начинаются с идентичного типа сетки. Существенной особенностью рассматриваемой модели смешаннослоистой структуры является то, что водородные связи образуются не только между двумя соседними каолинитовыми слоями, но и между OH-группами каолинитового слоя и атомами кислорода примыкающего к нему 2 : 1 слоя.

При расчете структурных факторов начало координат каолинитового и монтмориллонитового слоев выбиралось на поверхности базальных кислородов тетраэдрической сетки, так как эти плоскости атомов наиболее близки в отношении состава и рассеивающей способности. С другой стороны, такой выбор начала координат обусловлен тем, что всегда одна из внешних поверхностей кристалла образована кислородной поверхностью тетраэдрической сетки, независимо от того, с какого слоя начинается и каким слоем кончается кристалл. К сожалению, нам не известно, примыкают ли глицериновые слои к внешней поверхности кристалла, который начинается и (или) оканчивается 2 : 1 слоями. Ошибки, обусловленные некорректным учетом рассеяния от материала, расположенного на внешних поверхностях кристалла, при достаточно больших N незначительны, особенно если учесть относительно слабую рассеивающую способность глицеринового слоя. Кроме того, при большом содержании каолининовых слоев в кристаллах смешаннослойного минерала вероятность встретить два 2 : 1 слоя на обеих поверхностях кристалла незначительна.

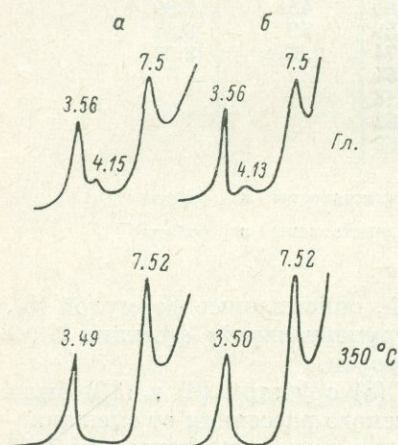


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные дифракционные картины смешаннослойного минерала каолинит—монтмориллонит (обр. 1) для насыщенного и обезвоженного состояний.

a — экспериментальные дифрактограммы обр. 1; b — рассчитанные дифракционные кривые при $S=0$, $W_k=0.8$, $N=10$. Условия эксперимента: дифрактометр ДРОН-1, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, скорость счета — 2 град./мин., ширина щелей — 0.5; 0.5, 1.0, 0.5.

Для рассматриваемой модели смешаннослойной структуры были рассчитаны дифракционные картины для $S=1$ и $N=20$ и 10. Значения независимых вероятностных коэффициентов изменялись в интервале от 0.1 в следующих пределах: для W_k от 0.1 до 0.9 и P_{mm} от 0 до 1. Кроме того, получен ряд дифракционных картин для $S=2$ и $S=3$. Рассчитанные дифракционные картины сравнивались с экспериментальными дифрактограммами от природных смешаннослойных минералов, в которых предполагалось чередование каолининовых и монтмориллонитовых слоев.

Объектом исследования служили обр. 1 из коры выветривания эоценовой вулканогенной серии Черноморского побережья Аджарии и обр. 2 из гидротермальных глин фумарольного поля Камбального хребта Камчатки. На рис. 1 приведены экспериментальные дифрактограммы от ориентированных препаратов обр. 1, насыщенного глицерином и прокаленного при 350°C . На этом же рисунке помещены рассчитанные кривые от смешаннослойных кристаллов соответственно в насыщенном и обезвоженном состояниях. Поскольку в состав природного обр. 1 входили аморфизированные окислы железа, что приводило к увеличению фонового рассеяния, то при построении рассчитанных дифракционных кривых за нулевой уровень принималась линия фона экспериментальной дифрактограммы. Как видно из рис. 1, экспериментальные дифракционные кривые обр. 1 хорошо согласуются с вычисленными для случая $S=0$ при следующих значениях независимых вероятностных коэффициентов: $W_k=0.8$, $P_{mm}=0.2$ и $N=10$. Таким образом, обр. 1 действительно является смешаннослойным образованием, в котором неупорядоченно чередуются каолининовые и монтмориллонитовые слои в соотношении 0.8 : 0.2.

На рис. 2 приведены дифрактограммы от ориентированных препаратов обр. 2, насыщенного глицерином и прокаленного при 350°C . Помимо

смешаннослойной фазы в образце содержится небольшая примесь монтмориллонита, $Al(OH)_3$ и кварца. Для этого образца наилучшее соответствие экспериментальных кривых с рассчитанными (рис. 2) получено для случая $S=0$ при $W_K=0.75$ и $N=20$.

То обстоятельство, что рассчитанные при одних и тех же вероятностных коэффициентах дифракционные кривые для разных состояний смешаннослойных структур (насыщенных и обезвоженных) хорошо согласуются с экспериментальными для обр. 1 и 2, свидетельствует о том, что

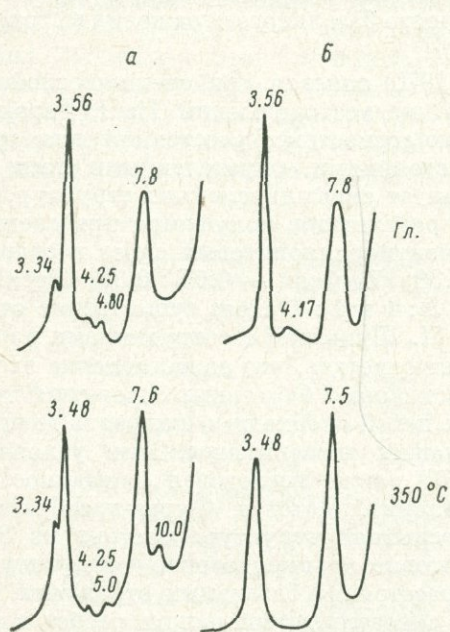


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные дифракционные картины смешаннослойного минерала каолинит—монтмориллонит (обр. 2) для насыщенного и обезвоженного состояний.

а — экспериментальные дифрактограммы обр. 2; б — рассчитанные дифракционные кривые при $S=0$ и $W_K=0.75$, $N=20$.

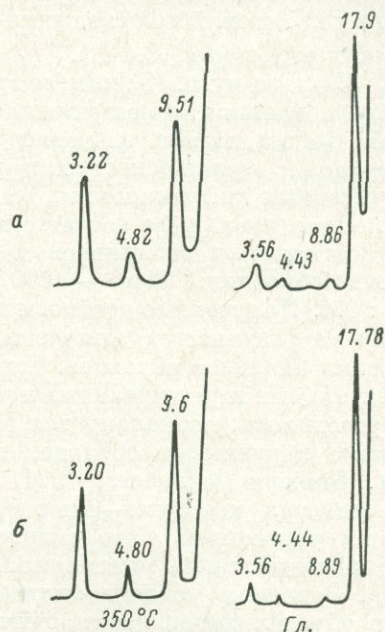


Рис. 3. Рассчитанные дифракционные картины для структур в насыщенном глицеринном и обезвоженном состояниях.

а — смешаннослойный минерал каолинит—монтмориллонит при $S=0$, $W_K=0.1$ и $N=20$; б — чистая монтмориллонитовая фаза при $N=20$.

характер чередования каолинитовых и монтмориллонитовых слоев в структурах исследуемых минералов установлен правильно.

Необходимость сравнения экспериментальных и рассчитанных дифракционных картин для различных состояний смешаннослойного минерала обусловлена тем, что дифракционные картины от частично гидратированного каолинита или смешаннослойного образования каолинит—слюда в принципе могут приводить к дифракционным эффектам, аналогичным эффектам от природных смешаннослойных минералов каолинит—монтмориллонит. Одним из надежных качественных способов, позволяющих отличать смешаннослойные образования каолинит—монтмориллонит от всех прочих смешаннослойных структур (помимо обработки органическими наполнителями и прокаливанию при $350^\circ C$), может служить насыщение природных образцов катионами Mg. В этом случае дифракционная картина от каолинит—монтмориллонитовых минералов будет содержать практически целочисленную серию базальных отражений с межплоскостными расстояниями, кратными $\sim 14.3 \text{ \AA}$.

Наконец, трудности в интерпретации дифракционных картин могут возникнуть в случае смешаннослойных структур каолинит—монтмориллонит с малым содержанием каолинитовых слоев ($< 10\%$). На рис. 3 в качестве примера приведены рассчитанные дифракционные кривые для структуры каолинит—монтмориллонит при $S=0$ и $W_k=0.1$ в насыщенном и обезвоженном состояниях. Рассчитанные дифракционные картины очень близки к соответствующим дифракционным картинам чистого монтмориллонита. При $W_k > 0.15$ на дифракционных кривых для обезвоженного состояния структуры наблюдается нецелочисленная серия базальных отражений при смещении первого базального отражения в сторону больших углов ($d < 9.4 \text{ \AA}$).

Л. Шульц и др. (Schultz и др., 1970) описали три смешаннослойных минерала каолинит—монтмориллонит из месторождений Ticul, Terapan, Becal. Сопоставление значений межплоскостных расстояний для этих минералов с межплоскостными расстояниями, определенными нами из рассчитанных дифракционных картин от смешаннослойных структур, показало, что наилучшее соответствие результатов получается при следующем соотношении каолинитовых и монтмориллонитовых слоев в сравниваемых образцах: Ticul — 0.70 : 0.30, Terapan — 0.65 : 0.35, Becal — 0.60 : 0.4. Полученные соотношения 2 : 1 и 1 : 1 слоев существенно отличаются от результатов, полученных Л. Шульцем с сотрудниками из химических анализов образцов. Следует отметить, что сопоставление экспериментальных и рассчитанных интенсивностей базальных отражений нами не проводилось, поскольку для этих целей необходимо получить дифракционные картины от образцов в наших экспериментальных условиях.

А. Вивюра (Wiewiора, 1971, 1972) также исследовал смешаннослойный минерал каолинит—монтмориллонит. Методом Фурье-преобразования им установлено, что смешаннослойная структура состоит из 86% каолинитовых и 14% монтмориллонитовых неупорядоченно чередующихся слоев. Значения межплоскостных расстояний базальных отражений для этого образца хорошо согласуются с результатами наших расчетов для смешаннослойного минерала с данным соотношением неупорядоченно переслаивающихся компонентов.

В заключение можно отметить, что используемый метод расчета дифракционных картин может быть применен к любым смешаннослойным структурам с разным соотношением и характером чередования слоев, разной рассеивающей способностью каждого сорта слоя и различной толщиной кристаллов.

Авторы выражают искреннюю признательность А. С. Наумову за помощь при составлении программы на вычислительную машину.

ЛИТЕРАТУРА

- Дриц В. А., Кашаев А. А. Рентгеновское изучение монокристалла каолинита. — Кристаллография, 1960, т. 5.
- Hamilton J. Partially-ordered mixed-layer mica—montmorillonite from Maitland New South Wales. — Clay Minerals, 1967, vol. 7, p. 63.
- Kakinoki J., Komura Y. Intensity of X-ray by an one-dimensionally disordered crystal. — Journ. Phys. Soc. Japan, 1952, vol. 7, p. 30—35.
- Kakinoki J., Komura Y. Intensity of X-ray by an one-dimensionally disordered crystal. — Journ. Phys. Soc. Japan, 1954, vol. 9, p. 169.
- Schultz L., Shepard A., Blackmon P., Starkey H. Mixed-layer kaolinite—montmorillonite from Yucatan Peninsula, Mexico. — Clays and Clay Minerals, 1970, vol. 19, p. 137.
- Wiewiора A. A mixed-layer kaolinite—smectite from Lower Silesia Poland. — Clays and Clay Minerals, 1971, vol. 19, p. 415.
- Wiewiора A. A mixed-layer kaolinite—smectite from Lower Silesia, Poland. — Proc. Intern. Clay Conf., Madrid, 1972, p. 101.

О ДВУХ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМАХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ КАОЛИНИТОВОЙ ГРУППЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Кристаллохимический подход к изучению преобразований глинистых минералов предполагает выявление конкретных механизмов протекания этих процессов. Было показано (Франк-Каменецкий и др., 1969, 1974; Гойло, 1970), что преобразования слоистых фаз носят трансформационный характер, когда новообразованные минералы наследуют трехмерные элементы структуры исходных фаз. В настоящем сообщении на примере преобразования минералов каолинитовой группы в гидротермальных рас-

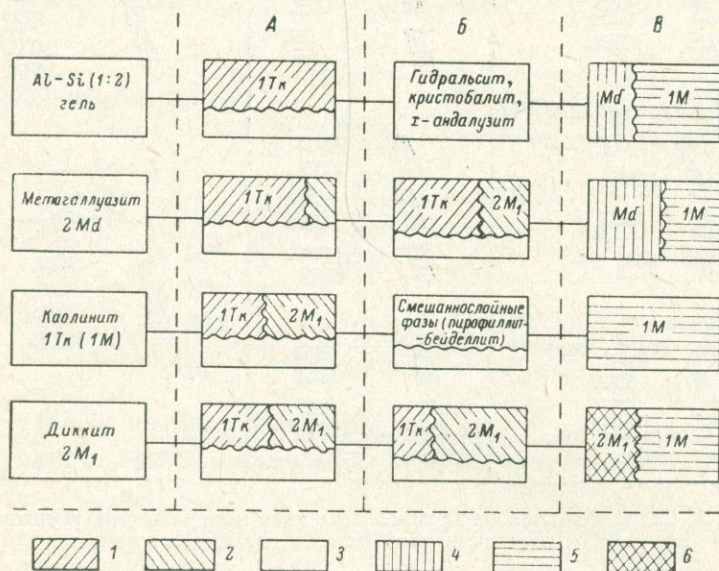


Рис. 1. Схема результатов преобразования исходных минералов в опытах длительностью 3 суток при $P_{H_2O}=1000$ кгс/см², $T=450^\circ$ С.

Гидротермальные среды: А — кислая (HCl), pH=2÷5; Б — нейтральная (H₂O); В — щелочная (NH₄OH), pH=12÷10. Обозначения фаз: 1 — 1Тк пирофиллит; 2 — 2M₁ пирофиллит; 3 — неслоистые фазы: гидральсит, кристобалит, α -андалузит; 4 — разупорядоченная аммониевая слюда Md; 5 — 1M аммониевая слюда; 6 — 2M₁ аммониевая слюда.

творам различной щелочности будет показан возможный механизм трансформации двухэтажной диоктаэдрической структуры в трехэтажную.

Гидротермальные эксперименты были проведены при постоянной $T=450^\circ$ С и $P=1000$ кгс/см². Длительность опытов составляла трое суток. В качестве исходных материалов использовались каолинит, диккит, метагаллуазит и гель аналогичного состава. Кислая среда в рабочем объеме автоклава создавалась раствором соляной кислоты с pH=2, щелочная — раствором NH₄OH с pH=12, нейтральная — дистиллированной водой. В течение опытов pH растворов, особенно кислых, сдвигался к нейтральным.

Результаты экспериментов схематично представлены на рис. 1. Наибольший интерес для нас представляют слоистые продукты преобразова-

ний, и им будет уделено особое внимание. В кислой среде новообразованные слоистые фазы представлены двумя политипами пиррофиллитов: трехмерно упорядоченной однослойной модификацией $1T_k$ и несколько разупорядоченной $2M_1$. Однослойная модификация существенно преобладает в продуктах преобразования метагаллуазита и геля, по которому она формируется как единственный политип. В нейтральной среде в продуктах преобразования диккита и метагаллуазита увеличивается относительное содержание разупорядоченной модификации $2M_1$. По каолиниту формируются смешаннослойные фазы типа пиррофиллит—бейделлит, а по гелю синтезируются только неслоистые метастабильные фазы гидраль-

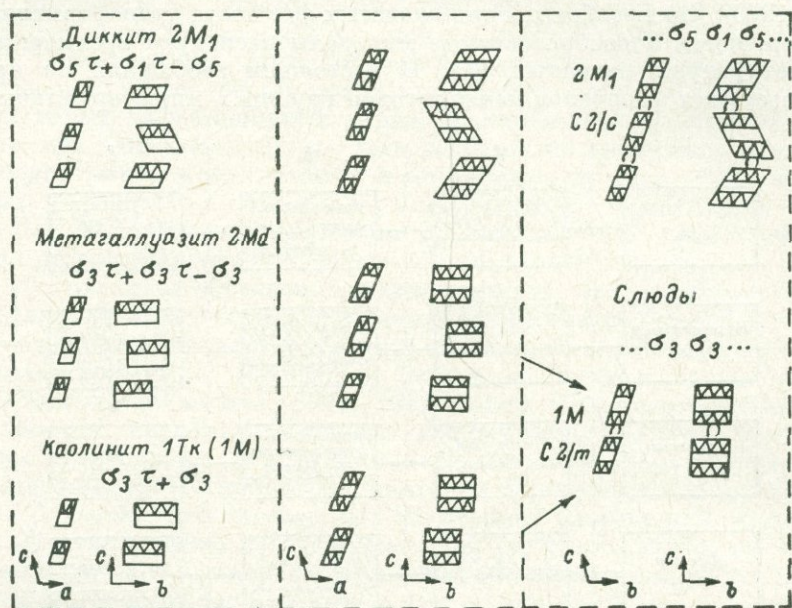


Рис. 2. Схема политипных мотивов исходных минералов каолиновой группы и подобных им политипов слюд.

сит и кристобалит. В щелочных условиях, несмотря на то что нами использовался нетипичный для слюд катион NH_4 , продукты преобразования всех исходных материалов мономинерально представлены аммониевыми слюдами, политипная модификация которых частично наследует политипию исходных минералов. Последнее обстоятельство выражается в формировании $1M$ слюды по однослойному каолиниту, в появлении в продуктах $2M_1$ политипа слюды в случае преобразования двухслойного диккита, в наследии структурной разупорядоченности слюдой, формирующейся по метагаллуазиту. Для новообразованных пиррофиллитов, как видно из рис. 1, эта тенденция не выполняется.

Наследие политипии в процессах преобразования слоистых фаз оказывается возможным благодаря трансформационному механизму протекания этих процессов и подобию политипных мотивов минералов каолиновой группы и продуктов их преобразования. В частности, подобие политипных мотивов двухэтажных исходных минералов и трехэтажных слюд можно рассматривать благодаря требованию однородности (Звягин, 1964), накладываемому на регулярные структуры, которое в сущности означает, что сочетание тетраэдрической и октаэдрической сетки определяет положение второй тетраэдрической сетки в трехэтажном пакете. На рис. 2 в соответствии с аналитической записью, принятой в ряде

работ (Звягин, 1964, 1966; Звягин и др., 1968), показаны схемы политипных мотивов минералов каолининовой группы и подобных им политипов слюд. Для удобства сравнения в среднем столбце исходные минералы построены до трехэтажных пакетов в соответствии с требованием однородности. Как видно из этого рисунка, диккит обладает такой же последовательностью пакетов, как и слюда $2M_1$, а каолинит и метагаллуазит сходны со слюдой $1M$. Различия в межпакетных смещениях τ здесь не существенны, так как в слюдах они жестко фиксируются координирующим действием межпакетных катионов, которые обеспечивают соосность петель

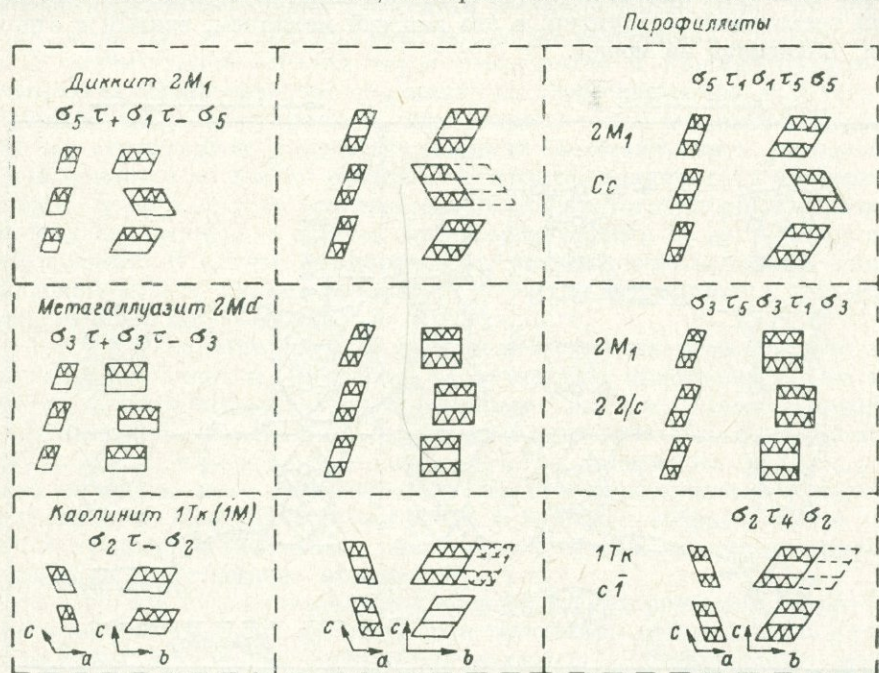


Рис. 3. Схема политипных мотивов исходных минералов каолининовой группы и подобных им политипов пирофиллитов.

тетраэдрических сеток. Рис. 3 иллюстрирует подобие минералов каолининовой группы и сходных с ними пирофиллитов. Таким образом, соотношение подобия выполняется и для слюд, и для пирофиллитов, но наследие политипии отчетливо проявляется лишь в случае формирования слюд.

Чтобы понять сущность происходящих здесь трансформаций, необходимо иметь в виду две модели преобразования двухэтажной слоистой структуры в трехэтажную. Первая из них заключается в миграции атомов Si на противоположную сторону базальной тетраэдрической сетки (рис. 4, преобразование I) с образованием новых связей с частично депротонированной октаэдрической сеткой вышележащего пакета и выносе в раствор теперь уже не связанных с тетраэдрами ионов октаэдрической сетки. При таком механизме преобразования трехмерными зародышами новообразуемых трехэтажных пакетов являются исходные пакеты через один. При этом двухслойные минералы приобретают периодичность в один слой, и наследие политипии не может проявляться. Второй моделью трансформации может служить достройка исходных минералов до трехэтажных пакетов в результате внедрения кремнезема, а в случае слюд, — и глинозема из паровой фазы в межпакетные промежутки исходных структур (рис. 4, преобразование II). В этом случае в формировании трехэтажных структур

принимает участие на равных правах вся последовательность исходных пакетов, и, как следствие, должно осуществляться наследие полиитии в соответствии с рис. 2 и 3. Каждый из механизмов, рассматриваемый в отдельности, приводит к существенному изменению размера кристаллитов вдоль оси c (рис. 4), что маловероятно для такого рода преобразований. Однако при совместном их действии из-за того, что знаки этих изменений противоположны, они могут компенсировать друг друга. На совместное действие двух механизмов указывает также тот факт, что в большинстве случаев одновременно образуются и однослойная, и двухслойная модификации трехэтажных структур, а это каждый механизм, взятый в отдельности, объяснить не может.

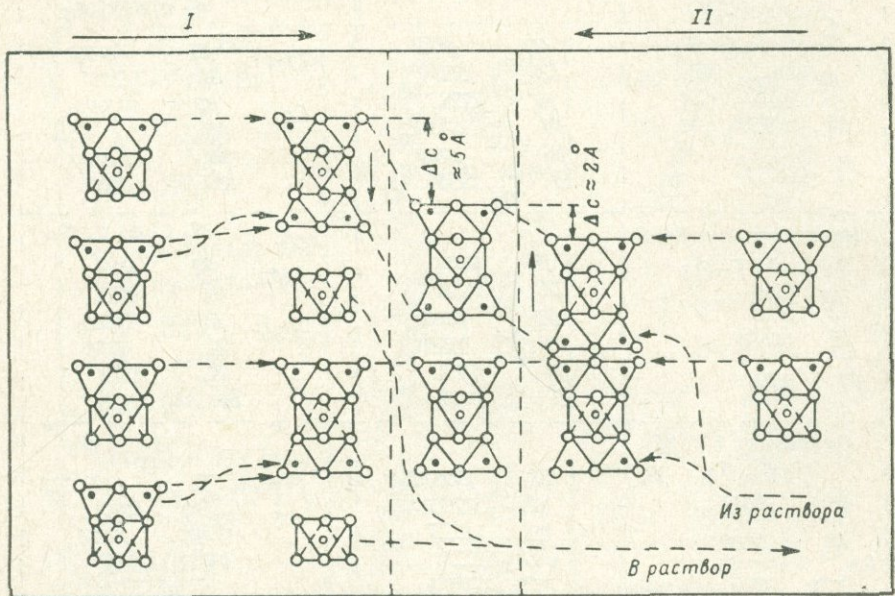


Рис. 4. Две модели трансформации двухэтажной слоистой структуры в трехэтажную.

Действуя одновременно, эти механизмы должны неодинаково проявляться в гидротермальных растворах различной щелочности. В кислых условиях растворимость глинозема заметно выше растворимости кремнезема, что способствует преимущественному выносу в раствор ионов октаэдрической сетки, т. е. преобладанию первого механизма трансформации. В результате в продуктах увеличивается доля однослойных трехэтажных структур, как это отчетливо видно при сравнении формирования пирофиллитов в нейтральных и кислых средах. В щелочных условиях растворимости кремнезема и глинозема одинаково высоки, что благоприятствует растворению мелких кристаллитов и краевых частей более крупных с последующим внедрением кремнезема и глинозема в межпакетные промежутки сохранившихся фрагментов исходных двухэтажных структур, т. е. преобладанию механизма II трансформации, когда осуществляется наследие полиитии. Формирование аммониевых слюд иллюстрирует этот случай. При рассмотрении гидротермальных процессов необходимо учитывать также прямую кристаллизацию из растворов. Преобразование рентгеноаморфного Al-Si-геля, отсутствие исходной слоистой структуры у которого исключает возможность трансформационного протекания процесса, дает представление о характере продуктов, кристаллизующихся (синтезирующихся) из растворов или коллоидов (рис. 1).

Рассмотрим теперь особенности преобразования каждого из минералов, исследованных в настоящей работе с точки зрения изложенных выше конкретных механизмов.

М е т а г а л л у а з и т характеризуется несколько разупорядоченной структурой, скрученной морфологией частиц. Последний фактор неблагоприятен для трансформации в трехэтажную структуру, которая не отвечала бы ряду кристаллохимических положений и пока не обнаружена у слоистых силикатов. В результате продукты преобразования метagalлуазита наиболее близки продуктам преобразования геля, что объясняется, вероятно, тем, что для этих исходных материалов процесс протекает в значительной степени через растворение и кристаллизацию из растворов. Особенно четко это проявляется в агрессивных средах (кислых и щелочных), когда растворимость минералов и гелей повышена. Поэтому наследие структурной разупорядоченности метagalлуазита аммониевой слюдой является не только результатом трансформационного протекания процесса, но и частично результатом совпадения структурных особенностей исходного минерала и фазы, кристаллизующейся из растворов в данных условиях. В случае формирования пирофиллита, например, такого совпадения нет, и по метagalлуазиту успешно формируется трехмерно упорядоченная модификация $1T_k$ пирофиллита.

Д и к к и т характеризуется совершенной упорядоченной структурой с двухслойной ячейкой, крупными таблитчатыми кристаллами. Эти особенности благоприятны для трансформации диккита. Новообразованные пирофиллит и аммониевая слюда представлены сочетанием однослойной и двухслойной модификаций, как результат локального преобладания одного из механизмов трансформации двухэтажной слоистой структуры в трехэтажную. При подкислении среды механизм преобразования с переворотом тетраэдров становится преобладающим, и в продуктах увеличивается доля однослойного пирофиллита.

К а о л и н и т характеризуется средней по совершенству структурой с однослойной ячейкой, мелкими пластинчатыми кристаллами. Будучи однослойным минералом, каолинит безразличен к преобладанию любого механизма трансформации, так как в обоих случаях мы приходим к однослойной последовательности пакетов. Поэтому формирование $1M$ аммониевой слюды по каолиниту является вполне закономерным. В случае образования пирофиллита дело обстоит несколько сложнее. Два механизма трансформации должны приводить здесь к появлению двух энантиоморфных однослойных разновидностей $1T_k$ пирофиллита, регулярное чередование которых и дает структуру $2M_1$ пирофиллита (Звягин и др., 1968), а нарушение этой последовательности, например преобладание любого механизма трансформации, увеличивает долю однослойного поли типа в продуктах. Другой причиной совместного формирования по каолиниту и однослойной, и двухслойной модификаций пирофиллитов являлось повышенное содержание в нем примеси щелочных и щелочноземельных катионов (1.2%). Из-за этого процесс формирования пирофиллита проходил частично через бейделлитовую стадию, что фиксировалось появлением смешаннослойных фаз типа пирофиллит—бейделлит в нейтральных средах. Бейделлитоподобные межпакетные промежутки из-за координирующего действия обменных катионов в отношении смещений τ подобны слюдяным (Королев, 1969). Такие постройки при преобразовании их в пирофиллит являются неустойчивыми (энергетически невыгодны) и равновероятно могут трансформироваться в однослойный или двухслойный поли типа пирофиллита или, что наиболее вероятно, давать сочетание этих модификаций.

Таким образом, наблюдаемые в эксперименте особенности преобразования минералов каолинитовой группы в гидротермальных растворах

различной щелочности хорошо описываются двумя моделями трансформации двухэтажных диоктаэдрических структур в трехэтажные. Получают объяснение причины одновременного формирования различных политипных модификаций, что широко распространено в природе, причины наследования политипии или отсутствия такового в конкретных процессах преобразования минералов. Поэтому исследование политипии помогает восстанавливать ход геологических процессов и является примером структурного типоморфизма.

Авторы благодарны В. А. Франк-Каменецкому и Н. В. Котову за помощь и интерес, проявленные при выполнении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Гойло Э. А. Рентгеновские исследования трансформационных превращений каолинита, метагаллуазита и монтмориллонита при повышенных T и P и в растворах хлоридов K , Na , Ca и Mg . Автореф. канд. дис. Изд-во ЛГУ, 1970.
- Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964.
- Звягин Б. Б. О полиморфных модификациях структур глинистых минералов. — В кн.: Физ. методы исследования минералов осадочных пород. М., «Наука», 1966.
- Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Соболева С. В. Структура пиррофиллита и талька в свете политипии слюдоподобных минералов. — Кристаллография, 1968, т. 13, вып. 4.
- Королев Ю. М. О диоктаэдрических упорядоченных смешаннослойных образованиях и их месте в классификации глинистых минералов. Автореф. канд. дис. Изд-во МГУ, 1969.
- Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит + хлориды K , Na , Ca , Mg под давлением. — В кн.: Проблемы петрологии и генет. минералогии. Т. 1. М., «Наука», 1969.
- Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Шитов В. А., Гойло Э. А. О некоторых особенностях трансформационных превращений минералов каолиновой группы при их обработке гидротермальными минерализующими растворами. — В кн.: Эксперимент. исследование минералообразования. М., «Наука», 1971.

В. А. Франк-Каменецкий, А. Н. Томашенко,
К. С. Мищенко

АММОНИЕВАЯ СЛЮДА — СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Фиксированный азот (главным образом в форме NH_4^+) широко распространен в земной коре. Содержание его увеличивается в ряду метаморфические—магматические—осадочные породы (Wlotzka, 1961). Среди осадочных пород главным накопителем аммония являются глины, где этот ион в основном концентрируется в слоистых силикатах (слюды, гидрослюды, монтмориллониты). В них NH_4^+ замещает K^+ в межпакетном пространстве. В ряде случаев NH_4^+ не выявляется в процессе исследования слюд (Градусов, 1971), а возникающий при этом дефицит заряда катионов, часто без должного обоснования, компенсируют ионом оксония (H_3O^+).

В особых геологических условиях, связанных с разложением органических остатков, фумарольной и гидротермальной деятельностью, особенно вблизи урано-угольных месторождений и в районах выгорания угольных пластов, могут возникать существенно аммониевые минералы, например урамфит (Некрасова, 1957) или баддингтонит (Erd и др., 1964). В этом случае диагностика таких минералов становится весьма важной,

так как они являются индикаторами соответствующих геологических условий. В связи с этим приводимые ниже условия образования и дифракционные характеристики аммониевой слюды, полученной при гидротермальной обработке каолинита, представляют определенный интерес для тех, кто занимается исследованиями глинистых минералов.

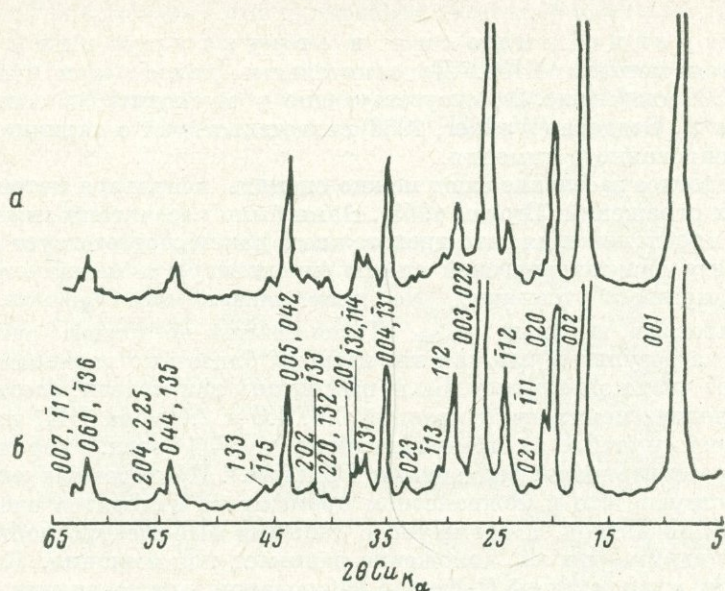


Рис. 1. Дифрактограммы аммониевых слюд, синтезированных при $P=1000 \text{ кгс/см}^2$, $T=450^\circ \text{ C}$, $t=3$ суток.
Исходные материалы: а — каолинит, б — диккит.

Синтез проводился в реакторе с холодным затвором (Котов, Копейкин, 1972) в интервале температур $T=250 \div 650^\circ \text{ C}$ через 100° C при давлении 1000 кгс/см^2 с экспозициями 3 суток. В рабочий объем реактора, заполненный раствором аммиака, помещалась платиновая плотно закры-

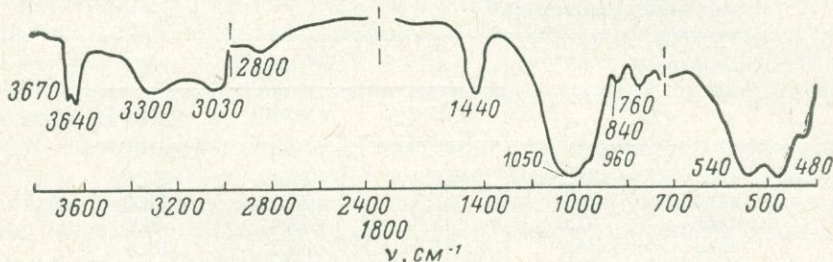


Рис. 2. ИК-спектрограмма аммониевой слюды.

тая ампула с исходным каолинитом (Просьяновское месторождение УССР, примесь слюды и кварца $\leq 5\%$, $R^+ + R^{++} \approx 1.2\%$). В конце опытов проводилась закалка и после вскрытия экзоклава определялся pH раствора, который оставался щелочным ($\text{pH} \geq 10$). Продукты синтеза диагностировались методами рентгеновской дифрактометрии и электронографии. Рентгеновская съемка при повышенных температурах ($T=100 \div 700^\circ \text{ C}$) производилась в камере КРВ-1100, установленной на дифрактометре ДРОН-1, без вакуумирования рабочего объема.

В широком интервале температур ($T=250 \div 550^\circ \text{C}$) по исходному каолиниту формировалась практически мономинеральная аммониевая слюда (рис. 1, *a*), дифракционно аналогичная описанной (Eugster, Munoz, 1961). При $T=650^\circ \text{C}$ в продуктах опытов отмечаются муллит (силлиманит?), андалузит и кварц — безводные фазы, не содержащие щелочных катионов.

Вхождение аммония в структуру слюды устанавливается методом ИКС. Дополнительные полосы при 1440, 2850, 3030 и 3300 cm^{-1} (рис. 2), отсутствующие у мусковита, в соответствии с данными У. Веддера (Wedder, 1966) свидетельствуют о наличии в структуре фиксированного аммония.

Межпакетное заселение слюд можно оценить, используя интенсивности базальных отражений (Brown, 1955). Нами были рассчитаны значения F_{00l} (выч.) из предположения, что трехэтажный пакет соответствует нормальному пакету диоктаэдрической слюды (мусковиту), а межпакетное заселение подвергалось уточнению. Не имея данных для $f_{\text{NH}_4^+}$, в расчетах мы использовали значения $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Такая замена не должна существенно повлиять на результат, так как эти катионы близки по размерам и имеют одинаковое число электронов. Были рассчитаны три модели, соответствующие заселению межслоевых позиций 0.5, 1.0 и 2.0 иона NH_4^+ на элементарную ячейку (табл. 1). Полученный набор F_{00l} (эксп.) хорошо согласуется с рассчитанными значениями F_{00l} (выч.). Приведенные результаты свидетельствуют, что в межпакетном промежутке находится очень слабо рассеивающий катион, а совместно с данными ИК-спектроскопии становится очевидным, что это положение занимает ион аммония. Как видно из таблицы, минимальный R -фактор наблюдается для заселения межслоевых позиций одним ионом NH_4^+ на элементарную ячейку, т. е. половины всех возможных положений. Этот результат, являющийся несколько необычным, но вполне допустимым, подтвердился другим независимым методом: ИК-спектроскопия для нашего и эталонного образца слюды с известным из химического анализа содержанием аммония (И. В. Рождественская).

ТАБЛИЦА 1

Сопоставление значений структурных амплитуд NH_4 -слюды, экспериментальных и вычисленных для различного межпакетного заселения *

00l	$F_{\text{эксп}}$	$F_{\text{выч}}$		
		0.5 NH_4^+	1.0 NH_4^+	2.0 NH_4^+
001	39.2	41.3	39.1	34.6
002	34.4	37.7	37.1	33.6
003	47.6	45.6	45.6	43.1
004	34.7	33.4	36.3	39.5
005	54.3	49.2	52.5	55.8
006	19.8	20.4	20.3	18.9
007	27.3	26.1	26.4	25.6
R -фактор, %		4.6	3.7	7.6

* В расчетах вместо $f_{\text{NH}_4^+}$ использовались значения $f_{\text{H}_3\text{O}^+}$.

Поведение NH_4^+ -слюды при нагревании дает дополнительную информацию о характере межпакетного заселения. При температуре $\sim 500^\circ \text{C}$ начинается переход NH_4^+ -слюды в «сжатую» форму,

характеризующуюся базальным межплоскостным расстоянием $d_{001} = 9.5 \div 9.4 \text{ \AA}$ (рис. 3). При этом происходит перераспределение интенсивностей рефлексов. На первом этапе преобразования резко увеличивается интенсивность отражения 020 и ослабевают базальные отражения (рис. 3, *в*), которые становятся асимметричными в сторону больших углов 2θ , что может свидетельствовать о «закручивании» листочков слюды и проявлении смешаннослойности. С увеличением температуры до 700°C «сжатая» форма остается устойчивой, ее рефлексы становятся более хорошо выраженными, а соотношение интенсивностей базальных рефлексов отвечает пиррофиллитоподобной структуре. Данные ИК-спектроскопии показывают, что в результате прогревания до 700°C аммониевая слюда полностью теряет ионы NH_4^+ и частично группы OH . Кроме «сжатой» формы в продуктах преобразования отмечается незначительное количество «нормальной» слюды, проявление которой, вероятно, связано с присутствием примеси R^+ в исходном каолините, из которого эта слюда была получена. Превращение в «сжатую» форму не отмечается у гидрослюд, у которых переход в «ангидридную» модификацию сопровождается увеличением

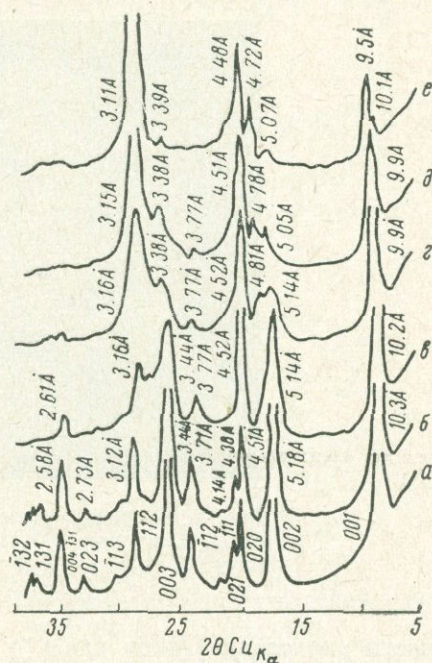


Рис. 3. Поведение NH_4 -слюды при нагревании.

а — исходная аммониевая слюда, синтезированная по каолиниту в присутствии NH_4OH при $P=1000 \text{ кгс/см}^2$, $T=350^\circ \text{C}$, $t=3$ суток; *б* — тот же образец, прогретый 2 час. при $T=300^\circ \text{C}$; *в* — 2 час., $T=500^\circ \text{C}$; *г* — 0.5 час., $T=550^\circ \text{C}$; *д* — 2 час., $T=550^\circ \text{C}$; *е* — 2 час., $T=700^\circ \text{C}$.

высоты элементарной ячейки на 1—2% (Брэдли, Грим, 1965), а характерно для слоистых алюмосиликатов с малым слоевым зарядом — монтмориллонитов и вермикулитов. Таким образом, характер высокотемпературных преобразований NH_4 -слюды также косвенно подтверждает рентгеновские данные о дефектности межпакетного промежутка и соответственно малом заряде слоя.

Анализ полиграфии NH_4^+ -слюд позволяет сделать предположение о механизме их формирования. Неоднократно воспроизведенные опыты показали, что при одновременном преобразовании (2 ампулы в одном реакторе) каолинита и диккита в изученном интервале температур формирующиеся NH_4^+ -слюды существенно отличаются. По каолиниту (1Тк) синтезируется однослойная модификация NH_4^+ -слюды 1М, а по диккиту ($2M_1$) — сочетание модификаций $2M_1+1M$. Из порошкограммы присутствие модификации $2M_1$ устанавливается с трудом из-за слабой разрешенности менее интенсивных отражений, отвечающих этой модификации. Легко обнаруживается лишь уменьшение интенсивности сильных рефлексов 111, $\bar{1}12$ и 112 модификации 1М (рис. 1, *б*). Более надежно полиграфия синтезированных слюд устанавливается методом косых текстур электронографически. Размещение рефлексов на первом эллипсе однозначно свидетельствует о формировании 1 М политипной модификации по каолиниту (рис. 4, *а*) и присутствии модификации $2M_1$ (рис. 4, *б*)

в случае преобразования диккита. Таким образом, аммониевые слюды частично наследуют политипную модификацию исходных каолинита и диккита.

Для модификации $1M$ уточнена индицировка (табл. 2) и определены параметры элементарной ячейки по рентгеновским и электронографическим данным (табл. 3). Параметры a , b и β близки соответствующим параметрам $1M$ мусковита (Yoder, Eugster, 1955) и гидрослюд (Брэдли, Грим, 1965) и не могут быть использованы в диагностических целях. Некоторую информацию может дать только параметр c , который у NH_4^+ -слюды заметно больше. Это отвечает общей закономер-

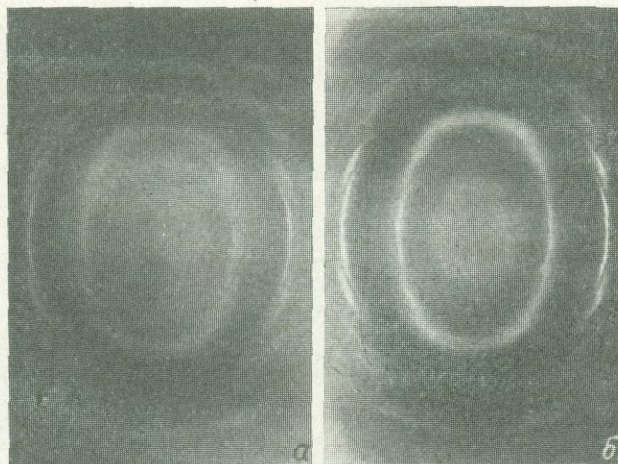


Рис. 4. Электронограммы косых текстур аммониевых слюд, синтезированных по каолиниту (а) и по диккиту (б) при $P=1000$ кгс/см², $T=450^\circ$ С, $t=3$ суток.

ности диоктаэдрических слюд, у которых с возрастанием размера межслоевого катиона увеличивается высота элементарной ячейки. Следует также отметить, что параметр c , определенный электронографически, несколько больше, чем полученный из рентгенографии. Обычно для слоистых силикатов наблюдается обратное соотношение. Это связывают с потерей межслоевой воды в условиях вакуума и воздействия мощного пучка электронов, при которых производится электронографическое исследование (Звягин, 1964). Естественно предположить, что для NH_4^+ -слюды увеличение параметра c в электронографии также связано с условиями съемки, но при этом происходит увеличение эффективного радиуса иона аммония.

Так как в плоскости базиса политипные модификации слюд не отличимы в пределах экспериментальных погрешностей, методом косых текстур по неперекрывающимся рефлексам 113 , $\bar{1}14$, 114 были определены параметры β и c для модификации $2M_1$. Как видно из табл. 3, и в этом случае параметр c заметно завышен.

Таким образом, экспериментальное преобразование каолинита и диккита в аммониевую слюду показало, что поведение иона NH_4^+ в гидротермальных условиях во многом аналогично поведению иона K^+ . Поэтому вполне понятно наблюдаемое в природе (Wlotzka, 1961) параллельное изменение содержания этих ионов в различных породах. Частичное наследование политипии исходных минералов аммониевой слюдой, которое выражается в формировании модификации $1M$ по каолиниту и сочетания

ТАБЛИЦА 2

Рентгеновские порошковые данные для 1M аммониевой слюды

<i>hkl</i>	<i>d/n</i> (эксп), Å	<i>I/I</i> ₀	<i>d/n</i> (выч), Å	<i>hkl</i>	<i>d/n</i> (эксп), Å	<i>I/I</i> ₀	<i>d/n</i> (выч), Å
001	10.33	200	10.324	201	2.377 *	10	2.378
002	5.17	100	5.167	132	} 2.222	3	2.230
020	4.50	60	4.497	220			2.226
$\bar{1}11$	4.37	35	4.366	$\bar{1}33$	2.171	5	2.176
021	4.12	7	4.132	202	2.134	3	2.133
$\bar{1}12$	3.706 *	45	3.689	005	} 2.0648 *	45	2.065
				042			
003	} 3.43	90	3.441	$\bar{2}04$	2.016	2	2.025
022			3.395	115	1.998	3	2.007
112	3.119 *	45	3.119	133	1.979	2	1.978
113	2.98	10	2.977	006	1.720	1	1.723
023	2.734	15	2.735	044	} 1.696	25	1.698
				135			
004	} 2.574	50	2.579	204	} 1.662	10	1.662
$\bar{1}31$			2.575	225			
131	2.454	25	2.458	060	} 1.5034 *	25	1.503
				$\bar{1}36$			
$\bar{1}14$	} 2.409	25	2.417	$\bar{1}17$	} 1.476	7	1.476
132			2.414	007			

* Отражения, использованные для расчета параметров элементарной ячейки; внутренний эталон германий.

ТАБЛИЦА 3

Параметры элементарной ячейки синтетических NH₄ слюд

Параметр	Модификация 1M		1M мусковит *	Модификация 2M ₁ из электро- нографии	2M ₁ мусковит *
	из рентгеногра- фии	из электроно- графии			
<i>a</i> , Å	5.22±0.01	5.21±0.02	5.208	5.21±0.02	5.189
<i>b</i> , Å	9.02±0.01	9.01±0.02	8.995	9.01±0.02	8.995
<i>c</i> , Å	10.52±0.02	10.61±0.02	10.295	21.48±0.04	20.097
β	101°24'±10'	101°20'±10'	101°35'	94°41'±10'	95°41'

* Данные работы (Yoder, Eugster, 1955).

модификаций 2M₁+1M по диккиту, свидетельствует о трансформационном (Франк-Каменецкий и др., 1970) механизме ее формирования. Предполагаемый малый слоевой заряд и наличие вакансий в межпакетном промежутке также легко объяснимы с этих позиций, поскольку трансформационность предполагает сохранение элементов структуры исходных материалов, которые в данном случае не содержали (или содержали очень мало) Al → Si-замещений. В экспериментальных работах переход 1M поли типов слюд в 2M₁ обычно связывают с увеличением *P*—*T* параметров (Yoder, Eugster, 1955; Chatterjee, 1970). В наших опытах соотношение поли типных модификаций NH₄⁺-слюд, формирующихся по диккиту и по каолиниту, сохранялось во всем интервале синтеза (*T*=250 ÷ 550° C), что подчеркивает значимость трансформационного механизма преобразования слоистых фаз.

Для диагностики NH_4^+ -слюдов целесообразно использовать совместно рентгенографию и ИК-спектроскопию. Приводимые дифракционные характеристики и ИК спектрограмма NH_4^+ -слюдов (табл. 2, 3, рис. 1, 2, 4) могут использоваться как эталонные. Когда по данным химического анализа выявляется дефицит катионов, следует иметь в виду возможность присутствия NH_4^+ .

ЛИТЕРАТУРА

- Брэдди В. Ф., Грим Р. Е. Слюдистые минералы глин. — В кн.: Рентгенометоды изучения и структура глинистых минералов. М., «Мир», 1965.
- Градусов Б. П. О возможности природного NH_4 -замещенного ректорита (аллевардита) из Дагестана. — В кн.: Рентгенография минерал. сырья, № 8. М., «Наука», 1971.
- Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964.
- Котов Н. В., Копейкин Н. Н. Аппаратура и некоторые приемы исследований при высоких температурах и давлениях. — Вестн. ЛГУ, сер. геол.-геогр., 1972, вып. 2, № 12.
- Некрасова З. А. Водный фосфат уранила и аммония (урамфит) $\text{NH}_4(\text{UO}_2)[\text{PO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — В кн.: Вопросы геологии урана. М., Атомиздат, 1957.
- Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Гидротермальный синтез смешаннослойных образований в системах: каолинит—хлориды К, Na, Ca, Mg под давлением. — В кн.: Глины, их минералогия, свойства и практ. значение. М., «Наука», 1970.
- Brown G. Effect of isomorphous substitution on intensities of 001 reflection of mica. — Miner. Mag., 1955, vol. 30, p. 231.
- Chatterjee N. D. Synthesis and upper stability of paragonite. — Contr. Mineral and Petrol., 1970, vol. 27, № 3.
- Erd R. C., White D. E., Faney J. J., Lee D. Z. Baddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water. — Amer. Miner., 1964, vol. 49, № 7.
- Eugster H. P., Munoz J. Ammonium micas: possible sources of atmospheric ammonia and nitrogen. — Science, 1966, vol. 151, № 3711.
- Wedder W. Ammonium in muscovite. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1965, vol. 29, № 4.
- Wlotzka F. Studies on the geochemistry of nitrogen. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1961, vol. 24, № 4.
- Yoder H. S., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1955, vol. 8, № 3.

Н. П. Вяхирев, В. З. Ярошевич, В. Г. Гогшвили

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МУСКОВИТА И РЕНТГЕНОГРАФИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Вопросы гидротермального превращения калиевой слюды обстоятельно обсуждены в известной работе Дж. Хемли (Hemley, 1959), в которой определены равновесные соотношения между калиевым полевым шпатом, калиевой слюдой, пиррофиллитом и каолинитом в зависимости от температуры и отношения KCl к HCl в растворе. При использовании данных, полученных Дж. Хемли, для интерпретации природных минеральных ассоциаций постоянно возникает необходимость в оценке влияния дополнительных компонентов на положение равновесных кривых. В настоящей статье приведены некоторые результаты гидротермального превращения мусковита при наличии в системе аморфного кремнезема, хлоридов и гидроокисей алюминия и магния с детальной рентгенографией продуктов превращения.

Обработка мусковита из месторождения Ёна (Кольский полуостров) проводилась в автоклавах из нержавеющей стали. Температура измеря-

ТАБЛИЦА 1

Результаты и условия опытов по гидротермальному разложению мусковита (М) при температуре 350°С и давлении 400 атм

Шифр	Состав системы	Продолжительность опытов, сутки	pH отработанных растворов	Синтезированный продукт	Термодинамически ожидаемые фазы
Э _к /0	M+H ₂ O	30	6	Мусковит хорошо окристаллизованный	Мусковит
Э _к /16	M+SiO ₂ +H ₂ O	5	5.5	Мусковит среднеокристаллизованный	1. Монтмориллонит 2. Кварц
Э _к /17	M+AlCl ₃ +H ₂ O	5	2.0	1. Мусковит 2. Каолинит	Каолинит
Э _к /23	M+Al(OH) ₃ +SiO ₂ +H ₂ O	5	5.2	1. Монтмориллонит 2. Бёмит 3. Мусковит	1. Монтмориллонит 2. Кварц
Э _к /24	M+Al(OH) ₃ +H ₂ O	5	5.0	1. Мусковит 2. Бёмит	1. Мусковит 2. Бёмит
Э _к /25	M+MgCl ₂ +H ₂ O	5	2.0	1. Мусковит 2. Серпентин	Мусковит
Э _к /26	M+Mg(OH) ₂ +H ₂ O	5	5.6	1. Мусковит 2. Серпентин 1. Мусковит 2. Брусит	1. Мусковит 2. Брусит

Примечание. pH измерялся в охлажденных растворах после окончания опытов.

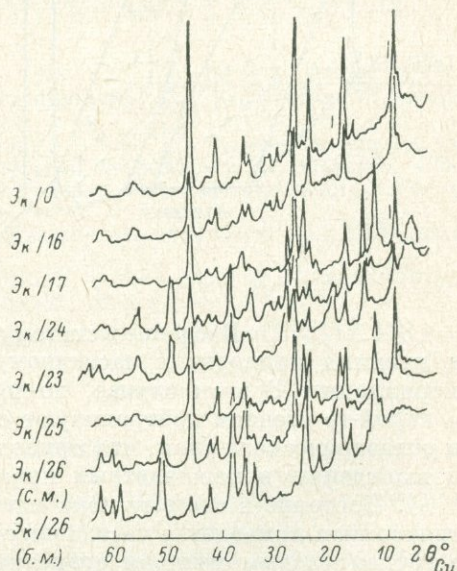
лась с точностью $\pm 5^\circ$ С. Давление определялось по коэффициенту заполнения автоклавов, исходя из табличных данных для воды (Кеннеди, Холстер, 1969). Исходные и синтезированные фазы диагностировались рентгеновским методом на дифрактометре УРС-50ИМ. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 1, а дифрактограммы мусковита и продуктов его обработки — на рис. 1. Из дифрактограмм и табл. 1 следует ряд выводов.

1. Обработка мусковита в дистиллированной воде при температуре 350°С в течение 30 суток не влияет существенно на его структуру.

2. Введение в систему кремния в виде кремнеземистого стекла приводит к ухудшению степени окристаллизованности мусковита, что прояв-

Рис. 1. Дифрактограммы исходного мусковита и продуктов его обработки.

Дифрактограммы исходного мусковита и продукта его 30-часовой обработки (Э_к/0) совпадают.



ляется в уменьшении интенсивности базальных 00l и увеличении интенсивности hkl рефлексов. Подобное явление может быть результатом заполнения алюмосиликатной сетки атомами кремния за счет вытесненных атомов алюминия. Нейтрализация тетраэдрического слоя

ТАБЛИЦА 2

Рентгенометрические данные синтезированного дейвелита

$\frac{d}{n}$, Å	I , %	$\frac{d}{n}$, Å	I , %	$\frac{d}{n}$, Å	I , %	$\frac{d}{n}$, Å	I , %
(7.8)	42	(3.98)	34	3.22	9	2.135	13
7.2	100	3.92	29	2.97	7	2.120	8
5.45	8	3.85	26	2.915	7	2.080	5
5.05	13	3.58	83	2.760	11	1.980	3
4.91	12	3.43	16	2.710	7	1.776	8
4.60	30	3.34	19	2.640	8	1.738	3
4.39	23	3.26	10	2.595	7	1.535	12
4.24	28			2.495	39	1.485	7
4.12	23			2.180	4		

должна привести к потере части межслоевого калия, а также, возможно, к смещению смежных пакетов относительно друг друга.

3. Введение в систему алюминия в виде хлорида приводит к разложению части мусковита и образованию новой фазы — каолинита. Каолинит диагностируется по базальным рефлексам $d_{001}=7.1$ Å и $d_{002}=3.52$ Å средней интенсивности. Введение в систему алюминия в виде гидроокиси (гиббсита) не приводит к существенным изменениям структуры мусковита. Гидроокись алюминия в данных условиях преобразуется в бёмит, который диагностируется по его характерным рефлексам: $d=6.1$ Å ($I=100$), $d=3.16$ Å ($I=60$), $d=2.34$ Å ($I=55$), $d=1.851$ Å ($I=35$) и $d=$

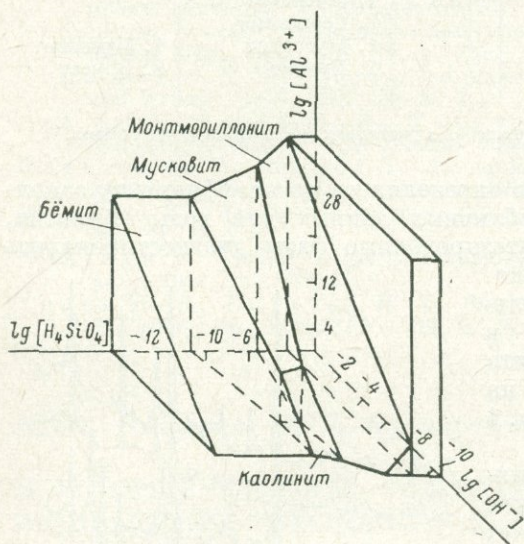


Рис. 2. Устойчивые соотношения между некоторыми фазами в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $T=350^\circ C$ и $P=1$ атм, выраженные в виде функции активностей Al^{3+} , OH^- и H_4SiO_4 при $lg [K^+]=-2$.

Поле устойчивости кварца на рисунке опущено; плоскость равновесия кварц — раствор проходит через $lg [H_4SiO_4]=-6.0$, параллельно осям $lg [Al^{3+}]$ и $lg [OH^-]$.

$=1.841$ Å ($I=30$). Введение в систему наряду с гидроокисью алюминия также и кремния приводит к частичному преобразованию мусковита в монтмориллонит. В этом случае, по-видимому, ионы кремния и алюминия в какой-то степени нейтрализуют соответственно заряд тетраэдрического и октаэдрического слоя, что приводит к потере части межслоевого калия и вхождению в межпакетный промежуток молекул воды.

4. Введение в систему иона магния как в виде хлорида, так и в виде гидроокиси приводит к частичному преобразованию мусковита в минерал с серпентиновым мотивом структуры — дейвелит (Михеев, 1957), выделенный нами в виде монофракции, что позволило получить полные его рентгенометрические данные, приведенные в табл. 2.

Реакции превращения мусковита, изученные экспериментально, были рассмотрены нами и с термодинамической точки зрения. На рис. 2 приведена диаграмма устойчивых соотношений мусковита и продуктов его

разложения, построенная по методу, используемому Р. М. Гаррелсом и К. Л. Крайстом (1968). Исходные данные для расчетов взяты из справочника И. К. Карпова и др. (1968) и пересчитаны на нужную температуру по формуле Вант-Гоффа. В связи с большими погрешностями в исходных данных и приближенностью пересчета на высокие температуры эту диаграмму следует считать ориентировочной. Несмотря на это, во многих случаях равновесные соотношения, установленные на основании термодинамических расчетов, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (табл. 1). Несоответствия между теоретически ожидаемыми и экспериментально полученными фазами в системах $M + \text{SiO}_2$ (стекло) + H_2O и $M + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2$ (ст) + H_2O могут быть объяснены кратковременностью экспериментов и отсутствием в связи с этим равновесия. Разложение мусковита в системе $M + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $M + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ вопреки теоретическим расчетам, возможно, указывает на завышенные значения термодинамических параметров, определенных для серпентина.

Между тем эти несоответствия могут иметь и принципиально иной источник. При термодинамических расчетах подразумеваются реакции между ионами или их группами, в действительности же, в подобных реакциях весьма вероятно образование новых фаз с использованием уже готовых структурных элементов, наследованных от разрушенной структуры мусковита. Так, например, преобразование мусковита в дейвелит происходит, по-видимому, по следующей схеме: часть ионов магния вытесняет ионы алюминия из октаэдрического слоя, которые в свою очередь замещают кремний в тетраэдрах. Освободившиеся (Si—OH)-тетраэдры совместно с избыточными ионами магния (также в виде готового бруситового слоя) образуют двуслойную структуру дейвелита.

Приведенные данные показывают, что при температуре 350°C в кислых средах при избытке в растворе алюминия и магния энергетически более выгодно существование двуслойных слоистых структур по сравнению с трехслойными.

ЛИТЕРАТУРА

- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968.
- Кеннеди Дж. К., Холстер У. Т. Справочник физических констант горных пород. М., «Мир», 1969.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Hemley T. J. Some mineralogical equilibria in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. — Amer. Journ. Sci., 1959, vol. 257, № 1.

Т. Б. Карпинская

СИНТЕТИЧЕСКИЕ РУБИДИЕВЫЕ СЛЮДЫ

Широкий изоморфизм в структуре слюд общеизвестен. Изоморфные замещения могут касаться всех слоев структуры слюд, в том числе и межслоевого катиона. Так, в мусковите межслоевой калий может изоморфно замещаться натрием, рубидием, цезием. Калий может также замещаться и аргоном, который образуется из радиоактивного изотопа калия — K^{40} — при его распаде или, как было показано нами ранее (Карпинская и др., 1961; Карпинская, 1964), когда аргон при благоприятных условиях попадает в минерал извне. Цель настоящего исследования установить,

какие изменения в структуре мусковита вызовет замена калия рубидием. Интересна также и сама возможность получить чисто рубидиевый мусковит, который пока не встречен в природе. В природных мусковитах содержание окиси рубидия не превышает 1 вес.%. В единичных случаях оно может достигать 1.5 вес.% (Соколова, 1963) и даже 2.8 вес.% (Гордиенко, Денисов, 1964).

Нами в Лаборатории высоких давлений ИГЕМ осуществлен синтез ряда мусковитов, в которых ион калия частично или полностью замещен ионом рубидия. Исходной шихтой для синтеза рубидиевых мусковитов служили четыре геля разного состава — от чисто калиевого до чисто рубидиевого, приготовленные смешиванием водной кремнекислоты, гидроокиси алюминия, щелочей калия и рубидия в соответствующих пропорциях. Химические анализы гелей приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Состав исходных гелей для синтеза рубидиевых мусковитов, вес.% от суммы окислов

Компонент	Теоретический безводный К-мусковит	Составы гелей				Теоретический безводный Rb-мусковит
		90-к	97-к	96-к	93-к	
SiO ₂	47.36	47.79	46.34	44.35	41.15	42.20
Al ₂ O ₃	40.26	40.24	40.95	39.54	36.71	35.88
K ₂ O	12.38	12.48	8.07	4.74	—	—
Rb ₂ O	—	—	4.63	11.40	22.12	21.92
Сумма	100.00	100.51	99.99	100.13	99.98	100.00
Содержание H ₂ O в гелях, %	—	10	19.5	19.5	18.6	—

Примечание. Аналитики Л. П. Царева, А. И. Батова.

Синтез рубидиевых мусковитов проводился в запаянных платиновых ампулах в бомбе высокого давления с внутренним нагревателем (Островский, 1962). Условия опытов соответствовали области стабильности калиевого мусковита: давление водяного пара 4000 атм, температура 640° С, продолжительность 6 час. Полученные продукты представляли собой пластинчатые кристаллы слюды размером порядка 1 мкм. Дифрактограммы синтезированных слюд (обр. 90-к, 97-к, 96-к и 93-к) сняты на дифрактометре УРС-5ОИ, излучение CuK_α. Расчеты дифрактограмм приведены в табл. 2. Набор отражений для рубидиевых слюд свидетельствует о том, что во всех опытах продуктом синтеза является слюда типа мусковита политипной модификации 1М. Изменения, наблюдаемые от одной дифрактограммы к другой, связаны с изменением состава мусковита — заменой калия на рубидий. По мере увеличения содержания рубидия в мусковите постепенно увеличиваются межплоскостные расстояния всех отражений и несколько меняется их интенсивность. Интересно отметить необычный для слюд вид рентгенограммы чисто рубидиевого мусковита — на ней отсутствуют два первых базисных отражения. Как будет показано ниже, это связано с полной заменой калия в структуре мусковита на более тяжелый рубидий. Параметры элементарной ячейки $c \sin \beta$ и b синтезированных рубидиевых мусковитов определены по положениям линий 060 ($d \approx 1.50 \text{ \AA}$) и 005 ($d \approx 2.00 \text{ \AA}$). Для повышения точности в определении положения дифракционных линий строился их профиль по точкам.

ТАБЛИЦА 2

Расчет дифрактограмм синтетических рубидиевых мусковитов

hkl_{2M_1}	Обр. 90-к 1:0 (2M ₁ +1M)		Обр. 97-к 4:1 (1M)		Обр. 96-к 1:1 (1M)		Обр. 93-к 0:1 (1M)		hkl_{1M}
	$I_{отн}$	$\frac{d}{n}, \text{Å}$	$I_{отн}$	$\frac{d}{n}, \text{Å}$	$I_{отн}$	$\frac{d}{n}, \text{Å}$	$I_{отн}$	$\frac{d}{n}, \text{Å}$	
002	14	10.0	18	10.2	10	10.3	—	—	001
004	14	5.02	13	5.04	6	5.14	—	—	002
110, 11 $\bar{1}$	48	4.49	44	4.49	32	4.52	12	4.50	020, 110
111	15	4.26	—	—	—	—	—	—	—
112, 022	10	4.11	20	4.12	30	4.12	24	4.11*	021
023	21	3.79	7	3.76	8	3.85	14	3.86*	111
—	35	3.67	54	3.68	65	3.70	52	3.69*	11 $\bar{2}$
11 $\bar{4}$	10	3.48	—	—	—	—	—	—	—
024, 006	51	3.35	100	3.37	60	3.37	30	3.40	003, 022
114	15	3.23	—	—	—	—	—	—	—
115	28	3.070	64	3.084	60	3.099	56	3.116*	112
025	10	2.996	—	—	—	—	—	—	—
—	23	2.930	24	2.957	22	2.968	21	2.992*	11 $\bar{3}$
026	8	2.699	24	2.696	23	2.715	25	2.736*	023
116, 20 $\bar{2}$	100	2.573	100	2.573	100	2.573	100	2.578	131, 004
133, 202	30	2.435	24	2.451	16	2.457	6	2.462*	131
040, 221	21	2.248	23	2.246	23	2.250	20	2.259*	040
—	—	—	31	2.155	32	2.171	32	2.179*	133
0.010	46	2.013	42	2.024	43	2.040	37	2.065*	005
—	—	—	20	1.959	27	1.967	21	1.977*	133
060	65	1.500	60	1.501	58	1.502	46	1.505*	060

Примечание. Отношениями обозначена пропорция [K]:[Rb] (в мол.) в мусковите, в скобках приведен его политипный состав.

ТАБЛИЦА 3

Параметры элементарных ячеек и состав синтетических рубидиевых мусковитов

Номер опыта	Состав	Параметры элементарной ячейки, Å	
		$c \sin \beta$	b
90-к	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	10.070 ± 0.010	9.004 ± 0.006
97-к	$0.8K_2O \cdot 0.2Rb_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	10.120 ± 0.010	9.006 ± 0.006
96-к	$0.5K_2O \cdot 0.5Rb_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	10.200 ± 0.010	9.012 ± 0.006
93-к	$Rb_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	10.326 ± 0.010	9.030 ± 0.006

Из табл. 3 видно, что по мере увеличения содержания рубидия в мусковите сильно увеличивается параметр $c \sin \beta$. Параметр b увеличивается в значительно меньшей степени. Зависимость параметров $c \sin \beta$ и b от содержания рубидия в мусковите выражается формулами: $c \sin \beta = 10.070 + 0.0122 n$; $b = 9.004 + 0.00124 n$, где n — содержание Rb_2O в мусковите в весовых процентах.

Наши данные расходятся с данными, полученными В. В. Гордиенко и А. П. Денисовым (1964) на природных мусковитах с содержанием Rb_2O от 0.35 до 2.84 вес.%. Относительное изменение периода $c \sin \beta$ (или c) на 1 вес.% Rb_2O в мусковите в нашем случае 0.12%, в то время как, по данным этих авторов, эта величина составляет 0.56%, т. е. в 4.6 раза больше. Исходя из цитируемых данных, параметр $c \sin \beta$ чисто рубидиевого мусковита имел бы значение 11.118 Å, в то время как $c \sin \beta$ синтезированного нами чисто рубидиевого мусковита только 10.326 Å.

Достоверность наших данных обусловлена, с одной стороны, чистотой исходных составов, соответствующих стехиометрии рубидиевых мусковитов без каких-либо примесей; с другой стороны, широкими диапазонами замещения калия на рубидий, вплоть до полного замещения, когда содержание Rb_2O в мусковите составляет 21 вес. %.

Характер изменения параметра элементарной ячейки $c \sin \beta$ в мусковите с увеличением содержания в нем рубидия указывает на то, что рубидий изоморфно замещает калий в структуре. Таким образом, при соответствующих условиях можно получить весь ряд мусковитов от чисто калиевого до чисто рубидиевого с постепенным замещением калия на рубидий, с одной стороны, и рубидия на калий — с другой. Имея больший ионный радиус, чем калий ($r_{Rb^+} = 1.49 \text{ \AA}$; $r_{K^+} = 1.33 \text{ \AA}$), рубидий должен раздвигать пакеты мусковита. При этом расстояния между слоями в самих пакетах, по-видимому, практически не изменяются.

ТАБЛИЦА 4

Расчитанные координаты z атомов в структурах рубидиевых мусковитов разного состава

Атом	Отношение [K] : [Rb]			
	1 : 0 (данные Соболевой, Звягина, 1968)	4 : 1 (расчет)	1 : 1 (расчет)	0 : 1 (расчет)
$Al_{\text{окт}}$	0	0	0	0
O	0.107	0.106	0.106	0.104
OH	0.113	0.112	0.112	0.110
Si, $Al_{\text{тетр}}$	0.276	0.275	0.273	0.269
O	0.329	0.327	0.325	0.321
O	0.330	0.328	0.326	0.322
K, Rb	0.500	0.500	0.500	0.500

Координаты z атомов в рубидиевых мусковитах можно получить из координат z атомов калиевого мусковита 1M (Соболева, Звягин, 1968) внесением поправки, учитывающей увеличение параметра $c \sin \beta$. В табл. 4 приведены расчитанные нами таким образом координаты атомов в синтезированных рубидиевых мусковитах. Эти координаты были использованы для расчета относительных интенсивностей базисных отражений рубидиевых мусковитов (табл. 5). Расчет проводился по формуле $I_{\text{отп}} = KF^2LP$, где K — коэффициент пропорциональности; LP — Лоренц-поляризационный фактор; $F_{00l} = 2 \sum_a f_a \cos 2\pi lz_a$, где f_a — атомный фактор, z_a — координата атома a .

ТАБЛИЦА 5

Расчитанные структурные факторы F и относительные интенсивности I базисных отражений 00 l рубидиевых мусковитов

Состав мусковита	001		002		003		004		005	
	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I
$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	5.77	11	-8.51	5	21.55	16	8.16	1	-32.19	11
$0.8K_2O \cdot 0.2Rb_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	4.53	6	-7.10	4	19.88	14	10.90	2	-34.05	13
$0.5K_2O \cdot 0.5Rb_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	2.42	2	-5.18	2	16.72	10	14.49	4	-36.09	15
$Rb_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	-0.73	0	-2.52	0	11.75	5	21.19	8	-39.39	18

С увеличением содержания рубидия интенсивность отражений 001 и 002 уменьшается практически до нуля. Характер изменения интенсивностей этих отражений совпадает с данными дифрактометрических измерений (табл. 2), что подтверждает факт изоморфного замещения калия рубидием. Кристаллическая структура конечного Rb члена ряда калиевый мусковит—рубидиевый мусковит исследована более подробно.

Для определения параметров элементарной ячейки рубидиевого мусковита были использованы сильные и свободные от наложения отражения. Межплоскостные расстояния этих отражений помечены звездочкой в табл. 2. Индексирование показало, что чисто рубидиевый мусковит относится к политипной модификации 1M. Расчет параметров элементарной ячейки проводился по квадратичной формуле для моноклинных кристаллов $1/d^2 = Ak^2 + Bk^2 + Cl^2 - Dhl$, где d — межплоскостное расстояние для отражения с индексами hkl ;

$$A = \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta}; \quad B = \frac{1}{b^2}; \quad C = \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta}; \quad D = \frac{2 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta};$$

a , b , c — параметры элементарной ячейки; β — угол моноклинности. Коэффициенты были определены методом наименьших квадратов. Значения B и C определялись из отражений типа OKl , A и D — из отражений типа $1Kl$; $A=0.03807$; $B=0.01227$; $C=0.00940$; $D=-0.00753$. В табл. 6 приведены экспериментальные межплоскостные расстояния чисто рубидиевого мусковита и межплоскостные расстояния, рассчитанные по квадратичной формуле с использованием вычисленных коэффициентов A , B , C и D . Расчетные данные хорошо совпадают с экспериментальными.

ТАБЛИЦА 6

Экспериментальные и расчетные межплоскостные расстояния и интенсивности рубидиевого мусковита, Å

hkl	$\frac{d}{n}$ изм	$\frac{d}{n}$ расч	$I_{отп. изм}$	$I_{отп. расч}$	hkl	$\frac{d}{n}$ изм	$\frac{d}{n}$ расч	$I_{отп. изм}$	$I_{отп. расч}$	
001	—	10.3142	—	0	131	2.455	2.4568	6	1	
002	—	5.1571	—	0	11 $\bar{4}$	2.413	2.4209	7	5	
020	} 4.50	4.5139	} 12	4	201	2.379	2.3787	3	1	
110		4.4570		5	20 $\bar{3}$	—	2.2840	—	—	0
111	—	4.3765	—	0	22 $\bar{1}$	} 2.259	2.2605	} 20	8	
021	4.11	4.1352	24	30	040		2.2569		2.2569	4
11 $\bar{1}$	3.86	3.8556	14	10	024	—	2.2390	—	2	
112	3.69	3.7042	52	56	220	} 2.179 широкая	2.2285	} 32	7	
003	} 3.40	3.4381	} 30	4	041		2.2046		2.2046	8
022		3.3967		29	22 $\bar{2}$		—		2.1882	—
11 $\bar{2}$	3.116	3.1159	56	56	13 $\bar{3}$		—		2.1795	—
11 $\bar{3}$	2.952	2.9834	21	20	132	—	2.1506	—	0	
023	2.736	2.7350	25	26	202	—	2.1320	—	1	
20 $\bar{1}$	} 2.578 широкая	2.6116	} 100	9	221	2.100	2.1044	10	9	
130		2.5950		19	114	} 2.065	2.0813	} 37	1	
13 $\bar{1}$		2.5788		30	042		2.0674		2	
004		2.5786		6	005	—	2.0628	—	14	
200		2.5626		12	22 $\bar{3}$	} 2.034	2.0379	} 12	3	
13 $\bar{2}$		2.5320		3	204		—		2.0309	—
11 $\bar{3}$		—		2.5195	—	7	11 $\bar{5}$	—	1.9970	—
20 $\bar{2}$	—	2.5019	—	0	133	1.977	1.9776	21	10	

Вычисленные параметры элементарной ячейки рубидиевого мусковита имеют следующие значения: $a=5.230 \pm 0.014$; $b=9.028 \pm 0.004$; $c=10.524 \pm 0.017$; $\beta=101^\circ 29' \pm 9'$.

В табл. 7 эти параметры сравниваются с параметрами калиевого мусковита 1М, синтезированного автором в опыте 90-к, Х. С. Иодером и Х. П. Ойгстером (Yoder, Eugster, 1955), а также природного (Соболева, Звягин, 1968).

ТАБЛИЦА 7

Параметры элементарных ячеек рубидиевого и калиевого мусковита

Параметр	Рубидиевый мусковит	Калиевый мусковит 1М		
		синтетический		природный (Соболева, Звягин, 1968)
		настоящая работа, опыт 90-к	по (Yoder, Eugster, 1955)	
a	5.230 ± 0.014	5.18 ± 0.02	5.208 ± 0.010	5.17
b	9.028 ± 0.004	9.004 ± 0.004	8.995 ± 0.02	8.96
c	10.524 ± 0.017	10.276 ± 0.017	10.275 ± 0.005	10.25
β	$101^\circ 29' \pm 9'$	$101^\circ 30' \pm 10'$	$101^\circ 35' \pm 5'$	$101^\circ 20'$

При полной замене калия на рубидий в мусковите сильно изменяется параметр c . Параметры a и b изменяются сравнительно мало. При этом отношение b/a практически остается постоянным: 1.727 для калиевого мусковита и 1.726 для рубидиевого. Это говорит об отсутствии каких-либо заметных изменений в структуре мусковита в направлениях, параллельных слоям, при замене в нем калия на рубидий, т. е. сами пакеты при этом, очевидно, практически не деформируются. Поэтому координаты атомов x и y рубидиевого мусковита должны быть такими же, как калиевого. Координаты атомов рубидиевого мусковита 1М (пр. гр. $C2/m$) приведены в табл. 8. Координаты x и y взяты аналогичными координатам калиевого мусковита из работы С. В. Соболевой и Б. Б. Звягина (1968). Координаты z рассчитаны нами (табл. 4).

ТАБЛИЦА 8

Координаты атомов рубидиевого мусковита 1М (пр. гр. $C2/m$)

Атом	x	y	z
$Al_{окт}$	0	0.332	0
O	0.352	0.317	0.104
OH	0.380	0	0.110
$(Si, Al)_{тетр}$	0.425	0.332	0.269
O	0.182	0.267	0.321
O	0.002	0	0.322
Rb	0.500	0	0.500

Эти координаты были использованы для расчета интенсивностей 42 отражений рубидиевого мусковита. Расчет структурных амплитуд был выполнен в Вычислительном центре АН СССР на машине БЭСМ-3М по программе Р-4. При вычислении интенсивностей учитывались структурные амплитуды, Лоренц-поляризационный фактор и фактор повторяемости. В табл. 6 приведены вычисленные и экспериментальные относительные интенсивности 42 отражений. Следует отметить хорошее совпадение их

между собой, в особенности для свободных от наложения первых тринадцати отражений.

Таким образом, проведенный расчет подтверждает правильность выбора модели и координат атомов для структуры рубидиевого мусковита. Структуры промежуточных членов ряда калиевый мусковит—рубидиевый мусковит, как показывают экспериментальные данные (табл. 2), относятся также к политипной модификации 1М и занимают промежуточное положение в этом ряду.

ЛИТЕРАТУРА

- Гордиенко В. В., Денисов А. П. Влияние содержания рубидия на параметры элементарной ячейки мусковита. — ДАН СССР, 1964, т. 156, № 2.
- Карпинская Т. Б. Синтез аргоносодержащего мусковита. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1964, № 11.
- Карпинская Т. Б., Островский И. А., Шанин Л. Л. Искусственное внедрение аргона в слюду при высоких давлениях и температурах. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1961, № 8.
- Островский И. А. Простой изолированный электроввод для работы со сжатыми газами при давлении 5000 кг/см² и бомба с внутренним нагревателем до 1600° С. — В кн.: Эксперимент. исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Соболева С. В., Звягин Б. Б. Кристаллическая структура диоктаэдрической слюды 1М. — Кристаллография, 1968, т. 13, № 4.
- Соколова Е. П. Рентгенометрическое изучение слюд группы мусковита. — Труды ВСЕГЕИ, нов. сер., 1963, т. 96.
- Yoder H. S., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1955. vol. 8, № 5—6.

А. Л. Косой, В. А. Франк-Каменецкий

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОЗИЦИЙ ИЗОМОРФНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Большинство минералов представляет собой достаточно сложные твердые растворы, в структурах которых изоморфные элементы могут находиться больше чем в одной структурной позиции. До последнего времени основным объектом исследования в минералогии являлся валовой состав кристаллов минералов, разнообразные физические свойства минералов и их связь с валовым составом.

В результате прецизионных структурных работ последних лет установлено, что во многих минералах возможны широкие вариации химического состава отдельных структурных позиций при неизменном валовом химическом составе кристаллов, иными словами, содержимое правильных систем точек в членах изоморфных серий изменяется в значительной мере независимо от изменения химического содержимого кристалла. Многочисленные геохимические исследования позволили установить, что химический состав минералов является важным типоморфным признаком, позволяющим решать многие геологические задачи.

Углубление и расширение понятия химического состава на содержимое правильных систем точек в кристалле позволяет поставить вопрос о структурном типоморфизме минералов (Франк-Каменецкий, 1968), который понимается как связь особенностей структуры минералов с их геологической историей. Несомненно, что изучение деталей структур минералов, образовавшихся в различных условиях, позволит существенно расширить набор их типоморфных признаков и решать с их помощью все более сложные геологические задачи.

В настоящее время успехи в этом направлении невелики. Основные причины такого положения состоят в значительном разрыве между геологическими и структурными исследованиями минералов и недостатке или полном отсутствии надежных и одновременно экспрессных методов решения частных структурных задач, в первую очередь определения характера заселения позиций изоморфными элементами в тех или иных структурных мотивах.

Сформулирована следующая задача. Пусть структура известна, и нас интересует возможно более точное определение некоторых ее деталей, например заселение имеющихся в них правильных систем точек теми или иными элементами, т. е. точная оценка небольшой части параметров, описывающих структуру. Возможна ли такая оценка при сокращении на 1—2 порядка объема измерений и вычислений по сравнению с необходимыми для оценки всех параметров данной структуры без существенного увеличения погрешностей?

Следует отметить, что задача эта далеко не тривиальная, так как интенсивность (или модуль структурной амплитуды) каждого рефлекса зависит от структурных параметров трех типов: координат атомов, тепловых констант и заселения позиций. Если нас интересует только заселение позиций, то невозможно выделить рефлексы, зависящие только от параметров этого типа. В любом конкретном случае известной структуры можно выделить те рефлексы, интенсивность которых наиболее чувствительна к изменению интересующих нас параметров, — например, по максимальным абсолютным значениям частных производных структурных амплитуд по параметрам. Однако если мы стремимся уточнить только часть параметров, полагая остальные известными с некоторыми погрешностями, использование только этих наиболее чувствительных рефлексов не приведет к достоверному результату по следующим причинам.

1) Среди этих рефлексов значительная часть окажется также наиболее чувствительной к изменениям остальных параметров и, следовательно, к их погрешностям.

2) Уточнение любых параметров происходит при согласовании измеренных и вычисленных структурных факторов, так что в любом случае возникает необходимость в уточнении масштабного множителя — фактора шкалы. Надежное определение масштабного множителя невозможно без использования достаточно большого набора рефлексов, среди которых равномерно представлены отражения, зависящие в разной степени от разных параметров структур.

3) Влияние погрешностей большей части параметров структуры, которые принимаются известными, на определение небольшого числа параметров заселения позиций минимально при условии, что используемые рефлексы равномерно распределены вдоль 3 осей обратной решетки, так как в этом случае погрешности компенсируют друг друга. В этом смысле любое фракционирование рефлексов, например измерение их из ряда или плоскости обратной решетки, измерение только сильных отражений и т. д., не является оптимальным.

Изоморфизм элементов с большими различиями в рассеивающей способности.

Отнесем в эту группу изоморфных замещений такие, где элементы, замещающие друг друга, различаются по f_i для $s < 0.30$ больше чем на 15—20%. При анализе этого широко распространенного примера будем полагать, что все позиции в структуре, в которых в разных количественных соотношениях находятся 2 элемента, заполнены на 100%. Обозначим через x_{ij} долю j -го элемента в i -й правильной системе точек. Ограничение, рассматриваемое здесь, означает:

$$x_{i1} + x_{i2} = 1. \quad (1)$$

При уточнении структур, относящихся к членам изоморфных серий, давно уже обращено внимание на сильные корреляционные связи между параметрами заселения позиций и тепловыми константами. Эти корреляции затрудняют надежную оценку заселения позиций и часто создают иллюзию точности при таких оценках. Предложена следующая оценка (Косой, Франк-Каменецкий, 1973) погрешности заселения позиций при неопределенности в тепловых константах:

$$\sigma^2(x) = \frac{K_1}{s^3} + K_2 s^4, \quad (2)$$

где первый член отражает уменьшение погрешности при росте числа отражений, а второй — увеличение погрешности из-за неопределенности в тепловых константах. Минимальная погрешность получается при

$$s_0 = \left(\frac{3K_1}{4K_2} \right)^{1/7}. \quad (3)$$

Оценки K_1 и K_2 для силикатов приводят к оптимальной величине $s_0 = 0.30$.

Из этого результата вытекает следующая процедура уточнения структурных параметров в случае неопределенности в заполнении позиций:

а) задается произвольное распределение изоморфных элементов с разной рассеивающей способностью и производится уточнение координат и тепловых констант по полному набору рефлексов;

б) при использовании полученных параметров уточняется заполнение позиций по «обрезанному» экспериментальному массиву с рефлексами, имеющими $s < 0.30$;

в) повторно уточняются координаты и тепловые константы с новыми параметрами заселения позиций и т. д.

Применение такого приема при уточнении структур ромбических пироксенов позволило с высокой точностью (0.5—0.8%) определить содержания Fe в позициях M1 и M2 разных по составу и генезису ромбических пироксенов (Косой и др., 1974) и одновременно получить оценки координат и тепловых констант атомов в этих структурах, свободные от погрешностей, связанных с неопределенностью в заселении позиций.

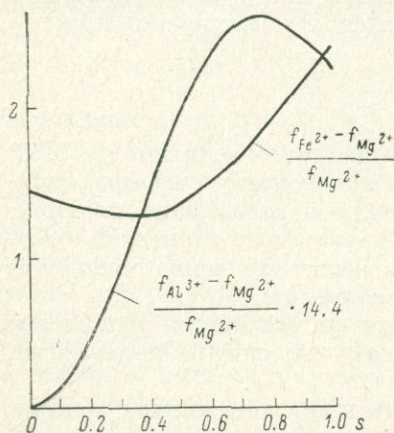
Кроме того, для рассмотренного здесь частного случая изоморфного замещения можно предложить следующий прием экспрессного определения заселения позиций.

1) На дифрактометре с максимальной точностью производится измерение нескольких десятков рефлексов с $s < 0.2 \div 0.3$. Установку кристалла известной симметрии и метрики, его юстировку и измерение 50—100 рефлексов вполне можно выполнить даже на ручном дифрактометре за день.

2) При использовании литературных данных по координатам и тепловым константам атомов для данной структуры по программе метода наименьших квадратов уточняются один или несколько параметров заселения позиций. Если для одного минерала выполнено несколько уточнений, желательно выбрать структурные параметры для образца, наиболее близкого по составу к исследуемому. Целесообразно добиваться того, чтобы измеренные отражения равномерно заполняли в обратном пространстве маленькую сферу радиуса 0.2—0.3 с центром в начале координат.

В более сложных случаях изоморфизма близких по рассеивающей способности элементов или изоморфизма, где возможны различные позиции для нескольких элементов, экспрессные приемы, подобные описанному выше, еще не найдены. Учитывая большое значение таких усложненных замещений, рассмотрим возможные приемы анализа таких замещений, что требует использования значительно большего объема экспериментального материала (сотни отражений).

Изоморфизм Si—Al. В настоящее время единственным надежным методом определения распределения таких пар элементов является оценка средних расстояний в тетраэдрах после уточнения структуры. Этот метод обладает рядом недостатков, связанных, во-первых, с тем, что межатомные расстояния не являются абсолютными характеристиками атомов и могут изменяться не только от структуры к структуре, но и для разных позиций в пределах одной структуры, а также и при изоморфных замещениях, не связанных с тетраэдрами. Во-вторых, линейные зависимости расстояний $T—O$, средних по всем тетраэдрам структуры, от валового соотношения Si и Al, не являются доказательством линейных соотношений в каждом тетраэдре, так как не исключают сопряженных изменений, связанных с отклонениями от линейности с противоположными знаками.



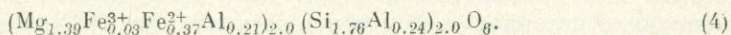
Такие отклонения от линейности доказаны (Косой и др., 1974) для октаэдров $M1$ и $M2$ ромбических пироксенов.

Различие в f_i между Si и Al достигает 15% при $s=0.8 \div 0.9$. Предлагается использовать это различие для оценки содержания Si и Al в каждом тетраэдре при больших наборах точно измеренных экспе-

Относительные различия между атомными факторами рассеяния Mg, Al и Fe в зависимости от $s = \sin \theta / \lambda$.

График демонстрирует возможность определения распределений 3 элементов только на основе их рассеивающей способности.

риментальных данных. Возможности такого подхода к определению распределения соседних элементов были проверены при уточнении структуры Al-гиперстена:



Надежность химического анализа и точность определения доли Al^{IV} подтверждались точным балансом зарядов. Оценка содержания Al^{IV} в SiA и SiB на основе межатомных расстояний привела к содержанию Al в SiA 0% и в SiB — от 11 до 20%. После этого для оценки содержания Si и Al в тетраэдрах был применен прием, состоящий в уточнении на основе исходных измерений экспериментальных кривых рассеяния для структурных позиций, содержащих изоморфные элементы, и последующем согласовании этих кривых с теоретическими f_i при вариациях тепловых констант и параметров заселения позиций. Накладывалось ограничение на суммарное содержание Al^{IV} в 0.24. Уточнение привело к содержанию Al в SiA, равному $0 \pm 3\%$, в SiB — $24 \pm 3\%$. Предлагаемый прием оценки распределения Si и Al на основе их рассеивающей способности, несмотря на малую разницу между ними, носит значительно более абсолютный характер, чем оценка на основе межатомных расстояний, так как в основе этого приема лежит разница в атомных номерах элементов. Дальнейшая работа по экспериментальному определению распределений Si и Al обоими методами представляется весьма важной для кристаллохимии минералов.

Распределение трех элементов. Задача о распределении более 2 элементов на основе их рассеивающей способности рассматривается на примере ромбических пироксенов. Оценку распределения 3 элементов при надежном экспериментальном материале можно основывать на том, что атомные факторы рассеяния для разных элементов не пропорциональны, так что

сумма $Mg+Al$, например, не может быть точно сведена к сумме $Mg+Fe$. На рисунке изображены приведенные к одному масштабу функции $\frac{f_{Al^{3+}} - f_{Mg^{2+}}}{f_{Mg^{2+}}}(s)$ и $\frac{f_{Fe^{2+}} - f_{Mg^{2+}}}{f_{Mg^{2+}}}(s)$; вид кривых существенно различается, что позволяет надеяться на возможность использования этих различий при условии, что экспериментальный материал получен в широком интервале s .

Средние расстояния в октаэдрах $M1$ и $M2$ в изученном Al -гиперстене (4) значительно меньше, чем в чисто Mg -энстатите. В связи с этим существовала полная неопределенность в структурном положении Al^{VI} . Уточнение распределения Mg , Al и Fe для октаэдров на основе упоминавшихся выше экспериментальных кривых рассеяния привело к следующему распределению 3 элементов: $M1$ $Fe - 3.6 \pm 0.3\%$, $Al - 20 \pm 4\%$; $M2$ $Fe - 35.9 \pm 0.3\%$, $Al - 1 \pm 4\%$. Полученные на основе небольших различий в рассеивающей способности результаты по распределению позволили заключить, что резкое уменьшение расстояния $M2-O$ связано с вхождением Al в SiB и сопряженным перераспределением зарядов и вовсе не связано с изменением химического содержания $M2$.

На современном этапе развития кристаллохимии минералов, когда структуры большинства минералов известны и уточнены в последние годы, все большее внимание уделяется изменчивости деталей структуры для серий образцов различной истории. В этих условиях традиционный подход к эксперименту, состоящий в получении максимального числа неточных измерений интенсивности, целесообразно заменить другим принципом — минимально необходимое число измерений, выполненных с максимальной точностью, что оказывается наиболее легко осуществимым при использовании современной монокристаллической дифрактометрии.

В этом сообщении не анализируются возможности структурного анализа более сложных изоморфных замещений: изоморфизм с анионными вакансиями, изоморфизм с заменой положения, изоморфизм в клатратах и цеолитах и т. д. Возможности оценки параметров заселения позиций в таких случаях будут рассмотрены в другом месте.

ЛИТЕРАТУРА

- Косой А. Л., Малкова Л. А., Франк-Каменецкий В. А. Кристаллохимическая характеристика ромбических пироксенов. — Кристаллография, 1974, т. 19, № 2.
- Косой А. Л., Франк-Каменецкий В. А. Об определении характера заполнения позиции изоморфными элементами. — Кристаллография, 1973, т. 18, № 3.
- (Франк-Каменецкий В. А.) Frank-Kamenetski V. A. Strukturtypomorphismus und moderne Mineralogie. — Ber. Deutsch. Ges. geol. Wiss., «B», Mineral Lagerstättenf., 1968, Bd. 13, Hf. 3.

А. И. Голков

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ КОЛУМБИТОВЫХ И ТАПИОЛИТОВЫХ СТРУКТУР

В настоящее время среди природных колумбитов и тапиолитов, имеющих общую формулу типа $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$, установлены (Nielsen, 1956; Nickel и др., 1963; Hutton, 1959) минералы, обладающие как упорядоченными так и неупорядоченными структурами. В структуре упорядоченного колумбита (Sturdivant, 1930; Wyczkoff, 1965) атомы располагаются

в следующих положениях пространственной группы $D_{2h}^{14} = P_{свн}$: атомы (Fe, Mn) в положениях c с кратностью 4 с координатами $\pm(x01/4; x+1/2; 1/2; 1/4)$, при $x=0.35$; атомы (Nb, Ta) и кислорода в положениях a с кратностью 8 с координатами $\pm(xyz; \bar{x}, y, z+1/2; 1/2-x; 1/2-y, z+1/2; x+1/2, 1/2-y, z)$ при следующих значениях xyz :

	x	y	z
Nb, Ta	0.175	0.163	0.75
O ₁	0.095	0.09	0.083
O ₂	0.100	0.41	0.083
O ₃	0.08	0.75	0.070

В структуре неупорядоченного колумбита (Nickel и др., 1963) атомы (Fe, Mn) и (Nb, Ta) статистически распределены в положениях c и a указанной пространственной группы.

На рис. 1 изображены проекции структур упорядоченного и неупорядоченного колумбитов на плоскость (001). В упорядоченных колумбитах слой, содержащий атомы (Fe, Mn) вдоль оси b , чередуется с двумя слоями атомов (Nb, Ta), а в неупорядоченном колумбите (Fe, Mn) и (Nb, Ta) располагаются в одних и тех же слоях, что приводит к сокращению параметра b примерно в три раза и исчезновению на дифракционной картине отражений hkl с $k \neq 3n$ (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Дифрактограммы природных колумбитов
(Дифрактометр типа ДРОН-1, $Cu_{K\alpha}$ -излучение, скорость записи
0°5/мин., $d, \text{Å}$, исправлены по NaCl)

hkl	Обр. 8		Обр. 10	
	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$
020	7	7.22	—	—
110	3	5.35	—	—
130	40	3.697	32	3.667
040	8	3.611	—	—
131	100	2.990	100	2.995
200	8	2.883	9	2.871
002	14	2.548	14	2.582
201	18	2.508	18	2.509
060	10	2.407	10	2.383
221	2	2.370	—	—
151	2	2.300	—	—
032	2	2.252	2	2.277
231	2	2.225	2	2.221
132	7	2.097	8	2.113
042	2	2.081	—	—
241	3	2.060	—	—
202	8	1.910	6	1.920
260	6	1.847	6	1.834
152	3	1.813	—	—
330	12	1.785	11	1.777
062	14	1.750	14	1.752
261	18	1.737	17	1.728
	и т. д.		и т. д.	

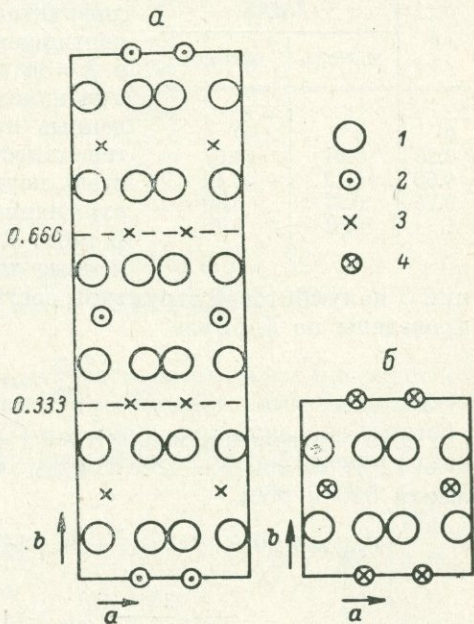
Образцы колумбитов 8 и 10 имеют примерно одинаковый состав,* но на дифрактограмме колумбита 8 присутствуют отражения с $k \neq 3n$

* Подробные химические и рентгеновские характеристики колумбитов 8 и 10 и других рассмотренных в данной статье образцов этих минералов приведены в работах А. И. Комкова (1973а, 1973б).

(отражения 020, 110, 040 и т. д.), а на дифрактограмме колумбита 10 указанные отражения отсутствуют. В качестве критерия отличия упорядоченных колумбитов от неупорядоченных Е. Х. Никелем и соавторами (Nickel и др., 1963) предложено использовать отражения 020 и 110 с межплоскостными расстояниями 7.2 и 5.3. Согласно Е. Х. Никелю, отсутствие на рентгенограммах колумбита отражений с $d=7.2$ и 5.3 указывает на неупорядоченный характер его структуры. Следовательно, колумбит 10 мог быть отнесен к неупорядоченным колумбитам, а колумбит 8 — к упорядоченным. Однако, очевидно, что интенсивность отражений 020 и 110 и других отражений с $k \neq 3n$ зависит от степени упорядоченности структуры и будет уменьшаться при переходе от структур с большей упорядоченностью к структурам с меньшей упорядоченностью. Кроме того, интенсивность отражений с $k \neq 3n$ у колумбитов с одинаковой упорядоченностью структуры, но имеющих разный состав, в принципе должна быть различной. До настоящего времени связи между степенью упорядоченности структуры, составом и интенсивностями отражений у колумбитов не были установлены. Это обстоятельство не давало возможности количественно оценить степень упорядоченности структуры в природных колум-

Рис. 1. Проекция структур упорядоченного (а) и неупорядоченного (б) колумбитов на плоскость (001).

1 — кислород; 2 — Fe, Mn; 3 — Nb, Ta; 4 — Fe, Mn, Nb, Ta.



битах и отличить полностью упорядоченные минералы от частично упорядоченных.

Как известно, степень упорядоченности структуры (S) выражается в виде (Мелвин-Хьюз, 1962)

$$S = \frac{P - P_n}{P_y - P_n},$$

где P — вероятность нахождения какого-либо атома в некотором определенном положении структуры, а P_n и P_y — значения P соответственно для неупорядоченной и упорядоченной структур.

Выражение для степени упорядоченности колумбитовой структуры может быть записано в виде

$$S = \frac{2}{3} \left(\frac{P_a - \frac{2}{3}}{1 - \frac{2}{3}} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{P_c - \frac{1}{3}}{1 - \frac{1}{3}} \right),$$

где P_a — вероятность нахождения атомов (Nb, Ta) в положении a , а P_c — вероятность нахождения атомов (Fe, Mn) в положениях c ; $P_a = (S + \frac{2}{3})/3$ и $P_c = (2S + 1)/3$. Число атомов (Nb, Ta) в положениях (a) равно $N_a^{Nb, Ta} = P_a \cdot 8$, а число атомов (Fe, Mn) в положениях (c) равно $N_c^{Fe, Mn} = P_c \cdot 4$. Число атомов (Fe, Mn) в положениях a равно $8 - 8P_a$, а число атомов

(Nb, Ta) в положениях c равно $4 - 4R_c$. Зная число атомов (Fe, Mn) и (Nb, Ta), находящихся в положениях c и a , можно рассчитать интенсивности отражений диффрактограмм для колумбитовых структур с различной степенью упорядоченности S .

ТАБЛИЦА 2

Зависимость отношения I_{040}/I_{060} от степени упорядоченности колумбитовой структуры (S) для $MnNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$.

S	I_{040}/I_{060}	
	$MnNb_2O_6$	$MnTa_2O_6$
0	0	0
0.25	0.04	0.07
0.50	0.12	0.17
0.75	0.27	0.40
1	0.51	0.75

ний S колумбитовой структуры составов $MnNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$. Вычисления проведены по формуле

$$\frac{I_{040}}{I_{060}} = 2.46 \frac{F_{(040)}^2}{F_{(060)}^2},$$

где 2.46 — отношение множителей $1 + \cos^2 2\vartheta / \sin^2 \vartheta \cos \vartheta$ для отражений 040 ($\vartheta = 12^\circ 4'$) и 060 ($\vartheta = 18^\circ 8'$); $F_{(040)}$ и $F_{(060)}$ — структурные факторы отражений 040 и 060:

$$F_{0k0} = 4f_c(0k0) \cos 2\pi k y_c^S + 8f_a(0k0) \cos 2\pi k y_a^S + 8f_O(0k0) \sum_{i=1}^3 \cos 2\pi k y_{O_i}^S;$$

$$f_c = \frac{2S+1}{3} f_{Mn} + \left(1 - \frac{2S+1}{3}\right) f_{Nb \text{ или } Ta};$$

$$f_a = \frac{S+2}{3} f_{Nb \text{ или } Ta} + \left(1 - \frac{S+2}{3}\right) f_{Mn};$$

f_{Mn} — атомный фактор рассеяния Mn; $f_{Nb \text{ или } Ta}$ — атомные факторы рассеяния Nb и Ta; f_O — атомный фактор рассеяния кислорода; значения атомных факторов рассеяния брались из справочника (Миркин, 1961); $y_c^S, y_a^S, y_{O_i}^S$ — координаты атомов Mn, Nb, Ta и O для положений c и a пространственной группы $D_{2h}^{14} = Pcam$ для различной степени упорядоченности S ; $y_c^S = 0$ для всех значений S ; $y_a^S = 0.163$ для $S=1$ (Wyckoff, 1965) и 0.166 для $S=0$ (Nickel и др., 1963); для $0 < S < 1$ брались промежуточные значения; $y_{O_1}^S = 0.09, y_{O_2}^S = 0.41$ и $y_{O_3}^S = 0.75$ для $S=1$ (Wyckoff, 1965); $y_{O_1}^S = 0.083, y_{O_2}^S = 0.417$ и $y_{O_3}^S = 0.75$ для $S=0$; для $0 < S < 1$ брались промежуточные значения.

На рис. 1 представлен график зависимости $I_{040}/I_{060} = f(S)$, построенный по данным табл. 2. Отметим, что отношение I_{040}/I_{060} практически остается постоянным при замене Mn в формулах $MnNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$ на Fe, и график (рис. 1) может быть использован для определения степени упорядоченности природных колумбитов, если известно соотношение Nb/Ta в образцах.

* Что соответствует примерно составу колумбитов 8 и 10 (табл. 3).

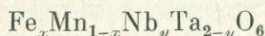
ТАБЛИЦА 3

Соотношение интенсивностей I_{040}/I_{060} и соотношения b'/c для природных колумбитов

Номер образца	Положение образца в системе $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_6$ (Комков, 1973а)		I_{040}/I_{060} *	b'/c	Степень упорядоченности S
	x	y			
1	0.9	1.94	0.55	2.826	1.0
2	0.31	1.69	0.20	2.790	0.65
3	0.29	1.86	0.05	2.778	0.27
4	0.36	0.94	0.03	2.775	0.22
5	0	1.62	0.29	2.795	0.80
6	0.34	0.71	0	2.766	0
7	0.44	0.80	0	2.765	0
8	0	44	0.77	2.835	1.0
9	0.02	0.20	0.10	2.776	0.35
10	0.03	0.39	0	2.770	0
11	0.39	0.30	0	2.765	0

* Отношения интенсивностей I_{040}/I_{060} для обр. 1, 5, 8 определены по дифрактограммам, снятым на дифрактометре ДРОН-1 на $\text{CuK}\alpha$ излучении, скорость записи 0.5/мин.; для обр. 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11 — по рентгенограммам вращения вдоль [100] или [001], снятым на Cu -излучении в камере типа РКВ-86.

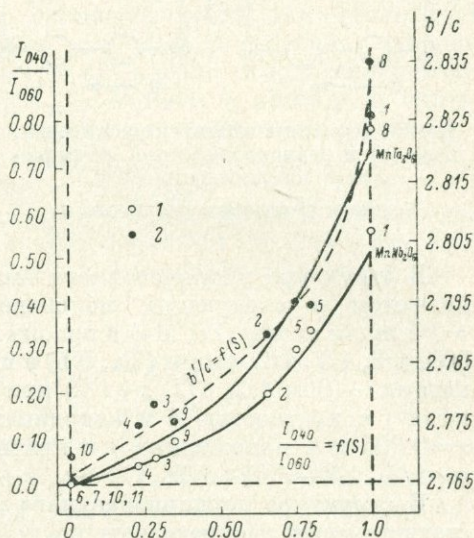
В табл. 3 приведены значения I_{040}/I_{060} для изученных нами природных образцов колумбитов. При исследовании этих образцов нами было замечено, что с изменением отношения I_{040}/I_{060} у минералов близкого состава имеет место изменение отношения параметров b' и c . * Значения b'/c для природных образцов колумбитов и указание их относительного положения в системе



(Комков, 1973а) приведены в табл. 3. По зависимостям $I_{040}/I_{060} = f(S)$ для указанных образцов природных колумбитов была определена степень их упорядоченности и построен график зависимости $b'/c = f(S)$ (рис. 2). Как видно из рис. 2, между отноше-

Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей рефлексов 040 и 060 (I_{040}/I_{060}) и отношения b'/c от степени упорядоченности колумбитовой структуры.

1 — I_{040}/I_{060} ; 2 — b'/c .



нием b'/c и степенью упорядоченности структуры имеет место определенная зависимость, которая может быть рекомендована для количественного определения степени упорядоченности в природных колумбитах. Преимущество зависимости $b'/c = f(S)$ перед зависимостью $I_{040}/I_{060} = f(S)$ состоит в том, что отпадает необходимость в постановке довольно

* Параметр b' для частично или полностью упорядоченных колумбитов соответствует параметру элементарной ячейки b , а для полностью неупорядоченных колумбитов $b' = b \times 3$.

трудоемкого эксперимента по определению интенсивностей отражений, что особенно важно, когда интенсивность отражения 040 мала, оно не фиксируется на рентгенограммах порошка и возникает необходимость в монокристалльных исследованиях. Следует отметить также, что у колумбитов интенсивность отражений с $k \neq 3n$ (отражения 020, 110, 040) обычно меньше интенсивности отражений с $k = 3n$ и даже на рентгенограммах колумбитов с полностью упорядоченной структурой эти отражения иногда сливаются с фоном. В этом случае зависимость $b'/c = f(S)$ может стать единственным критерием отличия упорядоченных колумбитов от неупорядоченных.

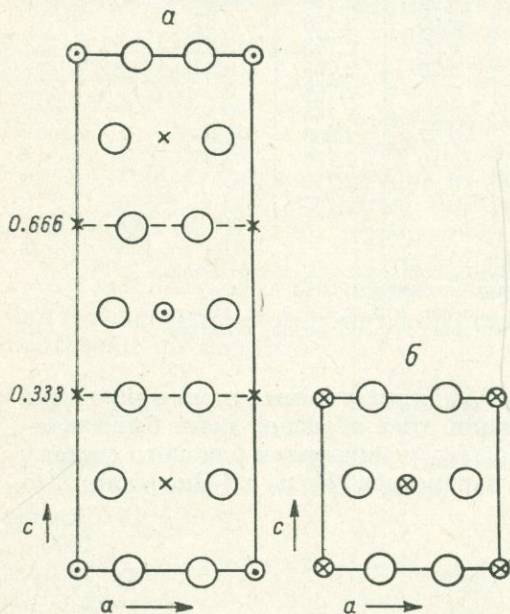


Рис. 3. Проекция структур упорядоченного (а) и неупорядоченного (б) тапюлитов на плоскость (010).

Условные обозначения см. на рис. 1.

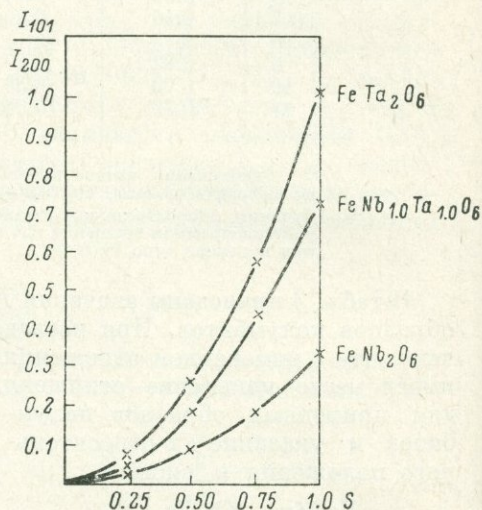


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей рефлексов 101 и 200 (I_{101}/I_{200}) от степени упорядоченности тапюлитовой структуры.

В структуре упорядоченного тапюлита (Wyckoff, 1965) атомы располагаются в следующих положениях пространственной группы $D_{4h}^{14} = P4/mnm$: атомы (Fe, Mn) в положениях a с кратностью 2 и координатами 000, $1/2, 1/2, 1/2$; атомы (Ta, Nb) в положениях e с кратностью 4 и координатами $\pm(00z; 1/2, 1/2, z+1/2)$ при $z=0.333$; атомы кислорода в положениях f с кратностью 4 и координатами $\pm(x0; x+1/2, 1/2-x, 1/2)$ при $x=0.305$ и в положениях j с кратностью 8 и координатами $\pm(xxz; xz; x+1/2, 1/2-x, z+1/2; 1/2-x, x+1/2, z+1/2)$ при $x=0.303, z=0.328$.

В структуре неупорядоченного тапюлита атомы (Fe, Mn) и (Ta, Nb) статистически распределены по положениям a и e указанной пространственной группы.

На рис. 3 изображены проекции структур упорядоченного и неупорядоченного тапюлитов на плоскость (010). В упорядоченном тапюлите атомы (Fe, Mn) чередуются вдоль оси c с двумя атомами (Ta, Nb), а у неупорядоченного тапюлита эти атомы вдоль оси c расположены неупорядоченно. В результате параметр c в неупорядоченных тапюлитах уменьшается в три раза по сравнению с параметром c упорядоченных тапюлитов, а в дифракционной картине неупорядоченного тапюлита (табл. 4) исчезают отражения hkl с $l \neq 3n$.

ТАБЛИЦА 4

Порошкограммы упорядоченного и неупорядоченного тапиолитов

hkl	Упорядоченный тапиолит (Говая Зеландия)		Неупорядоченный тапиолит (Скогбелле, Финляндия)	
	I	d, Å	I	d, Å
002	2	4.60	—	—
101	3	4.22	—	—
110	10	3.37	10	3.35
112	2	2.71	—	—
103	9	2.58	9	2.58
200	5	2.375	5	2.37
113	2	2.267	2	2.27
210	1	2.125	1	2.12
202	1	2.114	—	—
211	2	2.067	—	—
212	< 1	1.930	—	—
114	< 1	1.900	—	—
213	9	1.747	9	1.753
105	< 1	1.716	—	—
222	5	1.667	5	1.678
204	< 1	1.653	—	—
222	1	1.577	—	—
301	< 1	1.560	—	—
006	2	1.535	2	1.546
310	5	1.501	5	1.503
	и т. д.		и т. д.	

ТАБЛИЦА 5

Зависимость отношения $\frac{I_{101}}{I_{200}}$ от степени упорядоченности тапиолитовой структуры (S) для FeTa_2O_6 , $\text{FeNb}_{1,0}\text{Ta}_{1,0}\text{O}_6$ и FeNb_2O_6

S	I_{101}/I_{200}		
	FeTa_2O_6	$\text{FeNb}_{1,0}\text{Ta}_{1,0}\text{O}_6$	FeNb_2O_6
0	0	0	0
0.25	0.07	0.04	0.02
0.5	0.27	0.18	0.09
0.75	0.57	0.44	0.17
1	1.04	0.75	0.33

У тапиолитов, так же как и у колумбитов, в принципе возможны структуры как полностью упорядоченные или неупорядоченные, так и структуры с различной степенью упорядоченности. При переходе от упорядоченной структуры к неупорядоченной будет происходить изменение отношения интенсивностей отражений с $l=3n$ и отражений с $l \neq 3n$. Количественные критерии оценки степени упорядоченности для тапиолитов отсутствовали.

Исследования показали, что для определения степени упорядоченности тапиолитовой структуры (S) удобно использовать отношение интенсивностей 101 и 200 (I_{101}/I_{200}). В табл. 5 приведены значения I_{101}/I_{200} , вычисленные для Cu-излучения для различных значений S тапиолитовой структуры для составов FeTa_2O_6 , $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_6$ и FeNb_2O_6 . Вычисления произведены по формуле $I_{101}/I_{200} = 7.0 \frac{F_{(101)}^2}{F_{(200)}^2}$, где 7.0 — отношение произведения множителей повторяемости и множителей $1 + \cos^2 2\theta / \sin^2 \theta \cos \theta$ для отражений 101 ($\theta = 10^\circ 5'$) и 200 ($\theta = 18^\circ 9'$); $F_{(101)} = 2f_a + 4f_e \cos 2\pi z_e + 4f_o (\cos 2\pi x_j^s + 2 \cos 2\pi x_j^s \cos 2\pi z_j^s)$; $F_{(200)} = 2f_a + 4f_e + 4f_o (\cos 2\pi 2x_j^s + 2 \cos 2\pi 2x_j^s)$; $f_a = \frac{2S+1}{3} f_{\text{Fe}} + \left(1 - \frac{2S+1}{3}\right) f_{\text{Ta, Nb}}$; $f_e = \frac{S+2}{3} f_{\text{Ta, Nb}} + \left(1 - \frac{S+2}{3}\right) f_{\text{Fe}}$; $f_{\text{Fe}}, f_{\text{Ta, Nb}}$ — атомные факторы рассеяния Fe, Ta, Nb; $x_j^s = 0.305$ для $S=1$ и $x_j^s = 0.304$ для $S=0$, для $0 < S < 1$ брались промежуточные значения x_j^s ; $x_j^s = 0.303$ для $S=1$ и $x_j^s = 0.304$ для $S=0$, для $0 < S < 1$ брались промежуточные значения; $z_j^s = 0.328$ для $S=1$ и $z_j^s = 0.333$ для $S=0$, для $0 < S < 1$ брались промежуточные значения.

На рис. 4 представлен график зависимости $I_{101}/I_{200} = f(S)$, построенный по данным табл. 5. Заметим, что отношение I_{101}/I_{200} практически не изменяется при замене Fe на Mn в формуле тапиолита и график (рис. 4) может быть использован для определения степени упорядоченности тапиолитовой структуры, если известно отношение Ta/Nb в образцах. Исследования показали, что если сравнивать величины c'^* и параметр элементарной

* В частично или полностью упорядоченных тапиолитах $c' = c$, а в полностью неупорядоченных минералах $c = c \times 3$, где c — период идентичности вдоль оси [001].

ячейки a , то при переходе от неупорядоченного тапиолита к упорядоченному параметр a практически остается постоянным, а параметр c уменьшается. В результате переход упорядоченный тапиолит—неупорядоченный тапиолит сопровождается увеличением отношения a/c . Однако это отношение у тапиолитов зависит не только от значения S , но и от соотношения Fe/Mn в образцах. Поэтому для определения степени упорядоченности тапиолитовой структуры можно лишь рекомендовать использование зависимости $I_{101}/I_{200}=f(S)$.

ЛИТЕРАТУРА

- Комков А. И. О продуктах прокаливания колумбитов на воздухе. — В кн.: Рентгенография минерал. сырья, 1973а, № 9.
- Комков А. И. О возможности определения состава колумбитов по рентгеновским данным. — Там же, 1973б.
- Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Кн. 2. М., Изд-во ИЛ, 1962.
- Миркин Л. И. Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов. М., Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
- Hutton C. Osborne. Notes on tapiolite, with special reference to tapiolite from Southern Westland, New Zealand. — Amer. Min., 1959, vol. 43, № 1—2.
- Nickel E. H., Rowland I. E., McAdam R. C. Ixiolite — a columbite substructure. — Amer. Min., 1963, vol. 48.
- Nieslen H. Strukturuntersuchungen am Tantalit. — Photogr. u. Wiss., 1956, Bd. 5.
- Sturdivant I. H. The crystal structure of columbite. — Zs. f. Krist., 1930, H. 1—2.
- Wyskoff R. W. G. Crystal structures. vol. 3. N. Y., London, Sydney, Intersci. Publ. a Divis. of John. Wiley, 1965.

А. И. Комков, О. Ю. Дубик

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ И ИЗОМОРФНЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ

FeNb_2O_6 — FeTa_2O_6 — MnTa_2O_6 — MnNb_2O_6

Для выявления полиморфных и изоморфных соотношений среди природных танталониобатов железа и марганца представляло интерес изучение синтетической системы FeNb_2O_6 — FeTa_2O_6 — MnTa_2O_6 — MnNb_2O_6 . Результаты исследования синтетических соединений FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 , MnTa_2O_6 и MnNb_2O_6 разными авторами сведены в табл. 1. Характерно, что у соединений FeNb_2O_6 , MnTa_2O_6 и MnNb_2O_6 , синтезированных при температурах 900—1200°С, обнаружена упорядоченная колумбитовая структура, а у FeTa_2O_6 , синтезированного при тех же температурах — упорядоченная тапиолитовая структура. Г. Шрёке (Schröcke, 1966) у соединения FeNb_2O_6 обнаружил при температурах 1150—1250°С переход упорядоченной колумбитовая структуры в неупорядоченную и переход последней при температурах выше 1250°С в неупорядоченную тапиолитовую структуру. На рис. 1 приведена фазовая диаграмма системы FeNb_2O_6 — FeTa_2O_6 — MnTa_2O_6 — MnNb_2O_6 для температур 900—1100°С, полученная Г. Шрёке (Schröcke, 1966). По данным Г. Шрёке, в этой системе при 900°С имеются лишь небольшие однофазные области с тапиолитовой (T) и колумбитовой (C) структурами. При повышении температуры до 1100°С эти области расширяются. Однако для указанных температуры (900—1100°С) Г. Шрёке обнаружил непрерывную изоморфную смесимость лишь в рядах FeNb_2O_6 — MnNb_2O_6 и MnNb_2O_6 — MnTa_2O_6 с колумбитовой структурой. В рядах FeNb_2O_6 — FeTa_2O_6 и FeTa_2O_6 — MnTa_2O_6 обнаружена ограниченная изоморфная смесимость. Сходная фазовая диаграмма рассматриваемой системы для температуры 1050°С была получена также И. Моро и Ж. Трамасю (Moreau, Tramasure, 1965). Указанные в табл. 1

ТАБЛИЦА 1

Тип структуры синтетических соединений FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 , MnNb_2O_6 и MnTa_2O_6 по данным разных авторов

Автор	Соединение	Условия синтеза		Тип структуры
		газовая атмосфера; парциальное давление кислорода, атм.	температура, °C	
А. Торнок (Turnock, 1965, 1966а, 1966б).	FeNb_2O_6	Смесь $\text{CO}_2 + \text{CO}$, $P_{\text{O}_2} = < 10^{-5.6}$	1180	Упорядоченный колумбит
	MnTa_2O_6	Воздух; смесь $\text{CO}_2 + \text{CO}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \div 10^{-17}$	1200	То же
	FeTa_2O_6	Смесь $\text{CO}_2 + \text{CO}$, $P_{\text{O}_2} < 10^{-11}$	1200	Упорядоченный тапиолит
И. Моро и Ж. Трамасю (Moreau, Gramasure, 1965)	FeNb_2O_6	Азот, $P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$	900—1050	Упорядоченный колумбит
	MnNb_2O_6	Азот, $P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$; воздух	1050	То же
	MnTa_2O_6	Азот, $P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$;	930—1100	» »
	FeTa_2O_6	Азот, $P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$	890—1100	Упорядоченный тапиолит
Г. Шрёке (Schröcke, 1966)	FeNb_2O_6	Азот	950	Упорядоченный колумбит
		Вакуум (+ азот)	1150—1250	Неупорядоченный колумбит
	MnNb_2O_6	Воздух	1000	Неупорядоченный тапиолит
	FeTa_2O_6	Вакуум	1100	Упорядоченный тапиолит
	MnTa_2O_6	Вакуум	1100	Упорядоченный тапиолит

соединения были получены при высоких температурах либо путем «сухого» синтеза из смесей соответствующих окислов (Turnock, 1965, 1966а, 1966б; Moreau, Gramasure, 1965; Schröcke, 1966), либо из расплава в KCl смесей FeCl_2 , MnCl_2 и KNbO_3 (Schröcke, 1966), а приведенная на рис. 1 диаграмма построена Г. Шрёке на основании анализа термически обработанных при высоких температурах соответствующих смесей компонентов FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 , MnTa_2O_6 и MnNb_2O_6 .

Проведенные нами исследования системы $\text{FeNb}_2\text{O}_6 - \text{FeTa}_2\text{O}_6 - \text{MnTa}_2\text{O}_6 - \text{MnNb}_2\text{O}_6$ при температуре 1100°C (Комков, 1973) подтвердили наличие на ее фазовой диаграмме ограниченных однофазовых областей с упорядоченными тапиолитовой и колумбитовой структурами (рис. 6). Однако исследование соединений этой системы в гидротермальных условиях при низких температурах ($200 - 600^\circ\text{C}$) показало, что соединения FeNb_2O_6 и MnTa_2O_6 могут иметь не только полностью упорядоченную колумбитовую структуру, но также и тапиолитовую структуру, и колумбитовые структуры с различной степенью упорядоченности, а соединение FeTa_2O_6 кроме полностью упорядоченной тапиолитовой структуры может иметь также тапиолитовые структуры с различной степенью упорядоченности; при этом на фазовой диаграмме системы при низких температурах наблюдается не уменьшение однофазных областей T и C , как это следует из диаграммы Г. Шрёке, а, наоборот, их увеличение.

Как известно, стабильность кислородных соединений элементов, сравнительно легко меняющих свою валентность (таких, как Fe, Mn), определяется не только температурой, общим давлением, но и парциальным давлением кислорода (P_{O_2}). Проведенные нами исследования стабильности соединений $FeNb_2O_6$, $MnTa_2O_6$ и $MnNb_2O_6$ с колумбитовой структурой и $FeTa_2O_6$ с тапиолитовой структурой показали, что эти соединения в равновесном состоянии теоретически могут содержать в качестве изоморфной примеси некоторые количества Fe^{3+} и Mn^{3+} даже при очень низких парциальных давлениях кислорода. На рис. 2 представлена полученная нами диаграмма, характеризующая стабильность фаз C и F в системе $FeNb_2O_6-FeNbO_4-Nb_2O_5-O_2$ (для $Fe/Nb \leq 1/2$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Здесь же нанесена кривая,

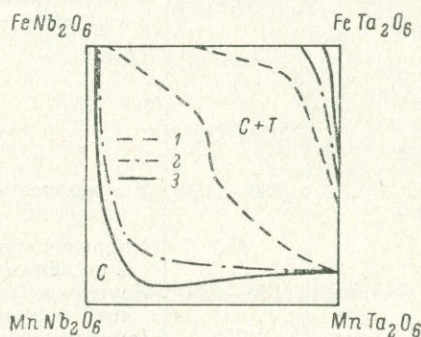


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $FeNb_2O_6-FeTa_2O_6-MnTa_2O_6-MnNb_2O_6$ по данным Г. Шрёке (Schröcke, 1966).

T — тапиолит; C — колумбит; 1 — 1100; 2 — 1000; 3 — 900° С. Поле в правом верхнем углу отвечает тапиолиту.

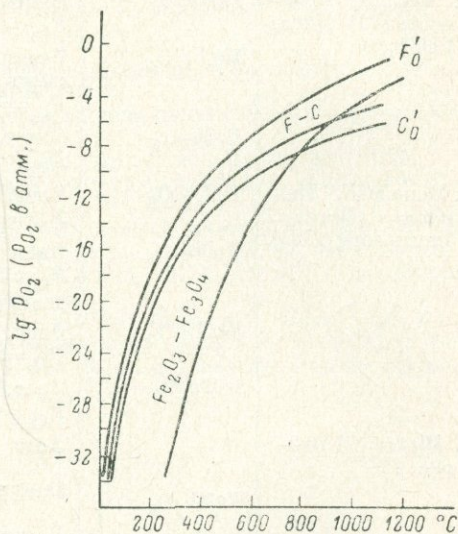


Рис. 2. Диаграмма стабильности фаз $C-F$ в системе $FeNb_2O_6-FeNbO_4-Nb_2O_5-O_2$ (при $\frac{Fe}{Nb} \leq 1/2$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

изображающая равновесие $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ в координатах $P_{O_2}-T$, заимствованная у Г. Голланда (Holland, 1959). Фаза F представляет собой изоморфную смесь $Fe^{3+}NbO_4$ и $Fe^{2+}Nb_2O_6$ с вольфрамитовой структурой, а фаза C — изоморфную смесь $Fe^{2+}Nb_2O_6$ и $Fe^{3+}NbO_4$ с упорядоченной колумбитовой структурой. Фаза C , находящаяся в равновесии с фазой F (кривая $F-C$) может содержать не более 10% $Fe^{3+}Nb_3O_{12}$; при переходе от кривой $F-C$ в сторону меньших давлений количество $Fe^{3+}Nb_3O_{12}$ в фазе C уменьшается. Теоретически в равновесных условиях фаза C не будет содержать трехвалентного железа лишь при $P_{O_2}=0$; однако уже при значениях P_{O_2} , отвечающих кривой C'_0 , фаза C содержит всего лишь 1% $Fe^{3+}Nb_3O_{12}$. Из рис. 2 следует, что при низких температурах фаза C , содержащая незначительные количества изоморфного Fe^{3+} , может равновесно образовываться лишь при очень низких P_{O_2} . Соединения $FeTa_2O_6$, $MnTa_2O_6$ и $MnNb_2O_6$ в равновесном состоянии при конечных значениях P_{O_2} теоретически также содержат в своем составе некоторые количества Fe^{3+} или Mn^{3+} , однако при значениях P_{O_2} , отвечающих кривой C'_0 , эти количества ничтожно малы. Учитывая это обстоятельство, мы старались проводить гидротермальный синтез в условиях с возможно низкими значениями P_{O_2} , чтобы получить соединения рассматриваемой системы с минимальным содержанием Mn^{3+} и Fe^{3+} . Для получения низких P_{O_2} в условиях гидротермального

синтеза обычно применяется методика «кислородных» буферов, разработанная Г. Енгстером (Engster, 1957). Однако, как показал И. Ю. Малиновский (1968), низкое значение P_{O_2} может быть достигнуто и без применения «кислородных» буферов в обычных стальных автоклавах с водой за счет реакции воды с железом стенок автоклава. В наших гидротермальных экспериментах низкое значение P_{O_2} достигалось путем введения внутрь стального автоклава с рабочим объемом не более 10 см^3 тонкодисперсного железа и соединения $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые при длительной выдержке при температурах около 180°C создавали в автоклаве парциальное давление кислорода, близкое к равновесию $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. При гидротермальном синтезе различных соединений рассматриваемой системы нами были использованы следующие компоненты: $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллические Nb_2O_5 и Ta_2O_5 или аморфные гидроокиси ниобия и тантала. Для получения соединения задаваемого состава тщательно растертые смеси соответствующих количеств указанных компонентов помещались в платиновых контейнерах вместе с тонкодисперсным железом и соединением $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в автоклав и выдерживались при температуре около 180°C в течение 5—7 час., а затем подвергались гидротермальной обработке при различных температурах и давлениях. Продукты гидротермальной обработки высушивались при температуре около 100°C и исследовались на дифрактометре ДРОН-1. Идентификация фаз производилась на основании критериев, указанных в работе А. И. Комкова (1974). Состав фаз контролировался рентгенометрически по графикам зависимостей состав—рентгеновские константы, которые были предварительно установлены нами для систем $\text{FeNb}_2\text{O}_6 - \text{MnTa}_2\text{O}_6 - \text{MnNb}_2\text{O}_6$ (Комков, 1970), $\text{FeTa}_2\text{O}_6 - \text{MnTa}_2\text{O}_6 - \text{FeNb}_2\text{O}_6$, а также для систем $\text{FeNb}_2\text{O}_6 - \text{FeNbO}_4$, $\text{FeTa}_2\text{O}_6 - \text{FeTaO}_4$, $\text{MnNb}_2\text{O}_6 - \text{MnNbO}_4$ и $\text{MnTa}_2\text{O}_6 - \text{MnTaO}_4$. Указанные графики позволяли определять изоморфную примесь Fe^{2+} или Mn^{2+} в соединениях (Mn , Fe) (Nb , Ta) $_2\text{O}_6$, если ее содержание было более 5% по отношению к основному двухвалентному элементу соединения. Изоморфная примесь Fe^{3+} или Mn^{3+} фиксировалась по графикам, если содержание ее в образцах по отношению к Fe^{2+} или Mn^{2+} было более 3%. Степень упорядоченности колумбитовых структур определялась по отношению b'/c ,* а степень упорядоченности тапиолитовых структур — по отношению интенсивностей рефлексов 101 и 200 (Комков, 1974) (табл. 2). В условиях гидротермального синтеза при температуре около 200°C из соответствующих

ТАБЛИЦА 2

Тип структуры соединений FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 , MnTa_2O_6 и MnNb_2O_6 , синтезированных в гидротермальных условиях при различных температурах

Соединение	200°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000 \text{ кгс/см}^2$, длительность синтеза 3 суток	350°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000 \text{ кгс/см}^2$, длительность синтеза 3 суток
FeNb_2O_6	Неупорядоченный тапиолит ($I_{101}/I_{200} = 0$, $S_T = 0$)	Частично неупорядоченный колумбит ($b'/c = 2.805$, $S_C = 0.8$)
FeTa_2O_6	Неупорядоченный тапиолит ($I_{101}/I_{200} = 0$, $S_T = 0$)	Частично неупорядоченный тапиолит ($I_{101}/I_{200} = 0.2$, $S_T = 0.45$)
MnTa_2O_6	Неупорядоченный тапиолит ($I_{101}/I_{200} = 0$, $S_T = 0$)	Неупорядоченный колумбит ($b'/c = 2.77$, $S_C = 0$)
MnNb_2O_6	Полностью упорядоченный колумбит ($b'/c = 2.83$, $S_C = 1$)	Полностью упорядоченный колумбит ($b'/c = 2.83$, $S_C = 1$)

* b' равно параметру элементарной ячейки b в частично или полностью упорядоченных колумбитах и $b' = 3b$ для полностью неупорядоченных колумбитов.

смесей $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аморфных гидроксидов ниобия и тантала ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) нами были получены соединения FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 с полностью неупорядоченной тапиолитовой структурой, а при температуре 350°C из соответствующих смесей $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кристаллических Nb_2O_5 и Ta_2O_5 получены соединения FeNb_2O_6 — с частично неупорядоченной колумбитовой структурой, FeTa_2O_6 — с частично упорядоченной тапиолитовой структурой и MnTa_2O_6 — с полностью неупорядоченной колумбитовой; соединение MnNb_2O_6 , синтезированное при 200 и 350°C , обладало полностью упорядоченной колумбитовой структурой. Содержание изоморфных примесей Fe^{3+} или Mn^{3+} в указанных синтезированных соединениях было за пределами чувствительности рентгеновского метода их определения, т. е. менее 3% по отношению к Fe^{2+} и Mn^{2+} . Рентгеновские характеристики полученных соединений FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 приведены в табл. 3 и 4.

ТАБЛИЦА 3

Рентгеновские характеристики соединений FeNb_2O_6 , MnTa_2O_6 и FeTa_2O_6 , синтезированных в гидротермальных условиях при 350°C , $P_{\text{H}_2\text{O}}=2000$ кгс/см²

Частично неупорядоченный колумбит			Полностью неупорядоченный колумбит			Частично упорядоченный тапиолит		
FeNb_2O_6			MnTa_2O_6			FeTa_2O_6		
<i>hkl</i>	<i>i</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>i</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>i</i>	<i>d</i> , Å
020	1	7.10	—	—	—	002	2	4.61
130	30	3.652	110	30	3.662	101	6	4.23
040	2	3.552	—	—	—	110	100	3.364
131	100	2.961	111	100	2.987	112	2	2.717
200	11	2.866	200	10	2.870	103	92	2.582
002	13	2.536	002	16	2.581	200	29	2.377
201	17	2.494	201	24	2.509	113	7	2.270
060	7	2.370	020	10	2.381	213	73	1.749
032	4	2.235	012	3	2.267	220	19	1.680
231	5	2.207	211	3	2.220	006	9	1.540
132	8	2.082	112	10	2.110	310	20	1.504
202	9	1.889	202	6	1.919			
260	8	1.827	220	6	1.832		и т. д.	
330	12	1.772	310	12	1.776			
062	15	1.731	022	14	1.750			
261	19	1.718	221	17	1.728			
	и т. д.			и т. д.				
	$a=5.732 \pm 0.002 \text{ \AA}$			$a=5.740 \pm 0.002 \text{ \AA}$			$a=4.755 \pm 0.001 \text{ \AA}$	
	$b=14.21 \pm 0.01 \text{ \AA}$			$b=4.762 \pm 0.002 \text{ \AA}$			$c=9.204 \pm 0.002 \text{ \AA}$	
	$c=5.072 \pm 0.002 \text{ \AA}$			$c=5.162 \pm 0.002 \text{ \AA}$			$I_{101}/I_{200}=0.2$	$S_T=0.45$
	$b/c=2.805$, $S_C=0.8$			$b'/c=3b/c=2.77$, $S_C=0$				

При нагревании в вакууме при $P < 10^{-4}$ мм Hg* неупорядоченных тапиолитовых модификаций FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 , полученных в гидротермальных условиях при 200°C , было обнаружено, что соединение FeNb_2O_6 при температуре около 850°C за 4—5 час. нагревания полностью переходило в упорядоченную колумбитовую модификацию, соединение FeTa_2O_6 при температуре 1100°C — в полностью упорядоченную тапиолитовую модификацию, а соединение MnTa_2O_6 вначале при темпера-

* Это соответствует $P_{\text{O}_2} < 10^{-7.6}$ и отвечает области стабильного существования S'_0 для температур 850 — 1100°C (рис. 2).

ТАБЛИЦА 4

Рентгеновские характеристики соединений FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 (неупорядоченный тапиолит), синтезированных в гидротермальных условиях при 200°C , $P_{\text{H}_2\text{O}}=2000$ кгс/см²

hkl	FeNb_2O_6		FeTa_2O_6		MnTa_2O_6	
	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å
110	100	3.365	100	3.362	100	3.378
101	57	2.581	97	2.586	100	2.616
200	17	2.380	29	2.377	31	2.389
111	8	2.269	7	2.273	7	2.296
210	3	2.131	—	—	—	—
211	43	1.752	76	1.750	86	1.765
220	13	1.685	18	1.680	18	1.690
002	4	1.536	8	1.544	8	1.564
310	8	1.506	17	1.502	16	1.511
	и т. д. $a=4.760\pm 0.001\text{Å}$ $c=3.072\pm 0.001\text{Å}$		и т. д. $a=4.754\pm 0.001\text{Å}$ $c=3.088\pm 0.001\text{Å}$		и т. д. $a=4.778\pm 0.001\text{Å}$ $c=3.128\pm 0.001\text{Å}$	

турах около $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ переходило в упорядоченную тапиолитовую модификацию, а затем при температуре около 1100°C переходило в упорядоченную колумбитовую модификацию. Полностью неупорядоченная колумбитовая модификация MnTa_2O_6 и частично неупорядоченная колумбитовая модификация FeNb_2O_6 , полученные в гидротермальных условиях при 350°C , при нагревании в вакууме $\sim 10^{-4}$ мм Hg при высоких температурах также переходили в полностью упорядоченные колумбитовые модификации. Этот переход с заметной скоростью обнаружен у FeNb_2O_6 при температурах выше 700°C , а у MnTa_2O_6 — при температурах выше 900°C . Переход при температурах $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ неупорядоченной тапиолитовой и частично или полностью неупорядоченных колумбитовых модификаций у FeNb_2O_6 и MnTa_2O_6 в полностью упорядоченную колумбитовую модификацию означает, что последняя у этих соединений при отмеченных температурах более стабильна.

Как уже отмечалось, Г. Шрёке обнаружил переход упорядоченной колумбитовой модификации у FeNb_2O_6 при температурах $1150\text{--}1250^\circ\text{C}$ в неупорядоченную и неупорядоченной колумбитовой модификации в тапиолитовую при температурах выше 1250°C . Это означает, что при температурах $1150\text{--}1250^\circ\text{C}$ неупорядоченная колумбитовая модификация у этого соединения более стабильна, чем упорядоченная, а при температурах более 1250°C тапиолитовая модификация FeNb_2O_6 более стабильна, чем неупорядоченная колумбитовая модификация. Следовательно, тапиолитовая модификация FeNb_2O_6 является более высокотемпературной по сравнению с частично или полностью неупорядоченной колумбитовой модификацией, а упорядоченная колумбитовая модификация является более низкотемпературной модификацией этого соединения по сравнению с его неупорядоченной колумбитовой модификацией. Это обстоятельство позволяет рассматривать неупорядоченные тапиолитовые модификации и частично или полностью неупорядоченные колумбитовые модификации, образующиеся у FeNb_2O_6 и MnTa_2O_6 в условиях гидротермального синтеза при 200°C и 350°C , как метастабильные образования. Следует отметить, что начало перехода метастабильных неупорядоченных тапиолитовых модификаций FeNb_2O_6 и MnTa_2O_6 в колумбитовые модификации в гидротермальных условиях обнаружено нами при температурах около 300°C . Однако переход при 300°C происходит очень медленно:

у FeNb_2O_6 , например, частичное превращение тапиолитовой модификации в колумбитовую было обнаружено после гидротермальной обработки в течение 5—7 суток. При более высоких температурах переход осуществляется значительно быстрее: при 350°C тапиолитовая модификация практически полностью переходила в колумбитовую модификацию примерно за трое суток, а при 500°C — всего лишь за одни сутки. Переход тапиолитовой модификации MnTa_2O_6 в колумбитовую при указанных температурах происходил со значительно меньшей скоростью.

ТАБЛИЦА 5

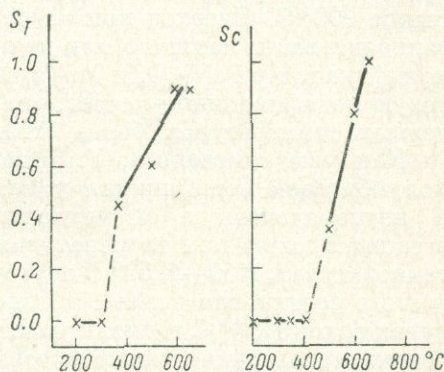
Зависимость степени упорядоченности тапиолитовой структуры (S_T) у соединения FeTa_2O_6 и степени упорядоченности колумбитовой структуры (S_C) у соединения MnTa_2O_6 от температуры обработки

Температура обработки, $^\circ\text{C}$	FeTa_2O_6	MnTa_2O_6
200	0	0
300	0	0
350	0.45	0
400	0.50	0
500	0.6	0.35
600	0.9	0.8
650	0.9	1.0

MnTa_2O_6 находится в соответствии с известным правилом ступенчатых переходов Оствальда (Верма, Кришна, 1969). Эти соединения сначала образуются в форме с более высоким изобарным потенциалом (тапиолитовая модификация), а затем уже переходят в форму с меньшим изобарным потенциалом (колумбитовая модификация). Заметим, что у соединения MnNb_2O_6 нами не было установлено образования метастабильной тапиолитовой модификации даже при температурах 200°C и длительности синтеза 1 час. Возможно, что у MnNb_2O_6 также вначале обра-

Отметим, что образование метастабильных неупорядоченных тапиолитовых модификаций у FeNb_2O_6 и MnTa_2O_6 было обнаружено нами в условиях кратковременного синтеза (5 час.) и при температурах 350°C из смесей $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аморфных гидроокисей ниобия и тантала. Однако при этой температуре они полностью переходили в колумбитовые модификации после более длительной гидротермальной обработки. Указанная динамика образования тапиолитовой и колумбитовой модификаций у FeNb_2O_6 и

Рис. 3. Зависимость степени упорядоченности тапиолитовой структуры (S_T) у FeTa_2O_6 и степени упорядоченности колумбитовой структуры (S_C) у MnTa_2O_6 от температуры.



зуется тапиолитовая модификация, но, по-видимому, скорость ее превращения в колумбитовую у этого соединения при температурах 200°C и выше настолько велика, что практически образование этой модификации не фиксируется.

В табл. 5. приведены результаты определения степени упорядоченности тапиолитовой структуры у соединения FeTa_2O_6 , полученного при 200°C , и результаты определения степени упорядоченности колумбитовой структуры у соединения MnTa_2O_6 , полученного при 350°C , после их гидротермальной обработки в течение трех суток при различных температурах и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000 \text{ кгс/см}^2$. На рис. 3 представлены графики, построенные по данным табл. 5. Как видно из рис. 3, переход из неупорядоченной тапиолитовой структуры FeTa_2O_6 в упорядоченную тапиолитовую структуру проис-

ходит в интервале температур от 350 до 600° С через непрерывный ряд тапиолитовых структур с различной степенью упорядоченности, а переход неупорядоченной колумбитовой структуры $MnTa_2O_6$ в упорядоченную колумбитовую структуру происходит через непрерывный ряд колумбитовых структур с различной степенью упорядоченности в интервале температур 500—650° С. Эти переходы также находятся в соответствии с правилом Оствальда. Отсутствие перехода у $FeTa_2O_6$ при температурах ниже 300° С и у $MnTa_2O_6$ при температурах ниже 400° С можно, очевидно, объяснить наличием значительных энергетических барьеров, разделяющих неупорядоченные и упорядоченные структуры этих соединений.

В табл. 6 приведен фазовый состав синтетических продуктов системы $Fe_xMn_{1-x}Nb_yTa_{2-y}O_6$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2$), полученных нами в гидротермальных условиях из соответствующих смесей $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O, MnC_2O_4 \cdot 2H_2O, Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ и $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ при 200° С и $P_{H_2O} = 2000$ кгс/см², а на рис. 4 представлена диаграмма, построенная по данным табл. 6.

Как видно из рис. 4, синтетические продукты рассматриваемой системы, полученные при 200° С, образуют большую однофазную область с тапиоли-

ТАБЛИЦА 6

Фазовый состав синтетических продуктов системы $Fe_xMn_{1-x}Nb_yTa_{2-y}O_6$, полученных в гидротермальных условиях при 200° С и $P_{H_2O} = 2000$ кгс/см² (длительность синтеза трое суток)

x	y				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
0	T	T	T	T	T
0.25	T	T	—	T	T
0.5	C	—	—	—	T
0.75	C	C+T	—	T	T
1.0	C	C	C	C+T	T

Примечание. T — фаза с тапиолитовой структурой (в данном случае с неупорядоченной), C — фаза с колумбитовой структурой (упорядоченной или неупорядоченной, см. в тексте).

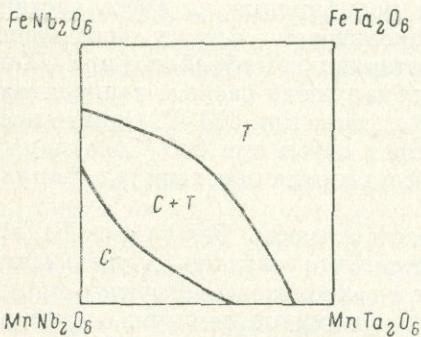


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $FeNb_2O_6-FeTa_2O_6-MnNb_2O_6-MnTa_2O_6$ для 200° С.

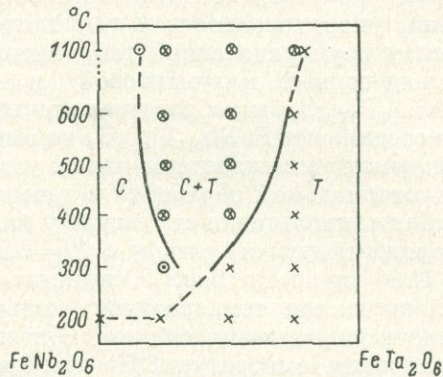


Рис. 5. Фазовый состав ряда $FeNb_2O_6-FeTa_2O_6$ при различных температурах.

товой структурой (область T) и меньшую однофазную область с колумбитовой структурой (область C). Все соединения системы из области T имели неупорядоченную тапиолитовую структуру, а соединения из области C — колумбитовую структуру, степень упорядоченности которой менялась от 1 до 0.5—0.6 при переходе от $MnNb_2O_6$ к $Mn_{0.5}Fe_{0.5}Nb_2O_6$; степень упорядоченности колумбитовой структуры у соединения $MnNb_{1.5}Ta_{0.5}O_6$ соответствовала примерно 0.2—0.3, а у $MnNb_{1.0}Ta_{1.0}O_6$ она оказалась равной нулю.

Исследование неупорядоченных тапиолитовых модификаций ряда $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{—FeTa}_2\text{O}_6$ показало следующее (рис. 5). Соединения $\text{FeNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_6$, $\text{FeNb}_{1.0}\text{Ta}_{1.0}\text{O}_6$ и $\text{FeNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ после нагревания в вакууме 10^{-4} мм Hg при 1100°C распались на смесь почти полностью упорядоченных колумбитовой и тапиолитовой фаз ($S_C=1$, $S_T\approx 0.9$). Колумбитовая фаза отвечала примерно составу $\text{FeNb}_{1.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_6$, а тапиолитовая — составу $\text{FeNb}_{0.4}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_6$. При гидротермальной обработке при 300°C в течение трех недель неупорядоченная тапиолитовая модификация соединения $\text{FeNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_6$ практически полностью переходила в колумбитовую модификацию с частично неупорядоченной структурой ($b'/c=2.795$, $S_C=0.75$), а после гидротермальной обработки при 400 , 500 , 600°C наблюдался распад колумбитовой фазы на колумбитовую фазу с большей сте-

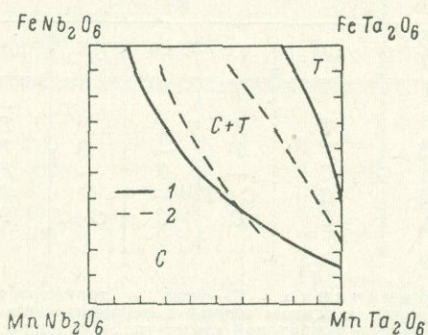


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{—FeTa}_2\text{O}_6\text{—MnNb}_2\text{O}_6\text{—MnTa}_2\text{O}_6$ для различных температур. Наши данные (T — тапиолит, C — колумбит).

1 — 1100°C ; 2 — $300\text{—}350^\circ\text{C}$.

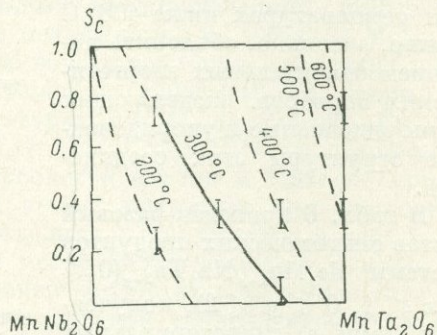


Рис. 7. Зависимость степени упорядоченности колумбитовых структур соединений ряда $\text{MnNb}_2\text{O}_6\text{—MnTa}_2\text{O}_6$ от температуры.

пенью упорядоченности и тапиолитовую частично упорядоченную фазу. Распад неупорядоченной тапиолитовой модификации на смесь частично упорядоченных колумбитовой и тапиолитовой фаз у соединения $\text{FeNb}_{1.0}\text{Ta}_{1.0}\text{O}_6$ был обнаружен при гидротермальной обработке при 400°C , а у соединения $\text{FeNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ не было обнаружено распада тапиолитовой модификации в гидротермальных условиях даже при 600°C . Однако после гидротермальной обработки в течение трех суток при 600°C неупорядоченная тапиолитовая структура у этого соединения переходила в частично упорядоченную структуру с $S_T=0.3$.

Как видно из рис. 5, взаимная растворимость FeNb_2O_6 и FeTa_2O_6 с повышением температуры уменьшается, что связано с увеличением степени упорядоченности колумбитовых и тапиолитовых структур по мере увеличения температуры. На рис. 6 пунктирными линиями указан примерный состав фаз C и T , обнаруженный у соединений $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_6$ с различными значениями x и y ($0 < x < 1$, $0 < y < 2$), синтезированных в гидротермальных условиях при $300\text{—}350^\circ\text{C}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}}=2000$ кгс/см². Как видно из рис. 6, взаимная растворимость компонентов FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 , MnTa_2O_6 и MnNb_2O_6 при $300\text{—}350^\circ\text{C}$ может быть больше, чем при 1100°C . Интересно отметить, что если у FeTa_2O_6 начало упорядочения тапиолитовой структуры было обнаружено при 350°C и структура перешла в практически полностью упорядоченное состояние после гидротермальной обработки в течение трех суток при 600°C (рис. 5), то начало упорядочения тапиолитовой структуры у $\text{FeNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ было обнаружено лишь при 500°C , а после обработки при 600°C в течение трех суток степень упорядоченности этой структуры, как уже отмечалось, увеличилась

от 0 до 0.3. Отсюда можно сделать вывод, что скорость перехода неупорядоченной тапиолитовой структуры в упорядоченную с повышением содержания Nb в соединении FeTa_2O_6 уменьшается.

ТАБЛИЦА 7

Степень упорядоченности колумбитовых структур соединений ряда $\text{MnNb}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_6$ ($0 \leq y \leq 2$), синтезированных в гидротермальных условиях при различных температурах

y	Температура, °C					
	200	400	400	500	600	650
2	1.0	1.0	—	—	—	—
1.5	0.2—0.3	0.7—0.8	1.0	—	—	—
1.0	0	0.3—0.4	—	—	—	—
0.5	—	—	0.3—0.4	1.0	—	—
0	—	—	0	0.3—0.4	0.7—0.8	1.0

В табл. 7 приведены результаты определения степени упорядоченности колумбитовых структур соединений ряда MnNb_2O_6 — MnTa_2O_6 , синтезированных в гидротермальных условиях при $P_{\text{H}_2\text{O}}=2000$ кгс/см² в течение трех суток, а на рис. 7 приводится график, построенный по данным табл. 7. Из табл. 7 и рис. 7 видно, что чем больше в соединениях содержится Ta, тем при более высокой температуре устанавливается полная упорядоченность структуры. Отметим, что переход частично упорядоченной колумбитовой структуры у соединения FeNb_2O_6 в полностью упорядоченную структуру был установлен нами при температуре около 550° C. Следовательно, можно сделать вывод, что скорость перехода колумбитовой структуры из неупорядоченного состояния в упорядоченное с повышением содержания Ta и Fe в соединениях уменьшается. Как уже отмечалось, при гидротермальной обработке неупорядоченной тапиолитовой модификации соединения $\text{FeNb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_6$ при 300° C был установлен переход ее в колумбитовую модификацию с частично упорядоченной структурой, которая при температуре 400° C и выше распадалась на колумбитовую фазу с меньшим содержанием Ta и тапиолитовую фазу с большим содержанием Ta. Это означает, что для соединений $\text{Fe}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ с большим содержанием Ta и тем более для соединения FeTa_2O_6 при температурах 400° C и выше тапиолитовая структура является более стабильной формой существования, чем колумбитовая структура. Возможно, что FeTa_2O_6 и имеет колумбитовую модификацию, но последняя, очевидно, может быть стабильной у этого соединения лишь при температурах меньших 400° C. Синтезировать колумбитовую модификацию FeTa_2O_6 нам не удалось. Таким образом, в результате проведенного исследования системы FeNb_2O_6 — FeTa_2O_6 — MnTa_2O_6 — MnNb_2O_6 в условиях низкого парциального давления кислорода, отвечающего примерно равновесию Fe_2O_3 — Fe_3O_4 , установлено следующее. При температурах около 200° C соединения FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 могут образовываться с неупорядоченной тапиолитовой структурой и изоморфно растворяться друг в друге в неограниченных пределах; при температурах 350—650° C соединения FeNb_2O_6 и MnTa_2O_6 могут существовать в форме колумбитовой структуры различной степени упорядоченности (от нуля до единицы у MnTa_2O_6 и от 0.6 до 1 у FeNb_2O_6), а соединение FeTa_2O_6 — с тапиолитовой структурой различной степени упорядоченности (от 0 до 0.9); при температурах 350—650° C соединения FeNb_2O_6 и FeTa_2O_6 обнаруживают ограниченную изоморфную смесимость.

Соединение MnNb_2O_6 в интервале температур $200\text{--}650^\circ\text{C}$ имеет упорядоченную колумбитовую структуру, которая при 200°C может изоморфно растворять лишь ограниченные количества FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 , а при температурах $300\text{--}350^\circ\text{C}$ изоморфная емкость MnNb_2O_6 относительно указанных соединений резко возрастает. Степень упорядоченности колумбитовой и тапиолитовой структур у соединений рассматриваемой системы для интервала температур от 200 до 650°C определяется их составом и температурой: чем больше в соединении содержится Ta и Fe, тем выше температура, при которой устанавливается полная упорядоченность колумбитовой структуры; для тапиолитовой структуры, наоборот, чем больше в соединении содержится Ta, тем при более низкой температуре происходит ее упорядочение. При температуре 1100°C соединения FeNb_2O_6 , MnTa_2O_6 и MnNb_2O_6 имеют полностью упорядоченную колумбитовую структуру, а соединение FeTa_2O_6 почти полностью упорядоченную тапиолитовую структуру и в системе $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{--FeTa}_2\text{O}_6\text{--MnTa}_2\text{O}_6\text{--MnNb}_2\text{O}_6$ для этой температуры наблюдаются ограниченные однофазные области с колумбитовой и тапиолитовой структурами. Однофазная область с тапиолитовой структурой в рассматриваемой системе при 1100°C меньше, чем при $300\text{--}350^\circ\text{C}$, а при $300\text{--}350^\circ\text{C}$ эта область меньше, чем при 200°C . Наибольшая однофазная область с колумбитовой структурой отмечается при температуре $300\text{--}350^\circ\text{C}$, а наименьшая — при температуре 200°C .

В настоящее время считается (Поваренных, 1966; Минералы, 1967, с. 304), что колумбиты являются членами непрерывных изоморфных рядов $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{--FeTa}_2\text{O}_6\text{--MnTa}_2\text{O}_6\text{--MnNb}_2\text{O}_6$, а тапиолитовой структурой обладает лишь соединение FeTa_2O_6 , которое может изоморфно растворять ограниченное количество FeNb_2O_6 (Минералы, 1967, с. 243).

Проведенное нами исследование синтетической системы $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{--FeTa}_2\text{O}_6\text{--MnTa}_2\text{O}_6\text{--MnNb}_2\text{O}_6$ позволяет высказать сомнение в возможности встретить в природе колумбит состава $\text{FeNb}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_6$ со значением $y < 1.5$ и в то же время указывает на возможность обнаружения природных тапиолитов не только состава FeTa_2O_6 , но и составов FeNb_2O_6 и MnTa_2O_6 и любого промежуточного состава $\text{FeTa}_2\text{O}_6\text{--FeNb}_2\text{O}_6$ и $\text{FeTa}_2\text{O}_6\text{--MnTa}_2\text{O}_6$.

В заключение необходимо отметить следующее. Возможность длительного существования в системе $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{--FeTa}_2\text{O}_6\text{--MnTa}_2\text{O}_6\text{--MnNb}_2\text{O}_6$ при температуре $200\text{--}650^\circ\text{C}$ частично или полностью неупорядоченных тапиолитовых или колумбитовых модификаций объясняется допущением существования значительных энергетических барьеров, разделяющих эти модификации. Однако не исключена возможность и другого объяснения обнаруженным изоморфным и полиморфным соотношениям в этой системе при низких температурах. При обработке смесей $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и окислов или гидроокислов Nb и Ta при температурах $200\text{--}650^\circ\text{C}$ в гидротермальных условиях до установления внутри автоклава низкого парциального давления O_2 (без добавки в автоклав тонкодисперсного железа и $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и без предварительной выдержки его при 180°C) нами также было обнаружено образование соединений с частично или полностью неупорядоченными тапиолитовыми или колумбитовыми структурами. Однако эти соединения содержали в своем составе значительные количества Mn^{3+} или Fe^{3+} (до $10\text{--}20\%$ по отношению к Mn^{2+} или Fe^{2+}). Так, например, в гидротермальных условиях с заведомо высоким начальным парциальным давлением кислорода из смеси $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидроокиси Ta при температуре 350°C было получено соединение с неупорядоченной колумбитовой структурой, которое содержало около 15% Mn^{3+} , а при температуре 200°C — соединение с неупорядоченной тапиолитовой структурой с отношением $\text{Mn}^{2+} : \text{Mn}^{3+}$, примерно равным $0.8 : 0.2$. Исследования показали, что вхождение в состав тапиолитовых или колумбито-

вых модификаций значительных количеств Mn^{3+} или Fe^{3+} смещает температуры перехода тапиолитовых модификаций в колумбитовые и их частично или полностью неупорядоченных модификаций в упорядоченные в сторону более высоких температур и уменьшает скорость этого перехода. Так, например, если в гидротермальных условиях при парциальном давлении кислорода, отвечавшем равновесию $Fe_2O_3-Fe_3O_4$, переход неупорядоченной колумбитовой модификации $MnTa_2O_6$,* практически не содержащей Mn^{3+} , в упорядоченное состояние при $650^\circ C$ практически полностью завершался за трое суток, то после обработки в тех же условиях неупорядоченной колумбитовой модификации примерного состава $0.85 Mn_2^{3+}Ta_4O_{12} \times 0.15 Mn_3^{3+}Ta_3O_{12}$ у нее не было обнаружено признаков перехода в упорядоченное состояние. Это обстоятельство показывает, что изоморфная примесь Mn^{3+} или Fe^{3+} в соединениях $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ может оказывать существенное влияние на их структурное состояние.

Так как теоретически соединения $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ в равновесных условиях даже при очень низких парциальных давлениях кислорода должны содержать в своем составе некоторые количества Fe^{3+} или Mn^{3+} , то не исключена возможность, что и в соединениях, синтезированных нами в гидротермальных условиях при парциальном давлении кислорода, отвечавшем примерно равновесию $Fe_2O_3-Fe_3O_4$, могла присутствовать изоморфная примесь Fe^{3+} или Mn^{3+} , хотя и в незначительных количествах (менее 3% по отношению к Fe^{2+} или Mn^{2+}). Это обстоятельство позволяет предполагать, что возможной причиной длительного существования при температурах $200-650^\circ C$ соединений $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ с частично или полностью неупорядоченными тапиолитовыми или колумбитовыми структурами могло быть и вхождение в их состав некоторого количества Fe^{3+} или Mn^{3+} . Очевидно, что для однозначного решения вопроса о причинах обнаруженного поведения соединений системы $FeNb_2O_6-FeTa_2O_6-MnTa_2O_6-MnNb_2O_6$ при температурах $200-650^\circ C$ требуется специальное исследование.

ЛИТЕРАТУРА

- Верма А., Кришна П. Поллиморфизм и политипизм в кристаллах. М., «Мир», 1969.
- Комков А. И. Зависимость рентгеновских констант колумбитов от их состава. — ДАН СССР, 1970, т. 195, № 2.
- Комков А. И. О возможности определения состава колумбитов по рентгеновским данным. — В кн.: Рентгенография минерал. сырья, № 9. Л., «Недра», 1973.
- Комков А. И. Количественные критерии оценки степени упорядоченности колумбитовых и тапиолитовых структур. — Настоящий сборник, 1974.
- Малиновский И. Ю. Режим P_{O_2} при гидротермальных исследованиях в стальных автоклавах в нейтральных растворах. — Геология и геофизика, 1968, № 5.
- Минералы. Т. 2, вып. 3. М., «Наука», 1967.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных впадов. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Eugster H. P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction of high pressure and temperatures. — Journ. Chem. Phys., 1957, vol. 26.
- Holland H. D. Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. — Econ. Geol., 1959, vol. 54.
- Moreau J., Tramasure G. Contribution a l'etude des series columbite-tantalite et tapiolite-mossite. — Ann. Soc. Geol. Belg., 1965, t. 188, bull. 8.
- Schröcke H. Über Festkörpergleichgewichte innerhalb der Columbit-Tapiolitgruppe, sowie der Columbit-Tapiolitgruppe mit $YTi(Nb, Ta)O_6$, Euxenit, und mit $FeNbO_4$. — N. Jb. Miner. Abh., 1966, Bd. 106, H. 1, № 54.
- Turnock A. C. Fe-Ta Oxides: Phase relations at $1200^\circ C$. — Journ Amer. Ceram. Soc., 1965, vol. 48, № 5.

* Т. е. содержащей по крайней мере менее 3% Mn^{3+} по отношению к Mn^{2+} (см. выше).

- Turnock A. C. Fe-Nb Oxides: Phase relations at 1180° C. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1966a, vol. 49, № 4.
- Turnock A. C. Mn-Ta Oxides: Phase relations at 1200° C. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1966b, vol. 49, № 7.

И. Е. Каменцев, Э. И. Блюмштейн

РЕНТГЕНОВСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И Al—Si УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПЛАГИОКЛАЗОВ

Сложность рентгеновского исследования плагиоклазов связана с существованием изоморфных гетеровалентных замещений NaSi—CaAl и возможностью алюминия занимать различные кремнекислородные тетраэдры в зависимости от условий кристаллизации и охлаждения образца. Это приводит к существованию высокотемпературных (неупорядоченных) и низкотемпературных (упорядоченных) серий плагиоклазов. Переход порядок—беспорядок осуществляется в рамках триклинной сингонии и сопровождается изменением концентрации алюминия в соответствующих кремнекислородных тетраэдрах (Тейлор, 1967).

В настоящее время существует ряд рентгеновских методик для характеристики структурного состояния плагиоклазов, однако определение Al—Si упорядоченности невозможно без характеристики химического состава плагиоклаза, так как считается, что упорядоченность и состав вызывают аналогичные изменения параметров элементарной ячейки.

Целью настоящей работы является рассмотрение характера изменения параметров при различном химическом составе и Al—Si упорядоченности и разработка методики определения состава и упорядоченности на основе анализа и статистической обработки литературных данных. Это позволит использовать предлагаемую методику для характеристики химического состава и упорядоченности природных образцов плагиоклазов. Статистические расчеты проводились в Вычислительном центре ВСЕГЕИ на ЭВМ БЭСМ-4.

Рассмотрим особенности изменения линейных параметров плагиоклазов. В упорядоченном альбите алюминий концентрируется в положении T_1O , в то время как в неупорядоченном алюминий статистически распределен по четырем неэквивалентным кремнекислородным тетраэдрам T_1O , T_1m , T_2O и T_2m , так что каждый тетраэдр статистически содержит 0.25 алюминия и 0.75 кремния (Тейлор, 1967). В таблице (строка 2) приведено количество тетраэдров вдоль направлений a , b и c в структуре плагиоклазов (Stewart, Ribbe, 1969). Ниже показано количество тетраэдров, занятых алюминием в упорядоченном (строка 3) и неупорядоченном альбите (строка 4), а также приблизительно рассчитанная величина изменения параметров, которая должна наблюдаться при изменении упорядоченности Al—Si в структуре альбита, исходя из того, что размеры алюминиевого тетраэдра на 0.15 \AA больше кремниевого (строка 6). Ниже приводятся (Тейлор, 1967) наблюдаемые изменения параметров (строка 7). Таким образом, при упорядоченном распределении алюминия в альбите наблюдается увеличение параметра c , уменьшение параметра b , и параметр a практически остается без изменений. Некоторые отклонения от вычисленных значений, очевидно, связаны с тем, что рассматривается идеализированная модель и не учитывается разворот отдельных тетраэдров вдоль соответствующего кристаллографического направления.

При изменении упорядоченности происходит изменение и угловых констант (особенно угла γ), связанное с концентрацией алюминия в по-

Изменение размеров элементарной ячейки, связанных с различным количеством алюминия и характером его распределения по кремнекислородным тетраэдрам в плагиоклазе

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1 Направление, приблизительно параллельное одному из линейных параметров, вдоль которого рассматривается цепочка кремнекислородных тетраэдров			
2 Количество кремнекислородных тетраэдров в цепочке, параллельной данному направлению	4	6	3
3 Количество кремнекислородных тетраэдров, занятых алюминием в упорядоченном альбите	1	1	1
4 Количество кремнекислородных тетраэдров, занятых алюминием, в неупорядоченном альбите	$0.25 \times 4 = 1.0$	$0.25 \times 6 = 1.5$	$0.25 \times 3 = 0.75$
5 Количество кремнекислородных тетраэдров, занятых алюминием, в анортите	2	3	1.5
6 Разность между количеством кремнекислородных тетраэдров, занятых алюминием, в упорядоченном альбите и неупорядоченном и вычисленное изменение параметров, Å	0	$-0.5 \times 0.15 = -0.075$	$0.25 \times 0.15 = 0.04$
7 Наблюдаемое изменение параметров при переходе упорядоченный альбит—неупорядоченный альбит, Å	0.01	-0.09	0.05
8 Разность между количеством кремнекислородных тетраэдров, занятых алюминием, между упорядоченным альбитом и анортитом и вычисленное изменение параметров, Å	$1 \times 0.15 = 0.15$	$2 \times 0.15 = 0.3$	$0.5 \times 0.15 = 0.075$
9 Наблюдаемое изменение параметров при переходе упорядоченный альбит—анортит, Å	0.04	0.09	-0.07

ложении T_1O , что приводит к еще большему отклонению от моноклинной сингонии.

Изоморфное замещение натрия на кальций с одновременной заменой кремния на алюминий в альбите приводит к другому крайнему члену изоморфного ряда — анортиту (An). При этом алюминий и кремний занимают определенные кремнекислородные тетраэдры, так чтобы кислород имел в своем окружении один алюминиевый и один кремниевый тетраэдр, что приводит к удвоению параметра *c* (Мегоу и др., 1964).

Изоморфное замещение в ряду упорядоченной альбит—анортит приводит к появлению различных структур плагиоклазов и разрывам на графиках состав—параметры (Smith, Ribbe, 1969). Все это значительно усложняет изучение особенностей изменения геометрических параметров. Изоморфное замещение в ряду неупорядоченный альбит—анортит происходит в рамках структурного типа триклинного высокотемпературного альбита.

Изменение параметров, которое наблюдается в ряду альбит—анортит, может быть связано с двумя факторами: с замещением натрия кальцием и одновременным увеличением количества алюминия. Практически влияние этих факторов учесть трудно, но приблизительно оценить влияние алюминия можно, используя схему, предложенную нами выше (таблица). В таблице приведено количество тетраэдров, занятых алюминием в анортите, с учетом того, что должно наблюдаться чередование алюминиевых и кремниевых тетраэдров (строка 5), ожидаемое изменение параметров, связанное с увеличением количества алюминия (строка 8), наблюдаемое изменение параметров (строка 9). Эти изменения в среднем на 0.1 Å

менее вычисленных значений, что, очевидно, связано с влиянием кальция. Уменьшение параметра c при увеличении количества кальция связано с необычно малыми расстояниями кислород—кислород, что объясняется стягивающими усилиями атомов кальция (Мегоу и др., 1964). Одновременно с изменением линейных параметров происходит изменение и угловых параметров, которое в основном аналогично (за исключением угла β) тому, что мы наблюдаем при различной Al—Si упорядоченности. Таким образом, в то время как большинство линейных и угловых параметров

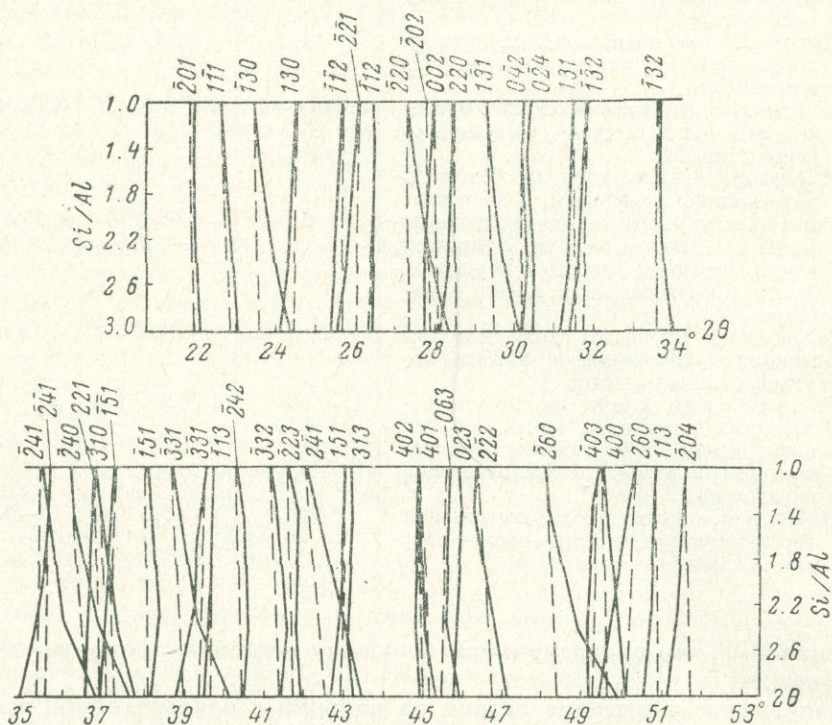


Рис. 1. Изменение положения наиболее интенсивных линий (2θ — медное излучение) в зависимости от состава для упорядоченных (сплошная линия) и неупорядоченных плагиоклазов (пунктирная линия).

изменяется аналогично при различной упорядоченности и химическом составе, параметр a в 4 раза и угол β в 2.5 раза более чувствительны к изменению химического состава, чем к упорядоченности. В связи с этим линии на рентгенограмме с различными HKL по разному изменяют свое положение в зависимости от этих факторов (Филатов, Франк-Каменецкий, 1971). Так положение линий, зависящих в основном от изменения параметра a ($H > K, L$) и угла β ($H = K$) будет определяться изменением химического состава и может быть использовано для его определения.

С использованием литературных данных (Borg, Smith, 1968) был рассмотрен характер изменения положения наиболее интенсивных линий на рентгенограмме в зависимости от химического состава и упорядоченности (рис. 1). Для определения химического состава необходимо использовать такие линии, положение которых не зависит от упорядоченности. При этом упорядоченная и неупорядоченная серии плагиоклазов изменяются одинаково при изменении химического состава. Этим требованиям отвечают интенсивные линии 400, 113 и $\bar{2}04$; углы скольжения 2θ на медном излучении для упорядоченного альбита соответственно равны $50^{\circ}13$,

50°63 и 51°21. Как правило, отмеченные линии более интенсивные, чем накладывающиеся на них другие линии (Borg, Smith, 1968).

При увеличении содержания кальция происходит увеличение угла скольжения у линии 400 и уменьшение угла скольжения у линии 204, а также незначительное уменьшение угла скольжения линии 113. Для характеристики химического состава можно использовать также расстояние между этими линиями. Для установления количественных закономерностей между изменением расстояния между этими линиями и химическим составом для упорядоченных и неупорядоченных плагиоклазов были использованы известные в литературе наиболее точные данные о параметрах элементарной ячейки плагиоклазов и их химическом составе (Smith, 1956; Vambauer и др., 1967; Borg, Smith, 1968; Kastner, 1968). Это позволило по квадратичным формулам для триклинной сингонии рассчитать на ЭВМ углы скольжения и расстояние между линиями и получить уравнение регрессии между разностью углов скольжения для двух линий и отношением кремния к алюминию (Si/Al) в плагиоклазе:

$$\text{Si/Al} = \frac{300 - n}{100 + n},$$

где n — номер плагиоклаза или % An.

В результате были получены следующие уравнения для разности углов скольжения между линиями 204 и 113 в зависимости от Si/Al для упорядоченной серии:

$$2\theta_{204-113} = 0.9164 - 0.1258 \text{ Si/Al}; N = 61; D = 0.0889; R = 0.880, \quad (1)$$

где N — количество наблюдений, D — дисперсия, R — коэффициент корреляции. Для неупорядоченной серии:

$$2\theta_{204-113} = 0.9363 - 0.1314 \text{ Si/Al}; N = 21; D = 0.0940; R = 0.800. \quad (2)$$

Вычисленное совместно для упорядоченной и неупорядоченной серии:

$$2\theta_{204-113} = 0.9185 - 0.1260 \text{ Si/Al}; N = 82; D = 0.0906; R = 0.864. \quad (3)$$

Во всех случаях получены значимые коэффициенты корреляции (Митропольский, 1961). Полученные прямые практически сливаются для упорядоченных и неупорядоченных плагиоклазов и вследствие этого они могут быть использованы для определения химического состава. В случае, если структурное состояние образца неизвестно, можно использовать уравнение (3). Точность определения состава 3—4% An при измерении угла 2θ с точностью ± 0.01 . При определении положения линии необходимо найти положение максимума линии, так как в данной области углов возможно появление дуплета α_1 и α_2 , а также наложение более слабых линий.

Можно использовать для определения химического состава разность между углами скольжения для линий 204 и 400, вычисленную для упорядоченных (уравнение 4) и неупорядоченных плагиоклазов (уравнение 5):

$$2\theta_{204-400} = 2.3339 - 0.2579 \text{ Si/Al} - 0.0582 \text{ Si/Al}^2; N = 61; D = 0.329; R = 0.967; (4)$$

$$2\theta_{204-400} = 2.2201 - 0.2256 \text{ Si/Al}^2 + 0.04831 \text{ Si/Al}^3; N = 21; D = 0.2006; R = 0.685. (5)$$

Несмотря на то что расстояние между этими линиями более чувствительно к изменению состава, кривые для упорядоченных и неупорядоченных серий заметно отличаются, и для определения химического состава необходимы данные о структурном состоянии образца.

Переходя к характеристике Al—Si упорядоченности, необходимо отметить, что наиболее чувствительным к изменению упорядоченности является угол γ (Тейлор, 1967). Вместо непосредственного измерения угла γ был предложен простой метод определения изменения в геометрии решетки по величине разделения пиков $1\bar{3}1$ и $1\bar{3}1$ на порошковых рентгенограммах (Smith, 1956). Предлагалось использовать также и другие зависимости (Тейлор, 1967). В работе Д. Б. Слеммонса (Slemmons, 1962) введено понятие «индекс упорядоченности» как мера отличия плагиоклазов, обладающих промежуточной упорядоченностью. Приводимая автором графическая зависимость позволяет определить «индекс упорядоченности» для плагиоклазов с известным химическим составом. «Индекс упорядоченности» является качественной мерой, так как неизвестна зависимость этой величины от характера распределения алюминия по возможным кремнекислородным тетраэдрам.

В работе Бамбаура и др. (Bambauer и др., 1967а) было показано, что для отдельных областей составов наблюдается прямая зависимость между $2\theta_{131-1\bar{3}1}$ и величиной Si/Al. Однако авторы для исследованных плагиоклазов приводят только графическую зависимость для упорядоченной серии.

Для получения более точной количественной характеристики изменения расстояния между линиями $1\bar{3}1$ и $1\bar{3}1$ в зависимости от химического состава нами были использовано 259 определений для упорядоченных плагиоклазов и 27 определений для неупорядоченных, взятых из литературы (Smith, 1956; Corlett, Eberhard, 1967; Borg, Smith, 1968).

Были рассмотрены различные возможности для количественного выражения закономерностей изменения расстояния между линиями $1\bar{3}1$ и $1\bar{3}1$ от химического состава (номера плагиоклаза (% An)), отношения Si/Al). Наилучшие результаты получены при рассмотрении зависимости $2\theta_{131-1\bar{3}1}$ от Si/Al в том случае, когда упорядоченная серия плагиоклазов разбита на три интервала составов, для которых получены уравнения регрессии: для плагиоклазов от 0 до 27% An, Si/Al=3.0÷2.15

$$2\theta_{131-1\bar{3}1} = 4.540 - 1.774 \text{ Si/Al} + 0.2099 \text{ Si/Al}^2; \quad N = 114; \quad D = 0.2005; \quad R = 0.983; \quad (6)$$

для плагиоклазов от 27 до 50% An, Si/Al=2.15÷1.67

$$2\theta_{131-1\bar{3}1} = 2.080 - 0.1744 \text{ Si/Al}; \quad N = 45; \quad (7)$$

для плагиоклазов от 50 до 100% An, Si/Al=1.67÷1.0

$$2\theta_{131-1\bar{3}1} = 2.3938 - 0.1283 \text{ Si/Al}^3; \quad N = 95; \quad D = 0.1872; \quad R = 0.917. \quad (8)$$

Зависимость для неупорядоченной серии во всем интервале составов выражается следующим уравнением:

$$2\theta_{131-1\bar{3}1} = 2.8948 - 0.8049 \text{ Si/Al} + 0.1658 \text{ Si/Al}^2. \quad (9)$$

По приведенным уравнениям может быть построен график изменения $2\theta_{131-1\bar{3}1}$ в зависимости от состава (Si/Al) для упорядоченных и неупорядоченных серий (рис. 2). Для характеристики «индекса упорядоченности» область между упорядоченным и неупорядоченным состоянием разбивается на 100 равных частей (практически проводятся линии, делящие интервал составов на 10 частей). Это позволяет по графику для образцов с известным химическим составом определить «индекс упорядоченности». «Индекс упорядоченности» может быть также рассчитан по формуле

$$\text{и. у.} = \frac{(\Delta 131_2 - \Delta 131_1) \cdot 100}{(\Delta 131_2 - \Delta 131_1)}, \quad (10)$$

где $\Delta 131$ — измеренное расстояние $2\theta_{131-1\bar{3}1}$ для исследованного плагиоклаза; $\Delta 131_1$ — $2\theta_{131-1\bar{3}1}$ — для исследованного плагиоклаза в случае его упорядоченного состояния (определяется по формуле 6, 7 или 8); $\Delta 131_2$ — то же в случае неупорядоченного состояния (вычисляется по формуле 9).

Используя полученные закономерности для плагиоклазов с известным составом, который может быть определен химическим, оптическим или рентгеновским методом, можно найти «индекс упорядоченности», который выражается в процентах и указывает, насколько исследованный образец приближается к упорядоченному (и. у. = 100) или неупорядоченному структурному состоянию (и. у. = 0). Для 70–100% An кривые для упорядоченных и

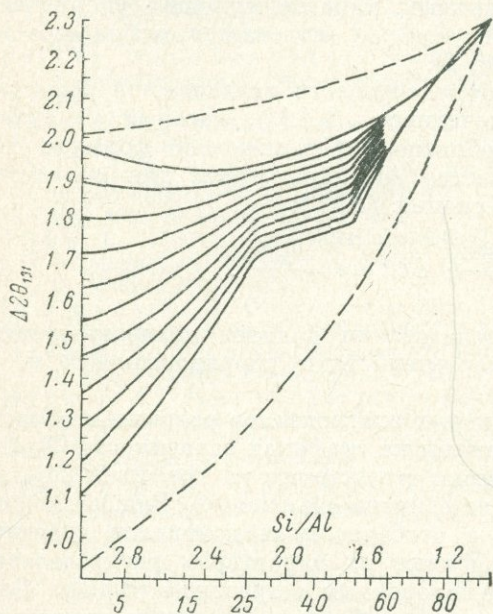


Рис. 2. Изменение $2\theta_{131-1\bar{3}1}$ в зависимости от химического состава (Si/Al). Сплошной линией показаны: для упорядоченной серии — нижняя кривая, вычисленная по уравнениям (6)–(8), и неупорядоченных — верхняя кривая, вычисленная по уравнению (9). Пунктирной линией показаны вычисленные значения для полностью упорядоченных и неупорядоченных плагиоклазов.

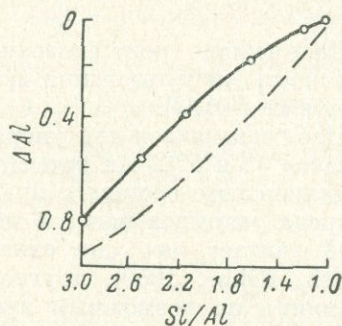


Рис. 3. Зависимость $\Delta Al = T_{1O} - T_{1m}$ от химического состава (Si/Al) для 6 образцов плагиоклазов по данным рентгеноструктурных исследований (Smith, Ribbe, 1969).

Пунктирная линия — вычисленная зависимость для полностью упорядоченных плагиоклазов.

неупорядоченных серий практически сливаются, и определение и. у. не может быть проведено с необходимой точностью.

Проведенные данные рентгеноструктурных исследований (Ribbe, 1972) показали, что наблюдается зависимость между $2\theta_{131-1\bar{3}1}$ и разностью между содержанием алюминия в положении T_{1O} и T_{1m} (ΔAl). На основании приведенных данных нами было рассчитано следующее уравнение регрессии:

$$\Delta Al = 1.857 - 0.925 \cdot 2\theta_{131-1\bar{3}1} + 0.00264 An\% \quad (11)$$

Стандартное отклонение 0.016 приближается к точности определения содержания алюминия по данным рентгеноструктурных исследований.

Рассмотрим характер изменения ΔAl для полностью упорядоченных и полностью неупорядоченных плагиоклазов. Для полностью упорядоченных плагиоклазов ΔAl изменяется от 1 (упорядоченный альбит) до 0 (анортит), если рассматривать 7 \AA ячейку, для полностью неупорядоченных плагиоклазов $\Delta Al = 0$ для всех составов. Характер изменения ΔAl в зависимости от Si/Al показан на рис. 3, на котором приведены значения

ΔAl для 6 плагиоклазов по данным рентгеноструктурных исследований. Эти образцы плагиоклазов не достигли своего полностью упорядоченного состояния.

Уравнение (11) позволяет вычислить, как должно изменяться $2\theta_{131-1\bar{3}1}$ для полностью упорядоченных и неупорядоченных плагиоклазов (рис. 2). Приведенные кривые значительно расширяют область упорядоченных и неупорядоченных состояний для плагиоклазов и объясняют выпадение некоторых образцов за пределы кривых, характеризующих упорядоченное и неупорядоченное состояние, которое встречается у большинства образцов (сплошные линии на рис. 2).

Для характеристики Al—Si упорядоченности предлагается использовать индекс структурной упорядоченности $S(\Delta Al)$, который учитывает количество ΔAl в исследованном образце, определенное по формуле (11), и максимально возможное количество Al, характерное для полностью упорядоченного структурного состояния ($\Delta Al'$):

$$S(\Delta Al) = \frac{\Delta Al \cdot 100}{\Delta Al'}; \quad \Delta Al' = 1 - \frac{\% An}{100}. \quad (12)$$

Дальнейшие рентгеновские исследования должны показать целесообразность использования для характеристики упорядоченности п. у. ($1\bar{3}1$) или $S(\Delta Al)$.

Наблюдающиеся для упорядоченных плагиоклазов разрывы в области составов 33 и 50% An отчетливо видны на графиках зависимости $2\theta_{131-1\bar{3}1}$ от химического состава и практически отсутствуют на графиках $2\theta_{204-113}$. Природа разрывов пока не находит единого объяснения. Ряд исследователей считает, что они связаны с особенностями доменного строения (Smith, Ribbe, 1969), другие объясняют их характером распределения алюминия по возможным кремнекислородным тетраэдрам (Smith, Gay, 1958). Последняя точка зрения может объяснить, почему указанные разрывы наблюдаются в изменении положения линий 131 и $1\bar{3}1$, зависящих от характера распределения алюминия (разности в содержании алюминия в положении T_1O и T_1m) и практически отсутствуют у линий, которые зависят от общего количества алюминия 204 и 113.

Зная химический состав плагиоклаза % An, а следовательно, и суммарное количество алюминия $\Sigma Al = T_1O + T_1m + T_2O + T_2m$ и учитывая приблизительно одинаковое содержание алюминия в трех последних тетраэдрах, можно определить содержание алюминия в тетраэдре T_1O (Ribbe, 1972):

$$T_1O = 0.75\Delta Al + 0.25 \Sigma Al.$$

Исходя из уравнения (11), получаем следующее выражение:

$$T_1O = 1.643 - 0.694 \cdot 2\theta_{131-1\bar{3}1} + 0.00448 An\%. \quad (13)$$

В заключение авторы выражают благодарность В. И. Мишину за помощь при статистической обработке полученных результатов и В. В. Мартыновой за подготовку исходных данных для математической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

- Ме го у Э. Л., Кэмпстер К. Д. Е., Радослович Е. В. Структура апортита $CaAl_2Si_2O_8$. II. Описание структуры и обсуждение. — В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964.
 М и т р о п о л ь с к и й А. К. Техника статистических вычислений. М., Физматгиз, 1961.
 Тейлор У. Х. Каркасные силикаты: полевые шпаты. — В кн.: Брегг У. Г., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., «Мир», 1967.

- Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А. Оценка погрешности параметров элементарной ячейки низкосимметричных кристаллов. — В кн.: Рентгенография минерал. сырья, 1971, № 8.
- Bambauer H. V., Corlett M., Eberhard E., Viswanathan K. Diagrams for the determination of plagioclases using X-ray powder methods. III. — Schweiz. mineral. petrog. Mitt., 1967a, Bd. 47, № 1, S. 333—349.
- Bambauer H. V., Eberhard E., Viswanathan K. The lattice constants and related parameters of «Plagioclases (Low)». — Schweiz. mineral. petrog. Mitt., 1967b, Bd. 47, № 1, S. 351—364.
- Borg J. Y., Smith D. K. Calculated powder patterns. I. Five plagioclases. — Amer. Miner., 1968, vol. 53, № 9—10, p. 1709—1723.
- Corlett M., Eberhard E. Das Material für chemische und physikalische Untersuchungen an Plagioklasen. — Schweiz. mineral. petrog. Mitt., 1967, Bd. 47, № 1.
- Kastner M., Waldbaum D. K. Authigenic albite from Phodes. — Amer. Mineral., 1968, vol. 53, № 9—10.
- Phillips M. W., Colville A. A., Ribbe P. H. The crystal structures of two oligoclases. A comparison with low and high albite. — Zs. Kristal., 1971, Bd. 133, № 43, S. 43—65.
- Ribbe P. H. One-parameter characterization of the average Al/Si distribution in plagioclase feldspars. — Journ. of Geophys. Research, 1972, vol. 77, № 29, p. 5790—5797.
- Slemmons D. B. Observation on order-disorder relation of natural plagioclases. — Norsk. Geol. Tidsskr., 1962, Bd. 42, № 2.
- Smith J. V. The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars. I. The soda-rich plagioclases. — Min. Mag., 1956, vol. 31, № 232.
- Smith J. V., Gay P. The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars. — Min. Mag., 1958, vol. 31, № 242.
- Smith J. V., Ribbe P. H. Atomic movements in plagioclase feldspars: a kinetic interpretation. — Contribs. Mineral. and Petrol., 1969, vol. 21, n 2.
- Stewart D. B., Ribbe P. H. Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering. — Amer. Journ. Sci., 1969, vol. 267-A, № 444.

Э. И. Блюмштейн, И. Е. Каменцев

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛАГИОКЛАЗОВ В АНДЕЗИТОВЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ СЕРИЯХ НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДАННЫХ

Кристаллизация плагиоклазов в вулканической или плутонической обстановке обуславливает различную упорядоченность Al—Si в структуре и приводит к возникновению высоких и низких структурных состояний этих минералов. Рентгеноструктурными и оптическими исследованиями установлены достаточно четкие различия между этими двумя крайними состояниями (Brown, 1960; Brown, Gay, 1969; Марфунин, 1962). Вместе с тем исследованиями И. Д. Мьюира (Мьюир, 1956), Д. В. Слеммонса (Slemmons, 1962) было показано, что в природных плагиоклазах часто существуют промежуточные степени Al—Si упорядочения, объясняющиеся главным образом кристаллизацией плагиоклазов в широком диапазоне скоростей остывания.

В настоящее время наименее ясным остается вопрос о геологическом распределении структурных состояний плагиоклаза, о корреляции степени упорядоченности с составом изверженных пород, о связи упорядочения с историей кристаллизации и охлаждения магматических тел. С этой точки зрения особенно мало изучены вулканические плагиоклазы (Hoffer, 1966, 1968; Keil, Fodor, Bunch, 1972).

В данной работе описывается петрологическое и рентгеноструктурное исследование представительной коллекции плагиоклазов, характерных для андезитовых и базальтовых вулканических серий Сихотэ-Алиня (Дальний Восток СССР). Для изучения минералов с различной темпера-

турной историей и возможно более широкой вариацией составов были исследованы плагиоклазы из крупных лавовых потоков, серий маломощных покровов, силлов, даек, экструзивных куполов, субвулканических интрузий.

Характеристика плагиоклазодержащих вулканических пород. В хребте Сихотэ-Алинь, так же как и во всем регионе вокруг Японского моря, известны два мощных проявления андезитового вулканизма — в сенонско-палеоценовое и в эоцен-миоценовое время. Ареальные базальтовые излияния приурочены к плиоцен-четвертичному времени (Блюмштейн, 1973; Быковская, Блюмштейн, 1971). В последние годы были проделаны палеовулканологические реконструкции древних эруптивных центров, сформировавшихся в указанные этапы вулканизма (Фремд, Рыбалко, 1970; Блюмштейн, 1974).

Сенонско-палеоценовая серия пород образовалась в ходе извержений центрального типа из крупных стратовулканов с эксплозивным индексом 30-50. Цепи таких стратовулканов образуют на Южном Сихотэ-Алине несколько вулканических хребтов, а на Северном Сихотэ-Алине — протяженную вулканическую дугу. Основным петрографическим типом в этой серии пород являются порфиоровые авгит-плагиоклазовые и роговообманково-плагиоклазовые андезиты. С петрохимической точки зрения рассматриваемые вулканы представляют собой андезитовую известково-щелочную серию, отличающуюся высококалиевым характером, повышенной железистостью и относительно низким содержанием глинозема от соответствующей эталонной серии А. Р. Мак-Берни (1972).

Из андезитов этой серии были изучены 11 плагиоклазов лавовых потоков Солонцовского и Николаевского вулканов на Южном Сихотэ-Алине и вулканов Лазарев и Озерпах в Нижнем Приамурье, 10 плагиоклазов из экструзивных куполов и субвулканических массивов Синанчинского вулканического хребта и уже названных двух вулканов Южного Сихотэ-Алиня. Кроме того, исследовано несколько плагиоклазов пропилитизированных лав и экструзивов Тернейского вулканического хребта (рис. 1).

Вторая существенно андезитовая серия пород распространена более широко, чем сенонско-палеоценовая. Ее формирование связано с мощной миоценовой активацией тектонической и магматической деятельности в Восточной Азии. Здесь в этот период заложилась система островных дуг северо-восточной Японии и Сахалина, а на Сихотэ-Алине, в области активного сочленения с азиатским континентом, образовался меридиональный пояс андезитовых вулканов. На протяжении почти 600 км вдоль побережья Татарского пролива в часто хорошо сохранившихся стратовулканах обнажаются лавовые потоки, жерловины, агломераты, пласты туфов, купола, силлы и дайки. Главными петрографическими типами являются оливин-плагиоклазовые базальты, двушроксеновые плагиоандезито-базальты, биотит-роговообманковые андезиты и дациты. Петрохимически эта сильно дифференцированная последовательность отвечает известково-щелочной серии тихоокеанского типа. По сравнению с уже упоминавшимися эталонами А. Р. Мак-Берни специфическими особенностями эоцен-миоценовой вулканической серии Сихотэ-Алиня являются меньшая основность, высокие содержания Al_2O_3 , FeO, MgO, CaO. Различия химизма двух типов андезитов вполне очевидны, укажем хотя бы на высококалиевый характер одних и на высокоглиноземистую сильно-кальциевую специфику других.

Из вулканических пород эоцен-миоценовой серии изучено 11 плагиоклазов лавовых потоков и 21 плагиоклаз экструзивных куполов, даек и субвулканических массивов из вулканов Олимпиада, Баклан, Гыджу, Казакевич, Арбат, Верблюды (рис. 1).

Плиоцен-четвертичная базальтовая серия включает в себя малодифференцированные лавы кварц-нормативных и оливин-гиперстен-нормативных толеитов, слагающие обширные базальтовые плато. Десятки маломощных потоков, образующие плато, сложены двупироксеновыми оливинсодержащими базальтами и долеритами. Из толеит-базальтовой серии Совгаванского, Самаргинского и Нахтахинского лавового плато были изучены 17 плагиоклазов. Один образец плагиоклаза характеризует «сегрегационные жилы» в лавовых потоках, которые представляют собой обогащенный летучими остаточный расплав более кислого состава. Поскольку по направлению в глубь континента щелочность в платобазальтах возрастает, были исследованы и 3 плагиоклаза таких переходных к щелочным базальтам разновидностей на примере лав Кемского плато.

Методика исследования. Для получения мономинеральных фракций пробы плагиоклазосодержащих вулканических пород весом 8—10 кг после

Рис. 1. Схема вулканических центров Сихотэ-Алиня. Цифры отвечают лавам и экструзивным куполам вулканов, плагиоклазы которых подверглись изучению.



Сеонско-палеоценовая серия высококальциевых андезитов:

- 1 — Синанчинский вулканический хребет; 2 — Солонцовский вулкан; 3 — Николаевский вулкан; 4 — лавы Тадуши; 5 — Тернейский вулканический хребет; 6 — Кемская вулканоструктура; 7 — вулкан Лазарев; 8 — Новоамурская вулканоструктура; 9 — вулкан Озерпак. Эоцен-миоценовая серия высокоглиноземистых андезитов: 10 — вулкан Великокемский; 11 — вулкан Олимпиада; 12 — Кузнецовская вулканоструктура; 13 — вулкан Дагды; 14 — вулкан Баклан; 15 — вулкан Гыджу; 16 — вулкан Казакевич; 17 — вулкан Арбат; 18 — вулкан Верблюды. Плиоцен-четвертичная толеит-базальтовая серия: 19 — Верхнекемское лавовое плато; 20 — Бикинское лавовое плато; 21 — Самаргинское лавовое плато; 22 — Совгаванское лавовое плато.

измельчения подвергались неоднократной магнитной сепарации, флотации, чистке на изодинамическом сепараторе СИМ-1 и в тяжелых жидкостях. В связи с тонкозернистым и стекловатым характером пород основной рабочей фракцией являлась фракция от 0.07 до 0.25 мм. Специальная методика дробления и последовательного удаления материала позволила отделить вкрапления плагиоклазов от микролитов. Готовые мономинеральные фракции имели чистоту 96—99%.

Полученные 76 навесок плагиоклазов были проанализированы оптическим, химическим и рентгеновским методами.

Измерение показателей преломления производилось в иммерсионных препаратах на универсальном столике. Содержание анортитовой молекулы в плагиоклазе определялось затем по регрессионной формуле А. С. Марфунина (1962): $\% \text{An} = 1960.78 N_{\text{сп}} - 3004.31$, где
$$N_{\text{сп}} = \frac{Ng' + Nm' + Np'}{3}$$
.

Полный химический анализ проводился по стандартной методике в химической лаборатории ВСЕГЕИ аналитиками А. Н. Аксельрод, К. К. Филатовой, Г. Ф. Петровой, А. С. Акельевой.

Рентгеновская съемка плагиоклазов производилась на дифрактометре ДРОН-1 (медное излучение, никелевый фильтр). Скорость движения счетчика 0.5 град./мин. Порошкограммы снимались в диапазоне углов $2\theta = 29 \div 32^\circ$ для линий 131 и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ и углов $40-52^\circ$ для линий 400, 113 и $\bar{2}\bar{0}\bar{4}$ (рис. 2).

По этим линиям были рассчитаны $2\theta_{\bar{2}\bar{0}\bar{4}-400}$, $2\theta_{\bar{2}\bar{0}\bar{4}-113}$ и $2\theta_{131-\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ *. Измеренные значения $\Delta 2\theta_{131}$ и соотношения Si/Al, рассчитанные по химическому анализу, были нанесены на составленный авторами график (Каменцев, Блюмштейн, 1974). График позволяет определить «индекс упорядоченности» плагиоклаза и. у. ($\Delta 131$), который может меняться от нуля (не-

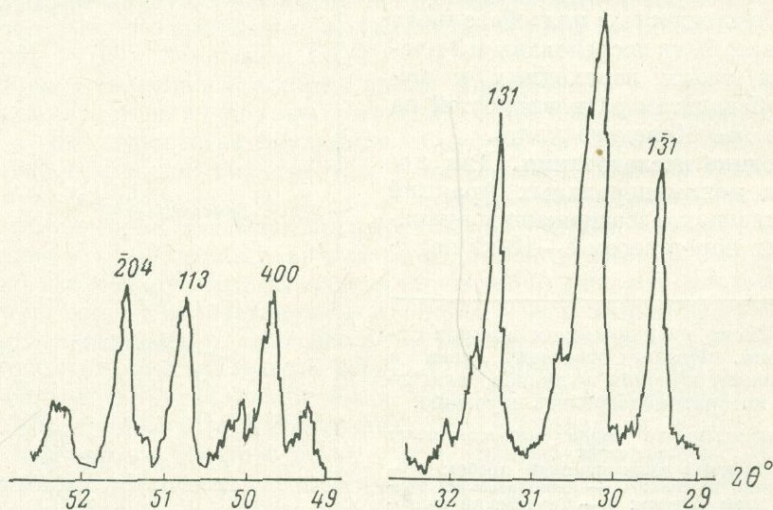


Рис. 2. Диффрактограмма плагиоклазов, снятая на медном излучении в диапазоне углов 2θ от 29 до 32 и от 49 до 52° .

упорядоченное структурное состояние) до 100 (упорядоченное структурное состояние).

По химическому составу (% An) и величине $\Delta 2\theta_{131}$ были рассчитаны структурные характеристики исследованных плагиоклазов: ΔAl — разность содержания алюминия в тетраэдрах T_1O и T_1m , содержание алюминия в тетраэдре T_1O и индекс структурной упорядоченности $S(\Delta Al)$. Для расчета использовались формулы (11)—(13) (Каменцев, Блюмштейн, 1974).

Последующая статистическая обработка данных проводилась в Вычислительном центре ВСЕГЕИ на ЭВМ БЭСМ-4 с использованием корреляционного и регрессионного анализа.

Результаты изучения плагиоклазов вулканических серий Сихотэ-Алиня. Полученные в результате исследования химические, рентгеновские и оптические данные представлены ниже в табличной форме и на графиках. В табл. 1 приведены рассчитанные по кристаллохимическим формулам содержания анортитовой и ортоклазовой молекул, результаты рентгеновского исследования, а также характеристики упорядоченности и. у. ($\Delta 131$), ΔAl , T_1O , $S(\Delta Al)$ на основе рентгеновских данных для плагиоклазов высококальциевых андезитов; табл. 2 и 3 содержит аналогичные параметры плагиоклазов высокоглиноземистых андезитов и толеит-базальтовой серии. В табл. 4 приводятся средние и стандарты для плагиоклазов

* Далее величина $2\theta_{131-\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ обозначается $\Delta 2\theta_{131}$.

ТАБЛИЦА 1

Состав и структура плагиоклазов, характерных для андезитов высококаалиевой серии

Номер пробы	Принадлежность плагио- клаза к определенной генерации	% Al по кристалло- химической форму- ле	% Or по кристалло- химической форму- ле	$2\theta_{204} - 113$	$2\theta_{131} - 131$	Индекс упорядочен- ности и. у. ($\Delta 131$)	Разность содержа- ний Al в положении T_{10} и T_{10} $\Delta 1 = T_{10} - T_{10}$	Содержание Al в положении T_{10}	Индекс структурной упорядоченности $S (\Delta \Delta 1)$
Лавовые потоки									
1	Слабозональные вкрапленники	42.5	2.7	0.68	1.89	43	0.22	0.52	38
2	То же	46.7	4.2	0.70	1.95	23	0.18	0.50	34
3	» »	38.9	8.9	0.67	1.90	32	0.34	0.51	34
4	» »	33.1	0.5	0.68	1.95	31	0.22	0.45	22
5	» »	43.0	4.2	0.68	1.90	39	0.39	0.52	39
6	Зональный вкрапленник в гломеропорфиром срастании	69.2	1.4	0.77	2.09	43	0.35	0.51	35
7	Слабозональный вкра- пленник	56.7	3.6	0.72	2.01	26	0.15	0.50	35
8	То же	33.7	3.7	0.68	1.90	22	0.19	0.48	29
9	» »	46.0	4.0	0.74	1.97	12	0.16	0.48	30
10	Компонент габбровой структуры	57.1	3.2	0.73	2.00	35	0.16	0.51	37
11	Вкрапленники с узкой краевой зоной	37.4	3.8	0.68	1.86	47	0.24	0.52	38

Экструзивные купола, субвулканические массивы

12	Зональные вкраплен- ники	64.0	1.1	0.75	2.06	30	0.13	0.50	36
13	То же	44.5	6.3	0.68	1.85	65	0.27	0.56	49
14	» »	29.3	8.9	0.63	1.84	44	0.24	0.50	34
15	Слабозональные вкрап- ленники	45.9	3.6	0.68	1.88	53	0.27	0.57	50
16	То же	42.0	1.2	0.68	1.84	65	0.27	0.56	47
17	Компонент габбровой структуры	42.0	3.4	0.71	1.93	23	0.33	0.49	33
18	То же	57.2	2.7	0.75	1.95	74	0.64	0.55	64
19	» »	61.7	3.0	0.74	1.95	130	0.58	0.57	58
20	» »	60.0	1.6	0.73	1.95	103	0.55	0.54	55
21	Компонент габбровой структуры	60.0	1.6	0.73	1.98	76	0.47	0.54	47

Процелитизированные лавы и экструзивные купола

22	Слабозональные вкрапленники	29.0	1.0	0.65	1.63	140	0.43	0.64	61
23	То же	15.4	9.0	0.55	1.55	78	0.47	0.62	55
24	» »	22.8	8.4	0.65	1.82	35	0.24	0.49	31

Геологическая привязка образцов: 1—5 — лавовые потоки Солонцовского вулкана (1 — обр. 1105 в, флюидалный плагиоклаз-авгитовый андезит; 2 — обр. 1122, массивный плагиоклаз-авгитовый андезит; 3 — обр. 1137, авгит-плагиоклазовый андезит; 4 — обр. 5518, плагиоандезит; 5 — обр. 5516, пироксен-плагиоклазовый андезит); 6 — верхний лавовый поток Николаевского вулкана, обр. 1080, крупнопорфирный авгит-плагиоклазовый андезит; 7—8 — лавовые потоки в долине р. Тадуши, близ пос. Кавалерово (7 — обр. 1051, брекчиевая лава пироксен-плагиоклазового

андезита; 8 — обр. 1053, массивный андезит); 9 — лавы Кюмской вулканоструктуры, обр. 1736, плагиоклаз-роговообманковый андезит-дацит; 10 — лавовый поток в Лазаревской вулканоструктуре, обр. 1598, авгит-плагиоклазовый базальт; 11 — лавы вулкана Озерпах, обр. 1605, авгит-плагиоклазовый андезит; 12—14 — экструзивные купола Синанчинского вулканического хребта (12 — обр. 962, биотит-амфиболовый андезит; 13 — обр. 1013, крупнопорфировый плагиоклазовый андезит; 14 — обр. 1040, гигантопорфировый авгитовый андезит с плагиоклазом); 15—16 — экструзивные купола Солонцовского вулкана (15 — обр. 11116, плагиоклаз-пироксеновый андезит; 16 — обр. 1057, плагиоклазовый андезит); 17 — экструзивный купол в Кюмской вулканоструктуре, обр. 483, микродиорит; 18—21 — субвулканический массив Николаевского вулкана (18 — обр. 1068, невадитовый плагиоклаз-авгитовый андезит; 19 — обр. 1073, невадитовый плагиоклаз-авгитовый андезит; 20 — обр. 1075, то же; 21 — обр. 1078, то же); 22—24 — пропилитизированные лавовые потоки и экструзивные купола Тернейского вулканического хребта (22 — обр. 15486, плагиоклазовый андезит; 23 — обр. 1561, пироксен-амфибол-плагиоклазовый андезит; 24 — обр. 1562, авгит-плагиоклазовый андезит).

ТАБЛИЦА 2

Состав и структура плагиоклазов, характерных для базальтов и андезитов высокоглиноземистой серии

Номер пробы	Принадлежность плагиоклаза к определенной генерации	% An по кристаллохимической формуле	% Or по кристаллохимической формуле	2θ ₂₀₄ —113		2θ ₁₃₁ —131		Индекс упорядоченности п. у. (Δ131)	Разность содержания Al в положении T ₁ O и T ₂ m ΔAl = T ₁ O - T ₂ m	Содержание Al в положении T ₁ O	Индекс структурной упорядоченности S (ΔAl)

Лавовые потоки

25	Слабозональные вкрапленники	65.7	1.8	0.76	2.10	-21	0.10	0.49	29
26	Вкрапленники	62.3	2.8	0.75	2.08	-10	0.10	0.48	26
27	Микролиты пилотакситовой структуры	57.4	4.5	0.73	2.05	-2	0.12	0.48	28
28	Слабозональные вкрапленники	59.3	3.2	0.76	2.10	-37	0.08	0.46	20
29	Микролиты пилотакситовой структуры	63.6	1.3	0.73	2.10	-29	0.09	0.48	20
30	Микролиты	60.1	1.3	0.76	2.08	-20	0.10	0.57	25
31	Слабозональные вкрапленники	50.3	1.8	0.75	2.09	-38	0.06	0.42	12
32	Лейсты долеритовой структуры	72.1	2.8	0.77	2.18	-100	0.04	0.46	10
33	То же	48.6	5.0	0.70	2.02	-5	0.12	0.46	24
34	» »	64.4	0.5	0.74	2.10	-28	0.09	0.48	20
35	» »	64.1	5.9	0.80	2.18	-100	0.01	0.42	02

Экструзивные купола, дайки, субвулканические массивы

36	Лейсты долеритовой структуры	58.0	2.0	0.73	1.97	65	0.19	0.54	45
37	Зональные вкрапленники	63.3	1.4	0.72	2.06	-20	0.12	0.50	32
38	Лейсты	58.0	1.9	0.75	1.92	103	0.24	0.57	57
39	Слабозональные вкрапленники	57.0	3.5	0.71	1.98	50	0.18	0.53	42
40	Лейсты долеритовой структуры	61.1	3.2	0.74	1.99	79	0.18	0.54	46

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Номер пробы	Принадлежность плагио- класса к определенной генерации	% An по кристалло- химической форму- ле	% Or по кристалло- химической форму- ле	$2\theta_{201} - 113$	$2\theta_{131} - 131$	Индекс упорядочен- ности п. у. (ΔI ₃₁)	Разность содержа- ний Al в положениях T ₁ O и T ₂ O ΔAl = T ₁ O - T ₂ O	Содержание Al в положении T ₁ O	Индекс структурной упорядоченности S (ΔAl)
41	Слабозональные вкрап- ленники	25.7	12.5	0.62	1.75	77	0.31	0.55	42
42	Лейсты пилотацитово- й структуры	60.7	2.0	0.70	1.95	110	0.22	0.57	56
43	Зональные вкраплен- ники	51.1	2.4	0.71	1.95	36	0.19	0.52	39
44	Зональные вкраплен- ники	55.2	2.1	0.74	2.05	—7	0.11	0.47	24
45	Лейсты долеритовой структуры	45.8	7.7	0.72	1.93	30	0.20	0.51	37
46	То же	59.1	2.8	0.75	2.03	23	0.14	0.50	34
47	» »	61.1	4.8	0.75	2.05	18	0.13	0.50	33
48	» »	54.1	10.7	0.72	2.00	20	0.16	0.50	35
49	» »	60.2	2.5	0.72	2.00	19	0.13	0.50	33
50	Слабозональные вкрап- ленники	49.5	5.4	0.72	1.95	29	0.19	0.51	38
51	Лейсты долеритовой структуры	33.1	0.8	0.62	1.88	30	0.21	0.49	31
52	То же	51.8	1.8	0.70	1.98	23	0.17	0.49	35
53	» »	45.0	2.0	0.66	1.90	40	0.22	0.52	39
54	» »	58.5	2.3	0.73	2.03	23	0.14	0.48	34
55	Слабозональные вкрап- ленники	70.0	2.6	0.73	1.93	400	0.26	0.62	87
56	То же	42.4	9.3	0.73	1.94	18	0.18	0.49	31

Геологическая привязка образцов: 25—27 — лавовые потоки вулкана Олимпиада (25 — обр. 4026, оливиновый андезит-базальт; 26 — обр. 1483а, оливиновый долерит; 27 — обр. 1485, закаленный агглютинат оливинового базальта); 28—30 — лавовые потоки вулкана Баклан (28 — обр. 651д, оливин-авгит-плагиоклазовый толеитовый базальт; 29 — обр. 653, то же; 30 — обр. 655, флюидалный авгит-плагиоклазовый андезит); 31 — лавовый поток вулкана Гьджу, обр. 665, флюидалный плагиоклазовый андезит; 32—33 — лавовые потоки вулкана Казакевича (32 — обр. 2332, оливин-авгит-плагиоклазовый толеитовый базальт; 33 — обр. 2350, то же); 34—35 — лавовые потоки вулкана Арбат (34 — обр. 2389, гиперстен-плагиоклазовый андезит; 35 — обр. 2393, оливин-гиперстен-плагиоклазовый андезит); 36—38 — экструзивные купола Кузнецовской вулканоструктуры (36 — обр. 1349, авгит-плагиоклазовый толеитовый базальт; 37 — обр. 1358, авгитовый толеитовый базальт; 38 — обр. 1376, то же); 39—41 — экструзивные купола вулкана Дагды (39 — обр. 1868, плагиоклаз-роговообманковый андезит-дацит; 40 — обр. 1877, гиалоандезит оливиновый; 41 — обр. 1879а, плагиоклазовый гиалоандезит); 42—43 — экструзивный купол и дайка Великокемского вулкана (42 — обр. 1382, флюидалный плагиоклазовый андезит; 43 — обр. 1389, роговообманковый трахит); 44—45 — побережье Татарского пролива близ устья р. Ботчи (44 — обр. 617, дайка авгитового андезито-базальта; 45 — обр. 645, экструзивный купол авгит-плагиоклазового андезита); 46—49 — экструзивные купола и силлы вулкана Казакевича (46 — обр. 2306, оливин-двупироксеновый толеит; 47 — обр. 2311, оливин-авгит-плагиоклазовый толеит; 48 — обр. 2345, оливин-авгитовый долерит; 49 — обр. 2359, оливин-плагиоклазовый толеитовый долерит); 50—52 — экструзивные купола вулкана Арбат (50 — обр. 2384, двупироксен-оливиновый долерит; 51 — обр. 2423, роговообманковый андезит; 52 — обр. 2433, плагиоклазовый витроандезит); 53—54 — субвулканический массив вулкана Верблюды (53 — обр. 3011, авгит-оливин-плагиоклазовое микрогаббро; 54 — обр. 3039, вершинная экструзия, гигантопорфировый оливин-авгитовый андезит); 55 — экструзивный купол горы Пирамида, обр. 3157, роговообманковый андезит; 56 — субвулканический массив Белогорского вулкана, обр. 3169, оливин-авгитовое микрогаббро.

ТАБЛИЦА 3

Состав и структура плагиоклазов, характерных для базальтов толеитовой серии Сихотэ-Алиня

Номер пробы	Принадлежность плагио- клаза к определенной генерации	% An по кристалло- химической форму- ле	% Or по кристалло- химической форму- ле	$2\theta_{204}$ —113	$2\theta_{131}$ —131	Индекс упорядочен- ности и. у. ($\Delta 131$)	Разность содержа- ний Al в положении T_{10} и T_{1m} $\Delta Al = T_{10} - T_{1m}$	Содержание Al в положении T_{10}	Индекс структурной упорядоченности $S (\Delta Al)$
Лавовые потоки									
57	Лейсты в интерсерталь- ной структуре	53.5	2.3	0.73	1.96	42	0.19	0.53	41
58	То же	52.3	2.5	0.70	1.97	31	0.22	0.54	47
59	» »	53.9	1.0	0.75	1.96	44	0.20	0.53	43
60	Микролит	55.2	1.0	0.72	1.97	47	0.19	0.53	42
61	Слабозональные вкрап- ленники	53.2	1.4	0.79	2.00	18	0.15	0.49	32
62	Лейсты в интерсерталь- ной структуре	53.8	1.5	0.73	1.99	26	0.16	0.50	35
63	Лейсты в долеритовой структуре	45.4	6.3	0.71	1.95	20	0.17	0.49	31
64	То же	50.2	2.5	0.72	1.96	27	0.18	0.51	36
65	» »	54.9	1.7	0.71	1.97	24	0.19	0.53	42
66	» »	49.4	1.0	0.72	1.96	37	0.18	0.51	35
67	» »	54.0	1.5	0.73	1.97	38	0.18	0.52	39
68	» »	56.0	2.2	0.71	2.02	15	0.14	0.49	32
69	Лейсты в интерсерталь- ной структуре	51.9	2.2	0.74	1.99	17	0.16	0.50	33
70	То же	50.0	1.7	0.70	1.97	22	0.17	0.51	34
71	Слабозональные вкрап- ленники	47.1	5.8	0.74	1.95	23	0.18	0.51	34
72	Лейсты в интерсерталь- ной структуре	49.8	5.0	0.75	1.97	21	0.17	0.50	34
73	Зональные вкраплен- ники	52.0	2.7	0.72	1.99	19	0.16	0.50	33
74	Слабозональные вкрап- ленники	57.5	2.5	0.75	2.00	35	0.16	0.51	37
75	То же	54.0	2.8	0.71	2.01	14	0.15	0.50	33
Сегрегационная жила в лавовом потоке									
76	Лейсты в долеритовой структуре	65.0	1.1	0.73	1.97	140	0.21	0.57	60

Геологическая привязка образцов: 57—64 — лавовые потоки Самаргинского базальтового плато на побережье Татарского пролива между бухтами Сонье и Нельма (57 — обр. 600, оливиновый толеитовый базальт; 58 — обр. 601д, авгит-плагиоклазовый базальт; 59 — обр. 602А, плагиоклазовый базальт; 60 — обр. 605, плагиоклаз-авгитовый базальт; 61 — обр. 601-1, авгит-плагиоклазовый долерит; 62 — обр. 606, авгит-оливин-плагиоклазовый базальт; 63 — обр. 607, то же; 64 — обр. 608А, то же); 65 — лавовое плато к северу от устья р. Коппи, обр. 622, массивный оливиновый толеитовый базальт; 66—67 — лавовые потоки Совгаванского плато, вскрытие скважиной в долине р. Бол. Ходи (66 — глубина 46 м, авгитовый базальт; 67 — глубина 167 м, авгитовый базальт); 68—69 — лавовые потоки мыса Низменного (68 — обр. 1042-б — оливин-авгит-плагиоклазовый базальт; 69 — обр. 1043, то же); 70—71 — лавовые потоки Нахтахинского базальтового плато (70 — обр. 1906-III, оливин-гиперстенный толеитовый базальт; 71 — обр. 1961, плагиоклаз-авгитовый базальт); 72 — лавовый поток в верховьях р. Анюй, обр. 1515, оливиновый щелочной базальт; 73—75 — лавовые потоки Кемского базальтового плато (73 — обр. 1639А, крупнопорфировый авгит-плагиоклазовый базальт; 74 — обр. 1544А, авгит-оливиновый долерит; 75 — обр. 1542, порфировый авгит-плагиоклазовый базальт); 76 — обр. 1044б, сегрегационная жила плагиобазальта в лавовом потоке оливин-авгитового базальта.

этих серий. Распределение образцов в зависимости от $\Delta 2\theta_{131}$ и химического состава показано на графике (рис. 3). Все данные свидетельствуют о том, что каждая вулканическая серия в общем обладает специфичными для нее составом и структурой плагиоклазов.

Между содержанием An и изменением отражений $2\theta_{204-400}$ и $2\theta_{204-113}$ наблюдается довольно сильная положительная связь ($r = +0.82$ и $+0.80$), которая может использоваться для определения состава вулканических плагиоклазов по рентгеновским данным (рис. 4). Для этого рекомендуется применять следующие уравнения:
 $\% \text{An} = -160 + 120 \cdot 2\theta_{204-400}$;
 $\% \text{An} = -119 + 237 \cdot 2\theta_{204-113}$.

Из результатов корреляционного анализа следует, что ее связанными друг с другом, «независимыми» характеристиками являются содержание анортита и структурная упорядоченность $S(\Delta \text{Al})$. По этим двум характеристикам все 76 плагиоклазов были заново сопоставлены друг с другом по степени сходства.

Сравнение показывает, что плагиоклазы из лав и экструзивов действительно различаются между собой, но имеется некоторое количество образцов (примерно 30%), состав и упорядоченность которых в лавах и экструзивах одинаковы (рис. 5). Еще большая область перекрытия значений изученных характеристик обнаруживается, если сравнивать вулканические серии по объединенным выборкам плагиоклазов лавовой и

ТАБЛИЦА 4

Средние характеристики плагиоклазов вулканических серий Сихого-Алия

Тип плагиоклазов	Число исследованных образцов	$\% \text{An}$ в плагиоклазе	$\% \text{Or}$ в плагиоклазе	Индекс упорядоченности и. у. ($\Delta 131$)	Разность содержания Al в положениях T_1O и T_2m $\Delta \text{Al} = T_1O - T_2m$	Содержание Al в положении T_1O	Индекс структурной упорядоченности $S(\Delta \text{Al})$
Сенонско-палеоценовая серия высококальциевых андезитов: лавовые потоки экструзивные купола, субвулканические массивы	11	45.8 ± 11.8	3.6 ± 2.4	29.4 ± 10.71	0.23 ± 0.08	0.50 ± 0.02	34 ± 0.05
	10	50.7 ± 11.4	3.3 ± 2.5	66.3 ± 32.4	0.37 ± 0.17	0.53 ± 0.03	47 ± 1.0
Эоцен-миоценовая серия высокоглиноземистых андезитов: лавовые потоки экструзивные купола, дайки, субвулканические массивы	11	60.7 ± 6.8	2.8 ± 1.7	-35.4 ± 34.0	0.08 ± 0.03	0.47 ± 0.04	19 ± 0.8
	21	53.4 ± 10.4	4.0 ± 3.3	58.1 ± 83.6	0.18 ± 0.04	0.52 ± 0.03	40 ± 1.3
Плиоцен-четвертичная серия толловых базальтов: лавовые потоки сегрегационная жила Все лавовые потоки Все экструзивные купола, дайки субвулканические массивы	17	51.9 ± 2.9	2.5 ± 1.64	27.7 ± 10.2	0.17 ± 0.01	0.51 ± 0.01	36 ± 0.4
	4	65.0	1.1	440	0.21	0.57	60
	39	52.4	2.9	7.0	0.16	0.49	31
	31	52.5	3.8	60.7	0.24	0.52	43

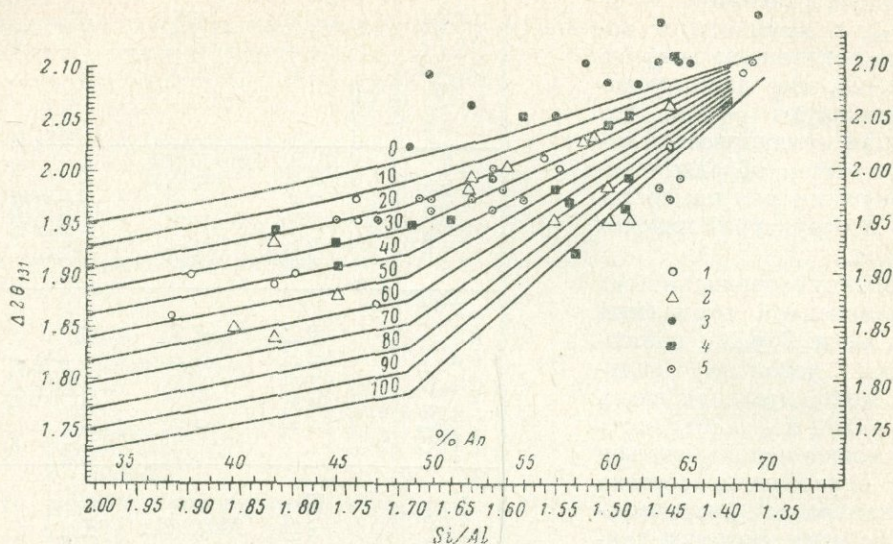


Рис. 3. Изменение $\Delta 2\theta_{131}$ в зависимости от Si/Al отношения для упорядоченных и неупорядоченных плагиоклазов (Жаменцев, Блюмштейн, 1974).

Область между крайними состояниями разделена на 10 интервалов индекса упорядоченности. Исследованные образцы нанесены следующими значками. Высококальцевая серия: 1 — лавы; 2 — экструзивные купола. Высокоглиноземистая серия: 3 — лавы; 4 — экструзивы. Толейт-базальтовая серия: 5 — лавы.

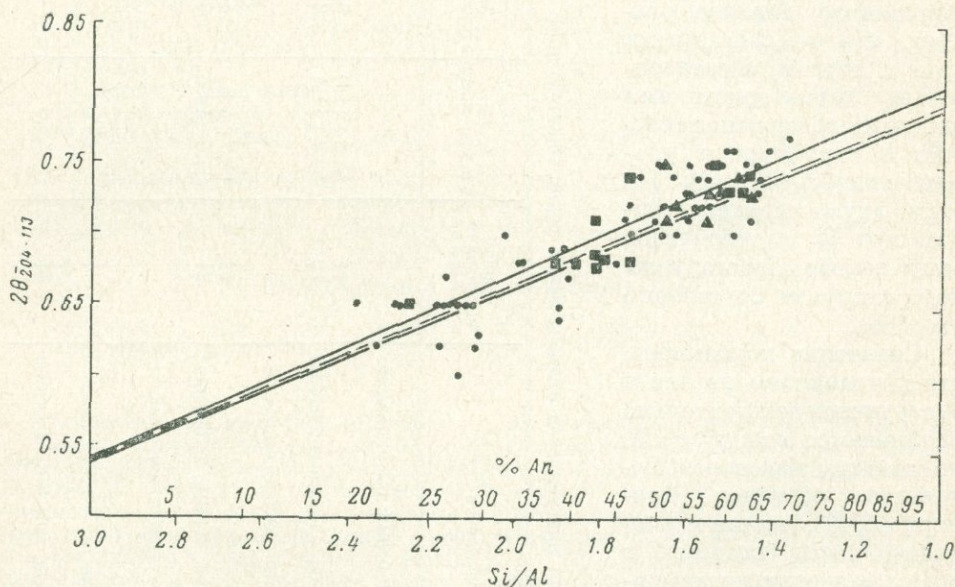


Рис. 4. Изменение $2\theta_{204-113}$ в зависимости от Si/Al отношения для упорядоченных (верхняя сплошная линия) и неупорядоченных плагиоклазов (нижняя сплошная линия).

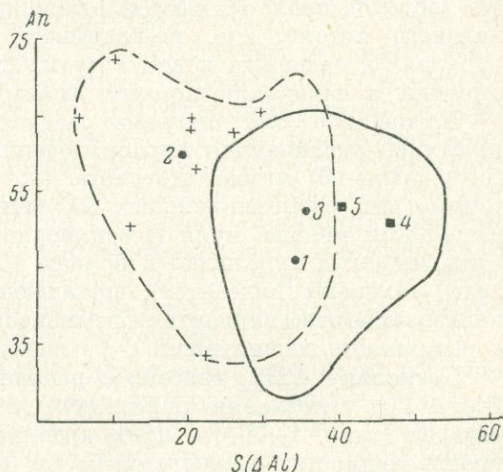
Пунктиром проведена регрессионная линия, вычисленная для объединенной выборки упорядоченных и неупорядоченных плагиоклазов (Жаменцев, Блюмштейн, 1974). На график нанесены исследованные образцы плагиоклазов.

экструзивной фаций. В последнем случае главным отличительным признаком будет содержание анортита.

Обсуждение результатов. Вариации содержаний анортитовой молекулы в плагиоклазах изученных вулканических серий укладываются в андезит-лабрадоровый диапазон составов (от 35% Al_2O_3 в высококалийевых андезитах до 75% Al_2O_3 в высокоглиноземных андезитах). Только плагиоклазы пропицитизированных андезитов обнаруживают значительный рост альбитового компонента (обр. 22, 23, 24, табл. 1). Плагиоклазы в породах экструзивных куполов в одних случаях кислее, чем в лавовых потоках (высокоглиноземистая серия), в других случаях несколько основнее (калийевая серия). Наиболее кальциевыми являются плагиоклазы эоцен-миоценовых андезитов, что объясняется спецификой валовой петрохимии

Рис. 5. График зависимости индекса структурной упорядоченности S (ΔAl) от содержания анортитовой молекулы в плагиоклазе.

Пунктирной линией показано поле плагиоклазов из лав, сплошной линией — плагиоклазов экструзивных куполов и субвулканических тел, крестиками обозначены близкие к максимальной неупорядоченности плагиоклазы лав высокоглиноземистых андезитов. Цифры отвечают средним анализам плагиоклазов: 1 — лавы калиевой серии; 2 — лавы высокоглиноземистой серии; 3 — лавы толеитовой серии; 4 — экструзивы калиевой серии; 5 — экструзивы высокоглиноземистой серии.



этих пород и обедненностью кальцием сосуществующих пироксенов — пижонитов и гиперстенов (Блюмштейн, 1973). Вообще средние содержания анортита в плагиоклазовых твердых растворах, как видно из табл. 4, хотя и различаются, но не настолько существенно, как этого можно было бы ожидать, исходя из петрохимического характера серий. Отметим, что между составом интрателлурической генерации плагиоклазов (вкрапленники) и субэффузивной генерации (лейсты, микролиты) также нет значимых различий, намечается лишь слабая тенденция уменьшения Al и обогащения Or молекулой в лейстах и микролитах. Все эти обстоятельства ограничивают возможность использования вариаций содержания анортита в изученных сериях для петрогенетических целей и свидетельствуют об образовании плагиоклазовой фазы в расплаве в сходных условиях сравнительно низких давлений и глубин.

Содержание калиевой молекулы в изученных плагиоклазах довольно различно, оно сильно повышается в экструзивных куполах сенонско-палеоценовой серии (обр. 2, 5, 6, 16, табл. 1), отражая умеренное обогащение калием более поздних фракций андезитовой магмы, и значительно понижается в лейстовых плагиоклазах толеитовых базальтов. Несмотря на то что характер вхождения калия в структуру плагиоклаза детально не изучался, мы предполагаем отсутствие в исследованной коллекции сколько-нибудь значительного количества тройных полевых шпатов. Это косвенно подтверждается петрохимическими диаграммами $Ab-Or-An-SiO_2$ и данными И. Кармайкла относительно незначительного обогащения калием в основных и средних вулканических сериях (Carmichael, 1963).

К более интересным результатам приводит интерпретация данных по $Al-Si$ упорядоченности изученных плагиоклазов. На диаграмме

(рис. 3) состав—индекс упорядоченности по Δ_{131} , подобной графику Д. В. Слеммонса (Slemmons, 1962), видно, что плагиоклазы из лав высококальцевой и толеит-базальтовой серий, несмотря на свою явно вулканическую природу, имеют не упорядоченное, а промежуточное структурное состояние. Большинство плагиоклазов эоцен-миоценовой серии, напротив, располагаются на графике выше линии, характеризующей неупорядоченное состояние. Таковы, например, вкрапленники в андезитах шлаковых конусов, экструзивных тел и закаленных лав побережья Татарского пролива. В то же время на диаграмме обособляются плагиоклазы субвулканических тел (например, андезиты Николаевского вулкана), для которых устанавливается упорядоченное структурное состояние. В эту же группу попадает единственный упорядоченный плагиоклаз толеитовых базальтов (обр. 76, табл. 3), сформировавшийся в сегрегационной жиле внутри лавового потока, где, по-видимому, более длительное существование расплава и задержка в нем летучих способствовали медленной кристаллизации и замедляли процесс охлаждения.

Из анализа этой диаграммы следует, что: а) в вулканических сериях отчетливо различаются неупорядоченные (и. у. = 0 ± 10), промежуточные (и. у. = $10 \div 60$) и упорядоченные (и. у. = $60 \div 100$) плагиоклазы, характерные для разнофациальных магматических пород; б) индексы упорядоченности меньше нуля («сверхнеупорядоченные» плагиоклазы высокоглиноземистых андезитов) и больше 100 («сверхупорядоченные» плагиоклазы калиевых андезитов), попадающие за пределы графика, делают пользование этим вариантом Слеммонсовской диаграммы $\Delta_{20_{131}}$ неудобным, а результаты непонятными с физической точки зрения.

Поскольку $\Delta_{20_{131}}$ связано с различным положением Al в тетраэдрах T_1O и T_1m и позволяет определить разность в количестве Al в этих тетраэдрах (табл. 1—4), то нами предлагается новый индекс структурной упорядоченности, вычисленный на основе полученных величин ΔAl и их сопоставления с теоретически возможным содержанием алюминия (Каменцев, Блюмштейн, 1974).

Наряду с величинами ΔAl и $S\Delta Al$ было определено и содержание Al в положении T_1O , которое является одной из важных структурных характеристик плагиоклаза. Оказалось, что во всех исследованных образцах содержание Al в T_1O почти одинаково и равно 0.5. Эта интересная особенность требует самостоятельного структурного объяснения.

Анализ вариаций индекса структурной упорядоченности показывает, что в отличие от и. у. (Δ_{131}) почти все изученные образцы, как лавовые, так и экструзивные, обладают промежуточной упорядоченностью. Как следует из рис. 3 предыдущей статьи авторов, промежуточное структурное состояние характерно для большинства плагиоклазов магматических пород, а предельные структурные состояния являются редкостью. В этой связи следует отметить, что нами установлен ряд образцов, близких к полной неупорядоченности — это плагиоклазы андезитовых и базальтовых лав высокоглиноземистой серии (обр. 28, 29, 32 и другие в табл. 2).

Изложенные выше результаты дают возможность наметить качественную модель истории кристаллизации и охлаждения плагиоклазов вулканических серий Сихотэ-Алиня.

Из экспериментальных данных известно, что в андезитовой или базальтовой магме плагиоклаз кристаллизуется и устойчиво сосуществует с расплавом, начиная с области давлений 10 кбар. Как предполагается, вкрапленники плагиоклаза первоначально находятся в состоянии полной неупорядоченности и фазового равновесия с расплавом. Последовательная кристаллизация и охлаждение магмы происходит в диапазоне температур от T_1 до T_2 , причем их приемлемыми оценками будут $T_1 = 1150 \div 1200^\circ \text{C}$, $T_2 = 1050 \div 1100^\circ \text{C}$, $T_1 - T_2 = 100 \div 150^\circ \text{C}$ (Йодер, Тилли, 1965; Jager, 1967).

Согласно теории Д. М. Егера, для общего случая предполагаем, что магма внедряется при температуре ликвидуса T_1 и имеет высвобождающуюся при кристаллизации скрытую теплоту L , которая равномерно выделяется в пределах температурного интервала затвердевания от T_1 до T_2 . Наблюдавшийся по нашим данным (табл. 1, 3, рис. 3, 5) диапазон структурных состояний плагиоклазов в лавовых потоках и экструзивных телах высококальциевой андезитовой и толеит-базальтовой серий объясняется различной скоростью охлаждения расплава в интервале T_1-T_2 с учетом температуры поверхности контакта. В экструзивных телах калиевых андезитов охлаждение происходит с наименьшей скоростью, достаточной для постепенного приобретения плагиоклазом упорядоченного структурного состояния, характеризующегося переходом Al из статистически одинакового положения во всех тетраэдрах в тетраэдр T_1O .

В условиях быстрого охлаждения при трещинных и центральных излияниях в микролитах и фенокристаллах плагиоклазов лавовых потоков могло бы сохраниться начальное структурное состояние полного беспорядка в Al—Si распределении ($S\Delta Al=0$), как это и предполагается в теории (Taylor, 1962). Однако в изученных лавовых потоках указанных двух серий скорость охлаждения не была столь значительной, что привело к возникновению промежуточного состояния. Некоторые вариации индекса в пределах промежуточной упорядоченности объясняются более быстрым охлаждением, начинающимся от обоих контактов лавового потока, которое приводит к падению температуры и сравнительно медленной кристаллизации в центральной части потока.

Особый случай представляет собой образование полностью неупорядоченных плагиоклазов лав и некоторых экструзий андезитов высокоглиноземистой серии. Геологические данные, такие, как локальное переплавление подстилающих пород (вулканы Баклан и Казакевич) и наличие в зонах закалки этих лав интрателлурических фенокристаллов, свидетельствуют о том, что первоначальная температура магмы при внедрении (T_1) была выше температуры ликвидуса, т. е. магма была сильно перегретой. Возможно, повышение температуры контакта и плавление подстилающих пород связано с ростом температуры при конвекции в перегретых магмах, как это предполагает Хесс. Вместе с тем имеются экспериментальные данные, касающиеся металлических сплавов (Мирошниченко, 1969), о том, что если сильно перегретые расплавы кристаллизовать при больших скоростях охлаждения, то можно достичь глубокого переохлаждения ниже поверхности метастабильного ликвидуса на диаграмме состояния. Представляется, что именно таким способом резкой закалки из перегретой магмы получаются почти полностью неупорядоченные плагиоклазы типа 28, 29, 32 (табл. 2). Вполне вероятно, что локальная неравномерность T_1 вследствие быстрого выделения скрытой теплоты плавления могла также приводить к дополнительному отжигу этих плагиоклазов.

Таким образом, изучение упорядоченности андезитовых и базальтовых плагиоклазов на основе зависимости их структурного состояния от скорости охлаждения расплава приводит нас к заключению о сложной кинетической истории геологических тел, составляющих вулканические серии, а расшифровка кинетики вулканического процесса способствует более глубокому петрологическому и геологическому анализу.

Выводы. 1. На основе разработанной авторами методики определения структурной упорядоченности проведено петрологическое и рентгеновское исследование плагиоклазов — типоструктурных минералов вулканических серий Сихотэ-Алиня. Установлена важная роль плагиоклаза как кинетического индикатора.

2. Показано, что андезины и лабрадоры лавовых потоков и экструзивных тел обладают различной структурной упорядоченностью, которая объясняется особенностями условий охлаждения, в частности скоростями остывания.

3. Плагиноклазы андезитовых лав эоцен-миоценовой вулканической серии характеризуются кристаллизацией из перегретой магмы при высоких скоростях переохлаждения и структурным состоянием полного неупорядочения, при котором содержание алюминия во всех четырех тетраэдрах сохраняется приблизительно одинаковым.

4. Плагиноклазы высококалийевой андезитовой и толеит-базальтовой серий характеризуются промежуточной упорядоченностью и более медленными, «нормальными», условиями охлаждения, свойственными большинству вулканических пород.

ЛИТЕРАТУРА

- Б л ю м ш т е й н Э. И. Миоценовый вулканизм. Плиоцен-четвертичный вулканизм Сихотэ-Алиня. — В кн.: Геология Сев.-Вост. Азии, т. 3. Л., 1973, с. 238—242.
- Б ы к о в с к а я Е. В., Б л ю м ш т е й н Э. И. Мезо-кайнозойские вулканогенные комплексы Сихотэ-Алиньской складчатой области. — В кн.: Магмат. комплексы Дальнего Востока. Хабаровск, 1971.
- Й о д е р Г. С., Т и л л и К. Э. Происхождение базальтовых магм. М., «Мир», 1965.
- К а м е н ц е в И. Е., Б л ю м ш т е й н Э. И. Рентгеновское определение состава и Al—Si упорядоченности плагиноклазов. Настоящий сборник, 1974.
- М а к - Б е р н и А. Р. Андезитовый и риолитовый вулканизм складчатых поясов. — В кн.: Земная кора и верхняя мантия. М., «Мир», 1972. («Науки о Земле», т. 43).
- М а р ф у н и н А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. — Труды ИГЕМ, 1962, вып. 78.
- М и р о ш н и ч е н к о И. С. Кристаллизация сплавов при больших скоростях охлаждения. — В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, 1969, с. 16—23.
- М ь ю и р И. Д. Переходный характер оптики некоторых андезинов и лабрадоров. — В кн.: Полевые шпаты. М., ИЛ, 1956.
- Ф р е м д Г. М., Р ы б а л к о В. И. Вулкано-тектонические структуры Сихотэ-Алиня. Томск, 1970.
- B o w n M. G., G a y P. I. The effect of heat treatment on the diffraction patters of intermediate plagioclases. — Zs. Krist., 1969, Bd. 129, № 5—6.
- B o w n W. L. Lattice changes in heat treatment plagioclases. — Zs. Krist., 1960, Bd. 113.
- C a r m i c h a e l I. S. E. The crystallization of feldspar in volcanic acid liquids. — Quart. Journ. Geol. Soc. London, 1963, vol. 119, № 473, p. 1, 95—131.
- H o f f e r S. M. Compositional variations of plagioclases from a basaltic lava flow. — Amer. Miner., 1966, vol. 51, p. 807—813.
- H o f f e r S. M. Order—disorder relationships of plagioclases in a porphyritic basalt flow. — Amer. Miner., 1968, vol. 53, № 5—6.
- J a g e r J. M. Solidification and cooling in igneous rocks. — Basalts, vol. 2. Polderwaart treatise of rocks of basaltic composition. N. Y., 1967.
- K e i l K., F o d o r R. V., B u n c h T. E. Contribution to the mineral chemistry of Hawaiian rocks. II. Feldspars and interstitial material in rocks from Haleakala and West Maui volcanoes. — Contribs. Mineral and Petrol., 1972, vol. 37, № 4, p. 253—275.
- M e g a w H. D. Order and disorder in feldspars. — Norsk. geol. tidsskr., 1962, Bd. 42, № 2.
- S l e m m o n s D. V. Observation on order—disorder relation— of natural plagioclases. I. A method of evaluating order—disorder. — Norsk. geol. tidsskr., 1962, Bd. 42, Hf. 2.
- T a y l o r W. H. The structures of principal feldspars. — Norsk. geol. tudsskr., 1962, Bd. 42, № 2.

РЕНТГЕНОВСКИЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

До настоящего времени классический метод определения степени триклинности ($\Delta\rho$) калиевого полевого шпата (Гольдсмит, Лавес, 1956) является по существу единственным массовым методом рентгеноструктурного исследования калиевых полевых шпатов. Однако получаемая при этом информация не дает представления о структурном состоянии калиевого полевого шпата. С помощью константы $\Delta\rho$ диагностируются лишь триклинные полевые шпаты (максимальные, промежуточные и зональные микроклины). У моноклинных полевых шпатов константа $\Delta\rho$ равна 0—0.2. В эту группу попадают ортоклазы, санидины и некоторые микроклины из-за субрентгеновского двойникования. В таком случае отличить по $\Delta\rho$ эти калиевые полевые шпаты друг от друга не представляется возможным.

Сейчас все более и более в практику исследования минералов вводится понятие порядок—беспорядок или степень упорядоченности. Эта константа дает непосредственную информацию о структурном состоянии, об условиях кристаллизации исследуемых минералов и о их типоморфизме.

По структурному состоянию, по степени упорядоченности Al—Si—O каркаса калиевого полевого шпата имеем ряд санидин (Or_{100}) — ортоклаз (Or_{100}) — микроклин (Or_{100}). Степень упорядоченности санидина — 0, микроклина — 1.00 (Jones, 1966). Ортоклаз занимает промежуточное положение, близкое к санидину. Изменение триклинности калиевого полевого шпата является следствием изменения степени упорядоченности полевого шпата.

Для определения степени упорядоченности калиевого полевого шпата Дж. Б. Джонис (Jones, 1966) предлагает график, в котором связывается величина степени упорядоченности (от 0 до 1.0) с величиной $c^*/b^* \left(\frac{b}{c \sin \beta}\right)$ (рис. 1). Этот график построен по пяти образцам, для которых разными авторами точно установлены все необходимые константы и структурные параметры (табл. 1). Однако для массовых определений пользоваться

ТАБЛИЦА 1

Номер образца	Название образца	Степень упорядоченности	c^*/b^*
1	Pellotsalo	0.92	1.9948
2	Pontiskalk	0.86	1.9952
3	Spenser U	0.61	1.9999
4	Spenser C	0.19	2.0104
6	Spenser C (sanidinized)	0.05	2.0205

этим графиком затруднительно из-за сложности определения величины c^*/b^* .

Т. Л. Райт (Wright, 1968; Wright, Stewart, 1968) рекомендует использовать величины $2\theta_{060}$, $2\theta_{207}$ и $2\theta_{201}$ для определения типа калиевого полевого шпата, однако увязки со степенью упорядоченности не дается. Предлагается диаграмма, по которой на пересечении прямых $2\theta_{060}$ и $2\theta_{20}$

ТАБЛИЦА 2

Структурная характеристика образцов калиевых полевых шпатов, использованных для построения графика на рис. 2

Номер образца	Название образца	Параметры элементарной ячейки						Содержание Or_1 , мол. %	Степень упорядоченности (Jones, 1966)	$2\theta_{CuK\alpha}$, град. $\Delta 2\theta$			Источник сведений
		a , Å	b , Å	c , Å	α , град.	β , град.	γ , град.			204	060	204-060, град.	
1	Pellotsallo	8.560	12.964	7.215	90.65	115.83	87.70	98	0.92	41.81	50.53	8.72	Brown, Bailey, Smith (1964), Borg, Smith (1969)
2	Pontiskalk	8.573	12.962	7.219	90.57	115.92	87.75	100	0.86	41.81	50.54	8.73	Finney, Bailey (1964), Borg, Smith (1969)
3	Spenser U	8.578	12.960	7.211	89.70	115.97	90.52	100	0.61	41.79	50.60	8.81	Bailey, Taylor (1955), Borg, Smith (1969)
4	Spenser C	8.562	12.996	7.193	90	116	90	92	0.19	41.66	50.74	9.08	Jones, Taylor (1961), Borg, Smith (1969)
5	B-19	8.483	13.010	7.173	90	116	90	72	0.07	41.62	50.82	9.20	Scott (1971)
6	Spenser C (sanitized)	8.564	13.030	7.175	90	115.98	90	100	0.05	41.55	50.87	9.32	Donnay, Donnay (1952), Borg, Smith (1969)
7	H. Sanidine	8.603	13.021	7.178	90	116	90	100	0.08	41.62	50.90	9.28	Orville (1967)
8	Макроклин 56-63	8.547	12.955	7.216	90.62	115.95	90	90	1.00	41.88	50.60	8.72	Orville (1967)

находится положение полевого шпата в поле ортоклаз—альбит, микроклин—альбит или санидин—высокий альбит. Этот метод неудобен тем, что необходимо очень точное определение величин 2θ для пиков 060 и 204, так как имеем дело с их абсолютными значениями. Кроме того, мы находимся в большой зависимости от точности определения состава альбитового компонента по 201.

Д. Д. Борг и Д. К. Смит (Borg, Smith, 1969) предлагают использовать пики 040 и 002 и величину Δbc для определения структурного состояния калиевых полевых шпатов, не увязывая, однако, эти величины со степенью упорядоченности структуры. Определение b и c по пикам 040 и 002 в практике затруднительно, пики очень интенсивные и разница между ними в величине d мала.

Перед нами стояла задача — найти по возможности простой, достаточно точный и доступный для массовых определений метод качественной диагностики санидина и ортоклаза и количественной оценки степени упорядоченности всей группы калиевых полевых шпатов.

Параметры элементарной ячейки калиевых полевых шпатов меняются следующим образом: a — почти одинаковое (табл. 2), b — наибольшее у санидина (13.03 Å), наименьшее у микроклина (12.96 Å), c — наименьшее у санидина (7.17 Å), наибольшее у микроклина (7.22 Å). Таким образом, Δbc мак-

симальное у санидина (5.86 Å), минимальное у микроклива (5.54 Å). На этом основании нами используются два рефлекса — 204 и 060. Они имеют хорошую интенсивность (30—40), рядом с ними нет мешающих и накладывающихся интенсивных рефлексов (Borg, Smith, 1969). Получаем $2\theta_{204}$, $2\theta_{060}$, вычисляем $\Delta 2\theta_{204-060}$. Эта величина будет максимальной для санидина (9°30') и минимальна для микроклива (8°72').

Величину $\Delta 2\theta_{204-060}$ увязали с данными о степени упорядоченности, приведенными Дж. Б. Джонисом (Jones, 1966). Для этой цели мы использовали классические образцы, для которых получены все структурные

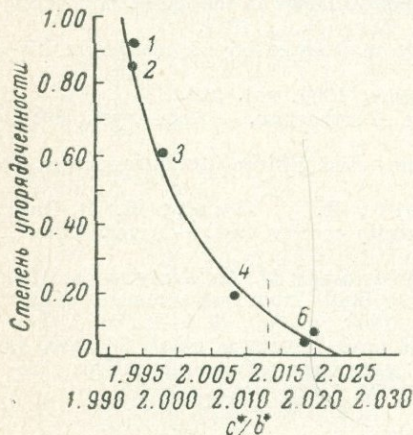


Рис. 1. График зависимости степени упорядоченности от величины c^*/b^* (Jones, 1966).

Пунктир — граница между ортоклазом и санидином.

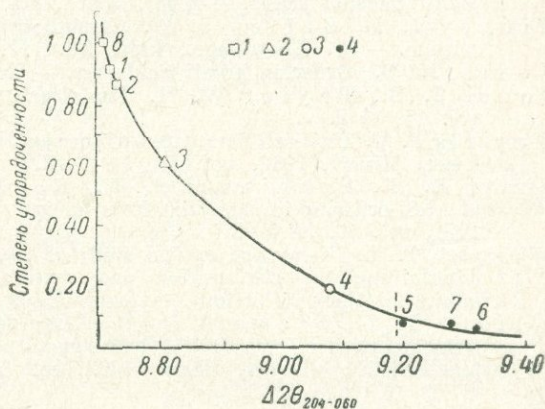


Рис. 2. Зависимость величины $\Delta 2\theta_{204-060}$ от степени упорядоченности в калиевых полевых шпатах.

1 — максимальные микроклины; 2 — промежуточные микроклины; 3 — ортоклазы; 4 — санидины. Пунктир — граница между ортоклазом и санидином.

константы. Этими же образцами пользовался Д. Д. Джонис, по ним же строились многие известные в литературе графики (табл. 2).

На основании этих данных нами предлагается график зависимости величины $\Delta 2\theta_{(204-060)}$ от величины степени упорядоченности калиевых полевых шпатов. Зная $\Delta 2\theta_{(204-060)}$ для исследуемого образца, находим для него величину степени упорядоченности (от 0 до 1.0) (рис. 2).

Предлагаемый метод сводится к следующим простым операциям.

1. Образец (плоский порошок) снимается на дифрактометре с медным излучением в интервале углов 2θ от 40 до 52° со скоростью 0.5 град./мин. (18 кв, 8—10 ма, IV, 200, внешний стандарт NaCl).

2. Вычисляется величина $\Delta 2\theta_{(204-060)}$.

Вхождение Na, Rb и Cs не является помехой для применения описанного метода. Величина $\Delta 2\theta_{(204-060)}$ при вхождении Na практически не меняется (Wright, 1968; Wright, Steward, 1968) во всяком случае до состава $(Ort_{100-60}Ab_{0-40})$, роль Rb и Cs ничтожна в моноклинной и тем более в триклинной фазах (Гордиенко, Каменцев, 1967).

Предлагаемый график зависимости $\Delta 2\theta_{(204-060)}$ от степени упорядоченности в калиевых полевых шпатах дает возможность достаточно быстро отличить ортоклаз от санидина и получить абсолютные величины степени упорядоченности для всего санидин-микроклинового ряда.

ЛИТЕРАТУРА

Голдсмит Ф., Лавес Ф. Соотношение устойчивости микроклива и санидина. — В кн.: Полевые шпаты, вып. 2. М., ИЛ, 1956.

- Гордиенко В. В., Каменцев И. Е. Влияние крупных катионов рубидия и цезия на процесс упорядоченности структуры калиевого полевого шпата. — В кн.: Минералогия и геохимия, вып. 2. Изд-во ЛГУ, 1967.
- Bailey S. W., Taylor W. H. The structure of a triclinic potassium feldspar. — *Acta Cryst.*, 1955, vol. 8.
- Borg J. J., Smith D. K. Calculated powder patterns. Part II. Six potassium feldspars and barium feldspar. — *Amer. Miner.*, 1969, vol. 54.
- Brown B. E., Bailey S. W. The structure of maximum microcline. — *Acta Cryst.*, 1964, vol. 17.
- Crosby P. Composition and structural state of alkali feldspars from charnockitic rocks on Whiteface Mountain, New York. — *Amer. Miner.*, 1971, vol. 56, № 9—10.
- Donnay J. D. H., Donnay G. The symmetry change in the high-temperature alkali feldspar series. — *Amer. Journ. Sci.*, Bowen vol., 1952.
- Finney J. J., Bailey S. W. Crystal structure of an authigenic maximum microcline. — *Zs. Kristallogr.*, 1964, Bd. 119.
- Jones J. B. Order in alkali Feldspars. — *Nature*, 1966, vol. 210.
- Jones J. B., Taylor W. H. The structure of orthoclase. — *Acta Cryst.*, 1961, vol. 14, № 5.
- Orville P. M. Unit-cell parameters of the sanidine—high albit solid solution series. — *Amer. Miner.*, 1967, vol. 52, № 1—2.
- Scott R. B., Bachinski S. W., Nesbitt R. V., Scott M. R. Rate of Al-Si-ordering in sanidines from an ignimbrite cooling unit. — *Amer. Miner.*, 1971, vol. 56, № 7—8.
- Wright T. L. X-ray and optical study of alkali feldspar; II. An X-ray method for determining the composition and structural state from measurement of 2 θ values for three reflections. — *Amer. Miner.*, 1968, vol. 53, № 1—2.
- Wright T. L., Stewart D. B. X-ray and optical study of alkali feldspar. I. Determination of composition and structural state from refined unit-cell parameters and 2V. — *Amer. Miner.*, 1968, vol. 53, № 1—2.

Н. С. Рудацевский, Б. К. Касатов, Д. И. Цеховольская

РЕНТГЕНОВСКИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОМОРФНОГО РЯДА ПРЕНИТ—ЖЕЛЕЗИСТЫЙ ПРЕНИТ

Пренит — минерал с довольно постоянным химическим составом. Единственным распространенным изоморфным замещением в структуре минерала является замещение части октаэдрического Al на Fe³⁺. Как правило, количество железа в прените невелико (Винчелл, Винчелл, 1953; Дир и др., 1966). Максимально известное содержание Fe₂O₃ в нем составляет 10—11 вес.% (Золотухин и др., 1965, 1967). В литературе имеются сведения об отсутствии изменений в структуре пренита по мере увеличения в нем содержания железа (Золотухин и др., 1967). Нами получены другие результаты.

Изучен практически весь известный в природе изоморфный ряд пренита. В табл. 1 приведены результаты химических анализов и измерений некоторых физических свойств для 6 мономинеральных фракций пренита с содержаниями FeO+Fe₂O₃ от 1.26 до 9.68 вес.%. Образцы пренита взяты из метасоматитов Ховуаксинского Ni-Co месторождения (Рудацевский, 1971) и из бабингтонито-пренито-пумпеллитовой ассоциации Cu-Ni Норильского месторождения (Золотухин и др., 1967).

В табл. 1 видно, что физические свойства пренита закономерно изменяются в зависимости от содержания железа: удельный вес и показатели преломления возрастают, а 2V заметно уменьшается у богатых железом разновидностей. Для высокожелезистых пренитов чрезвычайно характерны оптические аномалии: в разрезах, перпендикулярных к Ng, — аномальная интерференционная окраска в голубых и серо-синих тонах, низкие значения 2V, сильная дисперсия $r > v$ и $v > r$. Для ховуаксинских образцов с высоким содержанием железа обращают на себя внимание очень широкие колебания оптических констант.

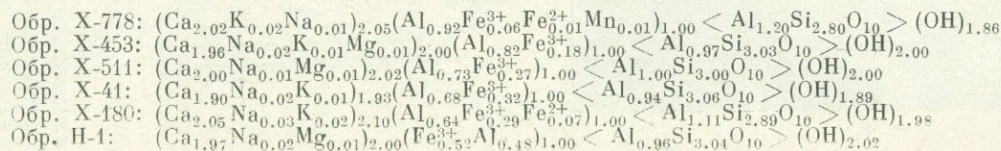
ТАБЛИЦА 1

Химический состав (в вес. %) и физические свойства пренитов с различным содержанием железа

Компонент, константа	Хову-Аксы					Норильск
	X-778	X-453	X-511	X-41	X-180	H-1
SiO ₂	40.65	43.40	42.50	43.90	40.92	42.30
TiO ₂	0.05	0.01	He обн.	0.04	0.04	0.03
Al ₂ O ₃	25.95	21.70	20.70	19.60	21.02	17.00
Fe ₂ O ₃	1.07	3.50	5.00	6.20	5.38	9.65
FeO	0.19	0.03	0.03	0.03	1.12	0.03
CaO	27.32	26.20	26.40	25.40	27.09	25.70
MgO	0.04	0.07	0.09	0.02	0.01	0.08
MnO	0.10	0.04	0.07	He обн.	He обн.	0.02
Na ₂ O	0.12	0.11	0.10	0.15	0.23	0.10
K ₂ O	0.30	0.08	0.05	0.11	0.25	0.05
П. п. п.	4.13	4.40	4.20	4.35	4.20	4.20
Сумма	100.10	99.54	99.14	99.80	100.26	99.16
Ca ₂ (Fe ³⁺ , Fe ²⁺) < AlSi ₃ O ₁₀ > (OH) ₂ , мол. %	7	18	27	32	36	52
Удельный вес	2.930	2.935	2.945	2.945	—	—
<i>N_g</i>	1.642—1.646	1.646—1.675	1.645—1.671	1.661—1.671	1.652—1.675	1.669—1.678
<i>N_m</i>	1.623—1.627	1.621—1.643	1.624—1.642	1.633—1.644	1.629—1.646	1.643—1.658
<i>N_p</i>	1.614—1.618	1.617—1.645	1.617—1.641	1.631—1.641	1.624—1.645	1.639—1.648
<i>N_g—N_p</i>	0.028	0.028—0.030	0.028—0.030	0.030	0.028—0.030	0.030
2 <i>V</i> , град.	64—76	27—65	20—60	20—35	15—60	43—68
«Оптические аномалии»	Отсутствуют		Обычны		Характерны	

Примечание. Анализы обр. X-778 и X-180 выполнены М. Н. Фоминой (Гипроникель, Ленинград), обр. X-453, X-511, X-41 и H-1 — Е. А. Аджаровой (ВАМИ, Ленинград). Обр. H-1 любезно предоставлен В. В. Баллахом (НГМК).

Кристаллохимические формулы



Особенности пренита с высоким содержанием железа удается понять после изучения внутренней морфологии и состава отдельных его кристаллов. На микровзонде «Камека» исследован кристалл из обр. 511 с повышенным содержанием железа.* Кристалл размером $1.5 \times 0.8 \times 0.1$ мм имел развитые грани $\{001\}$, $\{010\}$ и $\{110\}$ и соответствующие им хорошо выраженные пирамиды нарастания (рис. 1, а). Весь кристалл не гаснет



Рис. 1. Внутренняя морфология кристаллов пренита из образцов с повышенным содержанием железа.

а и б — оптическое изображение кристалла, лежащего на грани $\{001\}$ (а — кристалл на максимальном просветлении, б — ряд участков кристалла находится на погасании); отчетливо видны пирамиды нарастания трех главных обликных форм. Иммерсионный препарат, увел. 50; в — оптическая ориентировка различных участков кристалла (стрелками показано направление оси N_p индикатрисы, точками отмечена область «оптических аномалий»).

одновременно, что свидетельствует о различном положении оптической индикатрисы отдельных его участков (рис. 1, б, в). Установлено секториальное и зональное распределение железа в пределах кристалла, наиболее наглядно иллюстрируемое результатами площадного сканирования кристалла в рентгеновых лучах $Fe_{K\alpha}$ (рис. 2, В).

Обработка данных количественного анализа по профилям вдоль и вкост пирамид нарастания различных граней кристалла (рис. 2, А, Б, Г) показывает, что изученный кристалл включает в себя разновидности пренита по железистости (от 1 до 11 вес. % Fe_2O_3), представляющие практически весь известный в природе изоморфный ряд (Винчелл, Винчелл, 1953; Золотухин и др., 1965, 1967; Дир и др., 1966).

* Методика анализа описана ранее (Рудашевский, Сидоров, 1972).

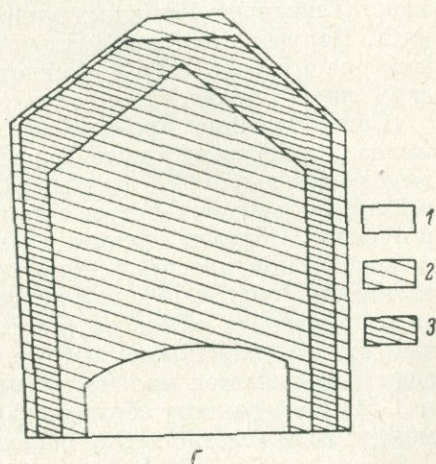
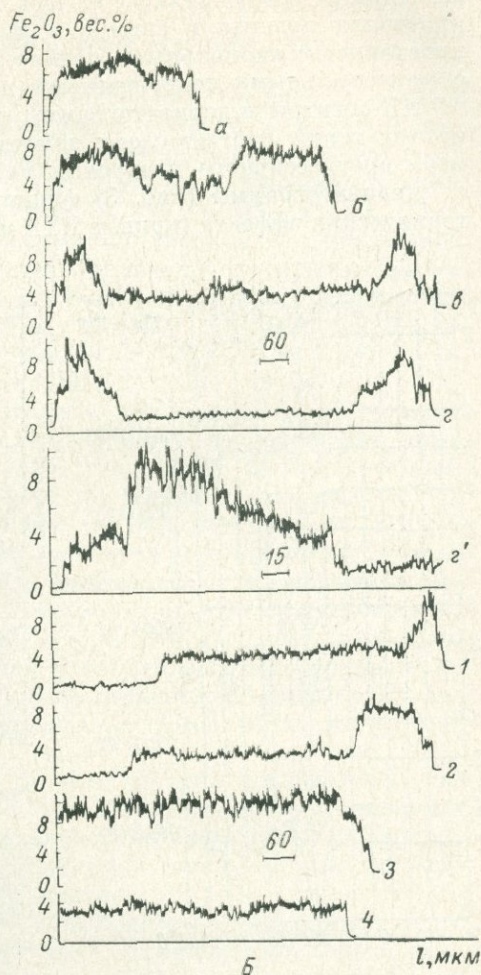
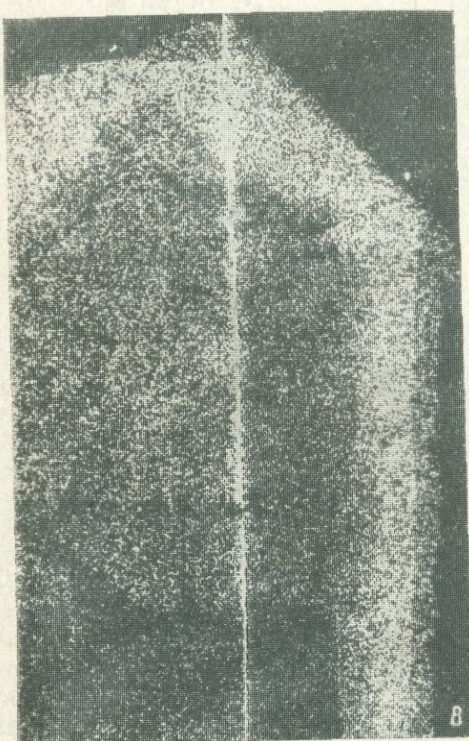
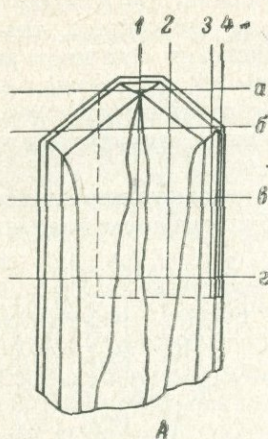


Рис. 2. Распределение примеси железа в кристалле пренита.

А — схема профилей (1—4 и а—2) в кристалле (штриховой линией отмечен сканируемый участок); Б — концентрационные кривые железа по профилям (все железо пересчитано на Fe_2O_3); В — изображение сканированного участка кристалла (600×90 мкм) в рентгеновых лучах $Fe_{K\alpha}$; Г — количественная схема распределения железа в кристалле (1—1; 2—2—4; 3—6—11 вес. % — все железо пересчитано на Fe_2O_3).

Понятными становятся колебания оптических констант пренитов с повышенными содержаниями железа. Простое сравнение микрофотографии кристалла пренита и снимка в лучах железа показывает, что участки кристаллов с аномальными оптическими свойствами соответствуют зонам с максимальными содержаниями железа (рис. 1, *a—в*; рис. 2, *A—Г*).

ИК-спектры и дериватограммы пренитов с различными содержаниями железа также подтверждают заметные изменения структуры пренита по мере прогрессивного внедрения Fe^{3+} на место Al^{VI} .

Дериватограммы (рис. 3) фиксируют два высокотемпературных эндотермических эффекта (кривые ДТА и ДТГ), обусловленные удалением воды

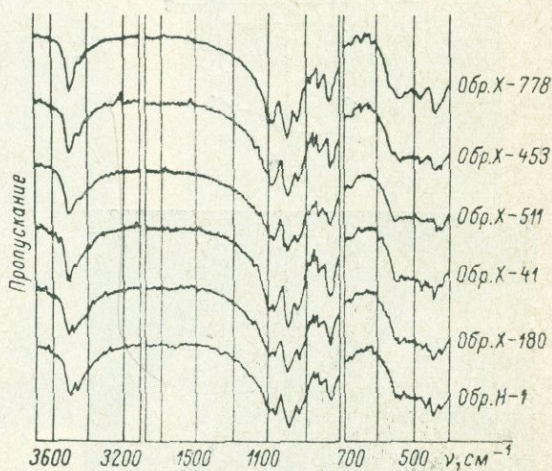
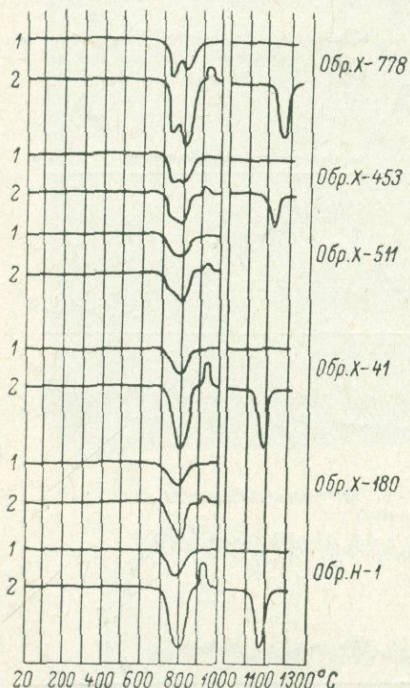


Рис. 3. Кривые ДТГ (1) и ДТА (2) пренитов с различными содержаниями железа.

Рис. 4. ИК-спектры пренитов с различными содержаниями железа.

из структуры в 2 этапа, и один экзоэффект (кривые ДТА), вызванный кристаллизацией безводных минералов после разрушения структуры пренита. Полученные данные типичны для пренита (Дир и др., 1966). Кроме того, на приборе УТА-1 установлен высокотемпературный эндотермический пик — плавление продуктов разложения пренита (рис. 3).

Обезвоживание пренита обр. X-778, имеющего низкое содержание железа, происходит в интервале $730—900^{\circ}C$ в два этапа, причем в первый выделяется около 60% от общего количества воды.* Такой характер обезвоживания свидетельствует о двух структурных положениях ионов $(OH)^-$ в прените. Образцы пренита с высоким содержанием железа теряют воду в более узком интервале температур ($730—870^{\circ}C$). Для них характерно сближение (обр. X-180) или почти полное слияние (обр. X-41 и H-1) двух эндотермических эффектов (постепенно исчезает более низкотемпературный пик). С каждым из эффектов теряется примерно равное количество воды (уменьшается количество низкотемпературной «воды»). Обр. X-453 и X-511 по характеру обезвоживания занимают промежуточное положение между маложелезистым и обогащенными железом образцами. Высоко-

* Потеря веса обр. X-778 и других определены по кривым ТГ дериватограмм, не приведенным на рис. 3.

температурные экзо- и эндотермические эффекты для обр. X-778 имеют место при более высоких температурах (соответственно при 970 и 1250° С), чем для обогащенных железом разновидностей пренита (для обр. Н-1 при 930 и 1200° С — см. рис. 3).

В результате полного термического разложения пренита с низким содержанием железа (обр. X-778) образуется анортит и волластонит, линии которых фиксируются на рентгенограмме прокаленного образца. Порошок при этом сохраняет белый цвет. При прокаливании пренита с более высоким содержанием железа (обр. X-453, X-511, X-180, X-41 и Н-1) кроме перечисленных новообразований возникают подчиненное количество кристобалита и окислы железа. Последние окрашивают пробы в желтый и бурый цвет. Термическое разложение пренита схематически можно изобразить двумя реакциями: $\text{Ca}_2\text{Al} < \text{AlSi}_3\text{O}_{10} > (\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) + \text{Ca}[\text{SiO}_3] + \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{Ca}_3\text{Fe} < \text{AlSi}_3\text{O}_{10} > (\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) + 3\text{Ca}[\text{SiO}_3] + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением количества железа в прените, по-видимому, имеет место выравнивание двух положений гидроксила в прените, «вода» становится более связанной (первый низкотемпературный эндоэффект постепенно исчезает).

ИК-спектроскопическое исследование тех же образцов пренита (UR-20, пробы в виде таблеток с KBr) показало, что по мере возрастания железа в исследованных пробах их ИК-спектры претерпевают непрерывные изменения (рис. 4). Во всех ИК-спектрах отмечаются две полосы поглощения, характерные для колебаний ОН-групп: 3450 и 3500 см⁻¹. Наличие двух максимумов свидетельствует о различной энергии связи этих групп, т. е. о двух положениях гидроксила в структуре пренита. Последние проявляются в различных температурных интервалах обезвоживания на дериватограммах (рис. 3).

С возрастанием железа в пробах в их ИК-спектрах наблюдается увеличение интенсивности полосы 3450 см⁻¹ (с большей энергией связи) по отношению к полосе 3500 см⁻¹, т. е. «вода» в высокожелезистых разновидностях пренита сильнее удерживается структурой, чем в маложелезистых, что подтверждает данные термического анализа.

В ИК-спектрах пренитов с высоким содержанием железа происходит раздвоение полосы 430 см⁻¹ на 420 и 440 см⁻¹. Предположительно максимум поглощения 430 см⁻¹ можно отнести к дважды вырожденному деформационному колебанию группы Si—O. При внедрении железа в кристаллическую решетку пренита, по-видимому, происходит снятие вырождения колебания группы Si—O и расщепление полосы, что наряду с более слабым разрешением всех полос в ИК-спектрах железистых пренитов свидетельствует о некотором искажении структуры пренита при вхождении в нее заметных количеств Fe³⁺.

Параметры элементарной ячейки пренитов с различными содержаниями железа, рассчитанные по их дифрактограммам, приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Параметры элементарной ячейки пренитов с различным содержанием железа, Å

Параметр	T. Zoltai (1967)	X-778	X-453	X-511	X-41	X-180	Н-1
a	4.646±0.002	4.64±0.01	4.64±0.01	4.65±0.01	4.66±0.01	4.67±0.01	4.67±0.01
b	5.483±0.002	5.47±0.01	5.47±0.01	5.47±0.01	5.47±0.01	5.47±0.01	5.47±0.01
c	18.486±0.006	18.47±0.03	18.50±0.03	18.53±0.03	18.55±0.03	18.55±0.01	18.55±0.03

Примечание. Условия съемки: дифрактометр УРС-50И, Cu-анод, Ni-фильтр, 8 ма, 14,5 кв, 0,5 град./мин., эталон — NaCl. Номера образцов те же, что и в табл. 1.

Видно, что параметры решетки образца с низкими содержаниями железа (1.26 вес.%) близки к уточненным рентгеновским константам пренита, полученным при монокристалльной съемке (Zoltai, 1967). С увеличением содержания железа в прените a и b меняются относительно слабо, в то время как c заметно увеличивается (от 18.47 до 18.58 Å).

Установленная динамика параметров элементарной ячейки пренита по мере возрастания содержания в нем железа хорошо согласуется с основным структурным мотивом пренита (Peng Sze-Tzung и др., 1959) и характером изоморфизма. Более крупные катионы Fe^{3+} , замещая Al^{VI} , входят между листами $\langle AlSi_3O_{10} \rangle$, тем самым вызывая увеличение параметра c ; a и b при этом меняются сравнительно слабо.

Такой изоморфизм не может быть значительным в силу заметных различий радиусов ионов Fe^{3+} (0.64 Å) и Al^{3+} (0.51 Å) (Rösler, Lange, 1965). Он ограничен, вызывает искажения в решетке пренита, фиксируемые оптическими аномалиями в минерале, а также результатами рентгенометрического, термического и ИК-спектроскопического анализов.

ЛИТЕРАТУРА

- Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия, М., ИЛ, 1953.
Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 3. М., «Мир», 1966.
Золотухин Б. В., Васильев Ю. В., Зюзин Н. И. Высокожелезистая разновидность пренита и новая диаграмма для пренитов. — ДАН СССР, 1965, т. 164, № 6.
Золотухин В. В., Васильев Ю. В., Смекалкин А. Г., Бакуменко И. Г. Бабингтонит-пренит-пумшеллиитовая парагенетическая ассоциация в метасоматитах Норильска. — В кн.: Матер. по генет. и эксперимент. минералогии. Т. V. Новосибирск, «Наука», 1967.
Рудашевский Н. С. Минералогия и условия образования околорудных метасоматитов Ховуаксинского Ni-Co месторождения. Автореф. канд. дис., Л., 1971.
Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф. Изучение тонкой зональности минералов методом микрозондового рентгеноспектрального анализа. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 3.
Peng Sze-Tzung, Chou Kund-Du, Tang You-Chi. The structure of prehnite. — Acta Chemica Sinica, 1959, vol. 25, № 1.
Rösler H. I., Lange H. Geochimische Tabellen. Leipzig, 1965.
Zoltai T. Ordering of tetrahedral aluminium in prehnite, $Ca_2(Al, Fe^{3+})[Si_3AlO_{10}] \cdot (OH)_2$. — Amer. Miner., 1967, vol. 52, № 7—8.

А. А. Кашаев, Е. К. Васильев

О ПАРАМЕТРАХ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ФОЛЬБОРТИТА ПРИ 20 И $-196^\circ C$

С целью дальнейшего уточнения структуры фольбортита нами принято дополнительное исследование монокристалла этого минерала, охлажденного жидким азотом.

Из кфорограмм (Mo-излучение), полученных при вращении кристалла (размером ~ 0.4 мм) вокруг оси b при комнатной температуре, было установлено, что на уровнях обратной решетки с $k \neq 0$ обнаруживается сверхструктура по оси $c' = 7.27^* \times 2 = 14.54$ Å, не наблюдавшаяся ранее (Кашаев, Бакакин, 1968), очевидно, ввиду малой интенсивности дополнительных рефлексов. С увеличением значения k интенсивность сверхрефлексов

* Ранее (Кашаев, Бакакин, 1968) ошибочно указан параметр $c = 7.21$ Å.

возрастает. Съемки при вращении вокруг оси a подтвердили наличие сверхпериода.

Учет рефлексов сверхструктуры изменяет симметрию фольбортита. На дифракционных картинах наблюдается два типа погасаний: для рефлексов hkl $h+k \neq 2n$ и для рефлексов $h0l$ $l \neq 2n$. На основании этих данных моноклинная элементарная ячейка фольбортита характеризуется параметрами: $a=10.6$; $b=5.86$, $c=14.54$ Å, $\beta=95^\circ 05'$, ф. гр. $C2/c$ или Cc .

Е. М. Байгулов (1970), исследуя фольбортит того же месторождения, нашел, что он имеет триклинную сингонию. Это несомненно ошибочное заключение вызвано, по-видимому, тем, что автор использовал для съемки неудачный кристалл (двойник?) и не обнаружил плоскости симметрии, наличие которой установлено ранее (Кашаев, Бакакин, 1968) и в настоящей работе.

Для исследования охлажденного монокристалла было изготовлено специальное приспособление. Струя азота поступала сверху на кристалл из стакана молибденового стекла (диаметром 3—4 см и длиной около 30 см) через сопло диаметром примерно 0.5 мм. Регулировка скорости вытекания азота осуществлялась игольчатым запором. Чтобы улучшить теплоизоляцию, стакан был помещен в пенопластовый брусок. Это устройство крепилось на ширме гониометра КФОР над гониометрической головкой.

От охлажденного кристалла были получены развертки 0, 1, 2 и 3 слоевых линий при вращении вокруг оси b . Положения основных рефлексов и их интенсивности на кфорограммах для охлажденного и находящегося при 20° С кристалла фольбортита идентичны, положение же сверхструктурных рефлексов оказалось иным: при тех же примерно параметрах элементарная ячейка становится объемноцентрированной. Интенсивность рефлексов сверхструктуры возрастает с увеличением индекса k . У зоны $h0l$ эти рефлекссы отсутствуют. На рентгенограммах наблюдается плоскость симметрии, перпендикулярная к оси b .

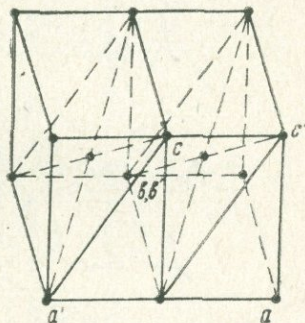
Сохраняя ориентировку осей a и b , лежащих в плоскости спайности, объемноцентрированную ячейку можно заменить на бокоцентрированную с тем же объемом (рисунок) согласно уравнениям: $a'=-a$; $b'=b$; $c'=a+c$. Уравнения преобразования индексов: $h'=-h$; $k'=k$; $l'=h+l$. Симметрия новой ячейки характеризуется погасаниями: для рефлексов hkl $k+l \neq 2n$ и для рефлексов $h0l$ $h \neq 2n$.

Таким образом, моноклинная бокоцентрированная элементарная ячейка охлажденного жидким азотом фольбортита имеет параметры: $a=10.6$; $b=5.86$; $c=17.2$ Å, $\beta=122^\circ 3'$, ф. гр. $A2/a$ или Aa (симметрия ячейки в объемноцентрированной установке $I2/a$ или Ia).

Неизменность основной дифракционной картины кристалла фольбортита, находящегося при комнатной температуре и охлажденного, позволяет считать, что основной каркас структуры сохраняется в этом температурном интервале. Характер различного проявления сверхструктуры, по-видимому, вызван изменением в положениях молекул H_2O .

ЛИТЕРАТУРА

- Байгулов Е. М. Рентгенометрическое исследование фольбортита. — В кн.: Рентгенография минерал. сырья, № 7. Л., «Недра», 1970.
Кашаев А. А., Бакакин В. В. Кристаллическая структура фольбортита $Cu_3(OH)_2 \cdot V_2O_7 \cdot 2H_2O$. — ДАН СССР, 1968, т. 181, № 4.



Ориентировка осей объемноцентрированной (a , b , c) и бокоцентрированной (a' , b' , c') ячеек охлажденного фольбортита.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ АНТИМОНИТА НА ВОЗДУХЕ

Материалом для исследования послужил спектрально чистый монокристалл антимонита из месторождения о. Сикоку (Япония), полученный из минералогического музея ЛГУ. Образцы из других месторождений содержали значительные количества кварца.

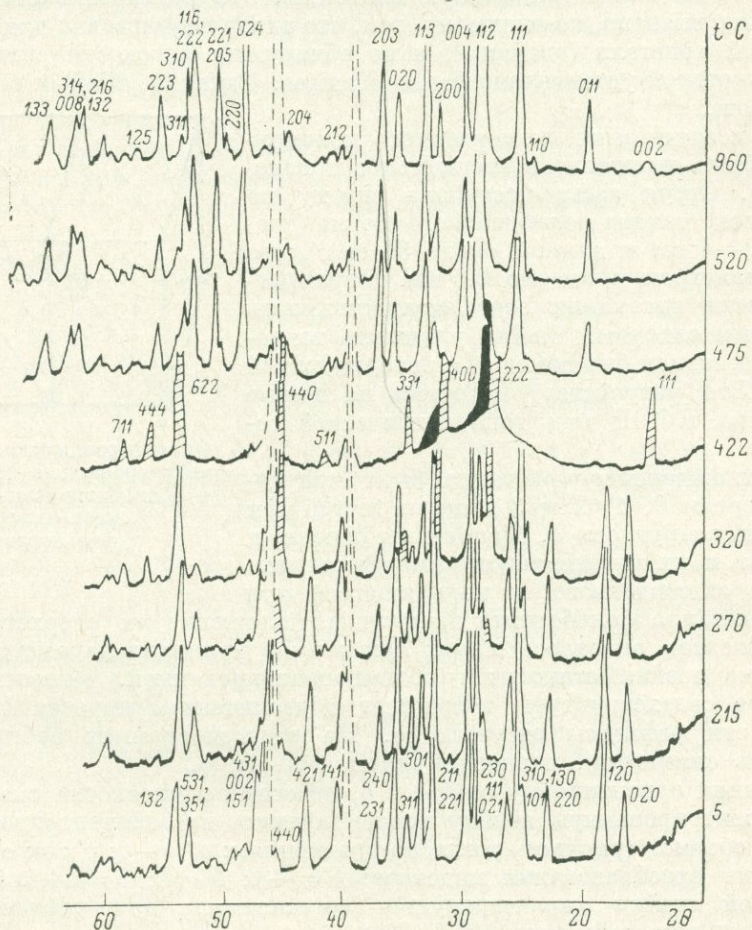


Рис. 1. Диффрактограммы продуктов нагревания антимонита на воздухе (пунктиром обозначены пики платины-эталоны, штриховкой — пики сенармонита, зачернены пики валентинита, $\text{CuK}\alpha$).

Съемку вели на рентгеновском диффрактометре ДРОН-1 в высокотемпературной приставке КРВ-1100 на воздухе на медном фильтрованном излучении, скорость движения счетчика 1 и 0.5 град./мин. и ленты 1200 мм/час., скорости счета 500, 200 и 100 имп./сек.

Порошок антимонита наносили на платиновую подложку-стандарт (Филатов, 1971). Слой порошка толщиной 0.1—0.2 мм неполностью поглощал рентгеновское излучение, поэтому в регистрируемой дифракционной картине присутствовали пики подложки-платины, которые использовали для контроля за изменением величины поправок $\Delta 2\theta$ при изменении температуры. Все съемки воспроизводили несколько раз.

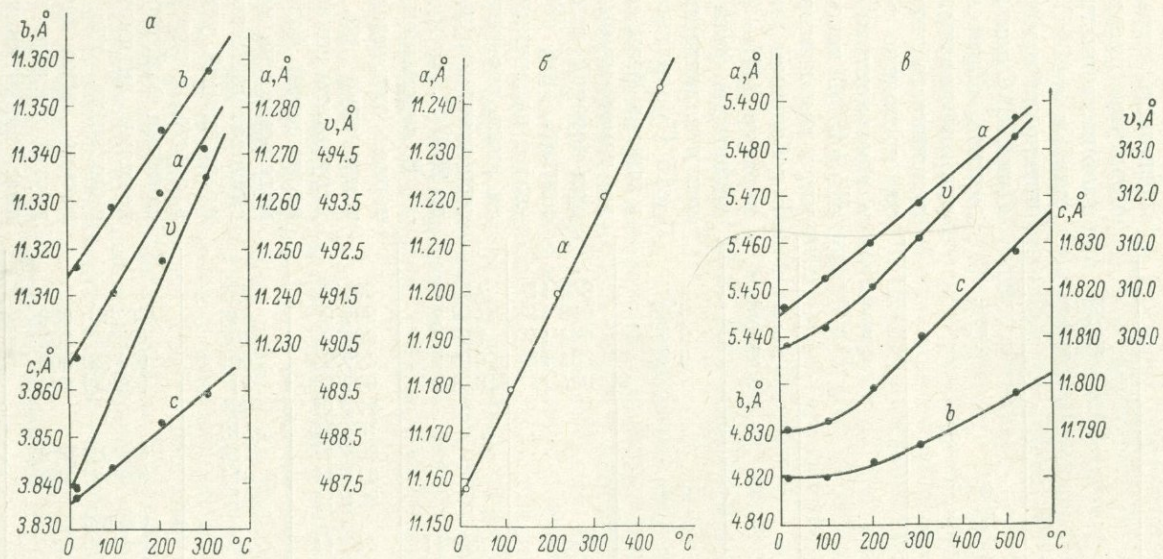


Рис. 2. Зависимость параметров ячейки антимонита (а), сенармонита (б) и сервантита (в) от температуры.

Параметры ячейки и коэффициенты теплового расширения изученных фаз

Фаза	hkl (2 θ CuK α при комнатной температуре)	t, °C	Параметры ячейки, Å			$\alpha \cdot 10^{-6}$					
			a	b	c	a _a	a _b	a _c	α_V	$\alpha_{ср}$	α
Антимонит	060 (48,25)	18	11,227	11,316	3,836	14,4	12,8	20,9	48,1	16,0	15,28 при 40° C (Niggli, 1926; Минералы, 1960)
	610 (40,39)	93	11,244	11,329	3,843						
	132 (54,25)	205	11,262	11,345	3,853						
	720 (59,94)	307	11,272	11,357	3,859						
Сенармонтит	242 (60,60)	40	11,158			18,3			54,9		19,63 при 40° C (Hintze, 1897; Минералы, 1965)
	662 (74,08)	110	11,179								
	840 (76,32)	217	11,200								
Сервантит	004 (30,32)	42	5,440	4,810	11,790	29,0	4,0	2,5	32,5	10,8	
	200 (32,89)	100	5,452	4,810	11,792	29,0	6,2	5,9	42,1	13,7	
	202 (36,33)	207	5,460	4,814	11,799	29,0	9,0	7,6	45,6	15,2	
	020 (37,39)	310	5,468	4,817	11,810	29,0					
		525	5,482	4,827	11,828						

По данным высокотемпературной рентгенографии (рис. 1), при средней скорости нагрева 1 град./мин. (с учетом времени нагрева, выдержки и съемки) антимонит остается однофазным до температуры $270 \pm 15^\circ \text{C}$. Погрешность определения температуры превращения складывается из инструментальной ошибки $\pm 10^\circ \text{C}$ и половины интервала измерения $\pm 5^\circ \text{C}$. При 270°C появляется сенармонтит. Причем дифрактограммы показывают, что интенсивность пиков антимонита постоянно уменьшается, а сенармонтита растет. При $415 \pm 15^\circ \text{C}$ исчезает антимонит и появляется валентинит. В небольшом интервале температур ($415-430^\circ \text{C}$) определены две фазы — сенармонтит и валентинит. При $430 \pm 15^\circ \text{C}$ появляется сервантит, и эти три фазы сосуществуют до температуры $470 \pm 15^\circ \text{C}$, при которой исчезает сенармонтит. При $480 \pm 15^\circ \text{C}$ исчезает валентинит, и остается лишь сервантит, который сохраняется при нагревании до 900°C .

В отдельных опытах материал охлаждали с разных температур до комнатной. Результаты показали, что при охлаждении фазовый состав материалов не меняется. Последовательность фазовых превращений, установленных в опыте, согласуется с описанными в литературе изменениями антимонита в зоне окисления, где он сравнительно легко дает окислы и другие кислородные соединения: валентинит, сенармонтит, стибиконит, гидросервантит, биндгеймит (Минералы, 1960).

Индексы максимумов на дебаеграмме брали по ASTM, 6—0474 для антимонита, 5—0534 для сенармонтита, 11—

694 для сервантита. Тепловое расширение кристаллов изучали с эталонированием по рефлексам платины: 200 (46°28) и 220 (67°54) для антимонита, 220, 311 (81°36) и 420 (123°00) для сенармонита и 111 (39°80), 200 и 220 для сервантита (углы 2θ при 20° С). Все образцы нагревали с комнатной температуры. Сенармонит получен по антимониту нагреванием до 400° С с последующим охлаждением до комнатной температуры, а сервантит — нагреванием до 600° С.

А н т и м о н и т Sb_2S_3 . Зависимость параметров ромбической ячейки антимонита от температуры в пределах погрешности опыта линейна. Рассчитанные по прямой рис. 2, а коэффициенты теплового расширения представлены в таблице. Видно, что расширение структуры антимонита довольно резко анизотропно. Оно максимально вдоль оси c и в полтора—два раза слабее в перпендикулярной плоскости. Полученный характер анизотропии расширения выглядит несколько неожиданным. Наличие у антимонита спайности по (010) показывает, что наиболее слабые связи в структуре направлены вдоль оси b , по которой следовало ожидать максимального расширения при нагревании. Однако оно оказалось минимальным ($\alpha_b = 12.8 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹). Наиболее сильные связи структура антимонита имеет внутри выполняющих структуру цепочек, ориентированных вдоль оси c , по которой следовало ожидать минимального расширения. Однако оно оказалось максимальным ($\alpha_c = 20.9 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹). Среднее значение коэффициента теплового расширения антимонита (16.0×10^{-6} град.⁻¹) согласуется с имеющимся в литературе (Niggli, 1926; Минералы, 1960) значением $15.28 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹, измеренным при 40° С дилатометрическим методом.

С е н а р м о н и т Sb_2O_3 . Зависимость параметров кубической ячейки сенармонита от температуры при нагревании имеет линейный характер. Рассчитанный по прямой рис. 2, б коэффициент теплового расширения ($\alpha_a = 18.3 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹) согласуется со значением $\alpha = 19.63 \times 10^{-6}$ град.⁻¹, измеренным при 40° С дилатометрическим методом (Hintze, 1897; Минералы, 1965). Кристаллическая структура сенармонита состоит из молекул Sb_4O_6 , расположенных по позициям структурного типа алмаза. Слабые связи между молекулами определяют основные физические свойства сенармонита: легкую растворимость, низкую температуру плавления, низкую твердость (Минералы, 1965) и, в частности, интенсивное тепловое расширение.

С е р в а н т и т $Sb^{+3}Sb^{+5}O_4$, ромбическая сингония. На рис 2, в видно, что зависимость от температуры для параметра a линейна, а для параметров b и c нелинейна. Коэффициенты теплового расширения приведены в таблице. Расширение структуры сервантита максимально вдоль оси a ($\alpha_a = 29.0 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹), что в три и больше раз превышает расширение вдоль осей b и c и не согласуется с совершенной спайностью по (001) и менее ясной по (010) (Минералы, 1967). Поскольку параметры ячейки удалось измерить лишь по малоугловым отражениям ($2\theta = 30 \div 40^\circ$), сведения о параметрах нуждаются в уточнении. Однако основная черта теплового расширения сервантита — резкое расширение вдоль оси a — не подлежит сомнению.

Тепловое расширение валентинита здесь не изучали, поскольку он присутствовал в незначительных количествах в смеси и был представлен лишь двумя наложенными максимумами в малоугловой области.

Таким образом, полученные результаты указывают последовательность фазовых превращений антимонита при нагревании в окислительной среде. При использовании этих данных для понимания геологических процессов необходимо учитывать роль среды, времени и некоторых других факторов.

Установленная анизотропия тепловых деформаций антимонита и сервантита не согласуется с имеющейся в этих минералах спайностью. Интенсивное тепловое расширение сенармонтита является следствием слабых межмолекулярных связей в структуре этого минерала.

ЛИТЕРАТУРА

- Минералы. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 251—257.
Минералы. Т. II. вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1965, с. 91—101.
Минералы. Т. II. вып. 3. М., «Наука», 1967, с. 378—380.
(Филатов С. К.) Filatov S. K. Anomale Wärmeausdehnung von V_2O_5 . — Kristall und Technik, 1971, Bd. 6, № 6.
Hintze C. Handbuch der Mineralogie. 1897—1939.
Niggli P. Lehrbuch der Mineralogie. II — Spezielle Mineralogie. Berlin, 1926.

И. А. Будько, Г. А. Митенков

ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПЕНТЛАНДИТА

Пентландит — основной источник никеля и кобальта в медно-никелевых рудах, поэтому детальному изучению этого минерала уделяется большое внимание.

Д. Лундквист (Lundqvist, 1947) применил впервые термин « π -фаза» для обозначения синтетической фазы типа $D8_9$ с различным отношением Ni : Fe в системе Fe—Ni—S. После этого были описаны другие двойные и тройные фазы этого типа и было предложено целесообразным сохранить термин Д. Лундквиста для всех фаз, несмотря на их действительную стехиометрию.

Еще недавно (Кноп и др., 1965) считалось, что природная π -фаза (пентландит) может состоять из ограниченного числа элементов — Fe, Ni, Co и S. Была проведена серия экспериментов по синтезу образцов состава Co_8MS_8 , где $M=Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Os, Ir$ и Pt. Оказалось, что ни один из этих элементов (исключая кобальт) не снижают параметра ячейки $\pi=(Co, S)$, хотя Fe, Ni, Ru, Rh и Pd увеличивают ее значительно. На этом основании был сделан вывод, что, за исключением пяти последних, металлы не входят в структуру π -фазы в каком-либо заметном количестве.

За последние годы в институте Гипроникель была выполнена большая работа по изучению химического состава пентландита из сплошных руд Галнахского месторождения. Постановка работы обусловлена теми противоречивыми суждениями, которые имелись в литературе по этому вопросу. Действительно, со времени открытия пентландита (1856 г.) представления о его составе менялись неоднократно. В ранних работах пентландит рассматривался как моносulfид железа и никеля, в котором соотношение металлов изменяется в широких пределах. В 1936 г. было установлено (Lundqvist и др., 1936), что пентландит изоструктурен с искусственным соединением Co_9S_8 и его формулу следует писать в виде $(Fe, Ni)_9S_8$. Эта формула, хорошо согласующаяся с постоянным дефицитом серы по отношению к металлам, была подтверждена более поздними рентгенометрическими исследованиями (Pearson, Buerger, 1956; Кноп, Ibrahim, 1964). Следует подчеркнуть, что в опубликованных в период 1936—1959 гг. химических анализах пентландита отмечались довольно узкие пределы колебаний в содержании железа и никеля, что послужило в конечном итоге основанием для утверждения постоянства химического состава данного минерала.

Обнаружение в рудах некоторых месторождений Финляндии пентландита с высоким содержанием кобальта (Кочво и др., 1959) показало, что в пентландите железо и никель могут полностью замещаться кобальтом. В то же время по другим данным (Кноп, Ibrahim, Sutarno, 1965) независимо от содержания кобальта отношение никеля и железа в пентландите всегда близко к единице. Что же касается пентландита из руд сульфидных медно-никелевых месторождений, то указанные авторы однозначно заявляют, что «классические, т. е. низкокобальтовые пентландиты» характеризуются незначительными колебаниями химического состава (отношение Ni : Fe меняется от 1.00 до 1.15).

Изучение с помощью микронзонда химического состава пентландита из сплошных руд месторождений Талнахского рудного узла (Шишкин и др., 1971) подтвердило постоянный избыток металлов над серой (среднее отношение Me : S = 1.11 : 1 — из 42 анализов), в то же время обнаружены широкие вариации в содержаниях никеля (23.50—39.43%) и железа (26.40—41.30%). В сплошных рудах состав пентландита закономерно изменяется от одного типа руд к другому: от пирротиновых руд к кубанитовым и далее к халькопиритовым (и талнахитовым) количество железа в пентландите увеличивается, а никеля и кобальта уменьшается (среднее отношение суммы никеля и кобальта к железу соответственно 1.02, 0.81, 0.73). Выводы о значительных и закономерных изменениях состава пентландита в рудах Талнахского и Октябрьского месторождений подтверждены в последнее время исследованиями А. Д. Генкина и др. (1971) и Д. А. Додина и др. (1971).

Наличие меди в химических анализах пентландита обычно связывают с механической примесью сульфидов меди. При анализе на рентгеновском микроанализаторе влияние примесей сведено к минимуму, поэтому постоянное присутствие малых количеств меди в пентландите объясняется, по-видимому, вхождением ее в решетку минерала.

В процессе детального исследования пентландита нами были обнаружены две его разновидности: медистая и серебросодержащая (Митенков и др., 1970; Шишкин и др., 1971).

Медистый пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu})_9\text{S}_8$ является новой разновидностью пентландита, утвержденной Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества. Медистый пентландит отмечен в зонах перехода от сплошных кубанитовых к талнахитовым рудам в ассоциации с пирротином, кубанитом, талнахитом, халькопиритом, пентландитом и макинавитом. Твердость минерала 118.5—153.5 кгс/мм². Цвет коричнево-розовый, в отраженном свете розовато-серый. Изотропен. Состав в двух образцах (вес.%, соответственно): Fe — 42.7, 42.4; Ni — 15.3, 16.3; Cu — 5.8, 6.5; Co — н. о., 0.22; S — 36.2, 34.0; сумма 100.0, 99.42. Расчет дебаеграмм показывает, что все линии хорошо индицируются по структурному мотиву пентландита, но параметр элементарной ячейки оказался большим, чем у пентландита ($a = 10.38 \pm 0.01 \text{ \AA}$).

Серебросодержащий пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ag})_9\text{S}_8$ — новая разновидность пентландита, также утвержденная Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества. Он встречается в сплошных пирротиновых и кубанитовых рудах в пространственной связи с пентландитом и халькопиритом. Твердость минерала 162—173 кгс/мм². В отраженном свете буровато-коричневый, очень похож на борнит. Изотропен. Состав в двух образцах (вес.%, соответственно): Fe — 38.24, 36.66; Ni — 17.05, 19.05, Ag — 13.77, 14.77; Cu — 0.50, 0.06; Co — 0.06, 0.03; S — 31.18, 30.70; сумма 100.81, 101.24. Рентгенометрическое изучение свидетельствует в основном о сходстве структуры этого минерала со структурой пентландита (главные линии 3.186, 2.033, 1.863, 1.371 \AA), $a = 10.56 \pm$

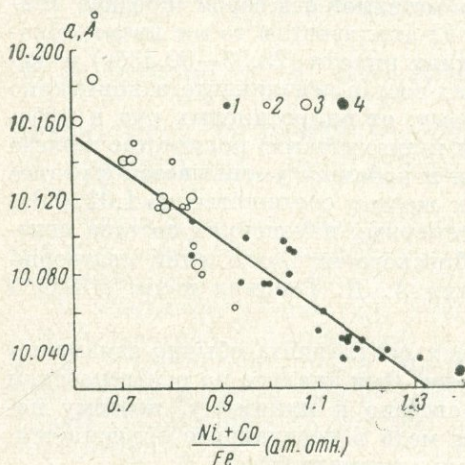
$\pm 0.02 \text{ \AA}$. Однако наличие нескольких слабых сверхструктурных рефлексов на рентгенограмме ($d=1.43, 1.17$) говорит о нарушениях в основном мотиве пентландитовой решетки.

Изучение продуктов термической обработки медно-никелевых руд показало, что они могут включать фазы со структурой пентландита, которые содержат лишь медь и серу. Так, при восстановительном обжиге кубанита (CuFe_2S_3) до $\sim 900^\circ \text{C}$ может образовываться троилит (FeS) и фаза x , представляющая собой, очевидно, сульфид меди и имеющая пентландитовую решетку с параметром $a=10.20 \text{ \AA}$.

При рентгенометрическом изучении продуктов рудно-термической плавки из медного концентрата было обнаружено соединение, аналогичное x -фазе. Исследование его состава рентгеновским микроанализатором «Камека» установило присутствие лишь меди и серы.

Таким образом, медь весьма охотно участвует в образовании решетки типа пентландита как в природных, так и искусственных соединениях.

Учитывая все вышесказанное, общую формулу пентландита, очевидно, целесообразно изображать в виде $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ag})_9\text{S}_8$.



Зависимость параметра элементарной ячейки пентландита от состава.

1 — пентландит из пирротиновых руд; 2 — из кубанитовых руд; 3 — из халькопиритовых руд; 4 — из халькозино-борнитовых руд.

Химический состав пентландита тесно связан с размерами его элементарной ячейки. Так, исследованиями Д. Лундквиста (Lundqvist, 1947), О. Нопа и М. А. Ибрагима (Кнор, Ibrahim, 1961) установлено, что в ряду синтетического пентландита размер его элементарной ячейки нелинейно возрастает с увеличением содержания железа. Р. В. Шуман и Л. А. Кларк (Shewman, Clark, 1970) для синтетических пентландитов вывели уравнение, связывающее значение d_{115} пентландита с весовым отношением железа к никелю (x_1):

$$d_{115} = 1.9407 - 0.0023x_1 + 0.0077x_1^2.$$

На примере изучения пентландитов из сплошных руд месторождений Талнахского рудного узла нами показано, что более высокие значения параметра элементарной ячейки отмечаются у обогащенного железом пентландита их халькопиритовых (и талнахитовых) руд ($a=10.08 \div 10.16 \text{ \AA}$), и наоборот, более низкие у обогащенного никелем пентландита из халькозинборнитовых руд ($a=10.03 \text{ \AA}$). Материал для рентгенометрического анализа отбирался из образцов, где уже был известен состав пентландита. Отбор производился с помощью микробура. Съемка велась на аппарате ДРОН-1, а также на рентгеновском дифрактометре «Гейгерфлекс» японской фирмы «Ригаку Дэнки» на медном излучении. В качестве стандартного вещества использовался кварц. Точность определения параметра элементарной ячейки $\pm 0.005 \text{ \AA}$. Всего изучено более 50 образцов.

Из данных, графически представленных на рисунке, отчетливо выявляется положительная зависимость между составом пентландита и параметром его элементарной ячейки: при увеличении содержания железа

параметр возрастает. Уравнение, связывающее эти величины, имеет вид прямой: $a = -0.185x_2 + 10.265$, где a — значение параметра элементарной ячейки пентландита, Å, а x_2 — атомное отношение суммы никеля и кобальта к железу. Это уравнение несколько проще уравнения Р. В. Шумана и Л. А. Кларка и может быть использовано на практике.

Изменение метрики решетки у соединений со структурой пентландита в зависимости от состава становится понятной при сравнении атомных радиусов элементов, участвующих в ее построении. Так, при изменении отношения суммы атомов никеля и кобальта к железу (значения атомных радиусов этих элементов соответственно 1.24, 1.25, 1.26 Å) от 1.4 до 0.6 ребро элементарной ячейки возрастает от 10.03 до 10.16 Å. Присутствие меди (атомный радиус 1.28 Å) в решетке медистого пентландита увеличивает параметр решетки a до 10.38 Å.

Атомный радиус серебра значительно больше (1.44 Å), поэтому в серебросодержащем пентландите наряду со значительным увеличением параметра a (10.56 Å) наблюдается искажение решетки и появление сверхструктурных рефлексов на рентгенограмме.

Установлено, что химический состав пентландитов связан с их физическими свойствами. Так, с увеличением содержания железа уменьшается отражательная способность и снижается твердость минерала, хотя последняя зависимость выявляется менее отчетливо. Соответственно содержание никеля действует в обратном направлении.

ЛИТЕРАТУРА

- Генкин А. Д., Гладышев Г. Д., Дистлер В. В., Филимонова А. А., Хитров В. Г. Закономерности распределения и формы нахождения элементов группы платины в рудах Норильских месторождений. Автореф. работ сотрудников ИГЕМ за 1970 г. М., изд. ИГЕМ АН СССР, 1971.
- Додин Д. А., Шатков В. А., Изюитко В. М., Батуев Б. Н., Мерлина Ф. Е., Будько И. А. О составе сульфидов Талнахского медно-никелевого месторождения. — В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильск. района. Л., изд. НИИГА, 1971.
- Митенков Г. А., Будько И. А., Михайлов В. А., Карпенков А. М., Шишкин И. Н. Медистый пентландит в рудах Талнахского месторождения. — Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1970, ч. 99., вып. 6.
- Шишкин И. Н., Митенков Г. А., Михайлова Н. С., Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф., Карпенков А. М., Кондратьев А. В., Будько И. А. Богатая серебром разновидность пентландита. — Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1971, ч. 100, вып. 2.
- Кноор О., Ibrahim M. A. Chalcogenides of the transition elements. II. Existence of π -phase in the M_9S_8 section of the system Fe—Co—Ni—S. — Can. Journ. Chem., 1961, vol. 39, № 2.
- Кноор О., Ibrahim M. A., Sutarno. Chalcogenides of the transition elements. IV. Pentlandite, a natural π -phase. — Can. Miner., 1965, t. 8, vol. 3.
- Ковво О., Нухма М., Vuorelainen Y. A natural cobalt analogue of pentlandite. — Amer. Miner., 1959, vol. 44, № 7—8.
- Lundqvist D. X-ray studies on the ternary system Fe—Ni—S. — Arkiv for Kemi, Min., Geol., 1947, vol. 24 A, № 22.
- Lindqvist M., Lindqvist D., Westgren A. The cristall structure of Co_9S_8 and of pentlandite $(Ni, Fe)_9S_8$. — Svensk. Kemi Tidskr., 1936, vol. 48.
- Pearson A. D., Buerger N. J. Confirmation of the crystal structure of pentlandite. — Amer. Miner., 1956, vol. 41, № 9—10.
- Shewman R. W., Clark L. A. Pentlandite phase relation in the Fe—Ni—S system and notes on the monosulfide solid solution. — Can. Journ. Earth. Sci., 1971, vol. 7, p. 67.

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД И МИНЕРАЛОВ ПРИ ИХ НАГРЕВАНИИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Сульфидные медно-никелевые месторождения являются комплексным сырьем на никель, медь, кобальт и целый ряд редких и благородных металлов. Технологические схемы переработки включают в качестве подготовительной операции одну или две стадии обжига. Для отработки наиболее рациональных параметров процессов обжига необходимо было изучить поведение при нагревании руд, концентратов и главных сульфидных минералов. Эксперименты по нагреванию проводились ступенчато в широком диапазоне температур (350, 600, 620, 800, 1000° С) в восстановительной (Н₂), окислительной (воздух) и нейтральной (Ar) средах при выдержках от 15 мин. до 10 час., при постоянном расходе газа 4 л/мин.; охлаждение быстрое, в струе того же газа (может быть приравнено к закалке). Продукты обжига представляют собой сложную тонкодисперсную смесь различных фаз. При их исследовании был использован широкий комплекс методик. Наилучшие результаты дали рентгеновские методы — дифрактометрический анализ и микронзондирование. Съемки проводились на дифрактометре УРС-50ИМ, в основном на железном отфильтрованном излучении. В зависимости от конкретных задач применялись различные режимы съемки. Микронзондирование осуществлялось на приборе MS-46 «Камека».* Полученные результаты позволили изучить процесс обжига и показать, что основным фактором, определяющим фазовые и структурные превращения вещества, является среда, а затем уже температура, расход газа и другие параметры.

Результаты исследований сведены в табл. 1—6. Табл. 1 рисует схему фазовых и структурных превращений минералов (пентландита, пирротина, халькопирита) и их сростков; табл. 2 характеризует новообразованные в процессе нагревания фазы; табл. 3—6 дают детальную дифрактометрическую картину структурных превращений в основных узлах процесса обжига. Приводящийся ниже текст служит только кратким пояснением к таблицам.

Пентландит в восстановительных условиях является относительно устойчивым минералом. При интенсивном нагревании подвергается металлизации без предварительного разложения с образованием небольшого количества промежуточной «кремовой»** фазы более бедной серой, чем исходный пентландит. Начало металлизации отмечается при 600° С. Значительный процент металла (джозефинит) может быть получен только при температуре 800° С и большой продолжительности обжига. Основная масса пентландита при этом остается без изменения и по составу и структуре продолжает соответствовать пентландиту. В нейтральной среде пентландит менее устойчив: при температуре 600° С начинается его разложение с выделением небольшого количества пирротиноподобной существенно железистой фазы в виде отдельных неправильных остроугольных участков: образуется она вследствие диффузии железа и серы к трещиноватым микродефектным участкам и порам.

В окислительной среде меняется структура пентландита с сохранением исходного состава. Пентландит становится резко анизотропным и разбивается на ряд разориентированных блоков. Структура гексагональная,

* Старшим инженером А. Ф. Сидоровым, инженером Т. И. Смелкиной.

** Детально «кремовая фаза» пока не исследована, в таблицах данные по ней не приводятся.

близкая к пирротину, типа NiAs (табл. 3). Процесс перестройки происходит постепенно в интервале температур 550—650° С. Побочными продуктами реакции являются магнетит, гематит, β -NiS и Ni_3S_2 .

Пирротин, нагретый в восстановительных условиях, подвергается процессу металлизации, как и пентландит, только при более высокой температуре. При 800° С начинается образование тонких кружевных каемок α -Fe, при 1000° С количество металла увеличивается, выделения приобретают характер эмульсионной вкрапленности, рассеянной по всему полю пирротина. Процессу металлизации предшествуют структурные превращения пирротина по схеме $Р_{0м} \rightarrow \rightarrow Р_{0г} \rightarrow Тг$. Для нейтральной среды наиболее характерными являются магнитные превращения пирротина с постепенным увеличением магнитной чувствительности начиная с 350° С с максимумом при 620° С (магнитный гексагональный пирротин, табл. 4) и исчезновением магнитных свойств при 700—750° С. Параллельно идут структурные превращения, увеличивается d от 2.05 до 2.085 А. Переход $Р_{0г} \rightarrow Тг$ в водороде происходит при 600, в Ar — при 1000° С. При обжиге в воздушной среде пирротин интенсивно замещается окислами железа и в незначительной мере сульфатами. Из окислов при низких температурах (< 600° С) преобладает гематит, при высоких (> 600° С) — магнетит.

ТАБЛИЦА 1

Схема фазовых и структурных превращений в сульфидных материалах при нагревании

Исходный материал	Восстановительная среда		Нейтральная среда		Окислительная среда	
	стабильные*	метастабильные	стабильные	метастабильные	стабильные	метастабильные
Pnt	Pnt, Ni ₃ Fe	Pnt, (Ni, Fe)S _{1-x}	Pnt _а низ	(Ni, Fe) S _{1+x}	Ni ₃ S ₂ , Mgt	Pnt _а низ, β -NiS, He
Po	Tr, α -Fe	$P_{0м} \rightarrow P_{0г} \rightarrow Тг$	$P_{0г}$, немал	$P_{0г}$, мал	He, Mgt	$P_{0г}$, Mgt
Cr	α -Fe, Cu, Br	$Cr_{куб} \rightarrow Tr + Br + Br + Cr_{куб} \rightarrow Tr + Br$	$P_{0г}$, Br, Cu	Монокум $\rightarrow Cr_{тетр} + Cr_{куб} \rightarrow Po + Br + Cr_{куб}$	Cu ₂ O, He, β -Cc, ферриты Cu	Br, β -Cc, Mgt, CuO, CuSO ₄ ·5H ₂ O
Pnt + Cr	γ -NiFe, Cu, Di — Br	1) α -фаза I и II 2) Tr + Br + Ni — Fe _{сульфид}	$Cr_{тетр+куб}$, NiFeS?		} β -Cc, β -NiS, Ni ₃ S ₂ , Mgt	} Po — Pnt II α -фаза I
Pnt + Po	γ -NiFe, α -FeNi	Mss (Tr-типа)	Po, Pnt II Mss (Po-типа)			

* В условиях эксперимента.

Примечание. Pnt — пентландит, Pnt_аниз — пентландит анизотропный, Po_м — пирротин моноклинный, Po_г — пирротин гексагональный, Tr — троилит, Mss — моносульфидный твердый раствор, Cr_{куб} — халькопирит кубический, Cr_{тетр} — халькопирит тетрагональный, Cr_{тетр+тетр} — сегнето-решетчатые сростания, Di — дитениит, Cc — халькозин, Br — борнит, Mgt — магнетит, He — гематит.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика исходных минералов и вновь образованных фаз

Минерал, фаза	Формула	Состав, %						Главные межплоскостные расстояния, Å	R, %	H, кгс/мм ²	
		Ni	Cu	Co	Fe	S	Σ				
Исходные	Пентландит	(Ni, Fe) ₉ S ₈	38.5	—	1.6	37.4	32.75	100.25	3.03, 2.896, 1.775	52.8	238
	Халькопирит	CuFeS ₂	—	31.3	—	33.3	34.1	98.7	3.03, 1.855, 1.586	51.8	224
	Пирротин _{Г+М}	FeS _{1+x}	—	—	—	М—59.5	39.7	99.2	2.97, 2.050, 1.713		
—			—	—	Г—60.9	38.8	99.7	2.97, 2.063, 1.707	I—38.7, II—34.3	312	
Анизотропный пентландит	(Ni, Fe) ₉ S ₈	38.3	—	1.7	23.65	34.4	98.05	2.97, 2.020, 1.717	I—44.8, II—38.3	319	
Пирротиноподобная фаза	(Fe, Ni) ₉ S ₈	15.3	—	1.3	43.7	38.1	98.4	2.96, 2.019, 1.712	I—42.3, II—38.6	395	
β-Миллерит	β-NiS	51.1	—	1.4	10.9*	35.1	98.5	2.96, 1.989, 1.695	I—53.2, II—49.4	Н. о.	
Хивлевудит	Ni ₃ S ₂	72.3	—	1.1	—	27.8	101.2	2.87, 1.828, 1.660	I—57.0, II—52.5	Н. о.	
Mss	(Ni, Fe) ₉ S ₈	12.95 (2.2—18.6)	—	1.11	45.74	37.06	—	3.00, 2.082, 1.728	I—49.5, II—40.0	420	
Продукты распада Mss	пентландит	(Ni, Fe) ₉ S ₈	26.4	—	3.21	37.95	31.86	98.42	3.03, 2.870, 1.787	49.1	240
	пирротин	FeS _{1+x}	3.7	—	—	57.8	37.0	98.5	2.973, 2.054, 1.710	I—42.3, II—37.3	380
Ni — Fe-сульфид	(Ni, Fe, Cu) ₉ S ₈	20.9	3.5	0.26	44.1	33.2	101.96	3.12, 1.82, 1.050	35.8	Н. о.	
x-Фаза II	(Ni, Fe, Cu) ₉ S ₈	30.2	4.8	—	32.4	32.2	99.6	3.11, 1.818, 1.050	30.0	237	
x-Фаза I	(Cu, Fe, Ni) ₉ S ₈	5.8	22.5	—	35.5	36.1	99.9	3.03, 1.86, 1.589	35.0	Н. о.	
α-Халькопирит, тетр.	CuFeS ₂	—	33.5	—	31.3	33.6	98.4	3.03, 1.861, 1.855; 1.594, 1.572	51.2	235	
γ-Халькопирит, тетр. моихукит	Cu ₉ Fe ₉ S ₁₆	0.10	35.3	—	31.4	29.8	98.6	3.04, 1.870, 1.855; 1.596, 1.578	30.8	280	

* Механическая примесь за счет локальности зонда.

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Минерал, фаза	Формула	Состав, %						Главные межплоскостные расстояния, Å	R, %	H, кгс/мм ²
		Ni	Cu	Co	Fe	S	Σ			
β-Халькопирит, куб. талнахит	$Cu_{18}Fe_{16}S_{32}$	0.06	34.1	—	33.2	32.64	100.0	7.00, 3.03, 1.875, 1.598	35.3	246
Борнит	Cu_5FeS_4	—	58.4	—	14.8	27.7	100.9	3.30, 3.15, 1.931	23.9	125
β-Халькозин	$\beta-Cu_2S$	—	79.8	—	0.9	20.3	101.0	2.388, 1.970, 1.870	27.3	102
Пирротин гекс. магнитный	FeS_{1+x}	—	—	—	61.7	38.0	99.7	2.96, 2.062, 1.713	I—39.0, II—35.3	330
Пирротин гекс. немагнитный	FeS_{1+x}	—	—	—	60.8	38.2	99.0	2.96, 2.068, 1.710	I—38.7, II—33.3	319
Троилит	FeS	—	—	—	62.6	35.8	98.4	2.97, 2.094, 1.720	I—40.2, II—33.8	320
								Кислород*		
Магнетит	$FeFe_2O_4$	0.3	0.8	—	70.0	28.9	100.0	2.54, 1.610, 1.480	19.8	643
Гематит	$\alpha-Fe_2O_3$	0.3	—	—	69.2	30.5	100.0	2.693, 2.516, 1.832	26.3	И. о.
Куприт	Cu_2O	—	88.7	—	0.4	10.9	100.0	2.480, 1.508, 1.274	21.2	257
Тенорит	CuO	—	77.3	—	3.1	19.6	100.0	2.517, 2.307, 1.840	И. о.	И. о.
Делафосит	$CuFeO_2$	—	41.8	—	36.3	21.6	100.0	2.87, 2.517, 2.210	И. о.	И. о.
Феррит Cu, куб.	$CuFe_2O_4$	—	16.2	—	55.5	28.3	100.0	—	23.0	1220
Металлическое железо	$\alpha-Fe$	—	—	—	99.81	—	99.81	2.02, 1.170	58.4	208
Камасит	$\alpha-FeNi$	1.6	1.0	—	97.6	—	100.2	2.02, 1.170	54.0	215
Тэнит	$\gamma-NiFe$	46.8	—	0.9	52.2	—	99.9	2.080, 1.271, 1.084	58.9	340
Джозефинит	Ni_3Fe	60.5	—	3.9	36.1	—	100.5	2.052, 1.783, 1.073	63.6	187
Медь металлическая	Cu	0.09	98.6	—	1.3	—	99.99	2.084, 1.270, 1.08	76.3	112

* Определен по разности.

ТАБЛИЦА 4

Магнитный гексагональный пирротин

T, °C	Потеря серы (Ar)	Остаточная намагниченность насыщения $I_{rs} \cdot 10^{-3}$, ГС/г	Распределение магнитной эмульсии	Микротвердость, кгс/мм ²	Отражательная способность (в %) при 589		d_{102} , Å
					Rg'	Rp'	
20	Нет	800	Только на моноклинном пирротине	312	38.7	34.3	2.050, 2.063
200	»	850	То же	312	38.2	34.8	
350	»	2300	Хлопьевидные сгустки по всей площади разреза зерен гексагонального пирротина	296	37.7	34.8	2.061
620	0.5	3000	То же	275	39.0	35.3	2.062
700	1.2	500	В виде узкой каемки по краям зерен гексагонального пирротина	285	38.5	35.3	
800	1.5	200	Не осаждается	287	38.7	33.8	2.068
1000	2.5	Не опр.	» »		38.5	35.1	2.070, 2.085

Халькопирит в восстановительной среде легко разлагается (500—600° С) на существенно медный и железный сульфиды — FeS и Cu₅FeS₄. Иногда (по-видимому, в случае затрудненного удаления серы) появляются промежуточные фазы — моихукит или талнахит. При 800° С начинается образование металла, сначала железа, потом меди.

В нейтральной среде при 450—550° С* по халькопириту образуются сетчато-решетчатые сростания халькопирита и моихукита (или талнахита). В огарке, полученном при 850° С, отмечается диссоциация халькопирита на пирротин, борнитовый твердый раствор и талнахит. Свободная медь появляется уже при 800° С. Нагревание халькопирита в воздухе сопровождается интенсивным образованием сульфатов и окислов: сульфаты меди (халькантит) — в интервале температур 200—600, гематит — до 600, магнетит — 600—1000° С. Устойчивой сульфидной фазой являются серый пластинчатый халькозин, который образуется через промежуточную стадию — борнит и наблюдается вплоть до 1000° С. Крайняя стадия окисления халькопирита характеризуется ассоциацией: ферриты меди, куприт, тенорит, металлическая медь, магнетит, гематит.

Руды и концентраты при дроблении до крупности 0.05 мм представляют собой смесь сростков минералов (преимущественно пентландита и пирротина, пентландита и халькопирита).

Для восстановительной среды на первых этапах обжига (400° С все временные интервалы и 600° С, 1 г) характерны процессы гомогенизации минералов в сростках. За счет сростков пирротина и пентландита II образуется моносульфидный твердый раствор (Mss), в сростках халькопирита и пентландита — пентландит-халькопиритовые твердые растворы или x-фазы. Твердые растворы имеют широко переменный по содержанию Ni, Fe и Cu состав. Содержание Ni в Mss соответственно количеству сростков пентландита может колебаться от 1—2 до 12—14%. Внешне Mss очень похож на пирротин, имеет коричневатобурый цвет с более ярким розовым оттенком и отчетливой цветной анизотропией. Сохраняет структуру (табл. 5) и форму зерен исходного пирротина. Специальными экспе-

* Точка перехода сдвигается в зависимости от условий эксперимента, определяющих скорость и количество удаляющейся серы.

ТАБЛИЦА 5

Моносulfидный твердый раствор (Mss)

Исходный материал (сростки Po и Pnt)			Гомогенизация в H ₂ при 570° С (Mss)		Mss по данным В. В. Ершова и Г. Б. Поповой (1969)	
пирротин	пентландит	I	d	I	d	I
d	d					
—	5.78	1	—	—	—	—
—	5.03	1	4.96	1	—	—
4.80	—	1	3.19	1	—	—
—	3.027	5	3.00	5	2.99	6
2.975	—	7	2.92	1	—	—
2.890	2.890	3	—	—	—	—
2.637	—	9	2.667	7	2.66	9
—	2.526	2	—	—	—	—
—	2.301	1	2.292	1	—	—
2.0633	—	10	2.082	10	2.07	10
1.976	—	1	—	—	—	—
—	1.931	3	—	—	—	—
—	1.774	6	—	—	—	—
1.719	—	7	1.728	4	1.72	9
—	1.689	1	—	—	—	—
1.609	—	3	1.619	2	1.61	4
—	1.529	1	—	—	—	—
1.443	—	1	1.448	3	1.44	5
1.434	—	2	—	—	—	—
1.322	—	4	1.328	4	1.33	7
1.291	—	1	—	—	—	—
—	1.254	1	—	—	—	—
1.175	—	1	—	—	1.18	3
1.1020	1.1057	4	1.1075	4	1.07	5
—	1.0248	2	1.0523	3	1.07	5

риментами установлена температура гомогенизации, составившая для Mss* 570° С и для x -фазы 550—600° С при выдержке 1 час в H₂. Состав x -фазы также определяется количеством растворенного пентландита. «Подвижным» компонентом в этом случае является халькопирит, который проникает в зерна пентландита по трещинам спайности сначала в виде тончайших жилок, а затем постепенно поглощает пентландит целиком. Намечаются две области наиболее полной гомогенизации: существенно медная с 22—25% Cu и 1—7% Ni (x -фаза I) и существенно никелевая с 25—28% Ni и 4—10% Cu (x -фаза II). x -Фаза I имеет характерный желтовато-зеленоватый цвет, x -фаза II — буровато-коричневатый. Структура x -фазы II близка к природному медистому пентландиту (табл. 6). При 600° С происходит распад x -фазы на троилит, дигенит-борнитовый твердый раствор и Ni—Fe-сульфид (близок x -фазе II). При температуре 800° С по продуктам распада x -фазы развиваются металлические зерна, по троилиту — удлиненные квадратные в сечении кристаллики α -Fe; тончайшие скорлуповатые пленочки белого металла (γ -фазы), по-видимому, по Ni—Fe-сульфиду; по борниту — металлическая медь, внутри зерен которой часто сохраняются реликты Cu₂S. В атмосфере аргона оба типа сростков (пирротин с пентландитом и халькопирит с пентландитом) гомогенизируются по той же схеме, что и в H₂ с образованием Mss и x -фазы, но процесс гомогенизации проходит значительно труднее. Mss в атмосфере аргона является неустойчивой фазой и при температуре

* По данным В. В. Ершова и Г. Б. Попова (1969), температуры иные.

ТАБЛИЦА 6

x-фаза II

Гомогенизация сростков Cr + Pnt, H ₂ , 550—600° С			Медистый пентландит по Г. А. Митенкову и др. (1970)	
<i>x</i> -фаза II	побочные про- дукты: борнит, тройлит	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
<i>d</i>	<i>d</i>			
5.99	—	3	5.99	4
5.22	—	3	5.21	1
—	4.84	2	—	—
3.64	—	1	3.72	1
3.440	—	1	3.463	4
3.110	—	10	3.129	10
2.970	2.970	8	2.991	4
2.655	2.655	2	(2.632)	1
—	2.531	5	2.606	1
2.358	—	3	2.385	4
—	2.094	5	(2.025)	4
1 979	—	5	1.994	4
1.818	—	10	1.833	10
—	1.719	1	1.755	1
1.570	—	1	1.586	2
—	1.549	1	1.563	2
1.484	—	2	1.497	1
—	—	—	(1.492)	2
—	—	—	1.389	2
1.340	—	3	1.351	6
1.286	—	3	1.298	5
—	—	—	1.168	2
1.0504	—	4	1.058	8

700—800° С распадается на пирротин и пентландит. Последний образует в пирротине вытянутые в одном направлении вроски, напоминающие природный пентландит II (Григорьева, Горбунова, 1971). *x*-Фаза в Ag также неустойчива и при температуре 550° С распадается на пластинчатый халькопирит и талнахит (или моихукит). В зависимости от условий обжига температура может изменяться. Для окислительной среды характерным является образование окислов и сульфатов, высокая диффузионная подвижность железа и вывод его из системы в виде магнетита и гематита и, как следствие этого, выделение сульфидов Ni и Cu в самостоятельные фазы — NiS, Ni₃S₂, Cu₂S.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено интенсивное воздействие газовой среды на процессы обжига. Для восстановительной среды характерна устойчивость сложных сульфидных соединений Ni, Fe и Cu, т. е. устойчивость их твердых растворов, а также образование высокосимметричных по своей структуре, в основном кубических, соединений. Окислительная среда характеризуется наиболее глубокими изменениями вещества, приводящих к распаданию первоначальных структур с переводом их в низкосимметричные формы, разделением никелевых и медных сульфидов — Cu₂S, NiS, Ni₃S₂. В нейтральной среде происходят в основном структурные превращения минералов. Необходимо отметить, что в сульфидных открытых системах структурные превращения не являются полиморфными в строгом смысле.

ЛИТЕРАТУРА

- Григорьева В. М., Горбунова И. Е. Об искусственных пирротино- и пентландитоподобных фазах из продуктов обжига медно-никелевых руд. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, ч. 100, № 4.
- Ершов В. В., Попова Г. Б. О структуре типа пирротинового раствора. — Геология рудн. месторождений, 1969, т. 11, № 2.
- Лихачев А. П., Брауэр Ю. А., О термической устойчивости пентландита. — ДАН СССР, 1969, т. 186, № 5.
- Митенков Г. А., Будько И. А. Михайлова В. А. Карпенков А. М., Шишкин Н. Н. Медистый пентландит в рудах Талнахского месторождения. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, ч. 99, № 6.
- Shewman R. W., Clark L. A. Pentlandite phase relations in the Fe—Ni—S system and notes on the monosulfide solid solution. — Can. Journ. Earth Sci., 1970, vol. 7, p. 67.

РЕФЕРАТЫ

УДК 548.736.6

Кристаллохимия смешанных анионных каркасов. II. Щелочные цирконосиликаты. Воронков А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 5—10.

Рассмотрены кристаллохимические особенности смешанных каркасов, в которых наряду с Si в роли элементарных кирпичей выступает цветной катион.

Библ. 15, рис. 3, табл. 1.

УДК 548.713.024.56

Кристаллическая структура NaZr-ортосиликата $\text{Na}_4\text{Zr}_2[\text{SiO}_4]_3$. Сизова Р. Г., Щумяцкая Н. Г., Воронков А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 10—12.

Синтетическое соединение $\text{Na}_4\text{Zr}_2[\text{SiO}_4]_3$ кристаллизуется в тригональной системе. Федоровская группа $D_{3d}^6-R\bar{3}c$. Параметры элементарного ромбоэдра $a_{rh}=9.05 \text{ \AA}$; $\alpha_{rh}=60^\circ 35'$. Константы соответствующей дважды центрированной гексагональной ячейки: $a=9.10 \text{ \AA}$, $c=22.07 \text{ \AA}$. Число формульных единиц $Z=6$. Плотность 3.3 г/см^3 . Основа структуры — каркас (смешанного типа) из Zr-октаэдров и Si-тетраэдров. Вдоль осей $\bar{3}$ идут шеренги из разъединенных Zr-октаэдров, проложенных пустыми тригональными призмами и октаэдрами Na_T . Атомов Na два сорта. Полиэдр Na_{II} — десятивершинник. Колонки из троек заполненных октаэдров, чередующихся с вакантными призмами, связаны одиночными тетраэдрами SiO_4 , напизанными на винтовые оси 3_1 и с трех сторон плотно одеты Na_{II} -десятивершинниками.

Библ. 4, рис. 2, табл. 2.

УДК 549.73 : 548.735

Кристаллические структуры эндогенных метаборатов кальция — фроловита и пентагидроборита. Егоров-Тисменко Ю. К., Симонов М. А., Шашкин Д. П., Белов Н. В. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 12—15.

Расшифрованы структуры и даны развернутые кристаллохимические формулы минералов фроловита и пентагидроборита.

Библ. 8, рис. 2, табл. 1.

УДК 549.732.21 : 548.73

О структуре апарита. Органова Н. И. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 15—19.

Автором предпринята попытка проверить известную модель структуры апарита на основании трехмерного распределения электронной плотности, так как ряд неясностей ставил ее под сомнение. Структура подтверждена, объяснены некоторые особенности ИК-спектра, предложено объяснение закона двойникования.

Библ. 6, рис. 3, табл. 4.

УДК 549.623.5 : 548.74

Определение кристаллической структуры диоктаэдрической слюды $2M_2$ методом высоковольтной электронографии. Жухлистов А. П., Звягин Б. Б., Соболева С. В., Федотов А. Ф. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., с. 19—28.

Детально исследована структура диоктаэдрической слюды $2M_2$. Приведены координаты атомов (с указанием среднеквадратичных погрешностей), индивидуальные температурные поправки и межатомные расстояния. Проведено сопоставление основных структурных характеристик исследованной слюды, лепидолита $2M_2$ и мусковита $2M_1$.

Библ. 16, рис. 2, табл. 5.

УДК 549.623.7

Структура диоктаэдрической слюды черныхита. Рождественская И. В., Франк-Каменицкий В. А. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 28—33.

Определена структура диоктаэдрической $2M_1$ бариево-ванадиевой слюды черныхита. Кристаллохимическая формула: $[\text{Ba}_{0.28}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.07}(\text{NH}_4)_{0.1}\text{J}_{0.65}[\text{V}_{1.13}\text{Al}_{0.68}\text{V}_{0.30}(\text{Mg}, \text{Fe})_{0.20}\text{I}_{2.28}(\text{Si}_{2.30}\text{Al}_{1.70})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Пространственная группа $C2/c$. Параметры ячейки: $a=5.29 \pm 0.01$, $b=9.182 \pm 0.002$, $c=20.023 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $\beta=95^\circ 41' \pm 5'$, $V=968 \pm 3 \text{ \AA}^3$, $Z=4.984$ ненулевых независимых рефлексов получены в рентгенонометре Вайсенберга на Mo -излучении. Интенсивности оценивались визуально по маркам почернения и исправлялись на LP-фактор. Приводятся координаты атомов, уточненные по методу наименьших квадратов ($R=0.12$), и рассчитанные по ним межатомные расстояния и углы. Среднее расстояние $T-O=1.65_3 \text{ \AA}$, угол разворота тетраэдров $\alpha=7^\circ$. Величина наклона тетраэдров $\Delta Z=0.15 \text{ \AA}$. Межслоевые катионы находятся в шестерной координации, расстояние до ближайших кислородов 2.93_3 , до дальних — 3.26_0 \AA . Высота межслоевого промежутка $\eta=3.10_4 \text{ \AA}$. Среднее расстояние октаэдрический катион—кислород 2.01_3 \AA . Расстояние между атомами кислородов, образующих крышки октаэдров, 2.91 \AA . Угол $\psi=56^\circ 42'$.

Библ. 11, табл. 3.

Развитие прямого метода расфигурки смешаннослойных структур. Дьяконов Ю. С. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 33—45.

Для бинарных смешаннослойных структур из слоев типа А и В прямой метод Фурье-преобразования дает возможность определить непосредственно по относительным интенсивностям базальных отражений на рентгенограммах относительное содержание различных комбинаций из m слоев А и n слоев В (W_{mn}). По экспериментально определенному набору W_{mn} для различных m и n ($m, n=0, 1, 2, \dots$) устанавливается характер чередования слоев и степень влияния предшествующих слоев на последующие. Точность определения характера чередования слоев зависит как от конкретного вида преобразуемой кривой (кривая интенсивности или интерференционная функция), так и от точности измерения интенсивностей базальных отражений.

Библ. 6, рис. 1, табл. 3.

Экспериментальные и рассчитанные дифракционные картины от смешаннослойных структур каолинит—монтмориллонит. Сахаров В. А., Дриц В. А. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 43—50.

Проведен расчет дифракционных картин для смешаннослойных структур каолинит—монтмориллонит с помощью метода Дж. Какиноки и И. Комура. Рассчитывались кривые интенсивности рентгеновского рассеяния от этих структур для двух случаев: межслоевые промежутки заполнены молекулами глицерина, соответствующие промежутки обезвожены. Рассчитанные дифракционные картины сравниваются с экспериментальными дифрактограммами от двух природных смешаннослойных минералов и хорошо согласуются. Показана необходимость хорошего согласования экспериментальных и рассчитанных дифракционных картин для различных состояний смешаннослойных минералов (насыщенных и обезвоженных). Приводятся примеры. По мнению авторов, используемый метод может быть применен к любым смешаннослойным структурам с разным соотношением и характером чередования слоев, разной рассеивающей способностью каждого сорта слоя и различной толщиной кристаллов.

Библ. 7, рис. 3, табл. 2.

О двух возможных механизмах преобразования минералов каолиновой группы в гидротермальных растворах различной щелочности. [Томашенко А. Н.], Мищенко К. С. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 51—56.

На примере преобразования каолинита, дикинта, метагаллуазита и Al—Si-геля аналогичного состава при $P=1000$ кгс/см², $T=450^\circ\text{C}$ в растворах HCl, H₂O и NH₄OH показаны два возможных механизма трансформации двухэтажной слоистой структуры в трехэтажную. Одновременное действие этих механизмов хорошо объясняет наблюдаемые в экспериментах особенности формирования трехэтажных структур.

Библ. 7, рис. 4.

Аммониевая слюда — синтез и некоторые дифракционные свойства. Франк-Каменецкий В. А., [Томашенко А. Н.], Мищенко К. С. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленинград. отд., 1974, с. 56—62.

Приводятся дифракционные характеристики аммониевой слюды, синтезированной в реакторе с холодным затвором в интервале температур $T=250\div 650^\circ\text{C}$ через 100°C при давлении 1000 кгс/см² с экспозициями 3 суток.

Библ. 13, рис. 4, табл. 3.

Некоторые вопросы гидротермального превращения мусковита и рентгенография полученных продуктов. Вяхирев Н. П., Ярошевич В. З., Гогшвили В. Г. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 62—65.

Установлено, что гидротермальная обработка мусковита в дистиллированной воде при 350°C и 400 атм не приводит к существенному изменению его структуры. Добавка в систему аморфного кремнезема ухудшает кристалличность мусковита, а внесение хлоридов алюминия и магния уже за 5 суток приводит к частичному превращению его в каолинит и дейвелит соответственно. Приведена детальная рентгенография продуктов превращения и возможная схема структурных превращений. Экспериментальные результаты рассчитаны термодинамически путем экстраполяции стандартных данных. Вскрыт ряд несоответствий и обсуждены их причины.

Библ. 5, рис. 2, табл. 2.

Синтетические рубидиевые слюды. Карпинская Т. Б. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 65—71.

При давлении водяного пара 4000 атм и температуре 640°C осуществлен синтез ряда слюд типа мусковита разного состава (от чисто калиевого до чисто рубидиевого). Рентгенографически показано, что рубидиевые слюды относятся к политипной модификации 1M, в структуре которых калий замещен рубидием. Установлена линейная зависимость между молярным содержанием рубидия в мусковите и параметрами его элементарной ячейки $c\sin\beta$ и b . Относительное увеличение параметра $c\sin\beta$ на 1 вес. % Rb₂O в мусковите составляет 0.12%, параметра b — 0.01%. Параметры элементарной ячейки чисто рубидиевого мусковита: $a=5.23$ Å; $b=9.03$ Å; $c=10.52$ Å; $\beta=101^\circ 29'$. По сравнению с чисто калиевым мусковитом сильно увеличен только параметр c . Кристаллическая структура рубидиевого мусковита 1M (пр. гр. $C2/m$) соответствует структуре калиевого мусковита. Координаты атомов x и y в обеих структурах совпадают. Координата z изменена пропорционально раздвижке пакетов при замене калия рубидием.

Библ. 7, табл. 8.

Определение заполнения позиций изоморфными элементами. Косой А. Л., Франк-Каменицкий В. А. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 71—75.

Анализируются возможности определения распределения изоморфных элементов по структурным позициям на основе точных измерений интенсивности рентгеновских отражений от монокристаллов. В случае изоморфизма элементов, заметно различающихся по номерам, предлагается экспрессный метод оценки заселения позиций в известных структурах, основанный на измерении первых порядков отражений. Предлагается также вычислительная процедура, позволяющая в значительной степени исключить влияние сильных корреляций между заселением позиций и остальными параметрами структуры. Предлагается использовать различия в рассеивающей способности для оценки распределения Si и Al по тетраэдрическим позициям из-за большей надежности и абсолютности таких различий по сравнению с различиями в межатомных расстояниях. На примере Mg, Al и Fe в ромбических прорисках показаны возможности определения содержаний 3 элементов в структурных позициях.

Библ. 3, рис. 1.

УДК 548

Количественные критерии оценки упорядоченности колумбитовых и тапиолитовых структур. Комков А. И. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 75—82.

В качестве количественного критерия оценки степени упорядоченности (S_c) в распределении Fe, Mn, Nb и Ta в колумбитовой структуре предложено использовать отношение интенсивностей отражений 040 ($d=3.57$) и 060 ($d=2.38$). Дается теоретический расчет $\frac{I_{040}}{I_{060}} = f(S_c)$ для составов $MnTa_2O_6$, $MnNb_2O_6$. Показано, что в колумбитах существует связь между S_c и отношением осей b и c . В качестве количественного критерия степени упорядоченности тапиолитовой структуры (S_T) предлагается отношение интенсивностей отражений 101 и 200. Приведен теоретический расчет $\frac{I_{101}}{I_{200}} = f(S_T)$ для составов $FeTa_2O_6$, $FeNb_{1,0}Ta_{1,0}O_6$ и $FeNb_2O_6$.

Библ. 9, рис. 4, табл. 5.

УДК 548

Экспериментальные исследования полиморфных и изоморфных соотношений в синтетической системе $FeNb_2O_6$ — $FeTa_2O_6$ — $MnTa_2O_6$ — $MnNb_2O_6$. Комков А. И., Дубик О. Ю. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 82—94.

В условиях низкого парциального давления кислорода, отвечающего примерно равновесию Fe_2O_3 — Fe_3O_4 , при различных температурах (200—1100°С) получены соединения (Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2$ O $_6$, которые практически не содержат изоморфной примеси Fe^{3+} или Mn^{3+} . Эти соединения в зависимости от состава и температуры образования могут иметь тапиолитовые и колумбитовые структуры различной степени упорядоченности. При 200°С возможно образование и длительное существование $FeNb_2O_6$, $FeTa_2O_6$ и $MnTa_2O_6$ с неупорядоченной тапиолитовой структурой; при 300°С и выше длительное существование $FeNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$ возможно лишь в форме с колумбитовой структурой различной степени упорядоченности. $MnNb_2O_6$ при 200°С и выше может длительно существовать лишь в форме с упорядоченной колумбитовой структурой. $FeNb_2O_6$ при 550°С и выше, а $MnTa_2O_6$ при 650°С и выше могут длительно существовать лишь в форме с упорядоченной колумбитовой структурой, а $FeTa_2O_6$ при 600°С и выше — в форме с упорядоченной тапиолитовой структурой. При 200°С возможно существование непрерывных изоморфных рядов $FeTa_2O_6$ — $FeNb_2O_6$ и $FeTa_2O_6$ — $MnTa_2O_6$ с колумбитовой структурой различной степени упорядоченности. Степень упорядоченности колумбитовых структур для температур в интервале 300—650°С определяется соотношением Fe/Mn и Ta/Nb в соединениях (Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2$ O $_6$. В системе $FeNb_2O_6$ — $FeTa_2O_6$ — $MnTa_2O_6$ — $MnNb_2O_6$ при всех температурах от 200 до 1100°С наблюдаются ограниченные однофазные области соединений с колумбитовыми и тапиолитовыми структурами, которые разделяются областью, содержащей смесь колумбитовой и тапиолитовой фаз. Однофазная область с тапиолитовой структурой при 1100°С меньше, чем при 300—350°С, а при 300—350°С эта область меньше, чем при 200°С. Наибольшая область соединений с колумбитовой структурой при 300—350°С, а наименьшая — при 200°С. Частично или полностью неупорядоченные тапиолитовые и колумбитовые модификации соединений (Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2$ O $_6$ для 200—650°С являются метастабильными.

Библ. 14, рис. 7, табл. 7.

УДК 549 : 651.2

Рентгеновое определение состава и Al—Si упорядоченности плагноклазов. Каменцев И. Е., Блюмштейн Э. И. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 94—101.

На основании рассмотрения структурных особенностей плагноклазов показано, что изменение химического состава и Al—Si упорядоченности вызывает различные изменения параметров элементарной ячейки. По литературным данным рассчитаны положения интенсивных линий на рентгенограмме и прослежено их изменение в зависимости от химического состава и упорядоченности. Для определения химического состава предложено использовать расстояние между линиями 204 и 113. Приводится уравнение регрессии, полученное на основании использования литературных данных по параметрам элементарной ячейки. Для характеристики упорядоченности предлагается использовать график зависимости $2\theta_{131-131}$ от Si/Al. Приводится аналитическая зависимость для упорядоченных и неупорядоченных серий, вычисленная на основании статистического анализа имеющихся литературных данных. Приводится формула для точного определения «индекса упорядоченности» для образца плагноклаза с известным химическим составом. Делается предположение, что большинство образцов плагноклазов не достигли своего полностью упорядоченного и неупорядоченного состояния.

Библ. 16, рис. 3, табл. 1.

УДК 549 : 651.2

Структурное состояние плагноклазов в андезитовых и базальтовых сериях на основе рентгеновских данных. Блюмштейн Э. И., Каменцев И. Е. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 101—114.

Проведено комплексное рентгеновское, химическое и оптическое исследование из андезитовых и базальтовых серий Сихотэ-Алинского вулканического пояса. Установлено, что степень упорядоченности не зависит от состава плагноклазов, а зависит от глубины кристаллизации и скорости охлаждения.

ния геологических тел. Наиболее упорядоченными являются плагиоклазы из субвулканических и экструзивных тел. Промежуточной упорядоченностью обладают как маломощные потоки толеит-базальтовой серии, так и мощные потоки андезитовых лав. Специфическую группу составляют максимально неупорядоченные плагиоклазы из шлаковых конусов и экструзивных куполов, испытывавших дополнительный отжиг и термообработку при близповерхностных условиях.

Библ. 19, рис. 5, табл. 4.

УДК 549.651 : 548.73

Рентгеновский экспресс-метод определения степени упорядоченности калиевых полевых шпатов. Соседко Т. А. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 115—118.

Константа «степень триклинности» калиевого полевого шпата не дает возможности различать рентгеновским методом ортоклаз и санидин. Предлагаемый автором метод определения степени упорядоченности калиевых полевых шпатов позволяет точно диагностировать калиевые полевые шпаты во всем ряду микроклин—ортоклаз—санидин. Появляется возможность не только качественной, но и количественной оценки этих минералов в шкале от 0 до 1 (единицы структурной степени упорядоченности калиевых полевых шпатов). Метод прост, сводится к следующим простым операциям: на дифрактометре получаем величину $2\theta_{CuK\alpha}$ для рефлексов $20\bar{1}$ и 060 и вычисляем разность этих величин. Предлагаемый график связывает величину $\Delta 2\theta_{20\bar{1}-060}$ и степень упорядоченности калиевого полевого шпата.

Библ. 14, рис. 2, табл. 2.

УДК 548.735.4 + 549.623.2

Рентгеновские, термические и ИК-спектроскопические исследования изоморфного ряда пренит—железистый пренит. Рудашевский Н. С., Касатов Б. К., Цеховольская Д. И. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 118—124.

Изучен практически весь известный в природе изоморфный ряд пренита (6 химически проанализированных образцов с содержанием $FeO + Fe_2O_3$ от 1.26 до 9.68 вес. %). Образцы пренита взяты из метасоматитов Ховуаксинского Ni—Co и Норильского Cu—Ni месторождений. Микрозондированием (M-46 «Камека») установлено, что кристаллы пренита (из проб с повышенным содержанием Fe) имеют зональное и секториальное распределение железа, зоны с оптически аномальными свойствами соответствуют участкам кристаллов с наиболее высокими содержаниями этого элемента. Оптические константы, удельный вес, ИК-спектры и дериватограммы исследованных пренитов претерпевают закономерные изменения при возрастании в них содержания железа. Параметры элементарной ячейки образца с низким содержанием железа (1.26 вес. %) близки к уточненным рентгеновским константам, полученным при монокристалльной съемке (в Å): $a = 4.64 \pm 0.01$; $b = 5.47 \pm 0.01$; $c = 18.47 \pm 0.03$. Установлено, что a и b почти не меняются (a от 4.64 до 4.67 Å; b — для всех образцов равно 5.47 Å), в то время как c отчетливо закономерно увеличивается с возрастанием железа в прените (от 18.47 до 18.58 Å). Изоморфизм $Al^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ в слоистой структуре пренита ограничен и вызывает искажения его решетки, фиксируемые результатами рентгенометрического, термического и ИК-спектроскопического анализов.

Библ. 9, рис. 4, табл. 2.

УДК 548.736

О параметрах элементарной ячейки фольборгита при 20 и $-196^\circ C$. Кашаев А. А., Васильев Е. К. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 124—125.

В фольбортите обнаружен сверхпериод по оси c . Установлены погасания: для hkl $h+k \neq 2n$ и для $h0l$ $l \neq 2n$. Параметры новой элементарной ячейки: $a = 10.6$, $b = 5.86$, $c = 14.54$ Å, $\beta = 95^\circ 05'$, ф. гр. $C2/c$ или Cs . При охлаждении установлено изменение положения сверхструктурных рефлексов при сохранении положения основных. Параметры бокоцентрированной ячейки охлажденного фольборгита: $a = 10.6$, $b = 5.36$, $c = 17.2$ Å, $\beta = 122^\circ 03$, ф. гр. $A2/a$ или Ac . Характер различного проявления сверхструктуры и изменение симметрии ячейки, по-видимому, вызваны изменением в положениях молекул воды.

Библ. 2, рис. 1.

УДК 549.313.2 : 548.73 + 536.4

Высокотемпературная рентгенография антимонита на воздухе. Трофимов В. Б., Филатов С. К. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 126—130.

При средней скорости нагрева 1 град./мин. на воздухе антимонит претерпевает следующие превращения: $0-270^\circ C$ антимонит; $270-415^\circ C$ антимонит и сенармонтит; $415-430^\circ C$ сенармонтит и валентинит; $430-470^\circ C$ сенармонтит, валентинит и сервантит; $470-480^\circ C$ валентинит и сервантит; $480-900^\circ C$ сервантит. Характер теплового расширения антимонита в интервале $0-300^\circ C$ ($\alpha_a = 14.4$, $\alpha_b = 12.8$, $\alpha_c = 20.9 \cdot 10^{-6}$ град. $^{-1}$) не согласуется с совершенной спайностью по (010), а тепловое расширение сервантита в интервале $0-500^\circ C$ ($\alpha_a = 29.0$, $\alpha_b = 1.0-9.0$, $\alpha_c = (2.5-7.6) \cdot 10^{-6}$ град. $^{-1}$) — с совершенной спайностью по (001) и менее ясной по (010). Интенсивное тепловое расширение сенармонтита в интервале $0-400^\circ C$ ($\alpha = 18.3 \cdot 10^{-6}$ град. $^{-1}$) объясняется слабыми связями между выполняющими структуру молекулами Sb_2O_3 .

Библ. 6, рис. 2, табл. 1.

УДК 549.322.1

Природные и искусственные соединения со структурой пентландита. Будько И. А., Митенков Г. А. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 130—133.

До недавнего времени считалось, что в состав пентландита может входить ограниченное число элементов — Fe, Ni, Co и S, причем отношение Ni к Fe должно быть близко к единице. На основании микрозондового анализа пентландитов из месторождений Талнахского рудного узла установлены

широкие вариации в содержаниях никеля и железа в зависимости от типа руд. Отношение суммы никеля и кобальта к железу варьирует от 1.02 до 0.73. Обнаружены две новые разновидности пентландита — медистая и серебросодержащая. Кроме того, в продуктах металлургического передела медно-никелевых руд найдена фаза с пентландитовой структурой, состоящая лишь из меди и серы. Таким образом, список металлов, входящих в структуру пентландита, должен быть расширен за счет Cu и Ag. Размеры элементарной ячейки пентландита тесно связаны с его химическим составом. Изменение их становится понятным при сравнении атомных радиусов вышеуказанных элементов. Атомный радиус Ag значительно больше всех остальных, поэтому примесь этого элемента вызывает помимо резкого увеличения параметра решетки появление сверхструктурных рефлексов, свидетельствующих о нарушениях в основном мотиве структуры пентландита.

Библи. 11, рис. 1.

УДК 548.735.4+549.322.1+549.322.2+669.24.046.4

Рентгеновское изучение сульфидных медно-никелевых руд и минералов при их нагревании в различных средах. Григорьева В. М., Горбунова И. Е., Соколова Н. Г. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Т. 1, «Наука», Ленингр. отд., 1974, с. 134—142.

Приведена характеристика структурных и фазовых превращений сульфидных медно-никелевых материалов (руды, концентраты, чистые минералы) при обжиге в восстановительной (H_2), окислительной (воздух) и нейтральной (Ar) средах. Продукты обжига представляют собой тонкодисперсные многофазные системы. При исследовании были применены разнообразные методики. Наилучшие результаты дали рентгеновские методы — дифрактометрия и микрозондирование. Установлено, что среда — наиболее интенсивный фактор воздействия на процесс. Для восстановительной среды характерна устойчивость сложных сульфидных соединений Ni, Fe и Cu, а также образование высоко-симметричных, в основном кубических, фаз. Окислительная среда характеризуется наиболее глубокими изменениями вещества, приводящими к расшатыванию первоначальных структур с переводом их в низкосимметричные формы; вывод железа из системы в виде окислов приводит к разделению никелевых и медных сульфидов — NiS, Ni_2S_2 , Cu_2S . В нейтральной среде происходят в основном структурные превращения минералов. Необходимо отметить, что структурные превращения в сульфидных открытых системах не являются полиморфными в строгом смысле слова, а всегда сопровождаются потерей того или иного количества серы (2—3%). Температуры структурных превращений не являются постоянными, а зависят от условий экспериментов.

Библи. 5, табл. 6.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
А. А. Воронков, В. В. Илюхин, Н. В. Белов. Кристаллохимия смешанных анионных каркасов. II. Щелочные цирконосиликаты	5
Р. Г. Сизова, Н. Г. Шумяцкая, А. А. Воронков, В. В. Илюхин, Н. В. Белов. Кристаллическая структура NaZr-ортосиликата $\text{Na}_4\text{Zr}_2[\text{SiO}_4]_3$	10
Ю. К. Егоров-Тисменко, М. А. Симонов, Д. П. Шашкин, Н. В. Белов. Кристаллические структуры эндогенных метаборатов кальция — фроловита и пентагидроборита	12
Н. И. Органова. О структуре ашарита	15
✓ А. П. Жухлистов, Б. Б. Звягин, С. В. Соболева, А. Ф. Федотов. Определение кристаллической структуры диоктаэдрической слюды $2M_2$ методом высоковольтной электронографии	19
✓ И. В. Рождественская, В. А. Франк-Каменецкий. Структура диоктаэдрической слюды черныхита	28
✓ Ю. С. Дьяконов. Развитие прямого метода расшифровки смешаннослойных структур	33
✓ Б. А. Сахаров, В. А. Дриц. Экспериментальные и рассчитанные дифракционные картины от смешаннослойных структур каолинит—монтмориллонит	43
✓ <u>А. Н. Томашенко</u> , К. С. Мищенко. О двух возможных механизмах преобразования минералов каолинитовой группы в гидротермальных растворах различной щелочности	51
В. А. Франк-Каменецкий, <u>А. Н. Томашенко</u> , К. С. Мищенко. Аммониевая слюда — синтез и некоторые дифракционные свойства	56
✓ Н. П. Вязирев, В. З. Ярошевич, В. Г. Гогинвили. Некоторые вопросы гидротермального превращения мусковита и рентгенография полученных продуктов	62
Т. Б. Карпинская. Синтетические рубидиевые слюды	65
✓ А. Л. Косой, В. А. Франк-Каменецкий. Определение заполнения позиций изоморфными элементами	71
А. И. Комков. Количественные критерии оценки степени упорядоченности кодумбитовых и талиолитовых структур	75
А. И. Комков, О. Ю. Дубик. Экспериментальные исследования полиморфных и изоморфных соотношений в системе FeNb_2O_6 — FeTa_2O_6 — MnTa_2O_6 — MnNb_2O_6	82
И. Е. Каменцев, Э. И. Блюмштейн. Рентгеновское определение состава и Al—Si упорядоченности плагиоклазов	94
Э. И. Блюмштейн, И. Е. Каменцев. Структурное состояние плагиоклазов в андезитовых и базальтовых сериях на основе рентгеновских данных	101
Т. А. Соседко. Рентгеновский экспресс-метод определения степени упорядоченности калиевых полевых шпатов	115
Н. С. Рудашевский, Б. К. Касатов, Д. И. Цеховольская. Рентгеновские, термические и ИК-спектроскопические исследования изоморфного ряда пренит—железистый пренит	118
А. А. Кашаев, Е. К. Васильев. О параметрах элементарной ячейки фольборнита при 20 и -196°C	124
В. Б. Трофимов, С. К. Филатов. Высокотемпературная рентгенография антимонита на воздухе	126
И. А. Будько, Г. А. Митенков. Природные и искусственные соединения со структурой пентландита	130
В. М. Григорьева, И. Е. Горбунова, Н. Г. Соколова. Рентгеновское изучение сульфидных медно-никелевых руд и минералов при их нагревании в различных средах	134
Рефераты	143

1 р. 36 к.

1277



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ