

АКАДЕМИЯ НАУК
СССР

КРИСТАЛЛОХИМИЯ
МИНЕРАЛОВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

548.3

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ



ЛЕНИНГРАД · «НАУКА» · ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1981



Книга содержит новые данные по изучению структурных характеристик минералов. В ней приведены результаты рентгеноструктурных, нейтронографических и других исследований конституции минералов, приводятся данные экспериментального изучения синтеза и преобразований минералов в различных условиях. Особое внимание уделено данным по структурным характеристикам породообразующих минералов. Книга предназначена для широкого круга специалистов — геохимиков, минералогов, кристаллохимиков, петрологов и литологов, а также для студентов и аспирантов, специализирующихся в этих областях науки.

Редакционная коллегия

Академик *Н. В. Белов*, канд. геол.-минер. наук *С. И. Бергин*,
канд. геол.-минер. наук *А. Э. Гликин*, *Е. М. Доливо-*
Добровольская (отв. секретарь), докт. геол.-минер. наук
А. И. Комков, докт. геол.-минер. наук *Г. А. Сидоренко*,
канд. геол.-минер. наук *С. К. Филатов*.

Ответственный редактор
проф. **В. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ**

Д. Ю. Пуцаровский, Н. В. Белов

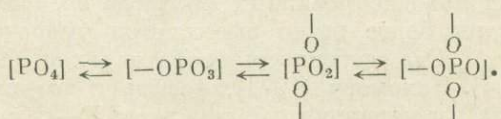
ХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ГЕОКРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОТИВОВ

ИЗ (Si, O)-, (Ge, O)- И (P, O)-ТЕТРАЭДРОВ

Новый подход к оценке роли системы Менделеева в минералогической кристаллохимии особенно часто проявляется в последних работах Н. В. Белова (Белов, 1971, 1976). Закономерные изменения химических свойств как самих элементов, так и возникающих между ними связей положены в основу недавно предложенной достаточно всеобъемлющей систематики минералов (Годовиков, 1979). В данной работе разбирается влияние природных и «навязанных» химических и геометрических факторов и особенностей важнейших в структурной кристаллографии строительных единиц — тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, $[\text{PO}_4]$ и $[\text{GeO}_4]$ на формирование соответствующих тетраэдрических мотивов.

Эти радикалы, следуя Ферсману—Капустинскому, нередко рассматривают как единые анионы со своим собственным радиусом, величина которого в основном определяется размерами объединенных в четверки крупных атомов кислорода, и тогда радиус ядра (катиона) отходит как бы на второй план настолько, что Si, P и Ge в роли анионообразователей способны изоморфно замещать друг друга. В вариантах Периодической системы со смещенными главными и побочными подгруппами эти достаточно близкие элементы образуют треугольник (Белов, 1971), вертикальная сторона которого напоминает, что замещение германием кремния в силикатах является основной чертой геохимии Ge (Геохимия, 1964), а горизонтальная сторона соответствует гетеровалентному изоморфизму (изоструктурности) Si и P (идеальным примером можно назвать серию: литиофилит $\text{LiMn}[\text{PO}_4]$ —тефроит $\text{Mn}_3[\text{SiO}_4]$ (Liebau, 1972).

Три основных тетраэдра формируют конденсированные мотивы, но «способность» к поликонденсации у Si- и Ge-тетраэдров выше по сравнению с P-тетраэдрами, т. к. в P-тетраэдре меньше разница в значениях электроотрицательности фосфора и кислорода (Годовиков, 1979). Конденсированные тетраэдрические мотивы из P-тетраэдров продемонстрированы лишь в синтетических соединениях, что может быть связано с легким гидролизом связи P—O—P в природных условиях (Liebau, 1970). Отмечается (Анцишкина и др., 1979), что в образовании конденсированных фосфатов в соответствующих кристаллизационных средах участвуют не готовые анионы $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$, $[\text{P}_4\text{O}_{11}]$, $[\text{P}_5\text{O}_{14}]$ и т. д., а свободные структурные группировки:



$$\begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ | \\ \text{---OP} \text{O---} \\ | \\ \text{O} \\ | \end{array}$$

В отличие от силикатов группировка $\text{---OP} \text{O---}$ в фосфатах невозможна.

Это определяется тем, что в Р-тетраэдрах, объединенных всеми четырьмя вершинами, оказался бы нарушен баланс валентностей на анионах. Конкретная структура и до известной степени состав кристаллизующегося фосфата вообще зависят от тех же факторов, которые определяют строение силикатов. Автор статьи (Белов, 1976) в первую очередь к ним относит размерные и электронные характеристики более крупных катионов, присутствующих в данной физико-химической системе и играющих роль матриц-фундаментов для основных фрагментов анионной конструкции из тетраэдров.

Сопоставление различных мотивов из кремнекислородных и фосфорнокислородных тетраэдров показывает ряд отличий в кристаллохимии силикатов и фосфатов. Значительное сходство характерно лишь для тетраэдрических линейных групп $[\text{T}_2\text{O}_7]$, $[\text{T}_3\text{O}_{10}]$ и $[\text{T}_4\text{O}_{13}]$, а также для метарадикалов в форме тройных, четверных, шестерных и восьмерных одноэтажных колец. При этом Р-тетраэдры образуют 5-, а Si-тетраэдры — 12-членные кольца, не имеющие аналогов, первые — в классе силикатов, вторые — среди фосфатов. Близкие по форме (Si, O)- и (P, O)-меченочки содержат 2, 3, 4 и 6 тетраэдров в периоде. Цепочки 5-, 7-, 9- и 12-членные в силикатах, а также 8- и 10-членные в фосфатах не повторяются в конкурирующих классах.

Слегка «испорченное» метасиликатное отношение $\text{T} : \text{O} = 6 : 17$ (Т — тетраэдрический катион) в (Si, O)-радикалах реализуется в виде лент из 4-, 6- и 8-х колец (нордит, дириит, пелиит, ксонотлит и др.), а в (P, O)-радикалах — в виде слоев из различных по форме 14-членных колец ($\text{Sr}[\text{P}_6\text{O}_{17}]$ и $\text{Cd}[\text{P}_6\text{O}_{17}]$). Ленты $[\text{Si}_5\text{O}_{14}]_\infty$ из 8- и 6-х колец в структуре инезита можно сопоставить с (P, O)-лентами из 8-х колец в ромбической и моноклинной модификациях $\text{TRP}_5\text{O}_{14}$, а слои Si_5O_{14} из 12-х колец в структурах цеофиллита — со слоями P_5O_{14} из 8- и 20-х колец в третьей форме $\text{TRP}_5\text{O}_{14}$.

Совершенно непохожи (Si, O)-радикалы в виде лент из 6-х колец (амфиболы), 4-х колец (власовит) и 5-х колец (гелландит), а также в виде каркаса (нептунит) при сравнении с (P, O)-слоем из 8- и 12-х колец (RP_4O_{11} , R=Ca, Mn).

При очень большом разнообразии силикатных мотивов Si_2O_5 ни в одном из них не повторена основная деталь молекулярной структуры P_2O_5 в форме тройного кольца с надстройкой в виде четвертого Р-тетраэдра: $\text{P}_3\text{O}_9 + \text{PO} = \text{P}_4\text{O}_{10}$. Все же большим родством с (Si, O)-радикалами характеризуются тетраэдрические слои из 6-х колец в метастабильной ромбической форме P_2O_5 и тетраэдрический каркас в устойчивой ромбической форме P_2O_5 (на примере $\text{K}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{15}$ недавно продемонстрирован (Si, O)-каркас с отношением $\text{Si} : \text{O} = 2 : 5$).

Существенные различия в строении (Si, O)- и (P, O)-тетраэдрических радикалов должны определяться рядом факторов. Это прежде всего невозможность образования четырех мостиковых связей в Р-тетраэдрах, меньший размер и заряд аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$. Ранее отмеченная (Палкина, 1978) гибкость связи P—O—P способствует сильной гофрировке соответствующих конденсированных мотивов, а также частому образованию среди фосфатов полиморфных модификаций (например, серии $\text{KTR}[\text{PO}_3]_4$, $\text{TRP}_5\text{O}_{14}$) и др.

В Р-тетраэдрах конденсированных фосфатов по сравнению с силикатами и германатами более резко выделяются укороченные $\text{P—O}_{\text{конт}}$ и удлинённые $\text{P—O}_{\text{мост}}$. Эта особенность фосфатов может быть связана с тем, что, согласно В. И. Пахомову (1977), фосфор с его пятью валентными электронами ($3s^2 3p^3$) и четырьмя sp^3 σ -связями P—O способен создавать

дополнительные π -связи с концевыми O-вершинами. В изолированном $[\text{PO}_4]$ -тетраэдре π -связь распределяется между четырьмя вершинами (порядок π -связи 0.25). В тетраэдрах метацепочки $[\text{PO}_3]_\infty$ порядок π -связи повышается до 0.5 (дополнительная π -связь образуется только с двумя концевыми O-вершинами). В «ультратетраэдрах» с тремя мостиковыми связями P—O порядок π -связи равен 1.

В природных условиях в ходе магматической дифференциации процессы формирования тетраэдрических мотивов идут в насыщенной Si среде со значительным разнообразием комбинаций из тетраэдров с различными анионообразователями, в том числе и с P. Их влияние на прочность связей Si—O в тетраэдрических радикалах проанализировано Ю. П. Диковым и др. (1979). Ими установлено, что в конденсированных анионах $(\text{Si}, \text{P})_m \text{O}_n^{z-}$ связи Si—O—P резко ослабевают и в этом, по-видимому, причина «развода» Si и P на начальной стадии магматической дифференциации. Иллюстрацией «несовместимости» Si и P могут служить структуры ломоносовита и моноклинного фосинаита, в которых Si-радикалы (диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и четверные кольца $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, соответственно) достаточно удалены от P-ортотетраэдров.

Более полное по сравнению с фосфатами кристаллохимическое подобие силикатов и германатов, впервые отмеченное В. М. Гольдшмидтом и основанное на одинаковой валентности, сходном строении внешних электронных оболочек при близких ионных радиусах кремния и германия ($r_{\text{Si}^{4+}} 0.42 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ge}^{4+}} 0.49 \text{ \AA}$), — все это факторы, благоприятствующие (Si, Ge)-изоморфизму в природных и синтетических минералах. А. Рингвуд и П. Чаптер (Ringwood, Chapter, 1966) подчеркивают, что значительное число силикатов и германатов аналогичного состава не только изоструктурны, но при повышенных температурах создают полные серии твердых растворов. Вместе с тем геометрия анионных мотивов в германокислородных соединениях обладает вполне определенным своеобразием.

В настоящее время в структурах германатов открыты островные диортогруппы Ge_2O_7 ($\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$), тетрагруппы Ge_4O_{13} ($\text{Na}_4\text{Sc}[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$), 3-е кольца Ge_3O_9 ($\text{K}_2\text{Ge}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$) и $\text{BaGe}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$, 4-е кольца Ge_4O_{12} ($\text{Na}_2\text{Pr}_6[\text{Ge}_4\text{O}_{12}] \times [\text{Ge}_2\text{O}_7]$), $\text{Ca}_2\text{Ge}_2[\text{Ge}_4\text{O}_{12}][\text{GeO}_4]$, 12-е кольца $\text{Ge}_{12}\text{O}_{36}$ ($\text{K}_4\text{SrGe}_3\text{O}_9$), а также двухэтажные кольца «миларитового» типа $\text{Ge}_{12}\text{O}_{30}$ ($\text{Li}_3\text{Al}_5[\text{Ge}_{10}\text{Li}_2\text{O}_{30}]$). Наряду с аналогичными кремнекислородными метацепочками со звеньями из двух ($\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$), трех (GaGeO_3), четырех ($\text{Na}_4\text{Ge}_5[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]\text{O}_8$) и шести тетраэдров ($\text{K}_4\text{Ba}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$), известна метагерманатная цепочка, односторонняя со звеном в один тетраэдр (CuGeO_3), отсутствующая в «инвентаре» (Si, O)-мотивов.

Подобно силикатам отношение T : O = 7 : 20 реализуется в германатах в виде тетраэдрического слоя из 16-х колец ($\text{Li}_4\text{Ge}_2[\text{Ge}_7\text{O}_{20}]$), увеличение же этого отношения до 5 : 14 приводит к необычному островному мотиву Ge_5O_{14} — 4-му кольцу, центрированному пятым Ge-тетраэдром ($\text{Tl}_8[\text{Ge}_5\text{O}_{14}]$) ($\text{Ge}_4\text{O}_{12} + \text{GeO}_2$). В германатах повторяются некоторые полиморфные формы радикала Si_2O_5 . Помимо двухэтажных 6-х колец, можно отметить близкие к силлиманитовым (Ge, O)-ленты ($\text{Li}_4[\text{SiGe}_3\text{O}_{10}]$). Трубочатые ленты восьмиугольного сечения в силикатах канасите и мизерите продемонстрированы также в германате $\text{K}_4\text{Yb}_2(\text{OH}, \text{F})_2[\text{Ge}_8\text{O}_{20}]$, а полярные сетки из 6-х колец слюдяного типа повторены в структуре $\text{LiMg}_2\text{Li}[\text{Ge}_4\text{O}_{10}]$. Совершенно оригинальным по сравнению с силикатами оказался тетраэдрический слой из 10- и 4-х колец в структуре $\text{Li}_2\text{Ge}[\text{Ge}_6\text{O}_{15}]$. Аналогии (Si, O)- и (Ge, O)-мотивов из тетраэдров завершает сопоставление тождественных по форме каркасов SiO_2 (α -кварц) и кварцеподобных GeO_2 .

Все же мотивы из конденсированных Ge-тетраэдров по своему разнообразию заметно уступают кремнекислородным. Увеличение отношения Ge : O в большом числе соединений приводит не к высокоассоциирован-

ным тетраэдрическим постройкам, а к структурам, содержащим Ge одновременно и в кислородных октаэдрах и в тетраэдрах. Эта особенность германатов, в первую очередь связанная с различием в размерах Si^{4+} и Ge^{4+} (и, как следствие этого, тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{GeO}_4]$), оказалась важным моментом для изучения вещества мантии Земли. Она позволила рассматривать германаты как структурные модели соответствующих силикатов глубинного происхождения исходя из простых кристаллохимических принципов (Ringwood, Chapter, 1966). Конкретные структуры «управляются» в большой степени отношениями радиусов составляющих ионов. Когда высокие давления сжимают кристалл, радиусы составляющих ионов сокращаются в неодинаковой степени, что меняет их соотношения и тип структуры. В кислородных соединениях крупные, но «рыхлые» анионы кислорода более сжимаемы, чем сравнительно мелкие катионы, и, соответственно, возрастает отношение ионных радиусов ($r_{\text{кат}}/r_{\text{кис}}$).

Применительно к силикатам и германатам можно ожидать, что в процессе сжатия отношения $r_{\text{Si}}/r_{\text{O}}$ и $r_{\text{Ge}}/r_{\text{O}}$ будут увеличиваться. Когда эти отношения достигнут некоторой критической величины, произойдут превращения в новую фазу высокого давления. Поскольку при нормальном давлении $r_{\text{Ge}^{4+}}$ больше $r_{\text{Si}^{4+}}$ на $\sim 20\%$, для аналогичных фазовых переходов германатов по сравнению с силикатами требуются меньшие давления. Больше того, в германатах уже начальное отношение $r_{\text{Ge}}/r_{\text{O}}$ высоко, поэтому они могут при нормальном давлении кристаллизоваться в форме структур, которые в силикатах возникают только при высоких давлениях.

Сжатие кристалла приводит к более плотной упаковке катионных полиэдров и увеличению координационных чисел всех атомов (в том числе и O). Однако в Si-тетраэдрах для мостиковых O увеличение координации стало бы невозможным (II правило Паулинга о зарядовом балансе), и неожиданно более выгодной на первом этапе сжатия оказывается деконденсация (Si, O)-мотивов, а на втором — перестройка Si-тетраэдров в Si-октаэдры (Hasen, Finger, 1978). В связи с этим в германатах, которые можно считать модельными аналогами силикатов глубинного происхождения, часто одновременно участвуют Ge-октаэдры и Ge-тетраэдры.

В кристаллохимическом отношении интересно соблюдение тех же принципов при фазовых переходах в силицидах и германидах. В частности, это подтверждается изученными структурными превращениями в гомологических соединениях Ru с Si, Ge и Sn (Poutcharovsky, Parthe, 1974). Оказалось, что перестройка ромбической формы в тетрагональную происходит при температурах, связанных обратным отношением с атомными радиусами Si, Ge и Sn: Ru_2Si_3 — выше 930°C ; Ru_2Ge_3 — 447°C ; Ru_2Sn_3 — ниже -170°C (Poutcharovsky et al., 1975).

Анализ результатов многочисленных структурных расшифровок силикатов в условиях высоких давлений показал (Hasen, Finger, 1978), что изменение тетраэдрической координации Si на октаэдрическую происходит при достижении «критической» длины связи Si—O, равной 1.59 \AA . В каркасных силикатах с относительно короткими тетраэдрическими связями Si—O (1.61 \AA) этот переход осуществляется при низких давлениях, порядка 100 кбар (переход коэзит—стишовит имеет место при 80 кбар). Цепочечные силикаты с более длинными связями Si—O (1.63 \AA) испытывают полиморфные превращения при ≈ 180 кбар, для соответствующего перехода ортосиликатов с длиной связи Si—O, равной 1.655 \AA , требуются гораздо более высокие давления, порядка 300 кбар.

Согласно Р. Хазену и Л. Фингеру (Hasen, Finger, 1978), при переходе к условиям мантии Земли значения давлений для фазовых переходов различных силикатов соответствуют глубинам 300—900 км. С учетом же того, что мантия истощена кремнием по отношению к земной коре и по этой

причине каркасные силикаты содержатся лишь в верхних слоях, а на больших глубинах сменяются цепочечными и ортосиликатами, этот интервал сужается до 500—900 км.

ЛИТЕРАТУРА

- Анцышклина А. С., Порай-Кошиц М. А., Мишачева Л. Х., Иванова В. Г. Структура кристаллов ультрафосфата кадмия $Cd_2P_6O_{17}$. Структурные мотивы фосфорнокислородных анионов в ультрафосфатах. — Координационная химия, 1979, 5, № 2, 268—275.
- Белов Н. В. О двух важнейших предпосылках кристаллохимической минералогии — химической и геометрической. — Вестник МГУ, сер. IV, Геология, 1971, № 6, 10—15.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М., «Недра», 1976.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. II. М., «Наука», 1964.
- Годовиков А. А. Химические основы систематики минералов. М., «Недра», 1979.
- Диков Ю. П., Режарский В. И., Хитров В. Г. Влияние геометрии анионных радикалов на прочность связи Si—O. — ДАН СССР, 1979, 247, № 2, 459—462.
- Палкина К. К. Кристаллохимия конденсированных фосфатов. — Неорган. материалы, 1978, 14, № 5, 789—802.
- Пахомов В. И. Некоторые вопросы кристаллохимии кислородных неорганических соединений фосфора (V). — Неорган. материалы, 1977, 13, № 8, 1341—1352.
- Hazen R. M., Finger L. W. Crystal chemistry of silicon-oxygen bonds at high pressure: implications for the earth's mantle mineralogy. — Science, 1978, 201, N 4361, 1122—1123.
- Liebau F., Koritnig S. Phosphorus. Handbook of Geochemistry, v. II/2. Berlin, Springer-Verlag, 1970.
- Liebau F. Silicon. Handbook of Geochemistry, v. II/3. Berlin, Springer-Verlag, 1972.
- Poutcharovsky D. J., Parthé E. The orthorhombic crystal structure of Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 , Os_2Si_3 and Os_2De_3 . — Acta Crystallogr., 1974, B30, N 11, 2692—2696.
- Poutcharovsky D. J., Yvon K., Parthé E. Diffusionless phase transformations of Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 and Ru_2Sn_3 . I. Crystal structure investigations. — Less-Common Metals, 1975, 40, 139—144.
- Ringwood A. E., Chapter P. — In: Advances in Earth Sci. P. M. Hurley, M. I. I. Press (eds), 1966, 357—399.

А. А. Кашаев, А. Н. Сапожников

О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ КАНКРИНитОВЫХ И СОДАЛИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ

В настоящее время среди гексагональных канкринитоподобных минералов известно несколько разновидностей, имеющих параметр c , кратный параметру канкринита-девина (см. таблицу). Сюда же могут быть отнесены и кубические минералы группы содалита, если для них выбрать гексагональную ячейку с параметрами a и c , ориентированными вдоль направлений $[110]$ и $[111]$. Каркас структуры этих минералов может быть представлен как совокупность определенным образом наложенных тетраэдрических сеток, подобных самостоятельно существующим в пиросмалитовых минералах или условно выделенных в структуре канкринита (см. рисунок). В структурах канкринитовых и содалитовых минералов сочетание этих сеток при наложении возможно только тремя способами:*

- 1) ячейки налагающихся сеток совпадают (способ H),
- 2) верхняя ячейка смещена на $x=2/3$ и $y=1/3$ (способ C) и
- 3) ячейки повернуты на 180° (60 или 300°) вокруг оси, проходящей через любое шестерное кольцо (способ Π).

Путем перебора этих трех вариантов могут быть выделены все возможные периодические структуры с заданной высотой. С другой стороны, если обозначить имеющиеся в сетке два сорта шестерных колец через буквы A и B ,

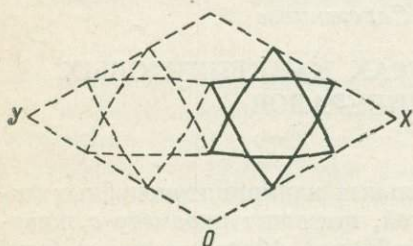
* Здесь не рассматриваются варианты наложения сеток, приводящие к образованию структур с двойными шестерными кольцами: шабазита, гмелинита и др.

Структурные характеристики канкринитоподобных минералов и содалита

Название минерала	Параметры ячейки, Å		Симметрия		Упаковка	Наложение слоев	Высота пустот
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	наблюдаемая	теоретическая			
Канкринит	12.78	5.19	$P6_3$	$P6_3/mmc$	<i>AB</i>	Н	A—A — 1 1 1 B—B — 1 1 1
Новая разновидность Лосод	12.85	10.69	$P6_3mc$	$P6_3/mmc$	<i>ABAC</i>	П	A—A — 1 1 1
Ллотит	12.906	10.541	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	<i>ABAC</i>	П	B—B — 3 3 3 C—C — 3 3 3
Ллотит	12.842	16.091	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$	<i>ABABAC</i>	НП	A—A — 1 1 1 1 B—B — 1 3 1 3 C—C — 5 5 5 5
Содалит	12.53	15.37	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	<i>ABCABC</i>	С	A—A — 2 2 2 B—B — 2 2 2 C—C — 2 2 2
Афганит	12.77	21.35	$P6_3mc$	$P6_3/mmc$	<i>ABABACAC</i>	ННПН	A—A — 1 1 1 1 B—B — 1 5 1 5
Францинит	12.887	26.250	$P\bar{3}m1$				

Примечания. 1. Параметры канкринита взяты из работы А. С. Поваренных (1966). Из этой же работы взят параметр кубической ячейки для расчета величин *a* и *c* содалита в гексагональной упаковке. 2. Параметры лосода, ллотита, афганита и францинита взяты из работы С. Мерлино и М. Меллини (Merlino, Mellini, 1976). 3. Для новой разновидности приведены предварительные данные; структура находится в стадии уточнения.

как это делается в некоторых работах (Jarchow, 1965; Merlino, Mellini, 1976), то задача эта становится эквивалентной выводу плотноупакованных структур (Белов, 1947). В таблице приведены установленные типы упаковок для рассматриваемых минералов. Наблюдаемое уменьшение экспериментально установленной симметрии в сравнении с симметрией плотноупакованных структур несомненно связано, как с одним из факторов, с меньшей симметрией шестерного кольца по сравнению с шаром. В таблице приведены структуры через введенные обозначения Н, С и П. В отличие от обозна-



Идеализированная пиросмалиито-канкринитовая тетраэдрическая сетка.

X, Y обозначают ориентировку осей ячейки; 0 — начало координат.

чений через *A*, *B* и *C*, а также через *k* и *g* такая запись дает непосредственную информацию о группе из четырех слоев упаковки и, таким образом, характеризует тип наложения двух тетраэдрических сеток. Буква Н характеризует последовательность типа *ABAB*, *ACAC*, *BCBC* и т. д., буква С обозначает последовательность вида *BAC*, *CAB*, *BCA* и т. д. (первая и последняя буквы одинаковы, а две промежуточные другие отличаются между собой) и, наконец, букве П соответствуют упаковки *BABC*, *CACB* и др. (две одинаковые буквы разделены другой, а третья находится в начале или конце).

Из рассмотрения таблицы видно, что в канкринитоподобных минералах реализуются операции Н (канкринит) и П (новая разновидность и лосод) и их комбинация (ллотит и афганит), а в содалите только операция С и не отмечается ни одной структуры, полученной комбинацией С и Н, С и П или С, П и Н (одна в трехслойных и четыре в четырехслойных).

Различия в способе наложения сеток в канкринитоподобных минералах и содалите находят свое выражение в каркасе структуры и раз-

мерах полостей, располагающихся вдоль осей третьего и шестого порядков. В таблице полости охарактеризованы количеством слоев между одноименными, обозначенными одинаковыми буквами в записи структуры через символы *A*, *B* и *C*. Например, в записи для упаковки колец в лиотите *АВАВАС* соседние буквы *A* разделены одной буквой (последовательность 1111), буквы *B* разделены интервалом в одну и три буквы (последовательность 1313), и, наконец, соседние буквы *C* разделены интервалом в пять букв (последовательность 5555). Из таблицы следует, что все канкринитоподобные минералы имеют по одному каналу из соединяющихся между собой канкринитовых пустот типа 111. В структурах же, образованных с помощью операции *C*, такие каналы отсутствуют.

Учитывая вышеотмеченные особенности канкринитоподобных минералов, можно предположить, что каркас структуры францинита относится к одной из трех (из 16 возможных) 10-слойных упаковок *АВАСАВАВАС*, *АВАВАСАСАС* или *АВАСАВАВАСАС*. Экспериментально установленная симметрия минерала не противоречит симметрии упаковок.

ЛИТЕРАТУРА

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947.

Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, Наукова Думка, 1966.

Merlino S., Mellini M. Crystal structures of cancrinitelike minerals. — *Isv. Jugosl. Cent. Kristalogr.*, 1976, 11, p. 19, 20.

Jarchow O. Atomanordnung und Strukturverfeinerung von Cancrinit. — *Z. Kristallogr.*, 1965, 122, 5, 6, S. 405—422.

Ю. З. Нозик

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ

Применение нейтронографии как метода исследования минералов обусловлено, по крайней мере, тремя уникальными возможностями, которые она открывает при изучении кристаллических структур.

1. Амплитуда когерентного рассеяния тепловых нейтронов ядрами атомов не зависит монотонно от положения элемента в периодической системе, как при рассеянии рентгеновских лучей, а различается даже для изотопов одного элемента. Это обстоятельство позволяет использовать дифракцию нейтронов, с одной стороны, чтобы различать в структуре атомы с близкими порядковыми номерами, с другой стороны, локализовать легкие атомы в присутствии тяжелых.

2. Наличие у нейтрона собственного магнитного момента приводит к тому, что если атомы рассеивающего нейтроны кристалла содержат электроны с неспаренным спином, то возникает магнитное рассеяние, сравнимое по величине с ядерным. При этом магнитное упругое рассеяние нейтронов дает информацию о дальнем магнитном порядке (магнитной структуре), а неупругое магнитное рассеяние — о спиновых волнах (спектре магнонов) в кристалле.

3. Тепловые нейтроны, обладая массой покоя, имеют длину волны того же порядка, что и расстояния между атомами в кристалле, и частоту — соизмеримую с частотой колебаний атомов в решетке. В принципе это позволяет в одном нейтронографическом эксперименте определить и структурные, и динамические характеристики исследуемого кристаллического объекта.

Таким образом, структурная нейтронография как метод определения и исследования атомно-молекулярной структуры кристаллов, являясь формально аналогом рентгеноструктурного анализа, имеет ряд специфических областей оптимального использования, что обуславливает постоянно расширяющееся применение нейтронографии, в частности при изучении минералов.

Экспериментальное осуществление дифракции нейтронов базируется на тех же принципах, что и исследование кристаллов с помощью рентгеновских лучей. Однако плотность излучения, получаемая от обычных рентгеновских трубок, для структурного анализа много выше, чем плотность потока монохроматических нейтронов, которую можно получить на ста-

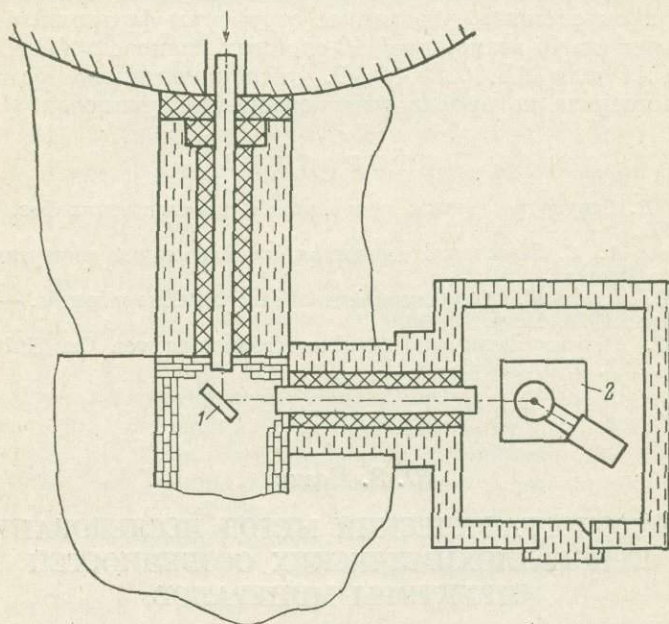


Рис. 1. Схема нейтронографической установки для исследования монокристаллов.

1 — кристалл-монокроматор; 2 — дифрактометр.]

дионарных исследовательских реакторах средней мощности. Поэтому для обеспечения достаточной интенсивности дифракционных отражений применяют пучки большого поперечного сечения или используют образцы большого геометрического размера. Традиционный метод получения дифракционных картин использует лишь около 1% нейтронов, получаемых в атомном реакторе.

На рис. 1 приведена схема нейтронографической установки для исследования монокристаллов, смонтированная на реакторе нейтронов в Филiale физико-химического института им. Л. Я. Карпова (Датт и др., 1974). В качестве кристалла-монокроматора используется монокристалл меди, обеспечивающий диапазон длин волн монохроматических нейтронов от 0.88 до 1.28 Å. В качестве кинематической и регистрирующей нейтроны части установки используется автоматический четырехкружный нейтронный дифрактометр фирмы «Синтекс». Линейный размер исследованного на этой установке монокристалла минерала диоптаза составлял около 3 мм (объем ~30 мм³, вес ~0.1 г).

За последние годы максимальные потоки, получаемые в исследовательских реакторах, возросли более, чем в 20 раз, и составляют в центре активной зоны ~10¹⁵ н/см²·с. На реакторах с такими потоками нейтронов можно исследовать монокристаллические образцы объемом менее 1 мм³,

что существенно расширяет сферу применения нейтронографического метода. На реакторах с высоким потоком тепловых нейтронов можно проводить исследования поликристаллических образцов, характеризующихся низкой симметрией и достаточно большим количеством атомов в независимой части элементарной ячейки.

На рис. 2 приведена нейтронограмма поликристаллического образца байерита $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (пр. гр. $P2_1/n$, $a=5.05$, $b=8.65$, $c=9.38$ Å, $\beta=90.3^\circ$), снятая на высокопоточном реакторе мощностью 57 МВт в Гренобле (Франция) (Zigan et al., 1978). Скорость счета детектора нейтронов 30 с, интер-

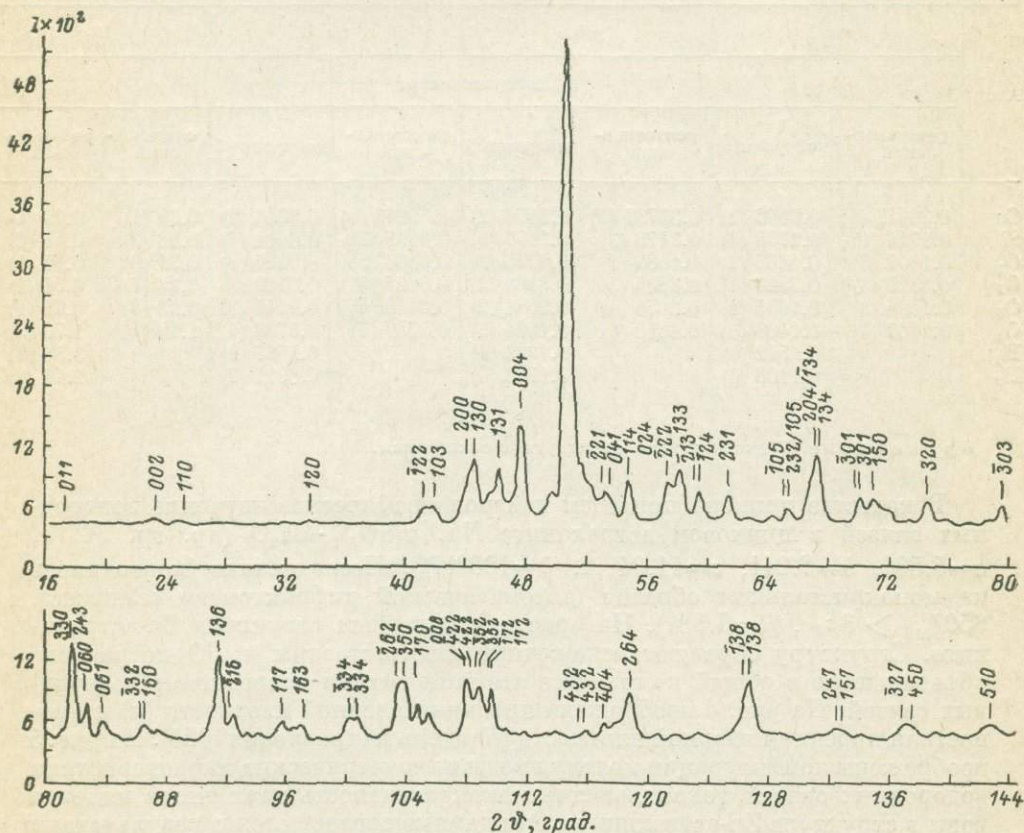


Рис. 2. Нейтронограмма порошкового образца байерита $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$.

вал между соседними точками 0.05° . Огибающая дифрактограммы рассчитана с учетом профиля пика в соответствии с методом Ритфелда (Rietfeld, 1969). Объем исследованного образца составлял 3.2 см^3 .

Наибольшие успехи структурной нейтронографии минералов достигнуты при изучении водородной связи. Наличие у протона отрицательной и достаточно большой по величине амплитуды когерентного рассеяния тепловых нейтронов ($b = -0.374 \cdot 10^{-12} \text{ см}$) позволяет надежно локализовать атомы водорода в структурах гидратированных минералов. Повышение чувствительности рентгеновского структурного анализа в последние годы сделало возможной локализацию с его помощью атомов водорода в минералах, не содержащих слишком тяжелые элементы с порядковым номером выше 30. Однако точность определения позиционных и тепловых параметров атомов водорода остается при этом весьма низкой.

В таблице приведены данные для структуры диоптаза $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Алтын-Тюбе (пр. гр. $R\bar{3}$, $a=14.569$, $c=7.779$ Å), полученные с использованием автоматического рентгеновского дифрактометра

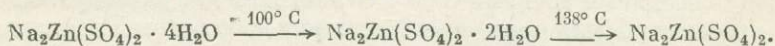
«Энраф-Нониус» ($985I_{hkl} > 2\sigma_I, \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \leq 0.80, R = 3.68\%$) и автоматического нейтронного дифрактометра «Синтекс» ($539 I_{hkl} > 3\sigma_I, \lambda = 1.167 \text{ \AA}, R = 5.2\%$). Из приведенных результатов видно, что точность определения координат атомов меди рентгеновским методом выше, чем нейтронографическим; для атомов кремния и кислорода оба метода дают значения практически с равной точностью. Рентгеновским методом положения атомов водорода в структуре надежно обнаружить не удалось.

Координаты базисных атомов в структуре длюптаза

Атом	x/a		y/b		z/c		B _j	
	дифрактометр							
	рентгеновский	нейтронный	рентгеновский	нейтронный	рентгеновский	нейтронный	рентгеновский	нейтронный
Cu	0.26413 (6)	0.2646 (2)	0.33737 (5)	0.3376 (2)	0.39613 (9)	0.3964 (2)	0.39 (1)	0.60 (1)
Si	0.1715 (1)	0.1755 (3)	0.2173 (3)	0.2177 (3)	0.0409 (2)	0.0411 (4)	0.28 (2)	0.55 (1)
O ₁	0.1807 (3)	0.1805 (2)	0.1089 (3)	0.1095 (2)	0.0833 (5)	0.0825 (3)	0.31 (8)	0.67 (1)
O ₂	0.3525 (3)	0.3520 (2)	0.3865 (3)	0.3860 (2)	0.6027 (5)	0.6019 (3)	0.23 (7)	0.56 (1)
O ₃	0.1594 (3)	0.1605 (2)	0.2676 (4)	0.2681 (2)	0.2148 (5)	0.2141 (3)	0.23 (8)	0.72 (1)
O ₄	0.1407 (4)	0.1408 (3)	0.1810 (4)	0.1804 (3)	0.5787 (7)	0.5783 (4)	1.19 (10)	1.79 (3)
H _I		0.1512 (6)		0.1223 (6)		0.5567 (9)		3.34 (9)
H ₂		0.1108 (6)		0.1743 (6)		0.6911 (7)		2.46 (8)

Примечание. В скобках даны стандартные отклонения.

В качестве примера приведем нейтронографическое изучение водородных связей в цинковом астраханите $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P2_1/a$, $a = 5.581, b = 8.241, c = 11.04 \text{ \AA}, \beta = 100^\circ 17'$). Исследование проводилось на монокристалльном образце (автоматический дифрактометр «Синтекс», $650I_{hkl} > 3\sigma_I, R = 5.3\%$). На рис. 3 приведена структура Zn-астраханита. Структуру образуют искаженные ZnO_6 -октаэдры и SO_4 -тетраэдры, объединенные в общий комплекс с атомами натрия посредством водородных связей. На рис. 4 изображена проекция ядерной плотности (a) и разностная проекция ядерной плотности (b) вдоль направления [001]. На рис. 5 изображены конфигурации молекул воды и геометрические характеристики водородных связей, показывающие неэквивалентность двух типов молекул воды в структуре Zn-астраханита. Эти данные согласуются с результатами термогравиметрического анализа (Булка и др., 1969), в соответствии с которыми при термическом разложении цинкового астраханита вода удаляется в два этапа согласно следующей схеме:



Другой важной областью применения дифракции нейтронов при исследовании структур минералов является определение разницы положений атомов с близкими порядковыми номерами и изотопов. Например, амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами магния, алюминия и кремния, расположенными по соседству в периодической системе, составляю, соответственно, 0.54; 0.35 и $0.45 \cdot 10^{-12}$ см, что позволяет надежно дифференцировать эти элементы в кристаллических структурах минералов. Важным обстоятельством, увеличивающим надежность определения атомов с близкими номерами и изотопов, является отсутствие угловой зависимости величины амплитуды когерентного рассеяния нейтронов «точечными» ядрами от брэгговского угла рассеяния. Это играет решающую роль при локализации в кристаллической структуре минерала элемента, изоморфно замещающего другой близкий по атомному номеру в данной правильной

системе точек пространственной группы, так как позволяет использовать в полном объеме массив измеренных интенсивностей, а также существенно уменьшить влияние корреляционных связей между кратностью позиции и анизотропными тепловыми параметрами, искажающими данные аналогичных рентгенографических определений.

Обычно определение упорядочения таких элементов, как алюминий и кремний, базируется на анализе средних расстояний (Al/Si)-кислород, полученных в результате рентгеноструктурного исследования. В силикатах, например, для отдельной локализации алюминия и кремния в кис-

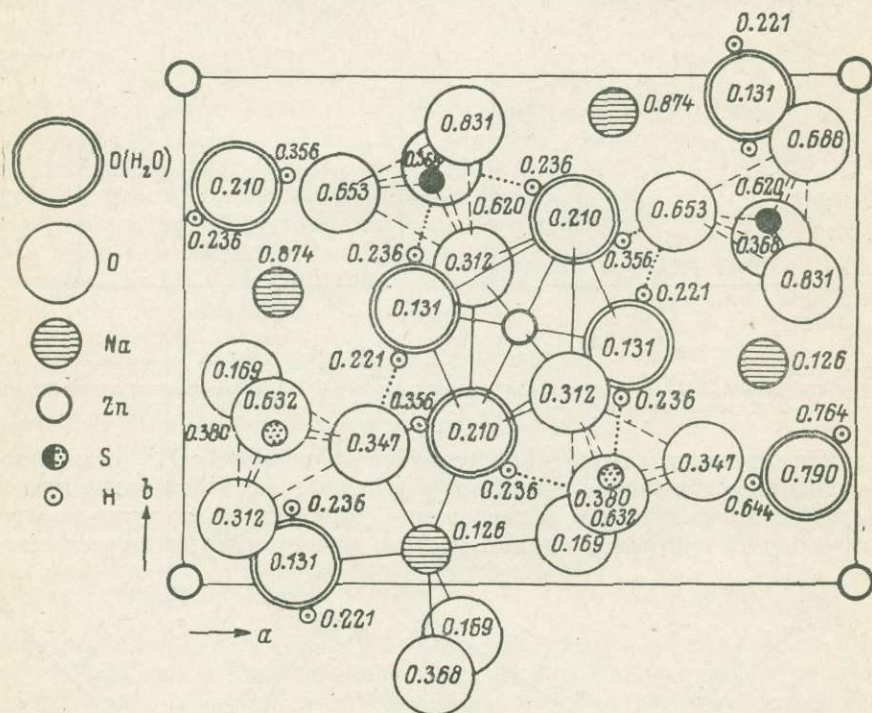


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры цинкового астраханита вдоль направления $\{001\}$.

лородных тетраэдрах используются номограммы, связывающие отношение количества Al/(Al+Si) в тетраэдре со средним расстоянием (Al/Si)—O. Для полевых шпатов и подобных им соединений Дж. Джонсом (Jones, 1968) предложены эмпирические формулы, связывающие линейной зависимостью количество алюминия и среднее расстояние (Al/Si)—O в тетраэдре. Однако такие зависимости не являются универсальными и точность определения по ним количества Al и Si, особенно при малой концентрации одного из элементов, невысока. Применение критерия степени упорядочения в качестве петрогенетического индикатора возможно лишь при достаточно точном знании этого показателя.

Например, при уточнении кристаллической структуры фторфлогопита $K_{0.2}Na_{0.8}Mg_3(Al, Si)_2O_{10}F_2$ (C_{2h}^3 , $a=5.31$, $b=10.15$, $c=9.20$ Å, $\beta=100.1^\circ$, $767I_{hkl} > 3\sigma$, $R=7\%$) по данным нейтронографического эксперимента получено, что в тетраэдрических позициях структуры содержится 0.38 (1)Al+0.62 (1) Si, в то время как из анализа среднего расстояния T—O, равного 1.651 (3) Å, следует 0.30 (2) Al+0.70 (2) Si.

По существующим в кристаллохимии представлениям различные изотопы одного и того же элемента, полностью идентичные по своим химическим свойствам, должны обладать идеальной изоморфной взаимосмесимостью. Однако известно, что различные физические, химические и био-

генные процессы сопровождаются заметным разделением изотопов. Ввиду того, что относительная разница масс наиболее велика для изотопов водорода, изотопные эффекты наиболее сильно проявляются в водородсодержащих соединениях. Хотя изотопы водорода ^2H и ^3H в естественной смеси

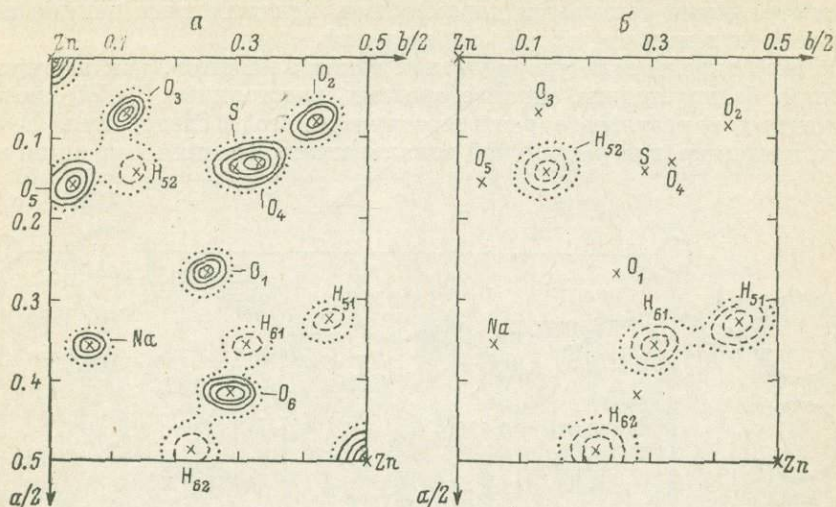


Рис. 4. Ядерная плотность Zn-астраханита.

a — проекция вдоль [001]; b — разностная проекция вдоль [001]. Точками отмечен нулевой уровень, прерывистой линией — отрицательные значения ядерной плотности.

составляют незначительное количество по сравнению с H^1 , возможность искусственного обогащения образцов этими изотопами позволяет производить нейтронографические исследования, так как амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами протия, дейтерия и трития составляют,

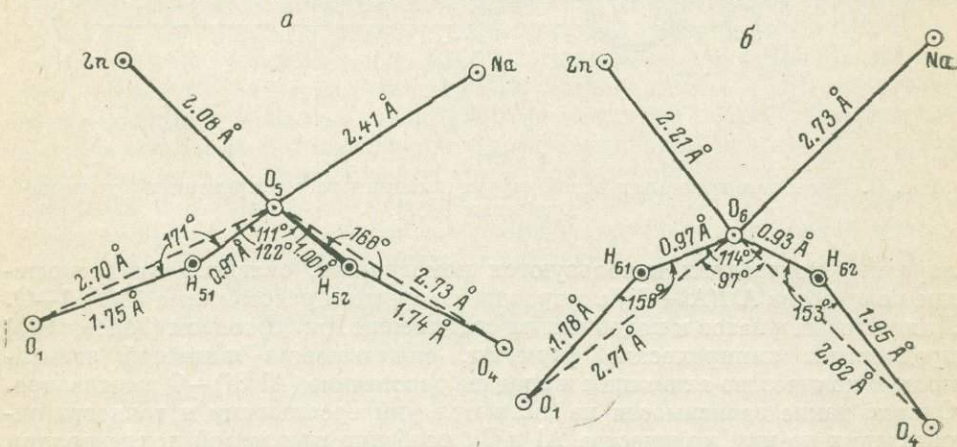


Рис. 5. Конфигурации двух типов (a и b) молекул воды и водородные связи в цинковом астраханите.

соответственно, -0.374 ; 0.667 и $0.47 \cdot 10^{-12}$ см. Нейтронографическое исследование искусственно обогащенного дейтерием монокристаллического образца цинкового астраханита состава $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_{1.07}\text{D}_{0.43})_2\text{O}$ показало, что в одной из двух кристаллографически неидентичных молекул воды, показанных на рис. 5, a , нет заметной дифференциации изотопов H и D , в то время как для другой коэффициент распределения изотопов внутри молекулы составил 1.09 (3).

Наличие у нейтрона магнитного момента делает возможным изучение магнитной структуры минералов, магнитных фазовых переходов, пар-

циальных магнитных моментов подрешеток. Опубликовано большое количество нейтронографических работ по изучению магнитных соединений со структурами шпинели, граната, перовскита и других минералов.

Характерным примером является нейтронографическое исследование антиферромагнитного при комнатной температуре халькопирита CuFeS_2 , выполненное на порошковых образцах из месторождения Ugo (Япония) и Joplin (США) (Donnay et al., 1958). На рис. 6 изображена магнитная структура исследованного соединения (пр. гр. $I\bar{4}2d$, $a=5.32$, $c=10.45$ Å). По данным нейтронной дифракции, магнитные моменты атомов железа направлены вдоль оси c элементарной ячейки.

Нейтронографическое исследование (Klein, Weitzel, 1976) магнитной структуры колумбита MnTa_2O_6 (пр. гр. $Pbcn$, $a=4.58$, $b=16.77$, $c=4.97$ Å) проведено на монокристалльном образце (автоматический дифрактометр, $751 I_{hkl}$, $T=2.2$ К, $V=110$ мм³, $R=7.3\%$).

Анализ магнитных вкладов в дифракционные отражения позволил установить наличие неколлинеарной (спиральной) магнитной структуры с углом поворота спина атомов Fe вокруг оси a элементарной ячейки на угол $\varphi_a=35.4^\circ$. При этом показано, что магнитная пространственная группа данного кристалла имеет вид $Pb'cn$ (по номенклатуре В. А. Копчика).

Как известно, коллективное движение атомов в кристалле характеризуется спектром тепловых колебаний. При неупругом рассеянии нейтронов их энергия передается решетке или воспринимается от нее, что сопровождается рождением или поглощением фонона (магнона).

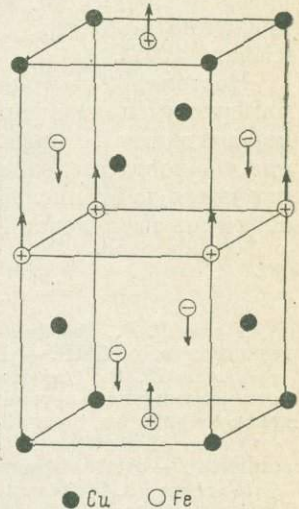


Рис. 6. Магнитная структура халькопирита. Атомы серы на рисунке не обозначены.

Энергия тепловых нейтронов (0.1—0.01 эВ) примерно равна энергии фонона, в то время как энергия рентгеновских лучей ($\sim 10^5$ эВ) во много раз больше, и обнаружить рождение или поглощение фононов гораздо труднее. Исследование углового и энергетического распределения тепловых нейтронов при неупругом рассеянии (нейтронная спектроскопия) является наиболее эффективным методом получения информации о фононной или магнонной ветви возбуждения в кристалле. Исследования динамики решетки минералов получили достаточно широкое распространение. В обзоре (Topics, 1977) приводятся многочисленные данные по неупругому ядерному и магнитному рассеянию нейтронов в Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , MoC_2 , TiO_2 , MgF_2 , некоторых алюмосиликатах и других соединениях.

В последние годы успешно развиваются прецизионные исследования распределения электронной плотности в кристаллах комбинированным методом рентгеновской и нейтронной дифракции. Среди других дифракционных методов нейтронография выделяется тем, что дает возможность максимально точно локализовать ядро атома в кристаллической решетке, так как амплитуда рассеяния нейтронов постоянна и не зависит от распределения электронов в атоме. Полученные нейтронографическим методом данные о координатах ядер и их анизотропных тепловых колебаниях можно использовать при обработке рентгеновского дифракционного эксперимента. Построенные на основании этих результатов разностные синтезы ($X-N$ -синтезы) могут дать сведения о распределении электронной плотности в кристалле. Однако для получения данных о характере химической связи в минералах погрешность построения синтезов не должна быть $0.05 e/\text{Å}^3$, что предъявляет высокие требования как к технике дифрак-

ционного эксперимента, так и к качеству исследуемого кристалла. В частности, последний должен иметь достаточно высокую температуру Дебая ($\sim 1.5 A^2$) и удовлетворять критерию Стивенса—Коппенса (Coppens, 1977), согласно которому отношение объема элементарной ячейки исследуемого кристалла к сумме квадратов чисел внутренних электронов остова атомов не должно сильно отличаться от единицы ($S \approx V (A^3) / \sum_i (n_{\text{внут}}^2)_i > 1$).

Например, для минерала фенакита $S \approx 0.85$.

Исследование минерала эвлитина $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ (пр. гр. $I\bar{4}3d$, $a = 10.29 \text{ \AA}$, $Z = 4$) показало, что на разностном $X-N$ -синтезе присутствуют дополнительные пики электронной плотности вдоль sp (Bi—O) и sp^3 (Si—O) связей (Lewis, 1975).

Построение разностных $X-N$ -синтезов может быть полезно при решении специальных задач, таких как локализация подвижных группировок в структуре минералов. Этим методом, например, локализовано движение молекулы воды в минерале кордиерите $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Cohen, 1977).

Постоянно совершенствуемая техника нейтронографического эксперимента (использование метода времени пролета нейтронов, отработанной методики фоторегистрации нейтронов и т. п.), так же как и увеличение мощности исследовательских реакторов, на которых проводятся и планируются нейтронографические исследования, открывает широкие перспективы исследования тонких деталей структуры минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Булка Г. Р., Веденин С. В., Винокуров В. М. Изучение водородных связей в астраханите методом ПМР. — В кн.: Физика минералов. Казань, 1969, с. 20—25.
- Датт И. Д., Озеров Р. П., Раннев Н. В. Нейтронографическая установка высокого разрешения с переменной длиной волны. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 13. Л., 1974, с. 16—19.
- Cohen J. P., Ross F. K., Gibbs G. V. An X-ray and neutron diffraction study low cordierite. — Amer. Mineralogist, 1977, 62, p. 67—78.
- Coppens Ph. What system can be studied, have been studied and should be studied? — Israel Chemistry, 1977, 16, p. 144—148.
- Donnay G., Corliss L. M., Donnay J. B., Elliott N., Hastings J. M. Symmetry of Magnetic Structures: magnetic structure of chalcopyrite. — Phys. Rev., 1958, 112, p. 1917—1920.
- Jobs J. B. Al—O and Si—O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures. — Acta Crystallogr., 1968, B24, p. 355—359.
- Klein S., Weutzel H. Magnetische Struktur von Manganotantalit. — Acta Crystallogr., 1976, A32, p. 587—591.
- Lewis J. An $X-N$ study of $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$. — Acta Crystallogr., 1975, A31S, p. 222.
- Topics in Current Physics. Dynamics of solids and liquids by Neutron Scattering. — Ed. by Lovesey SW and Springer T., Springer Verlag, 1977.
- Rietfeld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. — Appl. Cryst., 1969, 2, p. 65—68.
- Ligan F., Loswing W., Burger N. Die Wasserstoff positionen in Bayerit. — Z. Kristallogr., 1978, 148, s. 255—273.

А. И. Кожков

К ВОПРОСУ О СИСТЕМАТИКЕ И ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕТАМИКТНЫХ МИНЕРАЛОВ

К метамиктным минералам относят такие минеральные образования, которые обнаруживают признаки стеклообразного состояния (стеклянный блеск на изломе, отсутствие спайности, практическую рентгеноаморфность и т. д.), но в отличие от стекла часто встречаются в форме ограненных кристаллов. Считается, что в момент образования метамиктные минералы имели кристаллическое строение, а затем под воздействием радиоак-

тивных излучений содержащихся в них урана и тория они стали терять признаки кристаллического строения, сохраняя при этом внешнюю форму.

В связи с дискуссией по определению понятий минерала и минерального вида, развернувшейся в последние годы, некоторые исследователи относят к минералам только кристаллические природные соединения, а метамиктные минералы из-за их рентгеноаморфности предлагают исключить из списка минералов. Представляется, что для дискредитации метамиктных минералов в настоящее время нет достаточных оснований.

Систематика и идентификация минералов, находящихся в кристаллическом состоянии, базируется на их структуре и химическом составе. Возникает вопрос: какие критерии следует использовать при осуществлении систематики и идентификации метамиктных минералов, имеющих, как правило, сложный и переменный состав и практически не дающих качественных дифракционных картин, по которым можно было бы сделать выводы об их структуре? Как известно, сущность метамиктного состояния вещества в настоящее время до конца еще не выявлена (Пятенко, 1970; Сидоренко, 1978), но тем не менее можно считать установленным, что существуют постепенные переходы от кристаллического состояния к метамиктному и степень метамиктного превращения минералов может быть различной: от частичных нарушений дальнего порядка в расположении атомов вещества с сохранением ближнего порядка до, по-видимому, полного распада исходной кристаллической решетки с образованием вещества, в котором нарушены не только дальний, но, возможно, и ближний порядки.

При переходе в метамиктное состояние состав минералов практически не меняется,* но они легко подвергаются различным вторичным изменениям — гидратации, выщелачиванию различных элементов и т. д. Поэтому в природе встречаются как метамиктные образцы практически с неизменным катионным составом, так и метамиктные образцы, претерпевшие различные химические изменения.

Характерной особенностью метамиктных минералов является то, что в процессе нагревания при определенных температурах они раскристаллизовываются, и в ряде случаев анализ продуктов раскристаллизации дает возможность оценить степень метамиктного превращения изучаемых образцов, а иногда и характер их вторичного изменения. При этом существенное значение имеют кристаллические фазы, которые возникают именно в момент перехода из метамиктного состояния в кристаллическое, что, как правило, сопровождается экзотермическим эффектом и имеет место обычно при температурах в интервале 400—900° С. Исследования показывают, что среди метамиктных образцов одного и того же минерала можно обнаружить как образцы, которые при переходе в кристаллическое состояние восстанавливают исходную дометамиктную структуру минерала, так и образцы, которые при раскристаллизации нагреванием дают несколько кристаллических фаз или одну фазу, не соответствующую дометамиктному состоянию минерала и являющуюся результатом раскристаллизации отдельных окислов или части окислов, слагающих метамиктное вещество. Например, в природе встречаются метамиктные цирконы ($ZrSiO_4$), которые при переходе в кристаллическое состояние при температурах 600—800° С обнаруживают раскристаллизацию всего метамиктного вещества в виде одной кристаллической фазы, отвечающей исходной дометамиктной структуре минерала. Однако можно также встретить метамиктные цирконы, которые после нагревания до указанных температур обнаруживают раскристаллизацию части метамиктного вещества в форме, соответствующей тетрагональной (или кубической) фазе типа ZrO_2 (SiO_2 в образце при этом остается рентгеноаморфным). Среди метамиктных приоритов и эвксенитов встречаются такие образцы, которые в процессе нагревания в момент их перехода из метамиктного состояния в кристал-

* Не считая радиоактивных превращений урана и тория в другие элементы.



лическое (при 450—750° С) восстанавливают свою исходную дометамиктную структуру лишь при условии, когда они нагреваются в зернах (без предварительного растирания в порошок) или когда их нагревание от комнатной температуры до температуры раскristаллизации осуществляется с небольшой скоростью (≤ 20 град./мин). Быстрое нагревание этих образцов или тщательное растирание их зерен перед нагреванием приводит к тому, что при указанной выше температуре как эвксениты, так и приориты обнаруживают раскristаллизацию в кубическую фазу с параметром $a=5.07-5.16 \text{ \AA}$, которая является, возможно, лишь частью вещества, слагающего эти минералы (Комков, 1966). Указанное поведение отдельных метамиктных образцов приоритов и эвксенитов можно объяснить тем, что в них, по-видимому, имеют место остаточные дометамиктные связи между структурными единицами, которые отвечают особенностям этих минералов и способствуют восстановлению их исходных структур при медленном нагревании в зернах; растирание зерен перед нагреванием или их быстрое нагревание приводят к разрушению отмеченных слабых остаточных дометамиктных связей в образцах и к переходу их в полностью неупорядоченное состояние, при котором эвксениты и приориты становятся практически неотличимыми и дают при нагревании одну и ту же кубическую фазу. Восстановление дометамиктной структуры у метамиктных образцов минералов типа пирохлора объясняется (Кривоконова, Сидоренко, 1971) наличием в них ближнего порядка в расположении атомов, характерного для дометамиктной структуры этих минералов. Таким образом, восстановление дометамиктных структур в момент перехода в кристаллическое состояние при нагревании у ряда метамиктных минералов может быть объяснено сохранением в метамиктных образцах «памяти» об исходной структуре (Белов, 1976, с. 277, 278), выражающейся, по-видимому, в сохранении остаточных дометамиктных связей между структурными единицами или в сохранении дометамиктного ближнего порядка в расположении атомов. Возникающая при раскristаллизации метамиктного вещества дометамиктная структура минерала чаще всего бывает представлена в форме мелкокристаллических агрегатов, но может происходить и восстановление крупных монокристалльных зерен. Например, метамиктный образец эшинита из Северной Кореи, который в исходном состоянии (до нагревания) обнаруживал на дебаграмме лишь два-три очень слабых по интенсивности и размытых отражения, после нагревания до 600° С дал не только хорошую дебаграмму со множеством линий, отвечающую его дометамиктной структуре, но и обнаружил четкие монокристалльные дифракционные картины от крупных зерен (Комков, 1963). По-видимому, в тех метамиктных образцах, которые обнаруживают восстановление крупных по размерам монокристалльных зерен, следует предполагать сохранение не только ближнего порядка, но и частичное сохранение дометамиктного дальнего порядка в расположении атомов.

Совершенно очевидно, что метамиктные образцы минералов, частично сохранившие дальний дометамиктный порядок в расположении атомов или только ближний порядок, состоящие как бы из осколков первоначальной структуры и восстанавливающие в момент перехода в кристаллическое состояние все признаки дометамиктной структуры, с полным основанием могут рассматриваться как своеобразные (метамиктные) разновидности или разновидности соответствующих кристаллических минералов. Следует, однако, отметить, что кристаллическая фаза, соответствующая дометамиктной структуре минерала, в принципе может образовываться и у метамиктных образцов с полностью распавшейся структурой. Например, при нагревании метамиктных фергусонитов (YNbO_4) при температурах 500—750° С обычно наблюдается раскristаллизация тетрагональной фазы, отвечающей дометамиктной структуре этих минералов; но такая же тетрагональная фергусонитовая фаза может образовываться при тех же температурах и из механической смеси тщательно перемешанных синте-

тических аморфных гидроокислов иттрия и ниобия. Поэтому для метамиктных фергусонитов нельзя однозначно утверждать, что образование при переходе в кристаллическое состояние тетрагональной фергусонитовой структуры во всех случаях обязательно связано с наличием у них в ненагретом состоянии остаточных дометамиктных связей. Тем не менее, нам представляется, что метамиктные образования, отвечающие по химическому составу фергусонитам и обнаруживающие при нагревании в момент перехода в кристаллическое состояние раскристаллизацию всего метамиктного вещества в виде одной тетрагональной фергусонитовой фазы, в настоящее время целесообразно относить к мономинеральным образованиям, рассматривая их как метамиктные разновидности соответствующих им по катионному составу кристаллических тетрагональных фергусонитов. Необходимо подчеркнуть, что при изучении метамиктных образований часто практически бывает очень трудно отличить образования с полностью распавшейся решеткой от образований, в которых сохранились остаточные дометамиктные связи между атомами. Поэтому если какое-нибудь метамиктное образование в исходном состоянии не выявляет признаков распада на отдельные компоненты, а при нагревании в момент перехода в кристаллическое состояние обнаруживает раскристаллизацию всего метамиктного вещества с образованием одной фазы, то, на наш взгляд, это метамиктное образование можно считать мономинеральным, а кристаллическую структуру и состав раскристаллизованной фазы следует рассматривать в качестве определяющих данных при осуществлении систематики и идентификации этого метамиктного образования.

Очевидно, что если какое-либо вещество имеет несколько полиморфных модификаций, встречающихся в природе в метамиктном состоянии, то следует ожидать, что при сохранении в метамиктных полиморфах этого вещества остаточных дометамиктных связей между атомами каждый метамиктный полиморф при переходе в кристаллическое состояние будет давать свою кристаллическую фазу, по которой его можно отличить от других полиморфов.

Но может оказаться, что метамиктное вещество, образовавшееся при метамиктном превращении какого-либо полиморфа, при переходе в кристаллическое состояние будет обнаруживать не восстановление дометамиктной структуры минералов, а раскристаллизацию фазы, соответствующей другой полиморфной модификации вещества. Это может быть в том случае, если в исследуемом метамиктном веществе будут нарушены дометамиктные межатомные связи и возникнут новые. Такое метамиктное вещество уже нельзя считать разновидностью исходного кристаллического минерала, и, очевидно, его следует отождествлять с метамиктными минералами, дающими при раскристаллизации ту же самую фазу, но для которых эта раскристаллизованная фаза является результатом восстановления их исходной дометамиктной структуры.

Поэтому если близкие по составу метамиктные образования, не обнаруживающие признаков распада на отдельные компоненты при переходе в кристаллическое состояние, окажутся мономинеральными, но с различными по структуре раскристаллизованными фазами, то независимо от дометамиктного структурного состояния анализируемых образцов, на наш взгляд, их следует рассматривать в качестве разных минералов, предполагая при этом, что разный характер раскристаллизованных фаз является отражением неодинакового структурного состояния этих метамиктных образований в ненагретом состоянии. Например, среди соединений типа $YNbTiO_6$ установлены две структурные модификации: низкотемпературная, соответствующая приоритам, и высокотемпературная, — эвксенитам.

Метамиктные образцы указанного типа в момент раскристаллизации могут образовать: 1) приоритовую фазу, 2) эвксенитовую фазу, 3) куби-

ческую фазу типа пироклора—фтористого кальция с параметром $a=5.06-5.16 \text{ \AA}$ и 4) смеси указанной кубической фазы с приоритовой или эвксенитовой фазами.

Образования, дающие при раскристаллизации фазу приорита, предлагается относить к приоритам, а образование того же состава, но показывающее раскристаллизацию эвксенита, — к эвксенитам; при этом подразумевается, что раскристаллизация приоритовой или эвксенитовой фаз является следствием наличия в метамиктных образцах соответствующих этим фазам дометамиктных связей.

Метамиктные образования типа $YNbTiO_6$, показывающие в момент перехода в кристаллическое состояние образование кубической фазы, уже нельзя относить ни к эвксенитам, ни к приоритам. Эти образования можно было бы отнести к самостоятельному минеральному виду, если бы состав кубической фазы являлся результатом раскристаллизации всего метамиктного вещества.

Однако, как уже отмечалось выше, состав рассматриваемой кубической фазы соответствует, по-видимому, части вещества, слагающего такие метамиктные образования; эти образования в химическом отношении, очевидно, не представляют собой единого целого и, вероятно, являются смесью отдельных рентгеноаморфных компонентов, возникшей в результате полного распада исходной структуры минерала. Метамиктные образования типа $YNbTiO_6$, обнаруживающие при переходе в кристаллическое состояние одновременную раскристаллизацию смесей кубической фазы с эвксенитовой или приоритовой фазами, также состоят, по-видимому, из смеси различающихся в структурном и химическом отношении рентгеноаморфных веществ, т. е. вещества, в котором имеются остаточные межатомные связи, отвечающие одной из модификаций $YNbTiO_6$, и вещества того же состава, но распавшегося на отдельные компоненты.

Совершенно очевидно, что любое метамиктное образование, обнаруживающее при нагревании* в момент перехода в кристаллическое состояние раскристаллизацию части слагающего его вещества или показывающее одновременную раскристаллизацию нескольких кристаллических фаз, не может рассматриваться в качестве однородного мономинерального образования, и, на наш взгляд, ему нельзя присваивать название, отвечающее одному определенному кристаллическому минералу. Сущность такого метамиктного образования часто может быть определена на основании данных о его химическом составе, о продуктах его раскристаллизации в момент перехода в кристаллическое состояние и на основании ряда других данных — фазового состава до нагревания, фазового состава продуктов его прокаливания при различных температурах и в разных средах, морфологии кристаллов и т. д. (Комков, 1978). Например, рентгеноаморфный продукт, содержащий в своем составе уран и кремний, после нагревания в воздушной среде при $600-800^\circ \text{C}$ часто обнаруживает раскристаллизацию в форме U_3O_8 .

Если этот продукт после нагревания при указанных температурах, но в условиях низкого парциального давления кислорода (в вакууме или в инертном газе) покажет раскристаллизацию в форме коффинита, то его можно рассматривать в качестве метамиктной разности указанного минерала; если рассматриваемый продукт после нагревания в условиях низкого парциального давления кислорода обнаружит раскристаллизацию в форме уранинита (или U_3O_8), то его уже нельзя считать разновидностью коффинита даже в случае, если анализируемый продукт будет иметь форму кристаллов коффинита, так как в этом продукте уже отсутствуют дометамиктные коффинитовые межатомные связи, и он, очевидно, представляет

* Имеется в виду нагревание, осуществляющееся в условиях стабильного (или, по крайней мере, длительного) существования соответствующего метамиктному образованию кристаллического аналога.

собой смесь рентгеноаморфных компонентов, которая могла возникнуть в результате полного распада решетки исходного коффеинита. Метамиктные образования, даже имеющие форму кристаллов самарскита, в момент перехода в кристаллическое состояние часто обнаруживают образование смеси самарскитовой и пирохлоровой фаз. Такие образования обычно содержат в своем составе значительные количества Са и Na, не характерных для самарскитов, и могут быть интерпретированы как метамиктные разности самарскитов, частично замещенные пирохлором (Комков, 1967, 1978). В заключение необходимо отметить следующее.

До недавнего времени систематика метамиктных минералов базировалась на химическом составе и форме их кристаллов. Предполагалось, что форма кристаллов метамиктных образований отражает их дометамиктную структуру. Однако при этом не учитывались степень их метамиктного распада, степень вторичного изменения состава и возможность наличия среди рассматриваемых минералов псевдоморфоз.

Принимая во внимание это обстоятельство и учитывая вышепересмотренные особенности поведения метамиктных образований при их нагревании, можно сделать вывод, что химический состав и форма кристаллов таких образований не могут являться определяющими при их идентификации и систематике, и при решении этих вопросов в первую очередь необходимо ориентироваться на результаты анализа кристаллических продуктов, возникающих в момент раскристаллизации метамиктного вещества при нагревании. Само собой разумеется, что такое нагревание должно осуществляться в условиях, при которых не должны происходить изменения валентного состояния атомов метамиктного вещества и нарушения в нем возможных остаточных дометамиктных связей между структурными единицами (Lima de Faria, 1964; Комков, 1966).

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М., «Недра», 1976.
Комков А. И. Рентгеновское исследование эпшинитов. — Тр. ВСЕГЕИ, 1963, 96, № 3, с. 213—225.
Комков А. И. Влияние термообработки на рентгеновскую диагностику минералов рядов эвксенит—поликраз и приорит—бломстрандит. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 5. М., «Недра», 1966, с. 33—44.
Комков А. И. Рентгеновское исследование самарскитов. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 6. М., «Недра», 1967, с. 5—27.
Комков А. И. О рентгеновской методике идентификации метамиктных танталониобатов. — В кн.: Рентгенография минерального сырья и реальное строение минералов. М., ВИМС, 1978, с. 114—147.
Кривоконова Г. К., Сидоренко Г. А. О сущности метамиктного превращения пирохлоров. — Геохимия, 1971, № 2, с. 187—199.
Пятенко Ю. А. О поведении метамиктных минералов при нагревании в связи с общей проблемой метамиктизации. — Геохимия, 1979, № 9, с. 1077—1083.
Сидоренко Г. А. Радиационная минералогия. — Зап. ВМО, 1978, ч. 107, вып. 4, с. 487—489.
Lima de Faria. Identification of metamict minerals by X-ray powder photographs. — Estudos, ensaios e documentos, 1964, N 112, Lisboa, p. 1—74.

В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Е. Н. Котельникова

ФОРМЫ ПРЕЕМСТВЕННОСТИ ПОЛИТИПИИ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Большой интерес к проблеме политипии слоистых минералов в последние годы вызван не только возможностью пополнения отдельных разделов кристаллохимии или получения заданных политипов с определенными свойствами, могущими найти применение в промышленности, но и той

информацией об условиях роста и преобразования политипов, которая заложена в их структуре. К настоящему времени накоплен значительный объем сведений, иногда уже носящих справочный характер, о структурах и структурных особенностях политипных веществ; достаточно полно изучена частота встречаемости некоторых политипов. Однако причины, приводящие к образованию того или иного политипа, вскрыты недостаточно полно, а часто не установлены совсем. Тем не менее поли типы многих веществ могли бы стать и в ряде случаев уже становятся минералами-типоморфами — индикаторами определенной геологической обстановки. К сожалению, изучение таких причинно-следственных явлений в природе весьма затруднительно из-за многообразия геологических параметров. Несомненную помощь в изучении причин возникновения и механизма проявления различных форм переслаивания в слоистых структурах может оказать экспериментальное моделирование природных процессов в лабораторных условиях.

Слоистые силикаты — широко распространенные минералы, и их детальное изучение все в большей степени приобретает значение для углубленного развития ряда геологических дисциплин, особенно литологии. Серия экспериментальных работ (Франк-Каменецкий и др., 1969, 1970, 1973) посвящена систематическому изучению характера и стадийности структурно-фазовых преобразований слоистых силикатов в условиях повышенных температур и давлений в чисто водных и минерализованных гидротермальных средах. Получен экспериментальный материал по изучению преобразования глинистых минералов при переходах от диоктаэдрических минералов к триоктаэдрическим (Шитов и др., 1974, 1976; Франк-Каменецкий и др., 1979), от двухэтажных к трех- и четырехэтажным и от четырехэтажных к трехэтажным структурам (Франк-Каменецкий и др., 1969, 1970, 1973; Котельникова и др., 1976, 1977, 1979) в присутствии различных катионных добавок и анионных сред. Была выявлена преемственность наследования новообразованными слоистыми минералами политипных особенностей исходных слоистых матриц. В данной статье этот вопрос рассмотрен на примере гидротермального преобразования каолинитов, серпентинитов и хлоритов в калиевые слюды. Процесс формирования промежуточных фаз, образующихся при преобразовании исходных минералов в конечные, был подробно рассмотрен в перечисленных выше и в других работах.

Все опыты по гидротермальному синтезу проводились в реакторах с холодным затвором при $P_{H_2O}=1$ кбар, $T=400-600^\circ$ и экспозициях 1—3 суток (Котов, Копейкин, 1972). В качестве исходных минералов использовались поли типы каолинита (1Тк-каолинит, 2М₁-диккит, 2М₂-накрит, Мd-метагаллуазит), серпентин (1Т-лизардит) и триоктаэдрический, преимущественно магнезиальный, хлорит структурной группы А. При описании слоистых структур были использованы обозначения Л. С. Рамделла и Б. Б. Звягина (Звягин, 1964).

Схема преобразования исходных минералов приведена в табл. 1. В присутствии MgCO₃ каолиновые поли типы были переведены в триоктаэдрические 7А (Mg,Al)-серпентины (Шитов и др., 1974; Котельникова и др., 1976). При таком переходе (от диоктаэдрических двухэтажных структур к триоктаэдрическим) сохраняются и взаимная ориентировка слоев, в частности их октаэдрических сеток, и относительные смещения смежных слоев в направлении a . Так, диоктаэдрические структуры каолинита ($\sigma_2 \tau \sigma_2$), метагаллуазита ($\sigma_3 \tau_+ \sigma_3 \tau_- \sigma_3$) и диккита ($\sigma_1 \tau_+ \sigma_5 \tau \sigma_1$), характеризующиеся одинаковой ориентировкой смежных октаэдрических сеток с компонентом τ вдоль $a=0$, переходят в их триоктаэдрические аналоги структурной группы В (табл. 1, 1). Накрит ($\sigma_1 \tau_6 \sigma_2 \tau_3 \sigma_1$), имеющий противоположную ориентировку октаэдрических сеток смежных слоев и суммарный компонент τ для двух слоев вдоль оси $a=0$, преобразуется в (Mg, Al)-серпентин структурной группы D (2Н-поли тип, табл. 1, 1).

Новообразованные (Mg, Al)-серпентины в дальнейшем в присутствии KCl (Котельникова и др., 1976) переходят в К-диоктаэдрические слюды модификации $2M_1$ и обогащенные магнием 7\AA (Mg, Al)-серпентины соответствующих структурных групп (табл. 1, II). Любопытно, что синтез слюд, осуществляемый непосредственно по каолиновым минералам при одновременном присутствии MgCO_3 и KCl, протекает аналогично тому, как это происходит при последовательной обработке, но имеет свои особенности. В данном случае также синтезируются (Mg, Al)-серпентины и К-диоктаэдрические слюды, но не однотипные ($2M_1$), как в предыдущем случае, а соответствующие исходному мотиву структуры матрицы, т. е. по каолиниту преимущественно формируется слюда $1M$, по диккиту — $2M_1$, по накриту — $2M_2$, по метагаллуазиту — $1M$ и $2M_1$ (табл. 1, I').

Рассмотрим более подробно этот процесс. Было показано (Франк-Каменецкий и др., 1973), что синтез слюд и промежуточных фаз осуществляется в основном трансформационно в результате частичного перераспределения связей с Si-Al-замещениями в тетраэдрах и удалением в паровую фазу части Al и Si, за счет которых формируется, как правило, примесная слюда. Образование 7\AA (Mg, Al)-серпентинов (Шитов и др., 1974, 1976) также происходит в основном за счет твердофазных реакций. Совместное присутствие хлорида калия и карбоната магния в стехиометрическом отношении K^+ и Mg^{2+} , необходимом для синтеза флогопита, не нарушает путей преобразования каолиновых минералов, которые имели место с каждой из этих добавок в отдельности. Обе близкие по своей скорости реакции реализуются совместно, и вместо флогопита синтезируются несущие наследственные черты минералы: (Mg, Al)-серпентины и К-диоктаэдрические слюды (табл. 1, I'). Последовательная же гидротермальная обработка сначала в присутствии MgCO_3 , а затем KCl выявляет неоднородность распределения Al и Si в структуре серпентинов, образующихся на первом этапе. Фрагменты серпентиновых структур, содержащие Si-О-тетраэдры с примыкающими к ним (Mg, Al)-октаэдрами, имеют такие размеры, что обеспечивают упоминавшуюся выше структурную преимущество в процессе К-хлоридной гидротермальной обработки. В то же время фрагменты, за счет которых формируется слюда, достаточно малы или настолько неоднородно распределены, что различия в политике новообразованных слюд нивелируются и формируются слюды типично мусковитовой $2M_1$ -модификации (табл. 1, II). Формирование слюд в присутствии калия за счет «выпавших» из двухэтажного серпентинового мотива фрагментов приводит к обогащению таких серпентинов магнием (Котельникова и др. 1976).

В табл. 2 показана схема превращений природного магнезиального серпентина в 7\AA (Mg, Al)-серпентин и калиевую слюду (Франк-Каменецкий и др., 1979). В качестве исходного материала были взяты из двух различных месторождений $1T$ -пластинчатые однослойные ортогональные лизардиты, принадлежащие к структурной группе А. Лизардиты смешивались в стехиометрических отношениях с гелем состава Al_2O_3 для синтеза (Mg, Al)-серпентинов и с таким же гелем и KCl — для совместного синтеза серпентинов и слюд. Оба лизардита преобразуются однотипно. При температурах до 500° в продуктах обеих серий опытов сосуществуют две разновидности серпентина — исходный магнезиальный и новообразованный алюмомагнезиальный, при этом сказалось существенное несоответствие базисных параметров октаэдрической и тетраэдрической сеток в структуре исходного лизардита (Врублевская, Звягин, 1977). Так, изменение состава тетраэдрических и октаэдрических сеток при $\text{Al} \rightarrow \text{Mg}$ и $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$ замещениях приводит к изменению не только метрики элементарной ячейки в сравнении с исходным лизардитом, но и к изменению структурной группы серпентина от А к В. Оказалось принципиально возможным осуществить синтез в гидротермальных условиях 7\AA (Mg, Al)-серпентинов

(септохлоритов) амезитового состава двумя путями (Франк-Каменецкий и др., 1979): при обработке каолинита $MgCO_3$ -содержащей средой или серпентина Al_2O_3 -содержащей средой. В обоих случаях, за исключением синтеза по накрытию, для (Mg, Al)-серпентинов характерной является структурная группа В. Присутствие ионов калия и наличие новообразованных (Mg, Al)-серпентиновых пакетов обеспечивает переход последних в флогопиты-1М (табл. 2).

В табл. 3 показана схема структурного преобразования триоктаэдрического хлорита (Котельникова и др., 1977), относящегося к наиболее распространенной в природе структурной группе А, в К-триоктаэдрическую слюду модификации 1М. В структурном отношении основное различие между хлоритами и слюдами проявляется в характере сочленения трехэтажных пакетов с бруситовыми октаэдрическими сетками (у хлорита) или ионами калия (у слюды). В связи с этим представляет интерес изучение наиболее благоприятного механизма межпакетных преобразований. Для выявления ослабленных участков структуры хлорита, нарушение которых облегчает переход к слюдам, проведены серии гидротермальных экспериментов с предварительно искусственно нарушенными структурами исходного хлорита (табл. 3). Прокаливание на воздухе приводит к разрыву Me—O и Me—OH связей в октаэдрах как бруситовых сеток, так и внутри трехэтажных пакетов (табл. 3). При этом отсутствует возможность для удаления магния и железа из структуры хлорита, в результате в гидротермальных условиях в первую очередь происходит регенерация структуры хлорита. Поэтому формируются слюды 1М+2М₁-модификаций, причем в малых количествах (табл. 3). Растирание хлорита до рентгеноаморфного состояния приводит к значительному разрыву связей в хлорите (табл. 3), что затрудняет слюдообразование при последующей К-хлоридной обработке. При этом на первом этапе прежде всего осуществляется процесс регенерации структуры хлорита. Кислотная обработка исходного хлорита 1Н раствором HCl приводит к избирательному разрушению связывающих трехэтажные пакеты бруситовых сеток (табл. 3), а также к выносу из межслоевого промежутка в первую очередь железа, что существенно ускоряет синтез слюды за счет вхождения калия в вакансии межпакетных позиций (табл. 3). Политипные особенности синтезированных слюд зависят от характера обработки хлорита перед проведением гидротермального эксперимента. Значительная разупорядоченность слюды, формирующейся по обработанному кислотой хлориту, видимо, вызвана беспорядочным смещением пакетов хлорита в плоскости базиса. Синтез упорядоченной слюды-1М по ненарушенному хлориту свидетельствует о структурном контроле со стороны достаточно упорядоченной слоистой матрицы.

Таким образом, экспериментально показано, что при гидротермальном преобразовании слоистых силикатов сохраняются определенные черты подобия структур (наследование политипии) у исходных и вновь образованных фаз, что указывает на трансформационный механизм таких процессов.

ЛИТЕРАТУРА

Врублевская З. В., Звягин Б. Б. Кристаллическая структура lizardита по данным высоковольтной электронографии. — Материалы VII Всесоюз. совещ. по рентгенографии минерального сырья. Ч. 1, Львов, 1977, с. 36.

Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., 1965.

Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Шитов В. А. Упорядоченные и неупорядоченные полиморфные разновидности серпентиновых минералов и их диагностика. — Кристаллография, 1965, 10, вып. 5, с. 635—643.

Котельникова Е. Н., Котов Н. В., Франк-Каменецкий В. А. О структурных преобразованиях в ряду минералы группы каолинита—7А (Mg, Al)-серпентина—диооктаэдрические К-слюды в гидротермальных условиях. — В кн.: Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л., «Наука», 1976, с. 24—33.

Таблица 1

Преобразование минералов группы каолинита при последовательной и совместной обработке солями $MgCO_3$ и KCl в гидротермальных условиях

Обозначение вида преобразования	Исходные минералы	Последовательная обработка		Совместная обработка			
		$MgCO_3(I)$	$KCl(II)$	$MgCO_3 + KCl(I')$			
Объединенный для каолинитов	Каолиниты $Al_2\{Si_2O_5\}(OH)_4$	(Mg, Al)-серпентин $Mg_{3-n}Al_n\{Si_{2-n}Al_nO_5\}(OH)_4$	Мусковит $KAl_2\{Si_3AlO_{10}\}(OH)_2$	+ (Mg, Al)-серпентин $Mg_{3-m}Al_m\{Si_{2-m}Al_mO_5\}(OH)_4$	Мусковит $KAl_2\{Si_3AlO_{10}\}(OH)_2$	+ (Mg, Al)-серпентин $Mg_{3-n}Al_n\{Si_{2-n}Al_nO_5\}(OH)_4$	
	Разнобидности для политипов	а Каолинит (1Tk) $\sigma_2\tau_-\sigma_2$	B(1M) $\sigma_6\tau_0\sigma_6$	B(1M) $\sigma_6\tau_0\sigma_6$	B(1M) $\sigma_3\sigma_3\sigma_3$	B(1M) $\sigma_3\sigma_3\sigma_3$	B(1M) $\sigma_6\tau_0\sigma_6$
б Диккит (2M ₁) $\sigma_1\tau_+\sigma_5\tau_-\sigma_1$		B(2M ₁) $\sigma_3\tau_+\sigma_3\tau_-\sigma_3$	B(2M ₁) $\sigma_3\tau_+\sigma_3\tau_-\sigma_3$	B(2M ₁) $\sigma_2\sigma_4\sigma_2$	B(2M ₁) $\sigma_2\sigma_4\sigma_2$	B(2M ₁) $\sigma_3\tau_+\sigma_3\tau_-\sigma_3$	B(2M ₁) $\sigma_3\tau_+\sigma_3\tau_-\sigma_3$
в Накрит (2M ₂) $\sigma_1\tau_6\sigma_2\tau_3\sigma_1$		D(2H) $\sigma_3\tau_4\sigma_6\tau_5\sigma_3$	D(2H) $\sigma_3\tau_4\sigma_6\tau_5\sigma_3$	D(2H) $\sigma_5\sigma_4\sigma_5$	D(2H) $\sigma_5\sigma_4\sigma_5$	D(2H) $\sigma_3\tau_4\sigma_6\tau_5\sigma_3$	D(2H) $\sigma_3\tau_4\sigma_6\tau_5\sigma_3$
г Метакаллазит (Md) 2M ₁ $\sigma_3\tau_+\sigma_3\tau_-\sigma_3$		B	B	B	1M+2M ₁	B	B

Примечание. Обозначения к табл. 1-3: А, В и D — символы структурных групп; 1T, 1Tk, 1M, 2M₁, 2M₂, Md, 2H и $\sigma_i, \sigma_j, \dots, \sigma_i, \tau_k, \dots$ — символы политипных модификаций; треугольники — тетраэдры Si—O (пустые) и Al—O (с точкой), прямоугольники и параллелограммы — октаэдры Al—OH (пустые), Mg, Al—OH (заштрихованные) и Mg—OH (затусованные), кружок — калий, I, II и I' — обозначение способа обработки.

Таблица 2

Преобразование lizardита при обработке гелем Al_2O_3 (чистым и совместно с KCl) в гидротермальных условиях









Исходный минерал	Al_2O_3 -гель	Al_2O_3 -гель + KCl	
Серпентин-лизардит A(1T)	(Mg, Al)-серпентин B(1M)	Флогопит	(Mg, Al)-серпентин B(1M)
			
$\sigma_3 \tau_3 \sigma_3$	$\sigma_6 \tau_0 \sigma_6$	$1M$ $\sigma_3 \sigma_3$	$\sigma_6 \tau_0 \sigma_6$
$Mg_3\{Si_2O_5\}(OH)_4$	$Mg_{3-n} Al_n \{Si_{2-n} Al_n\} (OH)_4$	$KMg_3\{Si_3 AlO_{10}\}(OH)_2$	$Mg_{3-n} Al_n \{Si_{2-n} Al_n O_5\} (OH)_4$

Таблица 3

Преобразование хлорита во флогопит в гидротермальных средах с KCl

Исходный хлорит		Синтезированный флогопит	
Характер образца	схема структуры	модификация	содержание в сухом остатке
Природный		1M	Около 0.5
Прокаленный		$1Md > 1M > 2M_1$	Незначительное
Растертый		$Md \gg (1M + 2M_1)$	Заметное
Прокипяченный в 1N HCl		Md	Преобладающее

Котельникова Е. Н., Котов Н. В., Франк-Каменецкий В. А. Об особенностях преобразований хлоритов в слюды. — Геохимия, 1977, № 5, с. 716—725.

Котельникова Е. Н., Котов Н. В., Франк-Каменецкий В. А. Особенности формирования тосудита, хлорита и сопутствующих фаз при гидротермальном преобразовании каолинита в Mg-хлоридных растворах. — В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л., «Наука», 1979, с. 81—93.

Котов Н. В., Копейкин Н. Н. Аппаратура и некоторые приемы исследований при высоких температурах и давлениях. II. — Вестн. ЛГУ, 1972, № 12, с. 139—143.

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит+хлориды К, Са, Na, Mg под давлением. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. Т. 1. М., 1969, с. 143—162.

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Гидротермальный синтез смешаннослойных образований в системах каолинит—хлориды К, Na, Са, Mg под давлением. — В кн.: Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. М., 1970, с. 39—51.

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Кристаллохимия трансформационных превращений минералов. — Зап. ВМО, 1973, 102, вып. 2, с. 129—142.

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Котельникова Е. Н. Гидротермальное преобразование природных серпентинов в септохлориты и слюды. — В кн.: Рентгенография минерального сырья. Воронеж, ВГУ, 1979, с. 72—80.

Шитов В. А., Котов Н. В., Нгуен Там Чам. Структурная преемственность при преобразовании минералов группы каолинита в серпентины под давлением. — ДАН СССР, 1974, 216, № 3, с. 633—636.

Шитов В. А., Гойло Э. А., Котов Н. В. Структурно-морфологические особенности трансформации каолиновых минералов в серпентины и слюды. — В кн.: Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л., «Наука», 1976, с. 24—33.

В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Х. де Д. Варела

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КАОЛИНИТА И МУСКОВИТА В Zn-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СРЕДАХ

С целью моделирования процессов взаимодействия силикатов с Zn-содержащими гидротермальными средами проведены опыты с каолинитом и мусковитом с добавками хлоридов и карбонатов цинка при повышенных $P_{H_2O}-T$ параметрах. Исходными материалами служили химически проанализированный (табл. 1) каолинит, отмученный в воде от примесей, и мусковит. В некоторых опытах использовался иллит. В качестве добавок использовались $ZnCl_2$ (чда), $Zn_5(CO_3)_2(H_2O)_6$ (чда), природный смитсонит и в некоторых экспериментах — сера. Опыты проводились в реакторе

Таблица 1

Химические составы исходных материалов (вес.%)

Окисел	Каолинит, Прояновское месторождение, УССР, колл. Н. В. Котова	Иллит, Токайские горы, Венгрия, колл. А. И Лебедевой	Мусковит из пегматитовой жилы Черная Салма, Беломорье, колл. Ю. Д. Пушкарёва
SiO ₂	46.15	49.06	44.28
TiO ₂	0.58	Не определен	Не определен
Al ₂ O ₃	36.53	29.30	31.53
Fe ₂ O ₃	0.67	0.09	2.72
FeO	Не определен	Не определен	1.78
MgO	0.28	1.50	0.53
CaO	0.97	0.40	0.95
Na ₂ O	0.13	0.15	0.61
K ₂ O	0.34	7.10	10.68
H ₂ O 105° С	0.91	5.28	—
П. п. п.	13.81	8.00	7.13
Сумма	100.37	100.88	100.21

Примечание. Анализы выполнены в химической лаборатории НИИ земной коры ЛГУ В. Е. Потоцкой (каолинит), Г. М. Юровой (иллит), К. И. Титомировой (мусковит).

с холодным затвором при $P_{H_2O}=1$ кбар, $T=300-600^\circ C$ при экспозиции 3 суток по стандартной методике (Котов, Копейкин, 1972). Навеска силикатного материала и Zn-содержащая добавка заключались в Pt-ампулу и помещались в реактор, в котором создавались нужные $P_{H_2O}-T$ параметры. Температура на протяжении опыта поддерживалась с помощью потенциометра ЭПВ-2-11А и контролировалась Pt-PtRh-термопарой ($\pm 7^\circ$), давление — манометром СВ (± 25 атм). После окончания опыта производилась закалка (~ 5 мин.), снижалось давление, материал извлекался из ампулы и отмывался от растворимых солей центрифугированием в дистиллированной воде. Рентгеновское изучение новообразований про-

Таблица 2

Результаты опытов по преобразованиям каолинита, мусковита, пиллита в чистой H_2O и с добавками минерализаторов в гидротермальных условиях ($P_{H_2O}=1$ кбар)

Гидротермальная среда	$T^\circ C$	Продукты опытов
-----------------------	-------------	-----------------

Каолинит

Чистая вода	200	Новообразований не отмечается
»	300	То же
»	350	»
»	400	Мон., реликты кл
»	450	То же
»	500	Пф, анд., гс,
»	550	Пф., анд., мул., кр., кв.
»	600	Анд., мул., кв
Раствор $ZnCl_2(1M)$	200	Новообразований не отмечается
»	300	То же
»	400	»
»	500	Пф, анд., сл, мул., га, кв
»	600	Анд., га, мул., кв
» $ZnCl_2(2M)$	400	Реликты, кл., ви*
»	450	Сл., тс., ви*
» $ZnCl_2(3M)$	400	Новообразований не отмечается
»	450	Реликты кл., сл., тс, ви*
»	500	Пф., мул., сл., анд., га, кв, кр, ви*
$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	450	Реликты кл., мон, ка., ви
»	500	Ви, сл., ка, пф., кв
»	550	Сл., ви, га
Смитсонит	450	Реликты, кл., ви, га, сл.
»	500	Реликты кл., ви., ви,* га, сл., цк, пф
$ZnCl_2(2M)+S$	450	Пф, сф., сл.
»	500	Пф., сл., анд., мул., сл., сф., кр
»	500	Анд., пф., сф., мул., сп
»	550	Сп., мул., сф., кр, кв

Мусковит

$ZnCl_2(2M)$	450	Сл., сп., ви*
»	500	Сл., сп., га, ви*
»	550	Сл., сп., га, пф., кр., ви*

Иллит

$ZnCl_2(2M)$	450	Сл., сп., ви*
»	500	Сл., сп., га, пф., ви*
»	550	Сл., сп., кв., ви*
»	600	Га., кр., ви*
Смитсонит	500	ви, ви,* га., сл., цк
»	600	ви, га, сл.

Примечание. 1) М — молярность растворов; 2) обозначения фаз: кл — каолинит, мон — монтмориллонит, анд — андалузит, пф — пирофиллит, гс — гидральный, мул — муллит, кр — кристобалит, кв — кварц, сл — слюда, га — гавит, ви — виллемит, сп — (Zn, Al)-серпентин, Тс — Zn-тосудит, сф — сфалерит, цк — цинкит, мус — мусковит, бм — Семит; 3) звездочкой отмечены фазы, образующиеся за пределами реакционной зоны, в холодной части реактора.

изводилось на дифрактометрах УРС-50 ИМ и частично на ДРОН=2.0: CuK_α излучение, шкала 400 имп/с, диафрагмы 0.5, 1 и 0.25, скорость движения счетчика 1 град./мин, движения ленты 1200 мм/ч. Содержание Zn и других примесных элементов определялось методами атомной абсорбции и количественного химического анализа (новообразования представлены в табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты с каолинитом

Каолинит+H₂O. Исходный каолинит (рис. 1, а) представлен упорядоченной модификацией 1Тк. Об этом свидетельствует хорошее разрешение рефлексов 110, 021, 021 и др., отчетливо проявляющихся совместно с рефлексами 0k0 ($d_{020}=4.45\text{ \AA}$, $d_{060}=1.488\text{ \AA}$ и др.) и 00l ($d_{001}=7.16\text{ \AA}$, $d_{002}=3.52\text{ \AA}$ и др.). До 300—350° С каких-либо изменений на дифрактограмме не наблюдалось. При 400—450° С в образце сохраняется каолинит, но происходит образование разупорядоченного Al-монтмориллонита (рис. 1, б, в), о чем свидетельствует наличие широкого базального рефлекса при $d_{001}=13.8-13.9\text{ \AA}$, смещающегося до 16.5 Å при насыщении препарата гликолем (рис. 1, б, в, в'). В этих опытах каолинит в целом сохраняет свою упорядоченность. Несколько повышается лишь интенсивность рефлекса 020 по отношению к 001, что, по-видимому, свидетельствует о начале изменения структуры каолинита и, соответственно, текстуры. При 450° С (рис. 1, в) обнаружен слабый рефлекс с $d/n=8.8\text{ \AA}$, который, вероятно, относится к гидральситу. Интенсивные пики этой фазы с $d/n=4.40, 3.42\text{ \AA}$ и др. отчетливо выявляются при 500° С (рис. 1, г). В этих условиях формируется также пирофиллит, о чем свидетельствует наличие рефлексов с $d(\text{Å})-hkl$: 9.3—001, 3.08—006, 2.54—132, 200 и др. Насыщение материала гликолем не приводит к какому-либо смещению базальных рефлексов. Асимметрия рефлексов 001 пирофиллита связана, видимо, с дисперсностью синтезированного материала, а не с формированием смешанослойных фаз. При этой же температуре появляется андалузит (рис. 1, г), который более отчетливо выявляется в опытах при 550—600° С. Судя по наличию рефлекса 6.02 Å, при 550° С в небольшом количестве, очевидно, формируется бемит, а также муллит (5.38, 2.88 Å и др.). Вместе с ними наблюдается кварц ($d\text{ Å}-hkl$: 4.27—100, 3.35—101, 2.47—110 и др.). Пирофиллит при 600° С (рис. 1, е) полностью исчезает.

Каолинит+ZnCl₂+H₂O. При 400° С (рис. 2, а) каолинит остается главной фазой. Как и в присутствии чистой воды (рис. 1, а), он не подвергается существенному разрушению. Однако Al-монтмориллонит здесь не появляется (ср. рис. 1, б и 2, а), что, по-видимому, связано с повышением кислотности среды вследствие разложения в гидротермальных условиях с выделением HCl. Повышение температуры до 450° С (рис. 2, б, б') при разных содержаниях ZnCl₂ (2M и 3M среды) приводит к образованию $\cong 1:1$ -упорядоченной смешанослойной фазы хлорит—монтмориллонит или Zn-тосудита (базальные рефлексы 00l, кратные $\sim 28\text{ \AA}$, смещаются при гликоляции до 31 Å, табл. 3). Интенсивные рефлексы при 4.45 и 1.49 Å могут быть отнесены к 020 и 060 этой фазы, что свидетельствует о ее диоктаэдричности. Более хорошо окристаллизован хлорит—монтмориллонит в опытах с 3M средами (рис. 2, б, б'). В качестве примеси в продуктах опытов в небольшом количестве присутствует не полностью прореагировавший каолинит (7.06, 3.56 и 2.5 Å, рис. 2, б, б'). Повышение температуры до 500° С (рис. 2, в) также не приводит к полному исчезновению каолинита. Однако в отличие от отмеченного при более низких температурах (400—500° С) 1:1-хлорит—монтмориллонит здесь не образуется и главным по-

вообразованием является пирофиллит (9.21, 4.61 и 3.05 Å,) который при этой температуре начинает преобразовываться в муллит (5.41, 3.40 и 2.69 Å) и кварц (4.28, 3.34 Å и др.). Повышение температуры до 500° С приводит

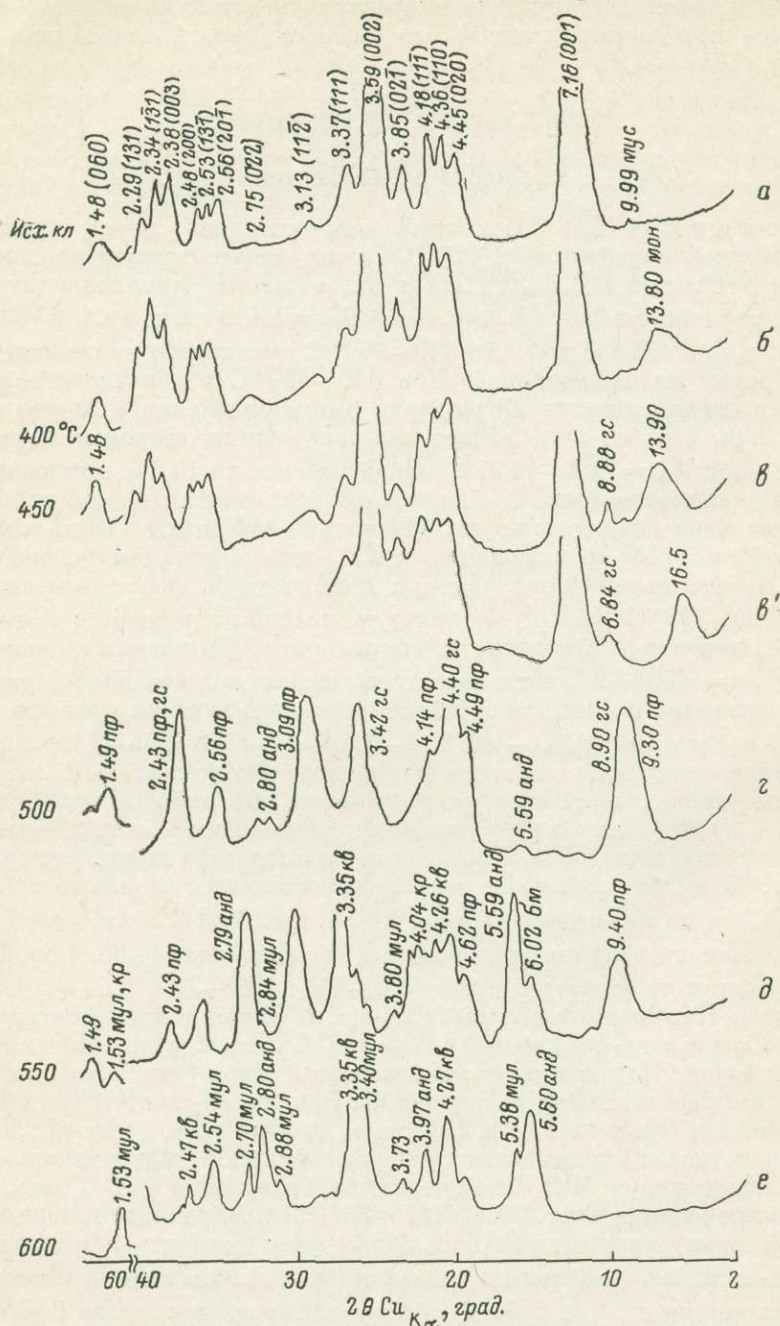


Рис. 1. Преобразование каолинита в чисто водных гидротермальных условиях ($P_{H_2O} = 1$ кбар, $T = 400-600^\circ C$, 3 сут.).

a — исходный каолинит; б—e — 400—600° С, соответственно; в' — образец в с гликолем. Обозначения фаз те же, что и в табл. 1.

к образованию ганита $ZnAl_2O_4$ (2.83, 2.42 Å и др.). При 600° С ганит начинает доминировать (рис. 2, г), что видно по возрастанию интенсивности отвечающих ему пиков. В этих условиях не отмечаются гидроксилсодер-

жащие фазы, но выявляется присутствие муллита, андалузита и кварца. Во всех опытах с 1—3М средами видны белые налеты в холодной части реактора в зоне шириной 2—3 см, где температура на протяжении опыта составляла 150—250° С. Налетом покрыты также центральный штوك реак-

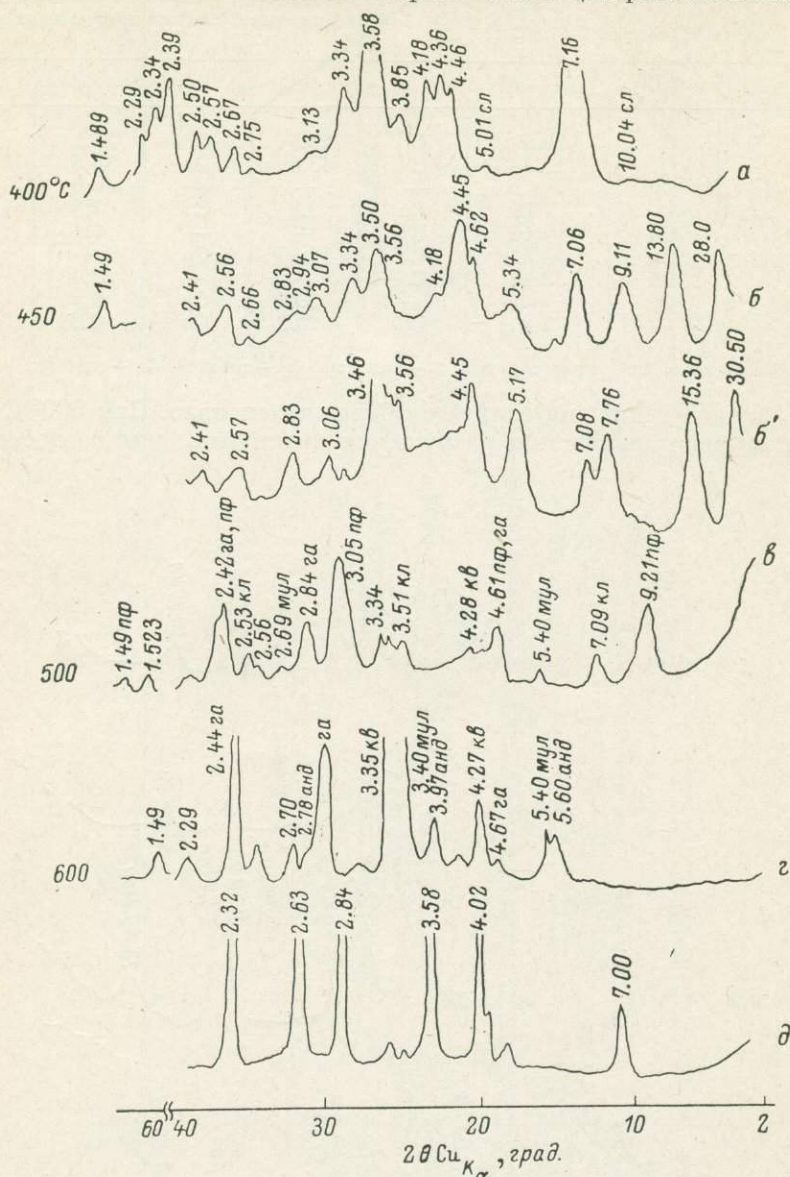


Рис. 2. Преобразование каолинита в гидротермальных условиях в присутствии 2М и 3М растворов $ZnCl_2$ ($P_{H_2O}=1$ кбар, $T=400-600^\circ C$, 3 сут.).

а, г — 2М случай; б, в — 3М случай; б' — образец б после гликоляции; д — дифрактограмма виллемита, образовавшегося в холодной части реактора.

тора и стенки последнего. Материал налета (рис. 2, д) представлен виллемитом Zn_2SiO_4 (7.00, 4.02, 3.49, 2.83, 2.63 Å и др.).

Каолинит + H_2O + карбонат цинка. В присутствии $ZnCO_3$ каолинит при 450° С (см. рис. 3, в) переходит в монтмориллонит, виллемит, ганит и цинкит, причем виллемит явно доминирует. В целом каолинит в Zn-карбонатной среде разрушается менее интенсивно, чем в присутствии Zn-хлоридной среды. Использование в качестве Zn-карбоната $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ приводит при тех же температурах к аналогичным изме-

Таблица 3

Рентгеновская характеристика воздушно-сухих и с этиленгликолем синтетического ($P_{H_2O}=1$ кбар, $T=450^\circ C$, 72 ч) и природного тосудитов

Синтезированный Zn-тосудит				Природный Li-тосудит (Русинова и др., 1976)			
d_{001}	I/I_0	d_{001}	I/I_0	d_{001}	I/I_0	d_{001}	I/I_0
28.04	C	30.5	C	28.3	C	31.1	C
13.80	C	15.4	C	13.5	Ос	15.5	Ос
9.21	Ср	—	—	—	—	10.0	Ос
—	—	7.76	Ср	8.8	Сл	7.8	Ср
5.34	Ср	5.16	С	—	—	5.18	С
4.62	Ср	4.45	С	4.98	Ср	—	—
3.50	Ср	3.46	С	—	—	4.46	Ср
3.34	Ср	—	—	3.35	Ср	3.46	С
—	—	2.83	Ср	2.92	Сл	2.82	Ср

Примечание. Ос — очень сильный, С — сильный, Ср — средний, Сл — слабый.

нениям, однако ганит синтезируется более интенсивно. При $500^\circ C$ часть Al и Si, освобождаемая при разрушении каолинита, идет на построение

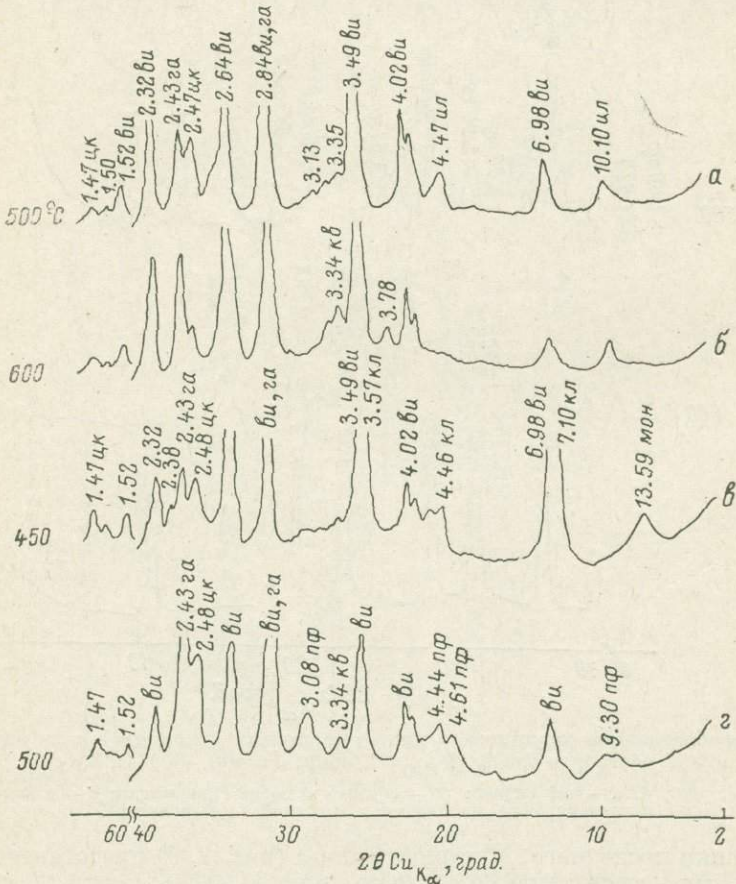


Рис. 3. Образование Zn-шишнели, виллемита и цинкита в карбонатной гидротермальной среде ($P_{H_2O}=1$ кбар).

а, б — по плитку; в, г — по каолиниту.

пирофиллита ($9.30, 3.08 \text{ \AA}$ и др., см. рис. 3, в). Отличительная особенность опытов с Zn-карбонатами заключается в том, что виллемит в холодной части реактора или совсем не синтезируется, или возникает в небольшом количестве.

Опыты с мусковитом и иллитом

Мусковит + $ZnCl_2 + H_2O$. Дифрактограмма разориентированного образца исходного $2M_1$ -мусковита представлена на рис. 4, А, а. При $450^\circ C$ в присутствии $2M$ раствора $ZnCl_2$ (рис. 4, А, б) по мусковиту синтезируется триоктаэдрическая 1 : 1 фаза ($d-hkl$: $7.09\text{Å}-001, 3.53\text{Å}-$

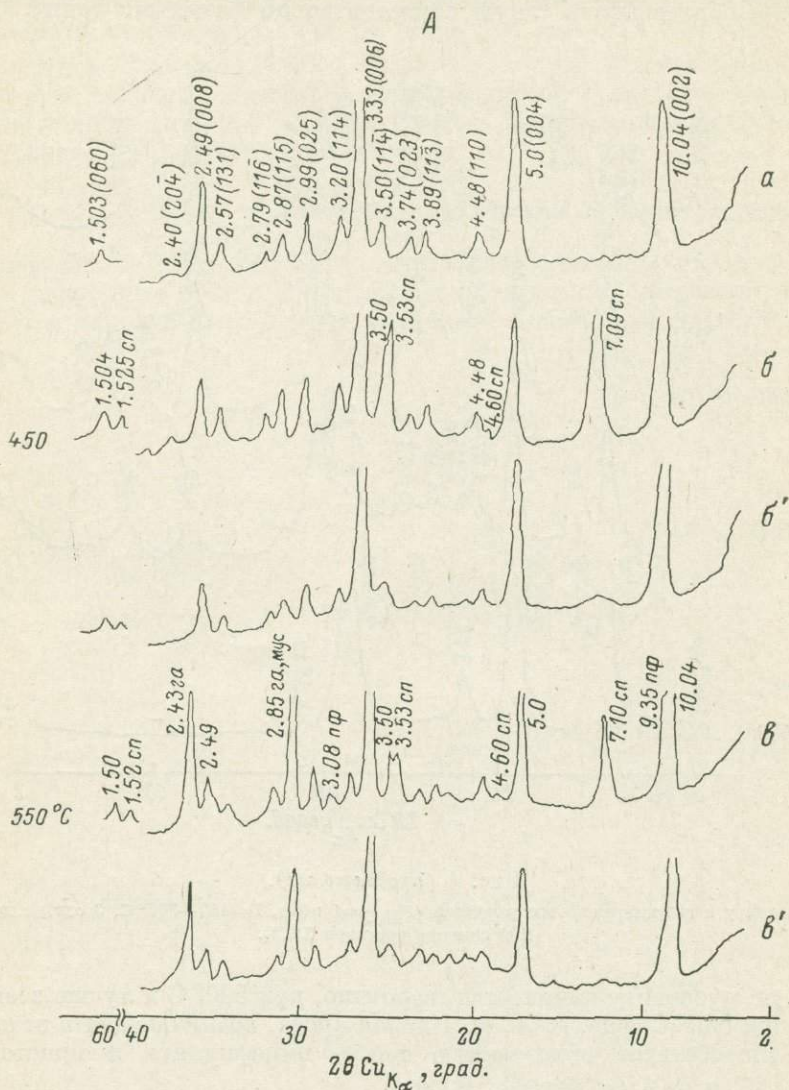


Рис. 4. Образование Zn-шпинели (ганита) и Zn-серпентина (сп).

А — по мусковиту в гидротермальных условиях ($P_{H_2O}=1$ кбар, $T=450-550^\circ C$, 3 сут.). а — дифрактограмма исходного мусковита; б', в' — соответственно, образцы б и в после прокаливании при $570^\circ C$.

002, а также рефлексы 020 и 060 при 4.6 и 1.525Å). Прокаливание образца при $570^\circ C$ на воздухе в течение 1 час приводит к исчезновению отвечающих ей рефлексов (рис. 4, А, б). Эта фаза синтезируется в интервале $450-550^\circ C$ (рис. 4, А, б, в), т. е. в условиях, когда в гидротермальной среде предел устойчивости каолинита превышен (Нельсон, Рой, 1963; Жариков и др., 1972). Совокупность этих данных приводит к заключению, что 7Å -фаза скорее всего относится к (Zn, Al)-серпентину, Mg-аналог которого описывался ранее (Нгуен Тат Чам, 1974; Шитов и др., 1974;

Рюмин и др., 1977; Котельникова и др., 1979). Как видно на рис. 4, А, е', (Zn, Al)-серпентин синтезируется при 550° С, и в этом отношении он сходен с его Mg-аналогом. Однако Mg-серпентин (Котельникова и др., 1979) устойчив до 600° С, в то время как (Zn, Al)-серпентин дегидратируется уже при 570° С (рис. 4, А, е'), т. е. по термоустойчивости последний в большей степени похож на каолинит. Возможно, что ограниченность температур синтеза (Zn, Al)-серпентина в гидротермальных условиях связана со способностью образовывать такую самостоятельно фазу, как ганит. Синтез

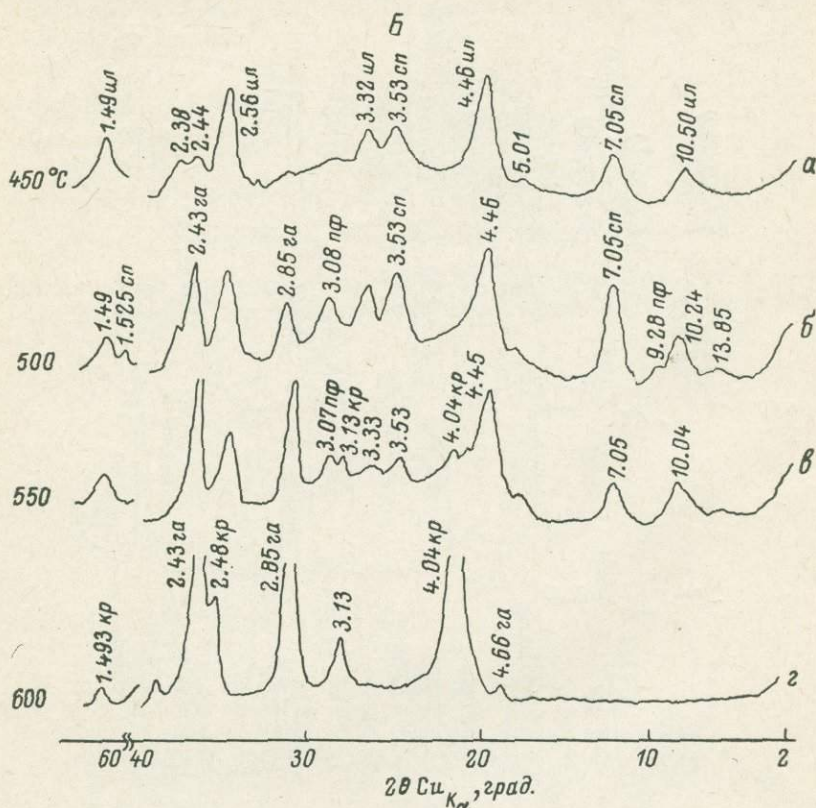


Рис. 4 (продолжение).

Б — по илиту в гидротермальных условиях ($P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар, $T=450-600^\circ\text{C}$, 3 сут.) с добавками 2M водного раствора ZnCl_2 .

ганита по мусковиту начинается, вероятно, при 500° С и лучше всего проходит при 550° С (рис. 4, А, в). Кислая среда, возникающая в этих условиях, способствует образованию также пирофиллита и кристобалита (9.26, 3.07 и 4.04 Å, рис. 4, Б, в).

Интересной особенностью синтеза фаз в Zn-хлоридной среде является то, что степень упорядоченности исходного силикатного материала заметно влияет на совершенство кристаллической структуры новообразований. Использование вместо упорядоченного $2M_1$ -мусковита сходного по составу структурно разупорядоченного токайского иллита (рис. 4, Б), хотя и приводит к синтезу (Zn, Al)-серпентина (рис. 4, Б, а, б, в), однако он здесь хуже окристаллизован и разупорядочен. В то же время в интервале 500—600° С (рис. 4, Б, б, в, г) ганит образуется более интенсивно, чем в аналогичных опытах с $2M_1$ -мусковитом. При 600° С (рис. 4, Б, г) ганит становится доминирующей фазой и присутствует совместно с кристобалитом. В этих условиях (Zn, Al)-серпентин и пирофиллит неустойчивы. Как и в опытах с каолинитом, наличие Zn-хлорида в системе ведет к переносу Si из горячей части реактора в холодную. Там

где температура в ходе опыта составляет 150—250° С, на стенках реактора отмечается белый налет виллемита.

И л л и т + ZnCO₃ + H₂O. Как видно из рис. 3, а, б, виллемит является главным новообразованием, возникшим здесь при 500—600° С. В отличие от описанных выше опытов с ZnCl₂, в Zn-карбонатной среде виллемит синтезируется внутри ампулы. Налеты его отмечаются также при 500° С за пределами ампулы в холодной части реактора. Однако при 600° количество его уменьшается. При этой температуре более интенсивно происходит синтез ганита (рис. 3, а, б). Наряду с этим при 500—600° С отмечается синтез ZnO (2.47, 1.90, 1.62, 1.47 Å и др.). Из сравнения рис. 4, Б, г и 3, б видно, что иллит в Zn-карбонатной среде еще сохраняется в форме реликтов при 600° С, но полностью разрушается при прочих сходных условиях в Zn-хлоридной среде.

Опыты с каолинитом с добавками ZnCl₂ и S

Приведенные выше результаты преобразований каолинита и мусковита в хлоридных средах обнаруживают сходство в отношении переноса Zn и Si в паровой фазе (синтез виллемита в холодной части реактора).

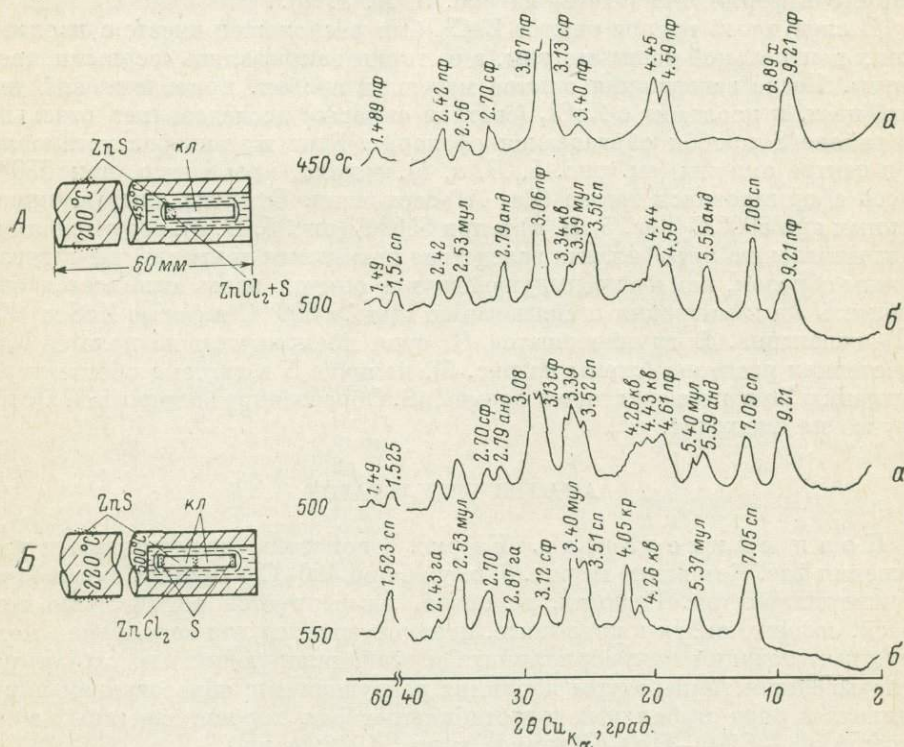


Рис. 5. Образование Zn-шиншели и Zn-серпентина по каолиниту в сульфидных гидротермальных средах. P_{H₂O} = 1 кбар.

Дополнительная серия опытов в системе каолинит + ZnCl₂ + H₂O имела целью изучение транспорта материалов в H₂O-паровой фазе в системе, содержащей, с одной стороны, ZnCl₂, способствующий транспорту, с другой стороны — серу, которая по априорному предположению должна была стабилизировать Zn в ампуле в зоне реакции. Проведены две группы опытов, различавшихся расположением материала в ампуле (рис. 5, А, Б), при 450—550° С с количеством серы в системе, необходимым для связывания всего Zn в форме ZnS.

В первой группе опытов смесь $ZnCl_2$ и S загружалась отдельно от каолинита в хвостовую часть ампулы. Как видно из рис. 5, А, а, при $450^\circ C$ каолинит исчезает, а за счет его формируется пирофиллит (9.21, 4.59, 4.45 Å и др.); Zn при этом переходит в сфалерит (3.13, 2.70 Å и др.). Сравнение рис. 5, А, а и 2, б, б' подтверждает, что при наличии в системе серы Zn-госудит не синтезируется, и весь Zn оказывается связанным в сульфидной форме. Повышение температуры до $500^\circ C$ (рис. 5, А, б) приводит к существенным изменениям характера синтеза, поскольку в системе образуются уже не только свободные от Zn силикаты — пирофиллит (9.21, 4.59 Å и др.), андалузит (5.55, 2.79 Å и др.), муллит (5.40 и 2.53 Å), кварц (4.26 и 3.34 Å), но и (Zn, Al)-серпентин (7.08, 3.51 Å и др.). Рефлексы сфалерита не обнаружены (рис. 5, А, б). В этом случае хорошо оформленные кристаллы сфалерита образовались отдельно в хвостовой части ампулы. Таким образом, сфалерит синтезируется и при 450 и $500^\circ C$. Однако повышение температуры до $500^\circ C$ оказывает решающее значение для связывания Zn не только в форме сульфида, но и частично в силикатном материале. В этой группе опытов не было обнаружено никаких налетов виллемита на стенках реактора. Выявляется перенос цинка серой и выпадение его в форме ZnS (схемы на рис. 5, А, а, б).

В следующей группе опытов $ZnCl_2$ был расположен вместе с каолинитом в центральной части ампулы, а ее торцы закрывались «серными пробками». После завершения опытов материал пробок, приобретавший темный цвет, и каолинит с $ZnCl_2$ (светлая окраска) исследовались отдельно. В районе S пробок образовался сфалерит. Этот же минерал установлен и в центре ампулы (см. рис. 5, Б, а, б), однако, кроме него, при $550^\circ C$ здесь сформировался также (Zn, Al)-серпентин. Отличие опытов, проведенных при $500^\circ C$ (рис. 5, Б, а) и при $550^\circ C$ (рис. 5, Б, б), сводится лишь к исчезновению пирофиллита вследствие повышения температуры синтеза. Таким образом, как и в предыдущей группе опытов, здесь выявляется способность Zn к миграции и связыванию при $\geq 500^\circ C$ в форме ZnS и (Zn, Al)-серпентина. В группе опытов Б, судя по присутствию налетов ZnS на стенках реактора (схемы на рис. 5), наличие S в системе обеспечивает миграцию Zn и его осаждение в форме ZnS. Образование виллемита и в этом случае не подходит.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поля синтеза фаз. На рис. 6 показаны поля синтеза и разрушения фаз. Как видно из рис. 6, а, уже при $400^\circ C$ каолинит замещается монтмориллонитом. Реакция, вероятно, лимитируется количеством примесей, содержащихся в каолините, использующихся для заполнения межпакетных позиций монтмориллонита и стабилизирующих его структуру. С повышением температуры каолинит разрушается с образованием пирофиллита и ряда стабильных и нестабильных фаз, хорошо известных в системе $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (Жариков и др., 1972; и др.).

Добавка хлорида и карбоната цинка приводит к сокращению поля каолинита, который замещается различными силикатными и Zn-содержащими фазами в зависимости от типа добавки. Хотя ни Cl, ни CO_2 не входят в существенных количествах ни в одно из новообразований, выявляется существенное различие синтеза фаз в хлоридной и карбонатной системах. В первом случае (рис. 6, б и в) всегда присутствует андалузит и муллит. Известно (Франк-Каменецкий и др., 1967; Жариков и др., 1972), что синтезу этих фаз способствует кислая среда. Действительно, муллит и андалузит в системе с добавкой $ZnCl_2$ появляются при более низкой температуре, чем при обработке чистой водой. В хлоридной системе также исчезают метастабильные гидральсит и кристобалит, отмечающиеся в чистоводных условиях. Повышение кислотности среды, по-видимому,

связано с гидролизом $ZnCl_2$, что приводит к выделению HCl и переносу Zn в ионной форме.

Представляет интерес фазообразование с участием Zn , которое осуществляется в широком интервале температур. Обращает на себя внимание такая «проходная» фаза, как ганит, образующийся уже при $450-475^\circ C$ и наблюдающийся вплоть до $600^\circ C$, как в хлоридной, так и в карбонатной системах. Вместе с тем существенный интерес представляет и другая Zn -содержащая фаза — смешанослойный хлорит-монтмориллонит, который образуется только в хлоридной среде в сравнительно узком температурном интервале ($425-475^\circ C$). Наконец, для синтеза третьей Zn -содержащей фазы — (Zn, Al) -серпентина — необходимы более высокие температуры ($\geq 500^\circ C$).

Как уже упоминалось, в структурном отношении этот минерал близок к каолиниту и (Mg, Al) -серпентину (Нгуэн Тат Чам и др., 1974; Рюмин и др., 1977). Характер синтеза (Zn, Al) -серпентина заметно отличается от синтеза (Mg, Al) -серпентина. Последний быстро образуется по каолиниту как в среде, содержащей $MgCl_2$, так (и особенно) в среде, содержащей $MgCO_3$, начиная с $150-$

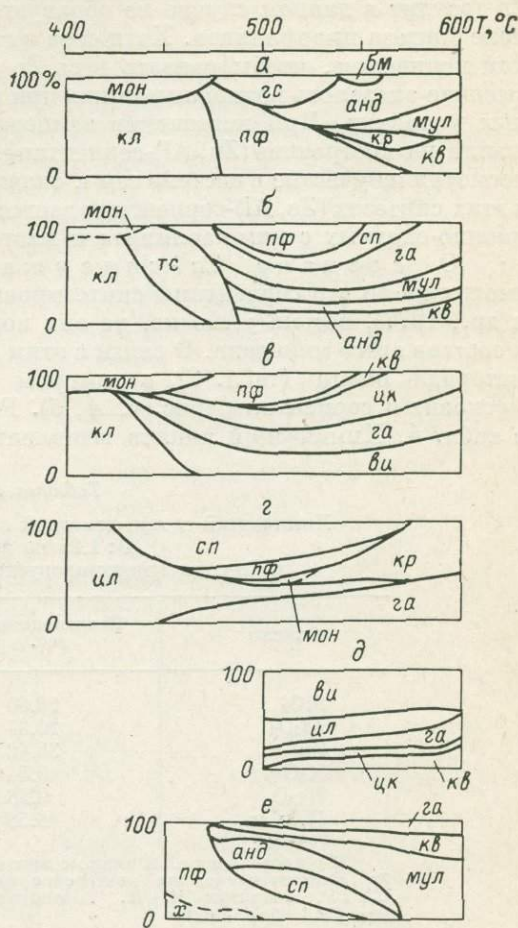


Рис. 6. Поля синтеза фаз ($P_{H_2O} = 1$ кбар, $T = 400-600^\circ C$, экспозиция 3 сут.).

а — каолинит в чисто водной системе; б — каолинит в цинково-хлоридной системе; в — каолинит в цинково-карбонатной системе; г — мусковит в цинково-хлоридной системе; д — иллит в цинково-карбонатной системе; е — каолинит в цинково-сульфидной среде. Обозначения фаз те же, что в табл. 2. Прерывистая линия — предполагаемые границы полей синтезов фаз.

$200^\circ C$ (Нгуэн Тат Чам и др., 1974; Рюмин и др., 1977; Котов, Франк-Каменецкий, 1978). (Zn, Al) -серпентин синтезируется при $T \geq 400-500^\circ C$, при этом каолинит уже разрушен (см. рис. 5).

Интересной особенностью синтезов по 2 : 1-мусковиту и иллиту в среде с $ZnCl_2$ является относительно низкотемпературное появление 1 : 1-структуры (Zn, Al) -серпентина. При этом, как уже отмечалось выше, (Zn, Al) -серпентин лучше образуется по упорядоченному хорошо окристаллизованному мусковиту, чем по разупорядоченному иллиту. В этом, вероятно, прослеживается определенная структурная преемственность, хотя в целом 2 : 1-диоктаэдрическая структура мусковита и 1 : 1-триоктаэдрическая структура (Zn, Al) -серпентина сильно различаются. Особенность этого синтеза требует дополнительного изучения.

Постепенное увеличение поля синтеза ганита по иллиту (рис. 6, г) с увеличением температуры и локальный размер поля синтеза (Zn, Al) -серпентина в совокупности скорее всего указывает на различный структурный механизм образования этих минералов.

Отличительной чертой синтеза в Zn-карбонатной системе является совместное формирование с цинкитом (ZnO) такой (Zn, Si)-фазы, как виллемит, и такой (Zn, Al)-фазы, как ганит. В то же время в системе с ZnCl₂ в пределах ампулы формируется уже не виллемит, а кварц совместно с ганитом. Виллемит образуется лишь за пределами ампулы, в холодной части реактора.

Наконец, следует отметить, что введение серы в систему вносит некоторое изменение в силикатное фазообразование. Как видно из рис. 6, e, Zn-тосудит в данном случае не образуется, но существенно расширяется поле синтеза пирофиллита. Хотя сера в системе содержалась как раз в таком количестве, чтобы связать весь Zn в форме ZnS, реально такое связывание оказалось возможным лишь при относительно низких температурных условиях. При повышении температуры до 450° и более часть Zn пошла на построение (Zn, Al)-серпентина. Формирование этого минерала, несмотря на участие в системе серы, оказалось весьма доступным, и именно в этих синтезах (Zn, Al)-серпентин удается лучше всего отличить от дифракционно-сходных с ним каолинита и хлорита.

О составе Zn-содержащих силикатов. Несмотря на то что серпентины синтезировались здесь, как и ранее (Рюмин и др., 1977), весьма успешно, до сих пор не было ясного представления о составе этого минерала. В связи с этим был химически проанализирован материал опыта (табл. 2), в котором главными составляющими были мусковит и серпентины (рис. 4, А, б). Результаты анализа представлены в табл. 4. Химический анализ выявляет значительный вынос Zn и SiO₂

Таблица 4

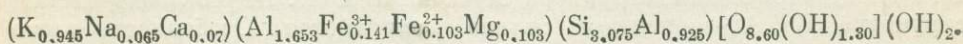
Химический состав исходной смеси мусковит+ZnCl₂
(1 : 1.25 по весу)
и Zn-содержащих продуктов опыта (вес.%)

Окислы	Исходная смесь, вес.%	Продукты опыта
SiO ₂	28.60	24.48
Al ₂ O ₃	20.37	20.34
Zn	35.42	6.12
K ₂ O	6.86	6.20
Na ₂ O	0.38	0.52
П. п. п.	6.58	5.70

Примечание. В анализе продуктов опыта не учтена часть Zn, расходуемая на построение виллемита. Хим. лаборатория СЗГТУ, аналитик К. И. Титомирова. Условия опыта: 450° С, P_{H₂O} = 1 кбар, 3 сут.

за пределы реакционной зоны. Проанализированный остаток позволяет оценить состав (Zn, Al)-серпентина, реликтового мусковита, а также определить процент выноса SiO₂ и Zn, фиксируемых в форме виллемита.

Расчет состава (Zn, Al)-серпентина наиболее хорошо согласуется с рентгеновскими данными (рис. 4, А, б) в предположении, что весь Zn (6.12 вес.%) входит в серпентин. Оставшееся количество Al₂O₃ после расчета формулы серпентина пересчитывалось на состав мусковита с формулой, близкой к теоретической (K, Na)Al₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂; составу исходного мусковита, приведенному в табл. 1, соответствует формула:



В итоге состав (Zn, Al)-серпентина оказывается близким к теоретическому (Zn₂Al)[AlSiO₅](OH)₄, а количественное соотношение фаз оценивается следующим образом: 17 вес.% — (Zn, Al)-серпентина, 41 — мусковита, 27 — виллемита, 13 — Zn в растворе, ~2 — других остатков.

Что касается Zn-госудита, образующегося в опытах (рис. 2, б, б'), то диоктаэдричность этой фазы указывает на присутствие Zn преимущественно в прослоях, связывающих смежные трехэтажные пакеты. При этом не исключается также Al → Zn-замещение в октаэдрических позициях самих пакетов.

Схема структурных преобразований минералов представлена на рис. 7. Как видно, здесь особенно хорошо выявляются преобразования слоистых силикатов, поскольку их синтез удастся легко сопоставить с ранее изу-

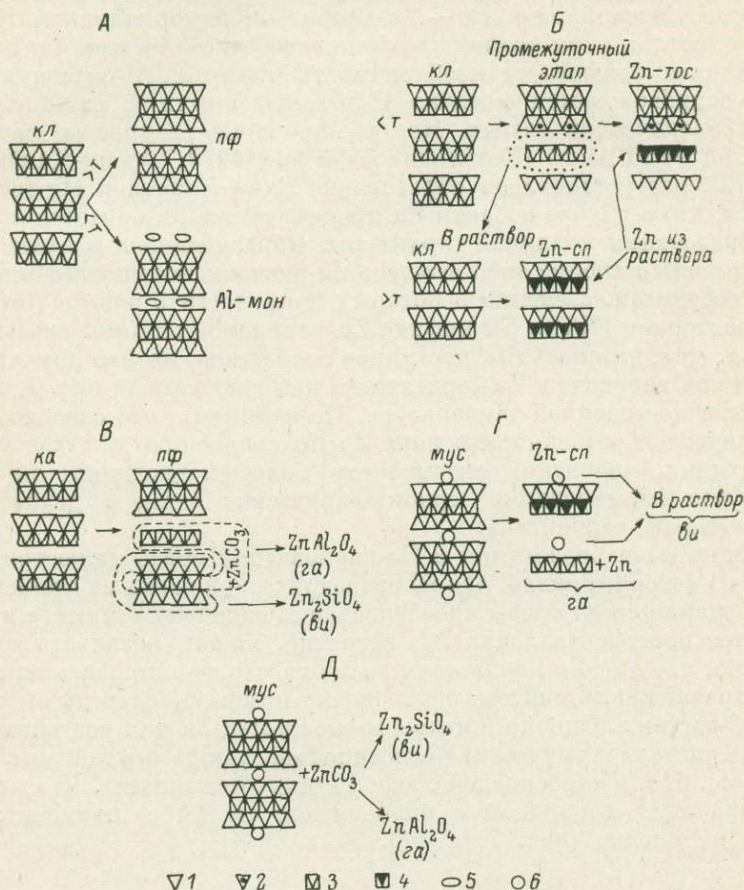


Рис. 7. Схема структурных преобразований минералов ($P_{H_2O}=1$ кбар, $T=400-600^\circ\text{C}$, 3 сут.).

А — каолинит в чистой H_2O ; Б — каолинит с добавкой $ZnCl_2$; В — каолинит с добавкой Zn-карбоната; Г и Д — мусковит с добавками $ZnCl_2$ и $ZnCO_3$, соответственно. Фрагменты структур: 1 — Si—O-тетраэдры; 2 — (Si, Al)—O-тетраэдры; 3 — диоктаэдры; 4 — триоктаэдры; 5 — молекулы воды и обменные катионы; 6 — калий.

ченными преобразованиями слоистых силикатов в сходных условиях в присутствии таких катионов, как K, Na, Ca и Mg и анионов Cl, SO_4 и CO_3 (Франк-Каменецкий и др., 1967, 1972, 1973; Kotov, Frank-Kamenetsky, 1978). Рис. 7, А иллюстрирует направленность изменения каолинита в Al-монтмориллонит в чистой воде при низкой температуре или же в пирофиллит при повышенной температуре. Эти переходы хорошо изучены в литературе (Жариков и др., 1972; Котельникова и др., 1979). Однако следует подчеркнуть, что Al-монтмориллонит, формирующийся по каолиниту, как было установлено ранее (Франк-Каменецкий и др., 1967 и др.), принадлежит к бейделлитовому типу, т. е. содержит $Al^{IV}+Al^{VI}$, тогда как пирофиллит содержит только Al^{VI} . При рассмотрении

перехода каолинита в Al-монтмориллонит и далее в пирофиллит как непрерывного серийного изменения выявляется интересная его особенность: Al то входит в тетраэдры (преобразование каолинита в Al-монтмориллонит при низкой температуре), то выходит из тетраэдров (преобразование Al-монтмориллонита в пирофиллит при более высокой температуре).

Ранее уже отмечалось, что вхождение Al в тетраэдры на этапе образования монтмориллонита определяет направленность многих реакций синтеза смешанослойных фаз в минерализованных гидротермальных условиях. На рис. 7, Б показан один из переходов с образованием 1 : 1 упорядоченной смешанослойной фазы — Zn-хлорит—монтмориллонита. На промежуточной стадии образования трехэтажного пакета за счет 1 : 1 исходного каолинита существует необходимость удаления Al-октаэдрической сетки, что сопровождается частично Al-Si-замещениями во вновь образующихся тетраэдрических сетках. Как в Mg- и Ca-хлоридных системах, изучавшихся нами ранее (Котельникова и др., 1979; Франк-Каменецкий и др., 1972), где установлено образование Ca-ректрита и Mg-тосудита, выявляется, что в случае добавки Zn процесс также развивается в направлении образования полярной структуры. Образующийся в итоге Zn-тосудит оказывается вполне аналогичным Mg-разновидности этого минерала и другим тосудитам, сведения о которых приводятся в работе Котельниковой с соавторами (1979). Специфика Zn-хлоридной системы сказывается лишь в том, что, казалось бы, доступное сохранение мотива двухэтажной структуры при переходе к Zn-серпентину, как показано на рис. 7, Б, реализуется при повышенной температуре. По-видимому, это связано с кристаллохимической особенностью иона Zn по сравнению с таковой иона Mg. Последний, вероятно, оказывается более подходящим по своим размерам для формирования триоктаэдрических сеток в двухэтажной структуре (Mg, Al)-серпентина.

Специфика фазообразования в Zn-карбонатной среде иллюстрируется рис. 7, В, из которого видно, что Al октаэдрической сетки на промежуточном этапе удаляется из сферы преобразования слоистых структур в форме ганита. Этот процесс удаления Al, вероятно, может развиваться столь значительно, что для Zn появляется возможность формировать виллемит. Такая направленность синтеза обусловлена в первую очередь стехиометрией Zn-Al-системы. Однако в целом возможности Zn как реагента вследствие его кристаллохимических особенностей также ограничены, и, как видно из рис. 6, в, в карбонатной среде формируется цинкит. Что касается цинкосодержащих хлоридной и карбонатной систем с мусковитом, то поведение их сходно (рис. 7, Г, Д).

ЛИТЕРАТУРА

Жариков В. А., Иванов И. П., Фомарев В. И. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. М., «Наука», 1972.

Котельникова Е. Н., Котов Н. В., Франк-Каменецкий В. А. О структурных преобразованиях в ряду минералы группы каолинита—7А(Mg, Al)-серпентины—диоктаэдрические К-слоюды в гидротермальных условиях. — В кн.: Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л., «Наука», 1976, с. 24—33.

Котельникова Е. Н., Котов Н. В., Франк-Каменецкий В. А. Особенности формирования тосудита, хлорита и сопутствующих фаз при гидротермальном преобразовании каолинита в Mg-хлоридных растворах. — В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л., «Наука», 1979, с. 81—93.

Котов Н. В., Копейкин Н. Н. Аппаратура и некоторые приемы исследований при высоких температурах и давлениях. — Вестн. ЛГУ, 1972, № 12, с. 139—143.

Неуен Там Чам, Франк-Каменецкий В. А., Шитов В. А., Котов Н. В. Гидротермальные преобразования диоктаэдрических минералов группы каолинита и монтмориллонита в триоктаэдрические слоистые силикаты и сопутствующие им фазы в магнетитно-карбонатных средах. — В кн.: Кристаллография и кристаллохимия, вып. 3. Л., ЛГУ, 1974, с. 72—93.

Нельсон В., Рой Р. Синтез хлоритов и их структурный и химический состав. — В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М., ИЛ, 1963, с. 307—330.

Русинова О. В., Дриц В. А., Горшков А. И. Структурно-минералогическая характеристика смешанослойного кукент-монтмориллонита. — Изв. АН СССР, сер. геол. 1976, № 10, с. 95—104.

Рюмин А. А., Франк-Каменецкий В. А., Шитов В. А., Котов Н. В. Рентгеновские исследования Со-, Ni-, Fe- и Zn-серпентиноподобных фаз, синтезированных в гидротермальных условиях. — В сб.: Рентгенография минерального сырья, № 11, М., «Недра», 1977, с. 58—61.

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит + хлориды К, Na, Ca, Mg под давлением. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. Т. 1. М., «Наука», 1967, с. 143—162.

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Кристаллохимия трансформационных превращений глинистых минералов. — Зап. ВМО, 1972, вып. 102, 129—142.

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Нгуен Там Чам. Особенности преобразования глинистых минералов в гидротермальных карбонатных средах. — В кн.: Кристаллография и кристаллохимия, вып. 2. Л., ЛГУ, 1973, с. 44—50.

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Котельникова Е. Н. Гидротермальные преобразования природных серпентинов в септохлориты и слюды. — В сб.: Рентгенография минерального сырья. Воронеж, ВГУ, 1979, с. 72—81.

Шитов В. А., Котов Е. В., Нгуен Там Чам. Структурная преемственность при преобразовании минералов группы каолинита в серпентины под давлением. — ДАН СССР, 1974, 216, № 3, с. 633—636.

Kotov N. V., Frank-Kamenetsky V. A. Heritage structural dans les transformations hydrothermales des phyllosilicates. — Bull. Minéral (Paris), 1978, N 101, p. 376—382.

Ю. С. Дьяконов

НОВЫЕ ДАННЫЕ

О РАЗНОВИДНОСТЯХ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ГИДРОБИОТИТОВ

Гидробиотитами называются смешанослойные минералы, состоящие из биотитовых (А) и вермикулитовых (В) слоев. Впервые они были установлены и описаны под таким названием Грунером (Gruner, 1934). До него это название применялось для биотитоподобных минералов с избытком воды. Грунер впервые показал, что избыток воды обусловлен вермикулитовыми прослойками. Гидробиотиты образуются, как правило, при выветривании биотитов. Грунером были описаны гидробиотиты с приблизительно одинаковым содержанием слоев А и В. В своей работе он не исследовал детально характер их переслаивания, но указал на упорядоченное переслаивание как на один из возможных вариантов формирования структуры. В более поздних работах были установлены почти упорядоченные разновидности, близкие по характеру переслаивания к АВ АВ... (Bassett, 1959) и А²В А²В... (Дьяконов, 1964а), а также разновидности с резко преобладающими слоями А (Дьяконов, 1962, 1964б; Mukherjee, 1963).

Закономерности переслаивания слоев в природных крупнозернистых гидробиотитах сводятся к следующему (Дьяконов, 1962, 1964а): 1) содержание слоев В ($W(B)$) изменяется в пределах 0—0.5; 2) при малых $W(B)$ слои В разделены большими блоками из А; 3) при $W(B)$ 0.3—0.5 в структуре преобладают фрагменты В А²В и В АВ, причем резкое преобладание первых при $W(B)=0.33$ приводит к почти упорядоченной структуре А²В А²В... , а резкое преобладание вторых при $W(B)=0.5$ — к почти упорядоченной структуре АВ АВ... Наиболее распространены гидробиотиты с относительно малым ($0 < W(B) \leq 0.1$) и повышенным ($0.3 \leq W(B) \leq 0.5$) содержанием слоев В. По характеру обменных межслоевых катионов слоев (В)-гидробиотиты, так же как и вермикулиты, подразделяются на Mg-, Ca- и Na-разновидности или имеют смешанный состав обменных катионов.

В настоящей работе подытожены и систематизированы новые данные о разновидностях и идентификации гидробиотитов, которые существенно дополняют ранее опубликованные сведения (Дьяконов, 1964а).

Для идентификации крупнозернистых гидробиотитов необходимо зарегистрировать базальные отражения от монокристаллов. При использовании дифрактометра регистрация производится так же, как от ориентированных глинистых агрегатов. Крупные монокристаллы изучаются по отдельности, из мелких (менее 0.5 мм в поперечнике) следует приготовить мозаику путем наклеивания их один возле другого на стеклянную пластинку (Львова, Дьяконов, 1973).

Наиболее распространены и изучены Mg-гидробиотиты, в которых слой *B* имеют высоту $d_{B_{Mg}} = 14.35 \text{ \AA}$, стабильную при обычной комнатной температуре и влажности. В таблице приведены *d* и *I* базальных отражений

Межплоскостные расстояния (*d*) и относительные интегральные интенсивности (*J*) базальных отражений Mg-гидробиотитов (ГБ) при различном содержании (*W*) (*B*) Mg-вермикулитовых слоев

W (B)										
001 _B /001 _{ГБ_{0.5}}	0.06		0.13		0.33		0.44		0.46	
	<i>d</i> , \AA	<i>I</i>	<i>d</i> , \AA	<i>I</i>	<i>d</i> , \AA	<i>I</i>	<i>d</i> , \AA	<i>I</i>	<i>d</i> , \AA	<i>I</i>
—/001	—	—	—	—	28.0	30	24.0	32	24.0	38
C	—	—	—	—	16.0	24	—	—	—	—
001/002	10.35	100	10.60	100	11.50	100	11.80	100	11.90	100
001/003	—	—	8.97	37	8.43	10	8.32	14	8.15	6.0
002/005	4.93	3.7	4.93	2.0	4.90	11	4.91	18	4.88	8.0
003/007	3.37	78	3.39	90	3.44	53	3.48	86	3.47	67
003/008	—	—	3.19	32	3.12	26	3.08	34	3.06	35
004/009	—	—	2.59	6.0	2.66	15	2.69	9.1	2.70	19
004/0.0.10	2.49	7	2.47	4.4	2.46	1.4	2.44	1.8	—	—
005/0.0.12	2.015	27	2.014	17	2.026	18	2.030	41	2.033	26
005/0.0.13	—	—	—	—	1.895	1.4	1.889	1.0	1.886	2.6
006/0.0.15	1.666	3	1.647	1.6	1.640	1.6	1.633	1.0	1.635	2.7
007/0.0.17	1.434	4.5	1.434	4.5	1.436	6.5	1.438	14	1.436	6.3
008/0.0.19	1.254	3.6	1.265	1.7	1.275	2.2	1.284	1.4	1.284	2.1
008/0.0.20	—	—	1.239	1.2	1.230	2.8	1.226	1.4	1.225	2.1
009/0.0.22	1.113	0.8	—	—	1.111	0.4	1.112	0.9	1.110	0.6
0.0.10/0.0.24	—	—	1.008	0.6	1.013	1.5	1.017	0.9	1.017	1.7
0.0.11/0.0.27	0.913	2.0	0.909	1.0	0.907	2.5	0.906	1.8	0.906	3.3
0.0.12/0.0.29	0.839	1.0	0.836	0.7	0.840	1.4	0.840	0.9	0.842	1.4

Примечания. 1, 3–5 — Булдымское месторождение (Урал); 2 — Каслинская дача (Урал). Условия съемки; дифрактометр УРС-50 ИМ, фильтрованное Cu K_α -излучение; *d* определены без применения внутреннего стандарта с погрешностью измерения углов $2\theta + 0.04 - 0.05^\circ$ при 19°C ; *I* измерены с поправкой на ограниченную длину образца (Brindley, Gillery, 1956) с относительной погрешностью ~10%; 001_{ГБ_{0.5}} — индексы отражений для упорядоченной структуры АВ АВ . . . ; C — сверхструктурное отражение, вызванное периодичностью $A^2BA^2B \dots$

на дифрактограммах Mg-гидробиотитов (рис. 1) с различным содержанием слоев *B*. Базальные отражения проиндексированы, как обычно, отношениями индексов 00*l* чистых компонентов — биотита (AAA . . .) и упорядоченного гидробиотита 1 : 1 (АВАВ . . .). Исключение составляет отражение около 16 \AA на дифрактограмме образца 3, которое не находит места в этой системе индексирования и является по отношению к ней сверхструктурным. Оно выделено сильно выраженной в образце 3 тенденцией к чередованию слоев в порядке $A^2BA^2B \dots$

Характерной особенностью рентгенограмм Mg-гидробиотитов является сохранение неизменным по положению и ширине отражения $\frac{007}{0.0.17}$ (1.43—1.44 \AA), независимо от количества слоев *B* в их структуре (рис. 1). Это вызвано тем, что отражения 007 биотита (высота слоя $d_A = 10.05 \text{ \AA}$) и 0.0.17 гидробиотита АВ АВ . . . (период $d_A + d_{B_{Mg}} = 10.05 \text{ \AA} + 14.35 \text{ \AA} = 24.40 \text{ \AA}$) совпадают. При очень малом содержании Mg-вермикулитовых слоев ($W(B) \leq 0.05$) базальные отражения гидробиотита практически

почти не отличаются от биотитовых, за исключением того, что отражения 006 и 008 становятся более широкими по сравнению с неизменно резким отражением 007. По мере возрастания $W(B)$ базальные отражения биотита все более смещаются в сторону ближайших отражений упорядоченного гидробиотита 1 : 1 ($ГБ_{0,5}$). Начиная со значений $W(B)$ 0.1—0.15, появляются характерные отражения $ГБ_{0,5}$, смещенные в сторону ближайших биотитовых отражений (таблица, рис. 1). По мере приближения к $W(B) =$

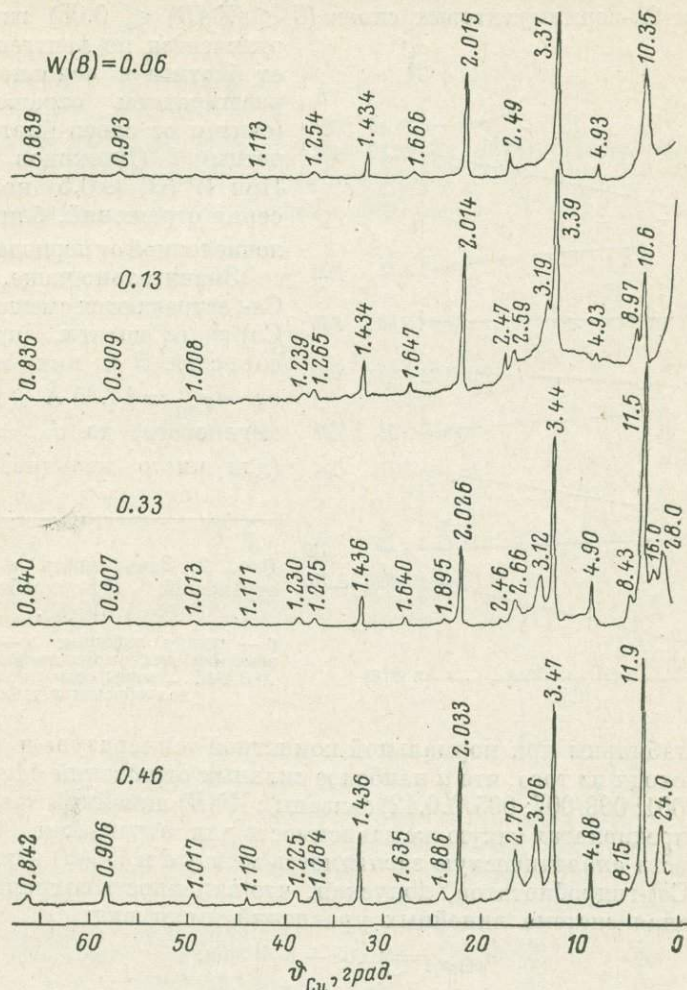
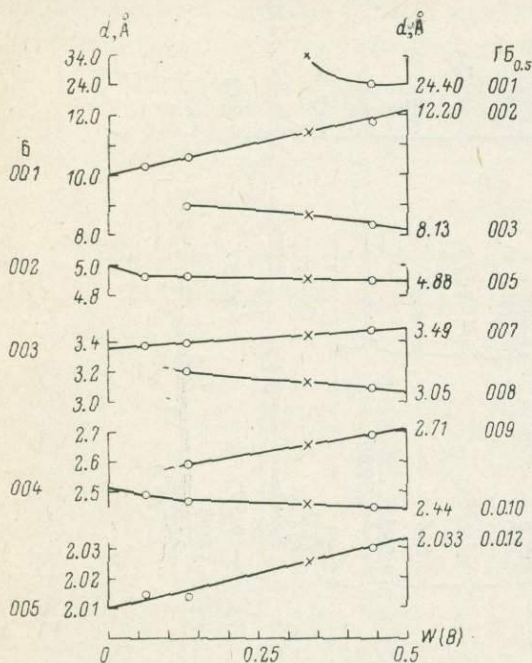


Рис. 1. Базальные отражения Mg-гидробиотитов с различным содержанием $W(B)$ вермикулитовых слоев.

$=0.5$ базальные отражения становятся все более близкими к целочисленной серии отражений $ГБ_{0,5}$ от последовательности $ABAB \dots$ с периодом 24.40 Å. При значении $W(B)$ около 0.33 нередко возникает сверхструктурное отражение 16—17 Å, причем вся последовательность отражений становится близкой к целочисленной от упорядоченного гидробиотита 2 : 1 ($ГБ_{0,33}$) с последовательностью слоев $A^2BA^2B \dots$ (период $2 \times 10.05 \text{ Å} + 14.35 \text{ Å} = 34.45 \text{ Å}$).

На рис. 2 для Mg-гидробиотитов приведены графики изменения d базальных отражений, расположенных на участке дифрактограмм от первичного пучка до 2 Å включительно, в зависимости от $W(B)$. С помощью этих графиков можно определять значение $W(B)$ как среднее по нескольким графикам со стандартным отклонением не более ± 0.05 .

В Са-гидробиотитах слои *B* имеют высоту $d_{B_{Ca}} = 14.98 \text{ \AA}$. Характерной особенностью их рентгенограмм является то, что базальные отражения с $d \approx \frac{5}{n} \text{ \AA}$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) сохраняются на них практически неизменными по положению и ширине, независимо от содержания Са-вермикулитовых слоев. Это объясняется практическим совпадением указанных отражений биотита ($d_A = 10.05 \text{ \AA}$) и ГБ_{0.5} ($d_A + d_{B_{Ca}} = 10.05 \text{ \AA} + 14.98 \text{ \AA} = 25.03 \text{ \AA}$). При малом содержании Са-вермикулитовых слоев ($0 < W(B) \leq 0.05$) гидробиотит



отличается по рентгенограммам от биотита в основном только расширением отражений 00*l* (считая от слоев биотита) с нечетным *l* (Дьяконов 1964а, б). При $W(B) \approx 0.5$ наблюдается серия отражений, близкая к целочисленной от периода в 25.03 \AA . Значительно чаще, чем чисто Са-, встречаются смешанные (Mg, Са)-гидробиотиты, причем высота слоя *B* в них изменяется от $d_{B_{Mg}} = 14.35 \text{ \AA}$ (для чисто магниевого) до $d_{B_{Ca}} = 14.98 \text{ \AA}$ (для чисто кальциевого). Эти

Рис. 2. Зависимость d базальных отражений Mg-гидробиотитов от $W(B)$.

o — данные таблицы; x — теоретические значения для упорядоченной структуры $A^2BA^2B \dots$, почти совпадающие с данными для образца 3 таблицы.

значения стабильны при нормальной комнатной температуре и влажности воздуха. Исходя из того, что d наиболее сильных отражений Mg-гидробиотитов (001/001; 003/007; 005/0.0.12) связаны с $W(B)$ линейной зависимостью (рис. 2), и предполагая такую же зависимость для отражения 007/0.0.17, можно вывести аналитическую зависимость между d и $W(B)$ и для смешанных (Mg, Са)-гидробиотитов, допуская, что линейность сохраняется и для них. Основная система линейных уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} d_{001/002} &= 10.05 + K_1 W(B), \\ d_{003/007} &= 3.35 + K_3 W(B), \\ d_{005/0.0.12} &= 2.010 + K_5 W(B), \\ d_{007/0.0.17} &= 1.436 + K_7 W(B). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь числа в правых частях уравнений представляют собой d базальных отражений биотита; K — неизвестные коэффициенты. При $W(B) = 0.5$ гидробиотита в левых частях уравнений составляют целочисленную серию от d_{001} ГБ_{0.5}. Следовательно, подставив в (1) $W(B) = 0.5$ и умножив обе части уравнений, соответственно, на 2, 7, 12, 17, получим:

$$\begin{aligned} d_{001} \text{ ГБ}_{0.5} &= 2 \cdot 10.05 + K_1, \\ d_{001} \text{ ГБ}_{0.5} &= 7 \cdot 3.35 + \frac{7}{2} K_3, \\ d_{001} \text{ ГБ}_{0.5} &= 12 \cdot 2.010 + 6K_5, \\ d_{001} \text{ ГБ}_{0.5} &= 17 \cdot 1.436 + \frac{17}{2} K_7. \end{aligned} \quad (2)$$

Выразим K_1 , K_3 и K_5 из уравнений (2) через K_7 . Подставив их в первые три уравнения системы (1), а затем исключив из них K_7 , воспользуемся четвертым уравнением (1). Тогда, обозначив $\Delta d_1 = d_{001/002} - 10.05$; $\Delta d_3 = d_{003/007} - 3.35$; $\Delta d_5 = d_{005/0,0.12} - 2.010$; $\Delta d_7 = d_{007/00,17} - 1.436$, получим:

$$\begin{aligned} \Delta d_1 - \frac{17}{2} \Delta d_7 &= 4.312 W (B), \\ \Delta d_3 - \frac{17}{7} \Delta d_7 &= 0.275 W (B), \\ \Delta d_5 - \frac{17}{12} \Delta d_7 &= 0.049 W (B). \end{aligned} \quad (1a)$$

Допустим, что абсолютные погрешности определения значений Δd_1 , Δd_3 , Δd_5 и Δd_7 составляют, соответственно, 0.05, 0.01, 0.005 и 0.002. Из (1a) выразим среднее взвешенное значение $\bar{W} (B)$:

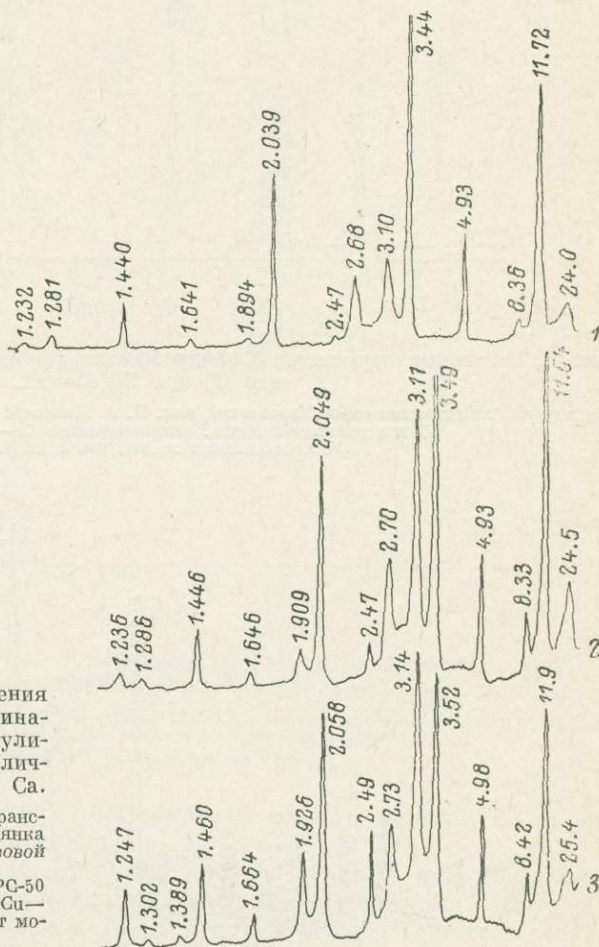


Рис. 3. Базальные отражения (Mg, Ca)-гидробиотитов с одинаковым содержанием вермикулитовых слоев (~ 0.4), но с различной концентрацией в них Ca.

1 — 0.2, 2 — 0.5; 3 — 0.9. 1 — Трансвааль (Ю. Африка); 2, 3 — Слюдянка (Прибайкалье), вол. И. А. Львовой (1974).

Условия съемки: дифрактометр УРС-50 ИМ, фильтрованное $\text{Co-K}\alpha$ (1) и $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение (2, 3); отражения от монокристаллов.

$$\bar{W} (B) = 0.204\Delta d_1 + 0.377\Delta d_3 + 0.302\Delta d_5 - 3.08\Delta d_7. \quad (3)$$

При этом абсолютная среднеквадратичная погрешность $\Delta W (B)$ будет составлять всего 0.013, но, учитывая не полную строгость исходных допущений, в качестве $\Delta W (B)$ лучше принять 0.02—0.03.

Аналогичным образом можно найти выражение для \bar{d}_B — средней высоты вермикулитовых слоев в (Mg, Ca)-гидробиотитах. Для этого выразим из системы (1) коэффициенты K , подставим их в (2) и, учиты-

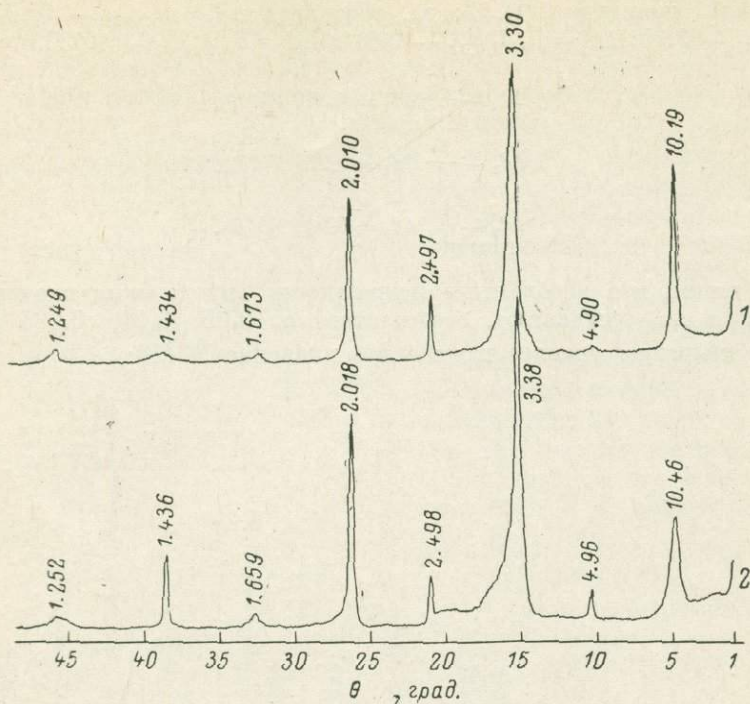


Рис. 4. Базальные отражения Na-гидробиотита (1) в сравнении с Mg-гидробиотитом (2) при $W(B)=0.1$.

Образцы из Алтынтасского м-я (Казахстан), кол. И. А. Львовой: 1 — природный и 2 — после обработки раствором $MgCl_2$. Фильтрованное $Co-K_{\alpha}$ -излучение. Условия съемки те же, что и на рис. 3.

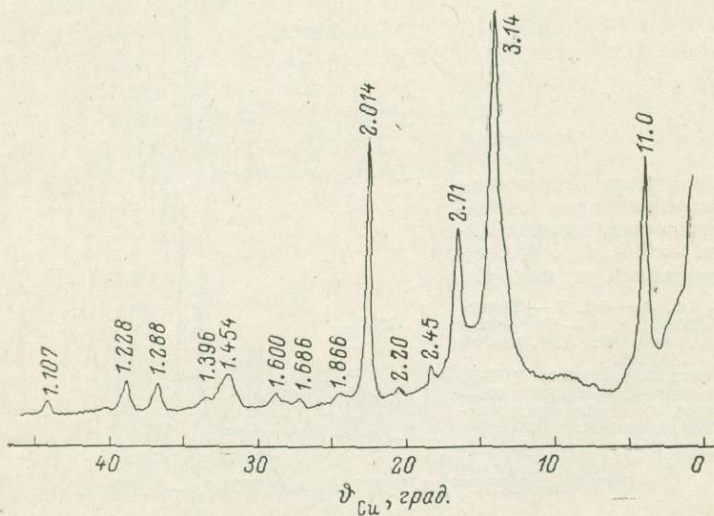


Рис. 5. Базальные отражения Na-гидробиотита при $W(B) 0.4-0.5$.

Образцы Б=4/2 из Барчинского м-я (Сев. Казахстан), кол. И. А. Ефимова (1968). Условия съемки те же, что и на рис. 3.

вая, что $d_{001} \text{ ГБ}_{0.5} = 10.05 + \bar{d}_B$, найдем из (2) среднее взвешенное значение \bar{d}_B :

$$-d_B = 13.87 + \frac{I}{W(B)} (0.069\Delta d_1 + 0.494\Delta d_3 + 1.15\Delta d_5 + 5.08\Delta d_7). \quad (4)$$

Далее, исходя из линейной зависимости между \bar{d}_B и концентрацией в них Ca^{2+} (f_{Ca}), можно найти выражение для f_{Ca} :

$$f_{\text{Ca}} = \frac{\bar{d}_B - 14.35}{0.63}. \quad (5)$$

Абсолютные среднеквадратичные погрешности определения \bar{d}_B и f_{Ca} составляют $0.013/W(B)$ и $0.02/W(B)$. Пользуясь формулами (3)–(5),

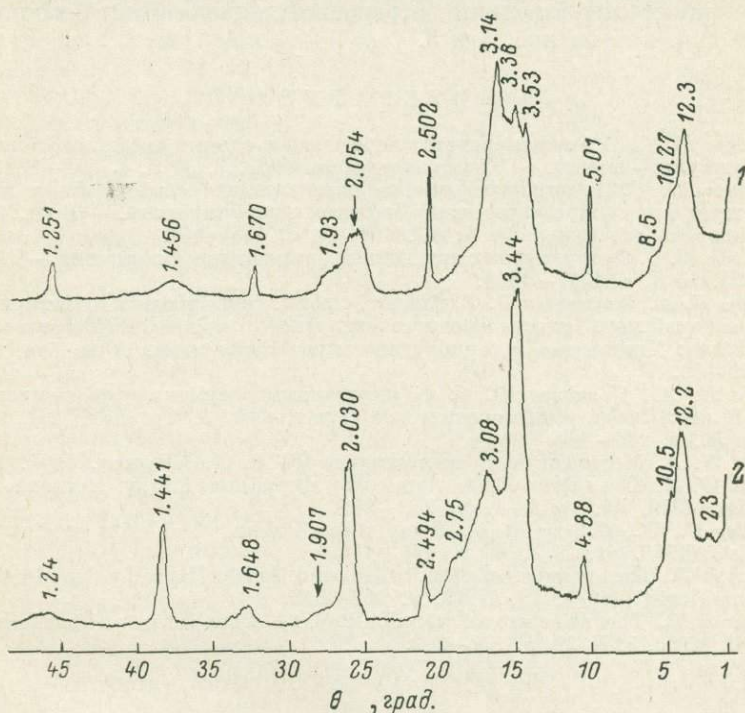


Рис. 6. Базальные отражения преимущественно Са- и Mg-гидробиотитов с неоднородным распределением вермикулитовых слоев.

Образцы из Кокшаровского м-я, кол. И. А. Львовой (1974): 1 — природный кальциевый и 2 — после обработки раствором MgCl_2 , Фильтрованное CoK_α -излучение. Условия съемки те же, что и на рис. 3.

можно дать количественную характеристику любого образца из серии (Mg—Ca)-гидробиотитов (рис. 3).

Na-гидробиотиты встречаются значительно реже, чем (Mg, Ca)-гидробиотиты, хотя для некоторых месторождений они обычны. В их структурах слои A переслаиваются с Na-вермикулитовыми слоями, высота которых при обычной комнатной температуре и влажности колеблется для различных образцов от 11.9 \AA до 12.2 \AA . На рис. 4 приведена дифрактограмма Na-гидробиотита с $W(B) = 0.1$ и показано, как она изменяется при замещении в слоях B Na на Mg. При приближении $W(B)$ к значению 0.5 базальные отражения становятся близкими к целочисленной серии от последовательности ABAB... с периодом около 22 \AA (рис. 5).

Разнообразие рентгенограмм гидробиотитов определяется не только разнообразием их структурных и химических разновидностей, но и неоднородностью многих природных образцов. Так, например, сильное рас-

ширение и диффузность ряда отражений на рентгенограммах (рис. 6) правдоподобнее всего объяснить тем, что монокристалл, от которого они были зарегистрированы, состоит из относительно малых неоднородных блоков, отличающихся по значениям $W(B)$ в пределах от 0 до 0.5. При этом максимальное количество приходится на долю блоков с $W(B) \approx 0.5$ (отражения 12.3 \AA), минимальное — на долю блоков с $W(B)$ около 0, относительный максимум — на долю блоков с $W(B)$ около 0.1 (отражения $10.3, 10.5 \text{ \AA}$). При увеличении размера блоков, в пределах которых структура однородна, и резком сокращении количества одних из них за счет других должны были бы наблюдаться вместо диффузных более четкие рефлексы, как от смеси нескольких разновидностей гидробиотита с различным содержанием B . В случае более равномерного распределения слоев B среди A в пределах всего монокристалла базальные отражения должны были бы приобрести такой же вид, как на рис. 1 и 3.

ЛИТЕРАТУРА

- Дьяконов Ю. С. О закономерностях чередования слоев в смешанослойных структурах вермикулит—биотит. — Кристаллография, 1962, 7, № 6, с. 878—881.
- Дьяконов Ю. С. Рентгенографическое определение смешанослойных минералов (гидробиотитов), промежуточных между биотитом и вермикулитом. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 4. М., 1964(а), с. 135—143.
- Дьяконов Ю. С. О структурных изменениях биотитов при гидратации. — ДАН СССР, 1964(б), 154, № 6, с. 1347—1350.
- Ефимов И. А., Косинцева Л. Г. Апатит, слюды, гидрослюды и вермикулит в массивах Красномойского ультраосновного щелочного комплекса (Северный Казахстан). — В кн.: Химическое и горнорудное сырье Казахстана. Алма-Ата, «Наука», 1968, с. 49—69.
- Львова И. А., Дьяконов Ю. С. К минералогии вермикулитов месторождений СССР. — В кн.: Слюда и пьезооптическое сырье, вып. 3. Тр. ВСЕГЕИ, пов. сер., 1973, 166, Л., с. 110—145.
- Львова И. А. Месторождения вермикулита СССР. Л., «Недра», 1974.
- Bassett W. A. The origin of the vermiculite deposits at Libby, Montana. — Amer. Mineralogist, 1959, 44, № 3—4, p. 282—299.
- Brindley G. W., Gillerly F. H. X-ray identification of chlorite species. — Amer. Mineralogist., 1956, 41, N 3, 4, p. 169—186.
- Gruner J. W. The structure of vermiculites and their collapse by dehydratations. — Amer. Mineralogist., 1934, 19, N 12, p. 557—575.
- Mukherjee B. The structure of vermiculite and some interstratifications. — Clay Miner. Bull., 1963, 5, N 29, p. 194—202.

Ю. С. Дьяконов, И. А. Львова

СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ ТИПА Na-ВЕРМИКУЛИТ—(Mg, Ca)-ВЕРМИКУЛИТ

Природные крупнозернистые триоктаэдрические вермикулиты содержат в межслоевых водных прослойках обменные катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} или Na^{2+} , причем монокатионные разновидности отличаются по высоте водных прослоек и поэтому легко определяются по рентгенограммам (Рентген. метод., 1965; Львова, Дьяконов, 1973).

В поликатионных разновидностях катионы разного сорта могут либо статистически беспорядочно смешиваться и равномерно распределяться по любым межслоевым прослойкам, либо частично или полностью обособляться, распределяясь по различным межслоевым прослойкам. В первом случае на рентгенограммах будет наблюдаться целочисленная серия базальных отражений, во втором — регистрироваться диффракционные картины от смешанослойных систем или, как предел, от смесей — при полной сегрегации крупных зон с однородным составом межслоевых катионов,

как это происходит в монтмориллонитах (Рентген. метод., 1965; Levy, Francis, 1975).

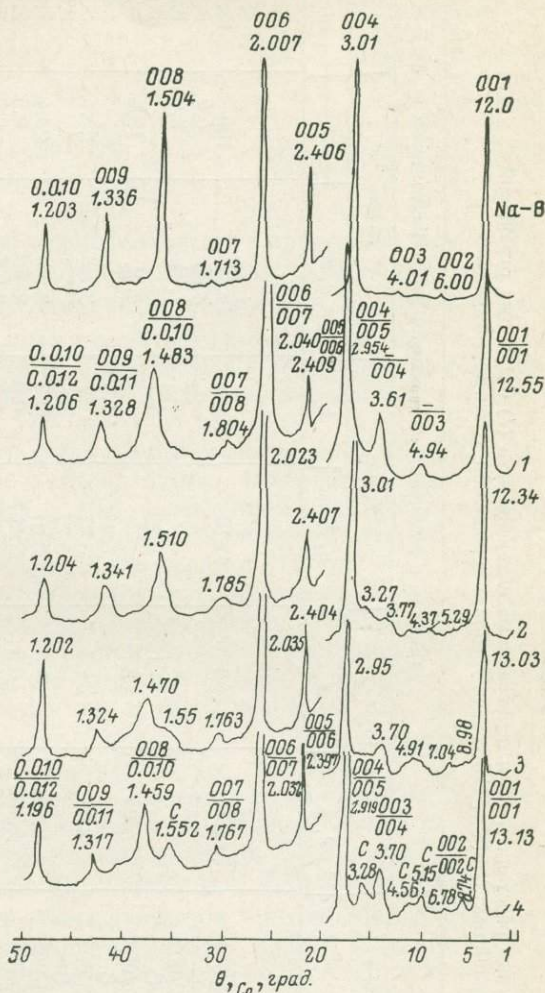
При смешении катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} , имеющих близкие гидратационные свойства, по-видимому, не происходит их обособления, так как на рентгенограммах соответствующих разновидностей вермикулита наблюдается целочисленная серия базальных отражений от слоев, промежуточных по высоте между чисто магниевым (14.36 Å) и кальциевым (14.98 Å) (Львова, Дьяконов, 1973).

Но если в вермикулитах, наряду с Mg^{2+} и Ca^{2+} , присутствует Na^+ , резко отличающийся от них по величине энергии гидратации, то может происходить разделение Na^+ и двухвалентных катионов с обособлением их в различных межслоевых прослойках и образованием смешанослойных структур, состоящих из Na- и (Mg, Ca)-вермикулитовых слоев. Смешанослойные вермикулиты с такой структурой практически еще не изучены.

В работе были исследованы 4 образца смешанослойных вермикулитов из месторождений Северного Казахстана с содержанием Na_2O в пробах 1—2.5 % (Ефимов, Косинцева, 1968; Львова, 1974). Все пробы оказались неоднородными по составу и содержали, наряду со смешанослойным вермикулитом, гидробиотиты или обычные вермикулиты. Все эти разновидности были представлены светло-коричневыми монокристалльными пластинками, размером 0.5—1 мм, и практически не отличались по внешнему виду, что затрудняло исследование смешанослойных вермикулитов и обесценивало результаты химических анализов, сделанных для каждой неоднородной пробы в целом. В этих условиях все возможные кристаллохимические выводы надлежало сделать, основываясь только на рентгеновских исследованиях. Под контролем рентгеновского анализа производился отбор пластинок смешанослойных вермикулитов из проб. Отобранные пластинки наклеивались одна возле другой на предметные стекла, образуя мозаику, размером около 0.5 см, от которой регистрировались базальные отражения (табл. 1, рис. 1).

Рис. 1. Дифрактограммы смешанослойных Na-(Mg, Ca)-вермикулитов (1—4) в сравнении с Na-вермикулитом (Na-B).

Разрыв при $\theta = 20^\circ$ разделяет участки дифрактограмм, зарегистрированные при различных режимах работы трубки.



родными по составу и содержали, наряду со смешанослойным вермикулитом, гидробиотиты или обычные вермикулиты. Все эти разновидности были представлены светло-коричневыми монокристалльными пластинками, размером 0.5—1 мм, и практически не отличались по внешнему виду, что затрудняло исследование смешанослойных вермикулитов и обесценивало результаты химических анализов, сделанных для каждой неоднородной пробы в целом. В этих условиях все возможные кристаллохимические выводы надлежало сделать, основываясь только на рентгеновских исследованиях. Под контролем рентгеновского анализа производился отбор пластинок смешанослойных вермикулитов из проб. Отобранные пластинки наклеивались одна возле другой на предметные стекла, образуя мозаику, размером около 0.5 см, от которой регистрировались базальные отражения (табл. 1, рис. 1).

Для определения характера переслаивания в образцах 1, 2, и 4 был применен прямой метод (Дьяконов, 1974; 1978). Построенные по данным

Таблица 1

Межплоскостные расстояния (d) и интегральные интенсивности (I) базальных отражений смешанослойных Na-(Mg, Ca)-вермикулитов в сравнении с Na-вермикулитом

Na-вермикулит			00 l	Образцы с различным содержанием Na-вермикулитовых слоев							
00 l	d	I		1-70%		2-88%		3-56%		4-42%	
				$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
001	12.0	100	001/001	12.55	100	12.34	100	13.03	100	13.13	100
002	6.00	1.3	C	—	—	—	—	8.98	0.9	8.74	6.2
			002/002	—	—	—	—	7.04	3.0	6.78	2.2
003	4.01	0.7	C	—	—	5.29	1.7	4.91	18.5	5.15	6.2
			—/003	4.94	2.8	—	—			—	
			C	—	—	4.37	1.3	—	—	4.56	4.1
004	3.01	31	003/004	3.61	11.2	3.77	2.7	3.70	11.5	3.70	11.2
			C	—	—	3.27	5.4	*	—	3.28	11.7
004	3.01	31	004/005	2.954	26.4	3.01	29.3	2.95	33.4	2.919	35.2
005	2.406	0.8	005/006	2.409	0.3	2.407	0.6	2.404	0.6	2.397	0.6
006	2.007	2.3	006/007	2.040	2.1	2.023	2.0	2.035	2.8	2.032	3.8
007	1.718	0.1	007/008	1.804	0.1	1.785	0.4	1.763	0.1	0.767	0.2
			C	—	—	—	—	1.55	0.3	1.552	0.3
008	1.504	1.2	008/00.10	1.483	1.3	1.510	1.3	1.470	1.4	1.459	0.7
009	1.336	0.4	009/0.0.11	1.328	0.4	1.341	0.6	1.324	0.4	1.317	0.3
0.0.10	1.203	0.4	0.0.10/0.0.12	1.206	0.3	1.204	0.6	1.204	0.7	1.196	0.5
0.0.11	1.095	0.1	0.0.11/0.0.13	1.104	0.1	—	—	—	—	—	—
0.0.12	1.004	0.2	0.0.12/0.0.14	1.014	0.3	1.012	0.6	1.018	0.4	1.017	0.3

Примечание. Na-вермикулит — Барчинское м-е, обр. Б-106, кол. И. А. Ефимова и Л. Г. Косицовой (1968); обр. 1 — Красномайское м-е, обр. К-202, кол. тех же авторов; обр. 2-4 — Каратасское м-е, обр. 1, 20, 21, кол. И. А. Львовой (1974). Условия съемки: дифрактометр УРС-50 ИМ, фильтрованное $\text{CO}_{K\alpha}$ -излучение; d определены без применения внутреннего стандарта с погрешностью измерения углов $2\theta \pm 0.04^\circ - 0.05^\circ$ при $\lambda^\circ = 19^\circ$; I измерены с поправкой на ограниченную длину образца (Brindley, Gillety, 1956) с относительной погрешностью ~20%; звездочкой обозначено сплошное рассеяние без четкого максимума,

Таблица 2

Структурная характеристика смешанослойных Na-(Mg, Ca)-вермикулитов

Образец	$d_A, \text{Å}$	$\Delta d_A, \text{Å}$	$d_B, \text{Å}$	Δd_B	$W(A)$	$\Delta W(A)$	Характер переслаивания
Na-вермик.	12.03	0.01	—	—	1	—	—
1	11.87	0.05	14.7	0.1	0.70	0.11	Статистически беспорядочное
2	12.09	0.01	14.9	0.1	0.88	0.04	Промежуточное между беспорядочным и упорядоченным
3	—	—	—	—	0.60	0.1	То же
4	11.80	0.10	14.50	0.06	0.42	0.04	Близкое к упорядоченному

табл. 1 графики функций $\varphi'(Z)$ для образцов 1 и 4 приведены на рис. 2 и 3. На этих графиках пики, вызываемые Na-вермикулитовыми слоями (d_{001} около 12 Å) и их возможными комбинациями, обозначены A, A^2 и т. д., а вызываемые (Mg, Ca)-вермикулитовыми слоями (d_{001} от 14.36 до 14.98 Å) — B, B^2 и т. д. Комбинационные пики, относящиеся к различным комбинациям этих слоев, обозначены AB, A^2B и т. п. Побочные максимумы $\varphi'(Z)$ обозначены буквами a и e .

По графикам $\varphi'(Z)$ были установлены высоты элементарных слоев d_A и d_B , $W(A)$ — доля слоев A и стандартные отклонения этих величин (табл. 2). Полная расшифровка $\varphi'(Z)$ с выведением параметров переслаивания производилась для образцов 1 и 4. Для первого приемлемой оказалась статистически беспорядочная модель, для второго — близкая к упорядоченной. В соответствии с этим базальные отражения на рентгенограмме образца 1 занимают промежуточное положение между отражениями Na- и (Mg, Ca)-вермикулитов, тогда как на рентгенограмме образца 4, кроме того, появляются сверхструктурные отражения (C в табл. 1 и на рис. 1), причем вся серия отражений приближается к целочисленной от сверхпериода $d_A + d_B = 26.3 \text{ Å}$. Некоторые сверхструктурные отражения присущи образцам 2 и 3, но проявляются слабее (табл. 1, рис. 1).

Вариации значений d_B (табл. 2) вызваны различным соотношением между Ca и Mg в (Mg, Ca)-вермикулитовых слоях. Причина вариаций d_A менее ясна. Заметим, что и у различных образцов Na-вермикулита в воздушно-сухом состоянии величина d_A колеблется, по нашим данным, в пределах 11.9—12.2 Å, что может быть связано и с колебаниями влажности воздуха, и с частичным замещением Na^+ на Mg^{2+} и Ca^{2+} . Значение d_B у Mg- и Ca-вермикулитов в воздушно-сухом состоянии более стабильно.

При переслаивании Na- и Mg-вермикулитовых слоев отражение 0.0.10/0.0.12 около 1.20 Å сохраняется на рентгенограммах относительно резким и интенсивным, так как отражения 0.0.10 от слоев 12 Å и 0.0.12 от слоев 14.36 Å почти совпадают. При переслаивании Na- и Ca-вермикулитовых слоев мало изменяется положение и форма отражения 008/0.0.10 около 1.50 Å, благодаря хорошему совпадению отражений 008 от слоев 12 Å и 0.0.10 от слоев 14.98 Å. В случае же переслаивания Na- и (Mg, Ca)-вермикулитовых слоев отражение около 1.20 Å расширяется, причем тем больше, чем больше Ca^{2+} в слоях B , в отражение 008/0.0.10 смещается от положения около 1.50 Å в сторону больших углов, причем тем заметнее, чем больше Mg^{2+} и слоях B . Пользуясь этими признаками, можно качественно оценивать соотношение между Ca^{2+} и Mg^{2+} в слоях B смешанослойных вермикулитов. Например, по дифрактограммам рис. 1 сразу можно заключить, что в исследуемых образцах следующее соотношение катионов в слоях B : 1 — $\text{Ca} > \text{Mg}$, 2 — $\text{Ca} \gg \text{Mg}$, 3 — $\text{Mg} > \text{Ca}$, 4 — $\text{Mg} \gg \text{Ca}$.

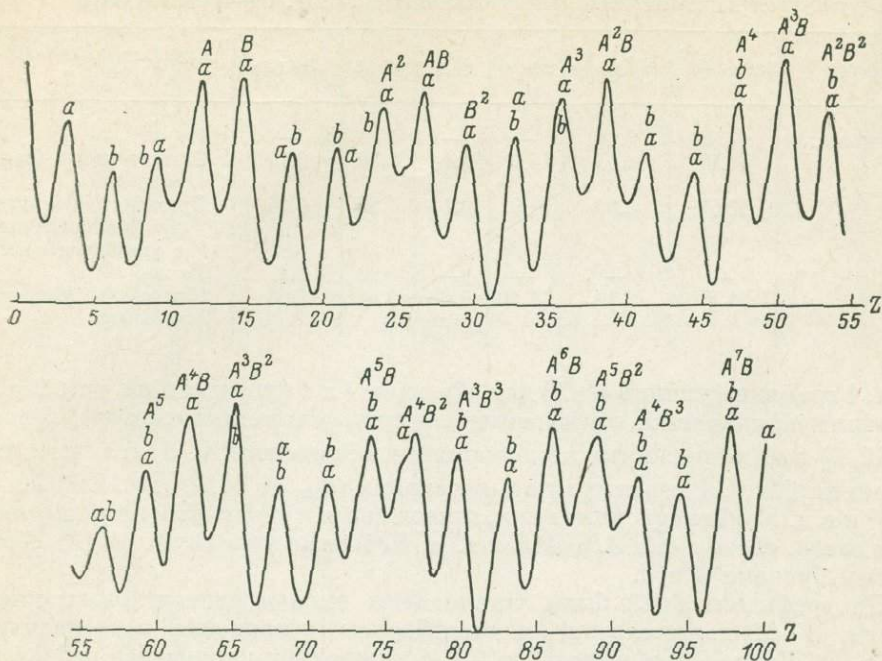


Рис. 2. Зависимость $\varphi'(Z)$ для образца 1.

A — пики Na-вермикулитовых слоев; B — пики (Mg, Ca)-вермикулитовых слоев; AB и т. п. — комбинационные пики.

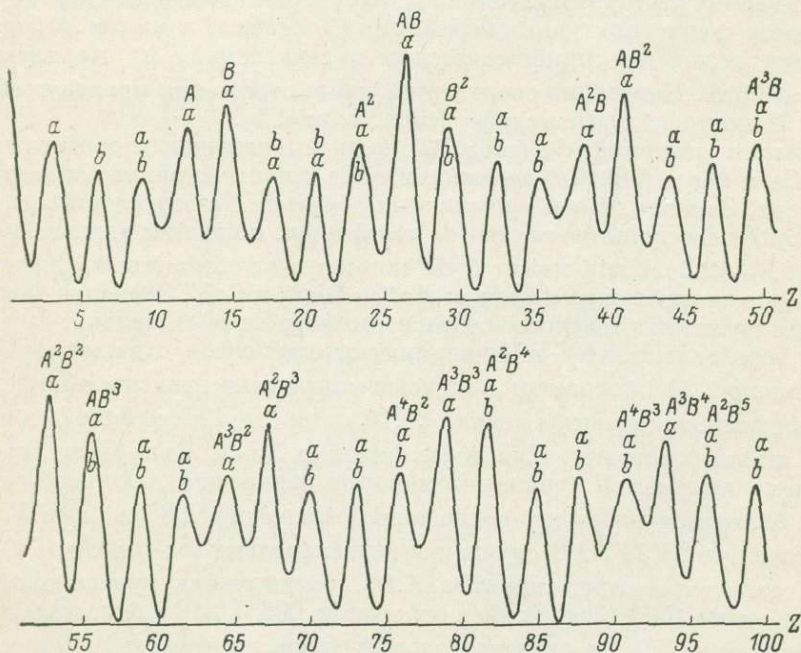


Рис. 3. Зависимость $\varphi'(Z)$ для образца 4.

Обозначения те же, что и на рис. 2.

Для быстрой приближенной количественной оценки $W(A)$ можно использовать формулу, которая выводится из предположения о линейной зависимости d базальных отражений от состава. При близких значениях d компонентов и беспорядочном их переслаивании это предположение оправдывается с большой точностью (Рентген. метод., 1965). Принимая для d_A среднее значение 12.07 \AA и рассматривая $d_{001/001}$ и $d_{004/005}$ двух наиболее сильных отражений как средние взвешенные, соответственно, между 12.07 , 14.36 и 14.98 \AA и между $\frac{1}{4} \cdot 12.07$, $\frac{1}{5} \cdot 14.36$ и $\frac{1}{5} \cdot 14.98 \text{ \AA}$, получим следующую систему уравнений, если доли компонентов B с Mg^{2+} и Ca^{2+} обозначить $W(B_{\text{Mg}})$ и $W(B_{\text{Ca}})$:

$$W(A) + W(B_{\text{Mg}}) + W(B_{\text{Ca}}) = 1,$$

$$12.07W(A) + 14.36W(B_{\text{Mg}}) + 14.98W(B_{\text{Ca}}) = d_{001/001},$$

$$\frac{1}{4} \cdot 12.07W(A) + \frac{1}{5} \cdot 14.36W(B_{\text{Mg}}) + \frac{1}{5} \cdot 14.98W(B_{\text{Ca}}) = d_{004/005}.$$

Из решения этой системы следует:

$$W(A) = 1.66(d_{004/005} - 0.2d_{001/001}).$$

Погрешность $\Delta W(A)$ не превышает 0.04 при погрешности $\Delta d_{004/005} = 0.01 \text{ \AA}$ и $\Delta d_{001/001} = 0.1 \text{ \AA}$, но, учитывая приближенность исходных допущений, лучше оценить ее как 0.1 . По этой формуле было оценено значение $W(A)$ для образца $\bar{3}$ и других образцов смешанослойных вермикулитов, которые не удалось выделить в чистом виде для детальных рентгеновских исследований прямым методом. Отметим, что для определения $W(B_{\text{Mg}})$ и $W(B_{\text{Ca}})$ по отдельности приведенная выше система не пригодна, так как стандартные отклонения при этом получаются в 5 раз больше, чем для $W(A)$.

Во всей изученной серии смешанослойных вермикулитов содержание Na-слоев изменялось лишь в пределах от 1 до $0.5-0.4$. Интересно сопоставить этот результат с монтмориллонитами, среди которых также существуют смешанослойные образования из статистически переслоенных Na- и (Ca, Mg)-слоев. Систематическое исследование искусственно замещенных Na-Ca-форм монтмориллонита показало, что смешанослойные структуры, наряду с сильно сегрегированными, могут возникать при содержании Na^+ не менее 0.4 от общего количества межслоевых катионов (Levy, Francis, 1975). Таким образом, этот предел, ниже которого Na^+ и Ca^{2+} смешиваются, не обособляясь по различным межслоевым прослойкам, хорошо согласуется с установленным для смешанослойных вермикулитов.

ЛИТЕРАТУРА

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

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

Ефимов И. А., Косинцева Л. Г. Апатит, слюды, гидрослюды и вермикулит в массивах Красномайского ультраосновного щелочного комплекса (Северный Казахстан). — В кн.: Химическое и горнорудное сырье Казахстана. Алма-Ата, «Наука», 1968, с. 49—69.

Львова И. А., Дьяконов Ю. С. К минералогии вермикулитов месторождений СССР. — В кн.: Слюда и пьезооптическое сырье. — Тр. ВСЕГЕИ, 1973, нов. сер. 166, Л., вып. 3, с. 110—145.

Львова И. А. Месторождения вермикулита СССР. Л., «Недра», 1974.

Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М., «Мир», 1965.

Brindley G. W., Gillery F. H. X-ray identification of chlorite species. — Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 3, 4, p. 169—186.

Levy R., Francis C. W. Demixing of sodium and calcium ions in montmorillonite crystallites. — Clays and clay miner., 1975, 23, N 6, p. 475—476.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНОГО АЛЬБИТА

В то время как в ряду калиевых щелочных полевых шпатов кристаллические структуры промежуточных по Al-Si упорядоченности модификаций в достаточной степени изучены (Jones, Taylor, 1961; Colville, Ribbe, 1968; De Pieri, Quarenì, 1973; Dal Negro et al., 1978), для натровых полевых шпатов (альбитов) такие результаты отсутствуют. Существование частично упорядоченных природных и искусственно полученных альбитов выявлено с помощью рентгена по $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$ и параметрам элементарной ячейки (Orville, 1967; Wright, Stewart, 1968; Martin, 1970; Desborough, 1975; Mitsuyoshi, 1976) путем сравнения с соответствующими данными для упорядоченного (низкого) и неупорядоченного (высокого) альбитов. Кроме того, на основании метрики ячейки имеется представление о заселенности тетраэдров в промежуточных альбитах (Orville, 1967; Wright, Stewart, 1968; Stewart, Ribbe, 1969). Таким способом было установлено, в частности, что промежуточные альбиты, полученные методом ионного обмена из калиевых полевых шпатов, наследуют упорядоченность исходных полевых шпатов (Orville, 1967; Wright, Stewart, 1968). В связи с этим натровые полевые шпаты, являющиеся результатом такого обмена, принято считать структурноэквивалентными калиевым полевым шпатам (Stewart, Ribbe, 1969; Smith, 1974).

Нами исследована структура промежуточного альбита, полученного путем ионного обмена из природного ортоклаз-пертита, представляющего собой практически чистый калиевый полевой шпат ($Av \leq 1\%$) с мельчайшими вростками натрового полевого шпата ($Or \leq 1\%$). Количество ортоклазов и альбитовой составляющих определено рентгеновским методом по величине d_{201} (Ragland, 1970). На основании расчетов, выполненных МНГ по порошковым экспериментальным данным, исходный калиевый полевой шпат характеризуется моноклинной по метрике элементарной ячейкой с параметрами: $a=8.164(4)$, $c=12.922(3)$, $c=7.196(2)$ Å, $\beta=116.20(3)^\circ$. Выполненный на основании этих параметров методом Стюарта и Райта (Stewart, Wright, 1974) анализ содержания алюминия в тетраэдрах (см. табл. 6) свидетельствует о промежуточной степени порядка в Al-Si-распределении. Эксперименты по обмену ортоклаза с расплавом NaCl проводились при $T=900^\circ\text{C}$ и давлении насыщенного пара 6 бар в запаянных кварцевых ампулах. Оптимальным размером спайных выколов, обеспечивающим полный ионный обмен K на Na в течение 48 час., оказался размер 0.5–0.7 мм.

В результате были получены кристаллы практически чистого натрового полевого шпата: $\text{Na}_{0.98}(\text{K}, \text{Ca})_{0.01}\text{Al}_{0.96}\text{Si}_{3.03}\text{O}_8$. * Параметры триклинной элементарной ячейки альбита, уточненные МНГ по монокристалльным данным в пр. гр. $C1$, следующие: $a=8.145(4)$, $c=12.835(6)$, $c=7.154(3)$ Å, $\alpha=93.16(3)$, $\beta=116.55(3)$, $\gamma=89.78(3)^\circ$. Сопоставление их с параметрами низкого и высокого альбитов (Фергусон и др., 1965; Ribbe et al., 1969; Grewitt et al., 1976; Keefer, Brown, 1978; Вараксина и др., 1979) выявляет их промежуточный характер и совместно с величиной $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}=1.72^\circ$, также являющейся промежуточной (Martin, 1969), свидетельствует о частично-упорядоченном структурном состоянии.

Экспериментальный материал для структурного исследования получен от образца почти сферической формы ($R \sim 0.15$ мм) на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Синтекс P2₁» методом $\theta-2\theta$, MoK_α -

* Формула рассчитана по данным микрозондового анализа. Аналитик Ю. Г. Лаврентьев (ИГГ СО АН СССР).

Таблица 1

Координаты и температурные константы базисных атомов

АТОМ	x	y	z	B_j	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Na ₁	0.26771 (54)	0.98611 (37)	0.15670 (68)	1.84 (8)	127 (14)	366 (22)	230 (17)	-74 (14)	68 (13)	-77 (15)
Na ₂	0.27301 (65)	0.02209 (43)	0.11291 (83)	2.79 (11)	189 (18)	413 (26)	311 (21)	41 (17)	37 (16)	-58 (18)
T ₁ (o)	0.00840 (17)	0.16656 (10)	0.21447 (18)	0.98 (3)	105 (5)	172 (6)	70 (4)	-21 (4)	36 (4)	3 (4)
T ₁ (m)	0.00455 (16)	0.81701 (10)	0.23081 (18)	0.93 (3)	94 (5)	171 (6)	66 (4)	12 (4)	32 (4)	22 (4)
T ₂ (o)	0.68947 (16)	0.10901 (10)	0.32095 (18)	0.95 (3)	91 (4)	152 (5)	81 (4)	-5 (4)	29 (4)	12 (4)
T ₂ (m)	0.68388 (16)	0.87917 (10)	0.35374 (18)	0.91 (3)	96 (4)	140 (5)	81 (4)	3 (4)	35 (4)	13 (4)
O _A (1)	0.00479 (46)	0.13304 (27)	0.98180 (50)	1.68 (12)	186 (13)	214 (14)	154 (12)	1 (11)	74 (10)	21 (10)
O _A (2)	0.59243 (41)	0.99318 (25)	0.28018 (45)	1.16 (10)	115 (10)	179 (12)	101 (10)	4 (9)	26 (8)	26 (9)
O _B (l)	0.81794 (47)	0.11000 (29)	0.20032 (55)	1.70 (12)	176 (13)	270 (16)	200 (13)	-41 (12)	124 (11)	6 (12)
O _B (m)	0.81616 (47)	0.85105 (31)	0.24762 (56)	1.97 (12)	164 (13)	308 (17)	218 (14)	31 (12)	121 (11)	2 (13)
O _C (o)	0.01549 (43)	0.29499 (26)	0.27313 (51)	1.60 (11)	150 (12)	172 (13)	166 (12)	-43 (10)	59 (10)	-14 (10)
O _C (m)	0.02201 (44)	0.68857 (27)	0.22477 (50)	1.41 (11)	145 (11)	209 (14)	137 (11)	31 (10)	45 (9)	36 (10)
O _D (o)	0.20006 (44)	0.11265 (26)	0.39323 (46)	1.43 (11)	162 (12)	203 (14)	96 (10)	15 (10)	15 (9)	14 (9)
O _D (m)	0.18914 (45)	0.86902 (26)	0.42902 (46)	1.48 (11)	171 (12)	203 (14)	85 (10)	-11 (10)	7 (9)	-9 (9)
Na	0.26889 (92)	0.00275 (51)	0.13737 (103)	4.42 (13)	134 (11)	893 (27)	436 (18)	21 (14)	18 (11)	-385 (18)

Средние стандартные ошибки в координатах:

	$\bar{\sigma}_{(x)}$	$\bar{\sigma}_{(y)}$	$\bar{\sigma}_{(z)}$
Na	0.00059	0.00040	0.00075
T _j	0.00016	0.00010	0.00018
O _j	0.00045	0.00027	0.00050

Примечание. $B_j S^2 = 1/4 (B_{11} h^2 a^{*2} + B_{22} h^2 b^{*2} + B_{33} h^2 c^{*2} + 2B_{12} h h a^* b^* + 2B_{13} h h a^* c^* + 2B_{23} h h b^* c^*)$.

излучение, $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0.906$. Зарегистрировано 2698 наблюдаемых рефлексов с $F > 4 \delta_{F^2}$, $F_{\min} = 10$. Поправка на поглощение не вводилась ($\mu \sim 4.7 \text{ см}^{-1}$). Уточнение структурных параметров проведено МНК с использованием комплекса рентгеноструктурных программ XTL. Весовая схема: $\frac{1}{W} = \delta_{F^2} + (0.01 |F|_3)^2$. В качестве исходных взяты координаты атомов, полученные Превиттом и др. для высокого альбита (Prewitt et al., 1976). При уточнении использованы факторы атомного рассеяния для неионизированных атомов, рассчитанные из аналитического выражения Кромера и Вебера (Int. Tabl., 1970); для всех тетраэдрических позиций вводили f_{sj} . Уточнение проведено как для структурной модели с нерасщепленным атомом натрия, так и для модели, в которой атом натрия размещен по двум позициям с фактором заселенности 0.5 в каждой. Окончательные R -факторы для этих двух моделей 0.062 и 0.063, соответственно. Координаты атомов, температурные факторы в изотропном и анизотропном приближении, межатомные расстояния и валентные углы даны в табл. 1—5.

При сравнении полученных координат атомов (табл. 1) с литературными данными для низкого (Вараксина и др., 1979) и высокого (Prewitt et al., 1976) альбитов обнаруживается их промежуточный характер. Однако почти все координаты имеют значения, более близкие к координатам атомов высокого альбита. Размеры тетраэдров, как видно из средних значений $T-O$ и $O-O$ связей (табл. 2, 3), подчиняются соотношению: $T_1(o) > T_1(m) > T_2(o) \sim T_2(m)$, т. е. близкие длины связей в тетраэдрах $T_2(o)$ и $T_2(m)$ короче связей в $T_1(o)$ и $T_1(m)$. По размерам $T_2(o)$ и $T_2(m)$ очень близки к кремниевым $T_1(m)$, $T_2(o)$ и $T_2(m)$ -тетраэдрам в низком альбите, $T_1(m)$ — к алюмокремниевым тетраэдрам в высоком альбите, а $T_1(o)$ имеет промежуточные размеры между алюминиевым $T_1(o)$ -тетраэдром в низком и алюмокремниевыми тетраэдрами в высоком альбитах, но ближе к последним.

При сравнении межатомных расстояний $Na-O$ для модели с одним атомом Na в исследованном полево шпате (табл. 4) с соответствующими расстояниями в низком и высоком альбитах выявляется, что все расстояния $Na-O$ находятся в анализируемых пределах и в целом ближе к расстояниям в высоком альбите. Полученное при уточнении модели с двумя полуатомами Na значение вектора расщепления $Na-Na$ 0.584 \AA также находится между 0.279 \AA для низкого (Варакина и др., 1979) и 0.61 \AA для высокого (Ribbe

Таблица 2

Расстояния $T-O$ в тетраэдрах, \AA

$T_1(o)-O_A(1)$	1.683 (4)	$T_1(m)-O_A(1)$	1.654 (4)	$T_2(o)-O_A(2)$	1.636 (4)	$T_2(m)-O_A(2)$	1.643 (3)
$-O_B(o)$	1.674 (4)	$-O_B(m)$	1.647 (4)	$-O_B(o)$	1.627 (4)	$-O_B(m)$	1.602 (4)
$-O_C(o)$	1.673 (4)	$-O_C(m)$	1.654 (4)	$-O_C(m)$	1.614 (4)	$-O_C(o)$	1.618 (4)
$-O_D(o)$	1.690 (4)	$-O_D(m)$	1.648 (4)	$-O_D(m)$	1.619 (3)	$-O_D(o)$	1.622 (3)
Ср.	1.680	Ср.	1.651	Ср.	1.624	Ср.	1.621
		$\sigma_{(T-O)} = 0.003_8 \text{ \AA}$				$\sigma_{(T-O)} = 0.001_9 \text{ \AA}$	

Таблица 3

Расстояния $O-O$ в тетраэдрах, \AA

Тетраэдр	O_A-O_B	O_A-O_C	O_A-O_D	O_B-O_C	O_B-O_D	O_C-O_D	Ср.
$T_1(o)$	2.651 (6)	2.834 (5)	2.675 (4)	2.764 (5)	2.784 (5)	2.690 (5)	2.733
$T_1(m)$	2.654 (6)	2.749 (5)	2.641 (4)	2.714 (5)	2.723 (6)	2.682 (5)	2.694
$T_2(o)$	2.646 (5)	2.583 (5)	2.633 (5)	2.683 (6)	2.677 (5)	2.688 (5)	2.652
$T_2(m)$	2.648 (5)	2.614 (5)	2.639 (4)	2.641 (6)	2.647 (5)	2.741 (5)	2.655
Ср.	2.650	2.695	2.647	2.700	2.708	2.700	

$$\sigma_{(O-O)} = 0.005_1 \text{ \AA} \quad \sigma_{(O-O)} = 0.002_1 \text{ \AA}$$

et al., 1969) альбитов и ближе к последнему. Уменьшение степени Al—Si упорядочения в промежуточном альбите по сравнению с низким наиболее сильно сказывается на расстояниях между атомом Na и кислородами O_B (m) и особенно O_C (o) и O_C (m), чувствительность которых к Al—Si перераспределению уже отмечалась ранее (Smith, 1974). Достаточно большой (2.4—3.8 Å) по сравнению с калиевыми полевыми шпатами (Dal Negro et al., 1978) разброс длин связей Na—O в исследуемом альбите характерен для натровых полевых шпатов.

Среднее значение тетраэдрических валентных углов в исследуемом образце (табл. 5) такое же, как и в структурах других натровых полевых

Таблица 4
Расстояния Na—O, Å

Тип атома O	Модели		
	с нерасщепленным атомом Na	с двумя полуатомами Na	
		с одним Na	Na ₁
O_A (1000)	2.587 (11)	2.746 (6)	2.444 (7)
O_A (100c)	2.620 (11)	2.478 (6)	2.839 (7)
O_A (2000)	2.374 (11)	2.385 (6)	2.366 (7)
O_A (2z0c)	3.635 (10)	3.796 (6)	3.441 (6)
O_A (200c)	3.796 (9)	3.658 (5)	3.991 (6)
O_B (000c)	2.554 (10)	2.569 (6)	2.560 (6)
O_B (m00c)	3.227 (10)	3.477 (6)	2.934 (7)
O_C (0zi0)	3.265 (10)	3.077 (6)	3.466 (7)
O_C (mzi0)	3.013 (10)	3.206 (6)	2.777 (7)
O_D (0000)	2.506 (10)	2.516 (6)	2.555 (6)
O_D (m000)	3.057 (10)	2.812 (6)	3.365 (7)

$\bar{\sigma}(\text{Na—O}) = 0.010_2 \text{ Å}$, $\bar{\sigma}(\text{Na}_1\text{—O}) = 0.005_9 \text{ Å}$, $\bar{\sigma}(\text{Na}_2\text{—O}) = 0.006_8 \text{ Å}$,
 $\text{Na}_1\text{—Na}_2 = 0.584 (7) \text{ Å}$ — кратчайшее расстояние.

Таблица 5

Валентные углы, в град.

$T_1(o) - O_A(1) - T_1(m)$	142.4 (2)		
$T_2(o) - O_A(2) - T_2(m)$	130.2 (2)		
$T_1(o) - O_B(o) - T_2(o)$	141.5 (3)		
$T_1(m) - O_B(m) - T_2(m)$	158.6 (3)		
$T_1(o) - O_C(o) - T_2(m)$	130.6 (2)		
$T_1(m) - O_C(m) - T_2(o)$	134.8 (2)		
$T_1(o) - O_D(o) - T_2(m)$	136.1 (2)		
$T_1(m) - O_D(m) - T_2(o)$	149.5 (2)		
Ср.		140.5	
$O_A(1) - T_1(o) - O_B(o)$	104.3 (2)	$O_A(2) - T_2(o) - O_B(o)$	108.4 (2)
— $O_C(o)$	115.2 (2)	— $O_C(m)$	105.3 (2)
— $O_D(o)$	105.0 (2)	— $O_D(m)$	108.0 (2)
$O_B(o) -$	— $O_C(o)$	$O_B(o) -$	— $O_C(m)$
	111.3 (2)		111.7 (2)
	— $O_D(o)$		— $O_D(m)$
	111.7 (2)		111.1 (2)
$O_C(o) -$	— $O_D(o)$	$O_C(m) -$	— $O_D(m)$
	109.2 (2)		112.1 (2)
$O_A(1) - T_1(m) - O_B(m)$	107.0 (2)	$O_A(2) - T_2(m) - O_B(m)$	109.4 (2)
— $O_C(m)$	112.4 (2)	— $O_C(o)$	106.6 (2)
— $O_D(m)$	106.3 (2)	— $O_D(o)$	107.8 (2)
$O_B(m) -$	— $O_C(m)$	$O_B(m) -$	— $O_C(o)$
	110.6 (2)		110.2 (2)
	— $O_D(m)$		— $O_D(o)$
	111.5 (2)		110.4 (2)
$O_C(m) -$	— $O_D(m)$	$O_C(o) -$	— $O_D(o)$
	109.0 (2)		112.3 (2)

Средний тетраэдрический угол 109.4°

$\bar{\sigma} = 0.2^\circ$

шпатов. Интересно отметить, что в промежуточном альбите, так же как в низком и высоком, углы $T-O-T$ несколько меньше, чем в калиевом полево-м шпате близкой упорядоченности (Dal Negro et al., 1978), что подтверждает вывод Смита (Smith, 1974) о том, что полевые шпаты с большими атомами металла характеризуются большими величинами углов $T-O-T$. Наибольшие различия по сравнению с ортоклазом (Dal Negro et al., 1978) наблюдаются в углах с кислородами $O_A(2)$, $O_B(o)$ и $O_D(m)$; наименее подверженными влиянию катиона являются углы с кислородами O_C .

Содержание алюминия в тетраэдрических позициях исследуемого альбита определено: 1) на основании параметров элементарной ячейки методом Стюарта и Райта (Stewart, Wright, 1974); 2) с использованием средней тетраэдрической длины связи по уравнению Смита (Smith, 1974). Результаты, представленные в табл. 6, подтверждают промежуточный характер Al—Si-упорядоченности. Содержание алюминия в позициях T_1 в промежуточном альбите близко, хотя и несколько меньше, чем в исходном ортоклазе. Это происходит за счет уменьшения содержания алюминия в тетраэдре $T_1(m)$ путем его равномерного перераспределения по трем другим тетраэдрам. Причина частичного нарушения принципа наследования в настоящем случае, возможно, связана с тем, что реакция обмена проходила не в чистом калиевом полево-м шпате, а в ортоклаз-пертите.

Таблица 6

Распределение алюминия по тетраэдрам

Тетраэдр	Исходный ортоклаз	Промежуточный альбит	
	Al *	Al *	Al **
$T_1(o)$	0.46	0.51	0.53
$T_1(m)$	0.46	0.33	0.30
$T_2(o)$	0.04	0.08	0.09
$T_2(m)$	0.04	0.08	0.07
			Σ 0.99

Примечания. * Содержание алюминия рассчитано на основании параметров элементарной ячейки по методу Стюарта и Райта (Stewart, Wright, 1974); ** содержание алюминия рассчитано на основании $T-O$ связей по уравнению Смита (Smith, 1974).

В целом сравнение полученных результатов с литературными данными для других щелочных полевых шпатов показало, что нами исследована структура типичного натрового полевого шпата, структурные параметры которого являются промежуточными по сравнению с соответствующими значениями в упорядоченном (низком) и неупорядоченном (высоком) альбитах.

ЛИТЕРАТУРА

- Вараксина Т. В., Франк-Каменецкая О. В., Рождественская И. В., Черноморская Е. М. Уточнение кристаллической структуры низкого альбита. — В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л., «Наука», 1979, с. 37—42.
- Фергусон Р. Б., Трэйл Р. Дж., Тейлор В. Х. Кристаллические структуры низкотемпературного и высокотемпературного альбитов. — В кн.: Физика минералов. М., ИЛ, 1964, с. 57—95.
- Colville A. A., Ribbe P. H. The crystal structure of an adularia and a refinement of the structure of orthoclase. — Amer. Mineralogist, 1968, 53, N 1, 2, p. 25—37.
- Desborough G. A. Authigenic albite and potassium feldspar in the Green River Formation, Colorado and Wyoming. — Amer. Mineralogist, 1975, 60, N 3, 4, p. 235—239.
- International tables for X-ray crystallography. V. 4. Birmingham, 1970.
- Jones J. B., Taylor W. H. The structure of orthoclase. — Acta Crystallogr., 1961, 14, 5, p. 443—456.
- Keefer K. D., Brown G. E. Crystal structures and compositions of sanidine and high albite in cryptoperthitic intergrowth. — Amer. Mineralogist, 1978, 63, N 11, 12, p. 1264—1273.

Martin R. F. The hydrothermal synthesis of low albite. — Contr. Miner. and Petrol., 1969, 23, N 4, p. 323—339.

Martin R. F. Cell parameters and infrared absorption of synthetic high to low albites. — Contr. Miner. and Petrol., 1970, 26, N 1, p. 62—74.

Mitsuyoshi K. Some characteristics of synthetic intermediate albite. — J. Jap. Assoc. Miner. Petrol. and Econ. Geol., 1976, 71, N 10, p. 289—298.

Dal Negro A., De Pieri R., Quarenì S., Taylor W. H. The crystal structures of nine K feldspars from the Adamello Massif (Northern Italy). — Acta Crystallogr., 1978, B34, 9, p. 2699—2707.

Orville P. M. Unit-cell parameters of the microcline—low albite and the sanidine—high albite solid solution series. — Amer. Mineralogist, 1967, 52, N 1, 2, p. 55—86.

De Pieri R., Quarenì S. The crystal structure of an anorthoclase: an intermediate alkali feldspar. — Acta Crystallogr., 1973, B29, 7, p. 1483—1487.

Prewitt C. T., Sueno S., Papike J. J. The crystal structure of high albite and monalbite at high temperature. — Amer. Mineralogist, 1976, 61, N 11, 12, p. 1213—1225.

Ragland P. C. Composition and structural state of the potassic phase in perthites as related to petrogenesis of granitic pluton. — Lithos, 1970, 3, N 2, p. 167—189.

Ribbe P. H., Megaw D. H., Taylor W. H. The albite structures. — Acta Crystallogr., 1969, B25, 8, p. 1503—1518.

Smith J. V. Feldspar minerals. V. 1. New York, 1974, p. 627.

Stewart D. B., Ribbe P. H. Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering. — Amer. J. Sci., 1969, 267A, p. 444—462.

Stewart D. B., Wright T. L., Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. — Bull. Soc. Franc. Mineral. et Crystallogr., 1974, 97, N 2—5, p. 356—377.

Wright T. L., Stewart D. B. X-ray and optical study of alkali feldspar. 1. Determination of composition and structural state from refined unit cell parameters and 2V. — Amer. Mineralogist, 1968, 53, N 1, 2, p. 38—87.

Т. Н. Нгуй, И. Е. Каменцев, С. К. Филатов

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОГО АЛЬБИТА, МАКСИМАЛЬНОГО МИКРОКЛИНА И ПРОЦЕССА ИХ ГОМОГЕНИЗАЦИИ

Непрерывные твердые растворы между двумя конечными членами ряда щелочных полевых шпатов $KAlSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8$ существуют только при высоких температурах. В этих условиях происходит кристаллизация гомогенного полевого шпата. По мере снижения температуры взаимная смешимость компонентов становится ограниченной. В связи с этим образовавшийся при высоких температурах гомогенный полевой шпат $(K, Na)AlSi_3O_8$ при снижении температуры распадается с образованием пертитов натриевого и существенно калиевого полевого шпата. При нагревании K- и Na-полевых шпатов происходит их гомогенизация с образованием K—Na-полевого шпата. Однако до настоящего времени не выявлены все структурные особенности процесса гомогенизации, отсутствуют данные об изменении Al—Si-упорядоченности в процессе распада и гомогенизации.

В настоящей работе приводятся результаты рентгеновского исследования максимального микроклина, низкого альбита и их механической смеси (1 : 1) при температуре до $1100^\circ C$, которая находится значительно выше кривой сольвуса микроклин—альбит (Smith, 1974). Экспозиция составляет несколько часов, что позволяет вести непосредственное наблюдение изменения параметров элементарной ячейки отдельных фаз при нагревании и в процессе образования гомогенного K—Na-полевого шпата.

Методика и результаты исследования. Для рентгеновского изучения были взяты образцы максимального микроклина (Хибинские тундры) и низкого альбита (Северо-Байкальская провинция), которые были изучены также при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-1 с использованием кремния и германия в качестве внутреннего эталона (Нгуй, 1979). По данным определения параметров элементарной ячейки максимальный микроклин является полностью упорядоченным ($t_1O=0.97$, $t_1m=0.03$, $t_2O=t_2m=0$) и содержит малое количество нат-

рия в структуре (2% Ab). Низкий альбит также является полностью упорядоченным ($t_1O=0.97$, $t_1m=0.02$, $t_2O=t_2m=0.005$) и не содержит практически примеси калия.

Терморентгеновское исследование проводилось на дифрактометре с высокотемпературной приставкой КРВ-1100 в атмосфере воздуха по методике, изложенной ранее (Руководство, 1975). Тонкий слой порошка (приблизительно 0.2 мм) осаждался из суспензии в спирте на платиновую пластинку, которая использовалась как внутренний эталон. Температура измерялась платино-платинородиевой термпарой с погрешностью не более $\pm 10^\circ$ С. Параметры элементарной ячейки вычислялись методом наименьших квадратов по программе PARAM комплекса X-Ray-72 (Stewart et al., 1972).

Дифрактограммы низкого альбита были сняты в интервале углов $2\theta=20-52^\circ$ (медное излучение) при температуре 20, 180, 580, 880 и 980° , а также после охлаждения при 20° С. Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям 201, 111, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{0}$, $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$, $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$, $0\bar{4}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$, $0\bar{4}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{2}$, $\bar{2}\bar{4}\bar{1}$, $\bar{2}\bar{4}\bar{1}$, $\bar{3}\bar{3}\bar{1}$, 060, $\bar{2}\bar{4}\bar{1}$, $\bar{2}\bar{4}\bar{1}$, 222, $\bar{4}\bar{0}\bar{3}$, 113 и 204. Дифрактограммы максимального микроклина записаны в интервале углов $2\theta=20-51^\circ$ при температурах 20, 200, 600, 900, 1100° С и после охлаждения. Параметры ячейки (табл. 1) определялись по отражениям $\bar{2}\bar{0}\bar{1}$, 111, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{0}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{0}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$, $\bar{2}\bar{2}\bar{1}$, 131, 220, $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{2}$, $\bar{1}\bar{3}\bar{2}$, $\bar{2}\bar{4}\bar{1}$, 112, $\bar{2}\bar{4}\bar{1}$, $\bar{2}\bar{4}\bar{1}$, 060, 222, 400 и 204. Проводилось рентгеновское изучение смеси альбита и микроклина при температурах 20, 200, 400, 600, 800, 1000, 1050, 1100° С и после охлаждения, при этом параметры ячейки определялись для альбита до температуры 600° С, для микроклина до 800° С, по тем отражениям, которые однозначно индифицировались в смеси. Значения параметров элементарной ячейки приведены в работе (Нгуй, 1979). Уравнения зависимости параметров ячейки и коэффициентов теплового расширения вдоль соответствующих направлений приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Коэффициенты зависимости $y=A+BT+CT^2$ параметров альбита и микроклина и их смеси от температуры

Коэффициенты	Параметры ячейки						
	a	b	c	α	β	γ	V
Альбит							
A	8.1436	12.7840	7.1586	94.28	116.58	87.62	664.59
$B \cdot 10^{-6}$	89.0	55.8	18.4	-714	-545		$1.35 \cdot 10^4$
$C \cdot 10^{-9}$	66.3	48.2	31.8	-463			$1.17 \cdot 10^4$
Микроклин							
A	8.5845	12.9638	7.2190	90.614	115.98	87.77	721.28
$B \cdot 10^{-6}$	140.2	-49.8	-8.1	-122	-122	295.8	$1.32 \cdot 10^4$
$C \cdot 10^{-9}$		26.7	12.3	143	-132	-132	
Микроклины в смеси с альбитом							
A	8.5784	12.9635	7.2206	90.68	115.94	87.72	721.23
$B \cdot 10^{-6}$	210.0		6.3		108	-313	$2.03 \cdot 10^4$
$C \cdot 10^{-9}$	-59.2				433	734	

Примечание. Параметры a, b, c — Å, α , β , γ — град., V — Å³.

Для альбита, который при нагревании остается триклинным, наблюдается увеличение параметров a, b и c и уменьшение углов α и β (рис. 1), что согласуется с результатами, полученными другими авторами (Grundy,

Таблица 2

Коэффициенты зависимости теплового расширения
($\alpha=A+BT$) от температуры
по кристаллографическим осям X, Y, Z

Коэффициенты	X	Y	Z
А л ь б и т			
$A \cdot 10^6$	11.06	4.69	2.79
$B \cdot 10^9$	17.20	7.82	8.38
М и к р о к л и н			
$A \cdot 10^6$	16.32	-3.86	-0.83
$B \cdot 10^9$	-13.99	4.63	2.93

Brown, 1967, 1969; Stewart, Limbach, 1967). Для микроклина с увеличением температуры наблюдается значительное увеличение параметра a , слабое увеличение c и уменьшение b , для углов α , β и γ не наблюдается значительных изменений (рис. 1), что согласуется с данными для образца микроклина, полученного в результате ионного обмена (Henderson, 1978). Аналогичные изменения параметров наблюдаются для альбита и микроклина при исследовании их в смеси до температуры начала гомогенизации.

При температурах 800—1000°С наблюдается изменение характера зависимости параметров элементарной ячейки от температуры, что указывает на процесс гомогенизации K—Na-полевого шпата. Пересечение двух кривых на графиках (рис. 1) в интервале температуры 20—300 и 1000—1100°С дает возможность оценить температуру начала процесса гомогенизации.

В связи с большой скоростью процесса гомогенизации не определялись параметры элементарной ячейки отдельных фаз K—Na-полевых шпатов, а использовалось положение отдельных линий 201, 060, 204 (рис. 2), которое непосредственно зависит от параметров a , b , c , (Smith, 1974). При выдержке при температуре 1000°С линия 201 у альбита постепенно уменьшает свою интенсивность, а у микроклина изменяет свое положение, что связано с вхождением натрия в структуру калиевого полевого шпата. С другой стороны, не обнаружено соединений Na-полевого шпата, содержащих калий, которые, очевидно, являются неустойчивыми при данных условиях.

Углы скольжения линий 060 и 204 у альбита уменьшаются, а у микроклина слабо увеличиваются при повышении температуры. При температуре гомогенизации эти пики образуют широкие максимумы, которые в пределах точности не меняют своего положения.

Размер частиц влияет на скорость гомогенизации полевого шпата. При одинаковом времени выдержки (3.5 час.) щелочной полевой шпат, полученный в результате гомогенизации для фракций 10—30 и 50—100 мкм, содержал, соответственно, 45 и 37% Аб. Процесс гомогенизации в начале нагревания проходит более интенсивно, затем скорость его уменьшается.

Для альбита, микроклина и щелочного полевого шпата, полученного в результате гомогенизации, содержание алюминия в кремнекислородных тетраэдрах, определенное по параметрам элементарной ячейки и положению пиков (табл. 3), существенно не меняется, хотя образцы после нагревания имеют несколько заниженные значения содержания Al (в среднем на 0.05), что может быть связано с неточностью построения графика для промежуточных составов K—Na-полевых шпатов.

Таким образом, при нагревании у альбита наблюдается увеличение параметров a , b и c и уменьшение углов α и β , в то время как у микроклина в основном наблюдается увеличение только параметра a . При гомогени-

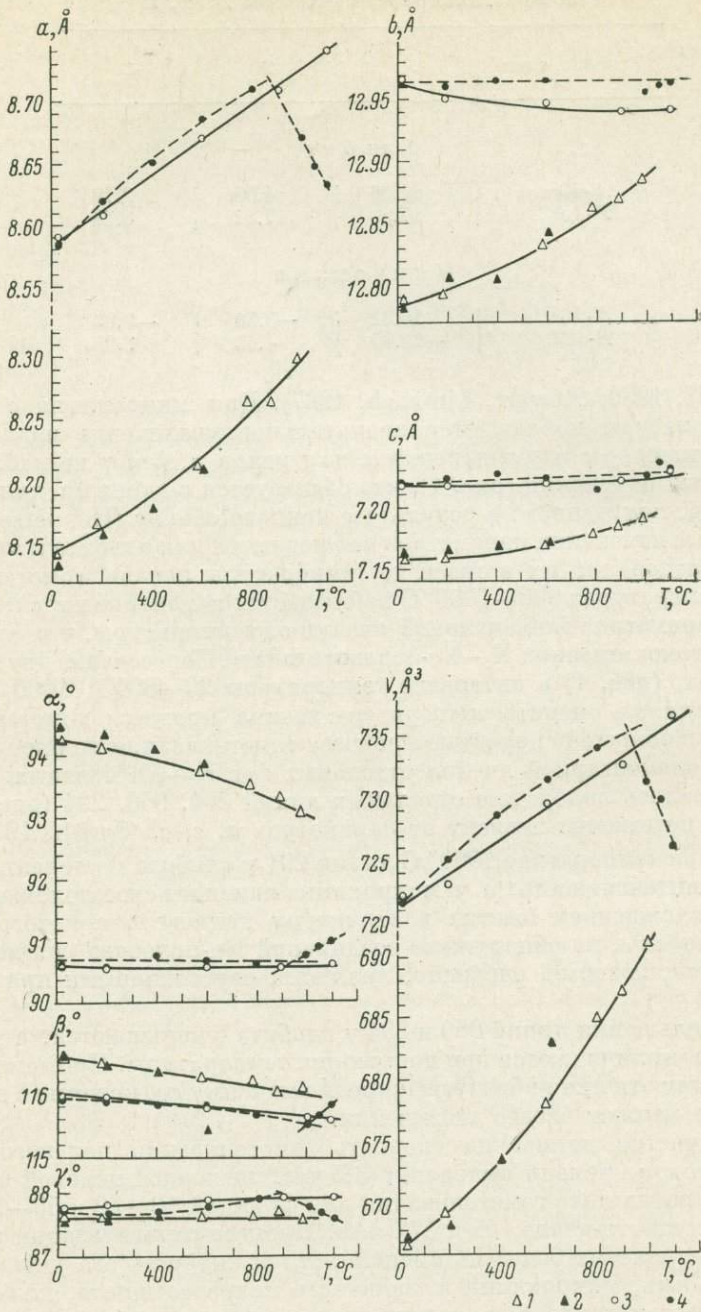


Рис. 1. Изменение параметров элементарной ячейки микроклина и альбита при нагревании и в процессе гомогенизации.

1 — низкий альбит; 2 — то же в смеси с максимальным микроклином; 3 — максимальный микроклин; 4 — то же в смеси с низким альбитом.
 Сплошные линии — зависимости параметров от температуры для чистых образцов; прерывистая — для альбита и микроклина в смеси

Таблица 3

Содержание алюминия в кремнекислородных тетраэдрах, состав полевых шпатов при нагревании

Минерал	Характеристика образца	Содержание Al в тетраэдрах				Содержание Or, %	
		по $b-c$ и $\alpha^*-\gamma^*$			по $2\theta_{204-060}$	по $2\theta_{201}$	по V
		T_0	T_{1m}	$T_{20} = T_{2m}$	T_1		
Микроклин	До нагревания	0.98	0.01	0.005	0.98	97	98
	После нагревания	0.97	0.01	0.01	0.99		
Альбит	До нагревания	0.98	0	0.01	1.00	0	0
	После нагревания	0.98	0.02	0	0.98		
Смесь альбита и микроклина	После нагревания	0.94	0	0.03	0.95	63	62
	3.5 час (фракция 50—100 мкм)						
	То же (фракция 10—30 мкм)	0.96	0	0.02	0.97	57	52
	После нагревания 7 час. (фракция 10—30 мкм)	0.94	0	0.03	0.95	50	46

Примечание. Содержание Al в тетраэдрах определено по параметрам $b-c$, $\alpha^*-\gamma^*$ (Stewart, Wright, 1974) и по $2\theta_{204-060}$ (Каменцев, Сметанникова, 1977), фазовый состав (% Or) определен по $2\theta_{201}$ (Каменцев, Сметанникова, 1977) и [объему элементарной ячейки V (Stewart, Wright, 1974)].

зации K-Na-полевого шпата наблюдается изменение параметра a (пик 201), в то время как параметры b и c (пики 060 и 204) в пределах точности измерения не меняют своего положения. Отмеченные изменения параметров могут быть объяснены при рассмотрении особенностей структуры полевых шпатов.

Зависимость параметров от структурных особенностей полевых шпатов. Прежде всего необходимо установить связь между изменением параметров b и c (положение линий 060 и 204) и структурными особенностями. Известно (Wright, 1968; Smith, 1974), что положение линий 060 и 204, с одной стороны, зависит от длины связей T_1-O , являющейся средней длиной связей: T_1O-O и T_1m-O ,

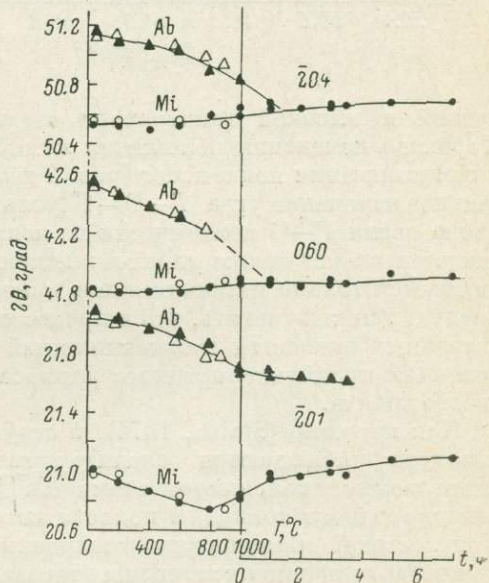


Рис. 2. Изменение положения рефлексов 201, 060, 204 максимального микроклина (Mi) и низкого альбита (Ab) в зависимости от температуры T и времени выдержки t при $1000^\circ C$.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

и состава, влияющего на угол связи $T-O-T$ (угол разворота двух кремнекислородных тетраэдров). Известный график $2\theta_{060}-2\theta_{204}$, который используется для определения Al-Si-упорядоченности (содержания алюминия в T_1) и состава может быть использован для характеристики длины связи T_1-O и угла связи $T-O-T$ (рис. 3). Для его построения были использованы известные данные структурных определений щелочных полевых шпатов (Smith, 1974; Winter et al., 1977). Наблюдается связь между углом $T-O-T$ и углом α .

Данные, построенные на основании известных структурных определений (Smith, Mackenzie, 1955; Smith, 1974; Winter et al., 1977), приведены на рис. 4. Замещение калия натрием вызывает изменение параметра a (рис. 5), которое непосредственно зависит от средней длины l связи М—О (Smith, 1974; Winter et al., 1977).

Особенности изменения параметров позволяют оценить характер структурных изменений при нагревании и гомогенизации щелочных полевых шпатов без привлечения данных структурных исследований. Прежде всего необходимо отметить аналогичное изменение параметра a при нагревании у альбита и микроклина, что связано с увеличением длины связи М—О (рис. 5). При этом различие параметра a у альбита и микроклина при ком-

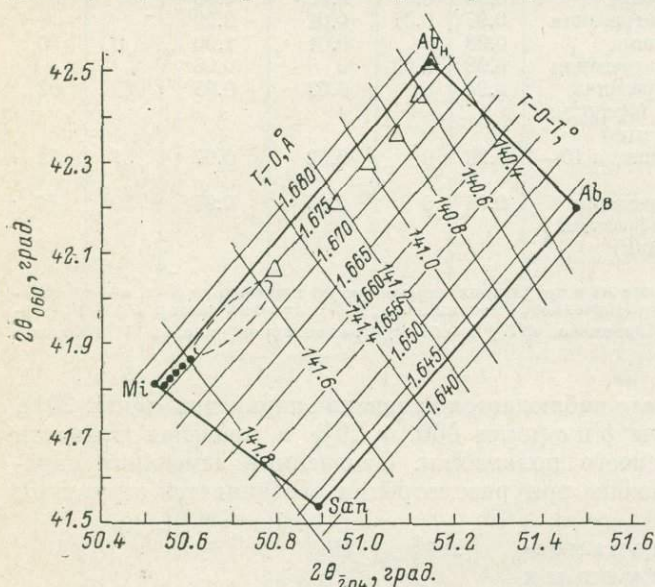


Рис. 3. Изменение положения рефлексов 060 и 204 в зависимости от длины связи T_1-O и среднего угла связи $T-O-T$.

Δ — положение линий альбита, • — микроклина при температурах 20, 200, 400, 600, 800 и 1000°С (см. рис. 2).
Прерывистой линией выделена область образования гомогенных К—Na-полевых шпатов.

натной и высокой температуре остается приблизительно постоянным. Характер изменения положения линий 060 и 204 в процессе нагревания и гомогенизации показывает (рис. 2 и 3), что у альбита происходит значительное изменение угла $T-O-T$ (угла разворота тетраэдров), при этом длина связи $T-O$ практически не меняется. Об изменении угла $T-O-T$ свидетельствует также характер изменения угла a . Для микроклина наблюдается только незначительное изменение положения линий 060 и 204. Следует также отметить, что в процессе гомогенизации не происходит значительных изменений положения линий 060 и 204, что связано с малым изменением кремнекислородного каркаса при образовании гомогенного полевого шпата.

Как известно (Smith, 1974), в структуре альбита при комнатной температуре наблюдаются значительные деформации кремнекислородной сетки вокруг маленького атома Na (например, восьмиклennого кремнекислородного кольца, в полости которого находятся катионы) (рис. 6). При высокой температуре увеличение длины связи Na—O приводит к развороту кремнекислородных тетраэдров, расположенных вблизи атома натрия. При этом тетраэдрический каркас альбита приближается к структурному мотиву кремнекислородных тетраэдров микроклина, который не претерпевает значительных изменений при нагревании. В связи с этим размеры структурных полостей, в которых находятся катионы, становятся близкими (рис. 6), что, очевидно, и создает структурные предпосылки для изоформного замещения катионов при высокой температуре.

Основны е в ы в о д ы. 1. Показано, что для низкого альбита наблюдается изменение параметров a , b , c и α , связанное с увеличением рас-

стояния Na—O и разворотом кремнекислородных тетраэдров (увеличение угла связи $T-O-T$). Для микроклина наблюдается в основном увеличение параметра a , обусловленное изменением длины связи K—O. Аналогичные изменения параметров наблюдаются при исследовании этих полевых шпатов в смеси.

2. Характер тепловой деформации кремнекислородного каркаса в основном определяется типом катионов (K и Na). Этим объясняется различное поведение альбита и микроклина при нагревании.

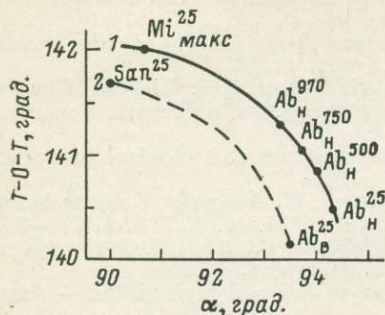


Рис. 4. Связь угла α и среднего угла $T-O-T$ для низкого альбита (Ab_H) при разных температурах (указаны при буквенных символах), высокого альбита (Ab_B), максимального микроклина (Mi), санидина (San).

1 — зависимость для упорядоченной серии; 2 — для неупорядоченной.

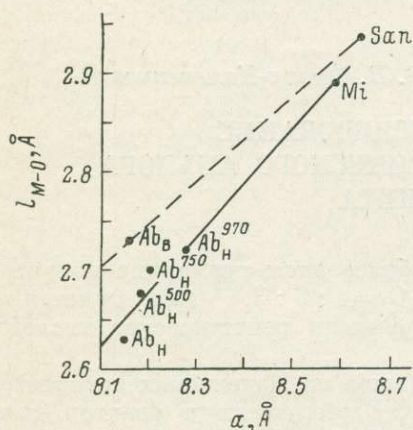


Рис. 5. Связь параметра a щелочных полевых шпатов и среднего расстояния M—O.

Обозначения те же, что и на рис. 4.

некислородного каркаса микроклина и альбита оказываются близкими, что создает возможность замещения K—Na.

4. Показано, что в процессе гомогенизации при высокой температуре Al—Si-упорядоченность существенно не меняется. Это, по всей вероятности, может свидетельствовать о том, что распад полевого шпата, происходящий в природных условиях, не приводит к существенному изменению Al—Si-упорядоченности, которая несет основную информацию об условиях образования полевых шпатов.

3. В процессе гомогенизации наблюдается постепенное исчезновение рефлексов альбита. При образовании гомогенного K—Na-полевого шпата происходит значительное изменение параметра a , связанное с вхождением Na в структуру микроклина. Процесс гомогенизации щелочных полевых шпатов при высокой температуре, очевидно, связан с тем, что размеры структурных полостей крем-

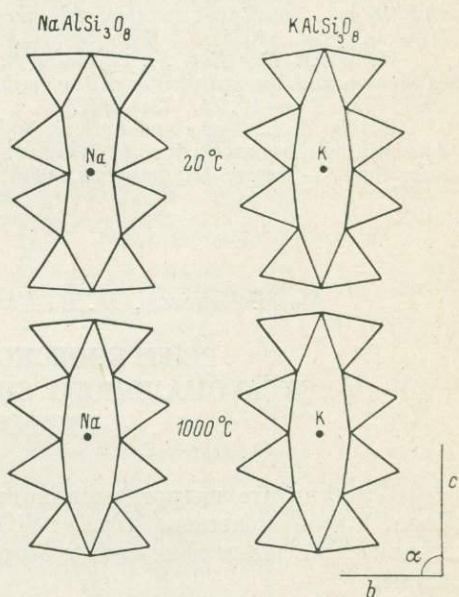


Рис. 6. Схематическое изображение элементов кремнекислородного каркаса альбита и микроклина (проекция на плоскость $a-c$) при 20 и 1000° С.

Треугольником обозначены кремнекислородные тетраэдры. Показаны центры тяжести атомов Na и K.

- Каменцев И. Е., Сметанникова О. Г. Определение Al—Si упорядоченности и состава полевых шпатов методом порошка. — Зап. ВМО, 1977, ч. 106, вып. 4, с. 476—481.
- Науй Т. Н. Рентгеновское исследование полевых шпатов гранитоидов и метаморфических пород в связи с условиями их образования. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1979.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л., «Недра», 1975.
- Grundy H. D., Brown W. L. Preliminary single-crystal study of the lattice angles of triclinic feldspars at temperatures up to 1200° C. — Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 1967, 47, p. 21.
- Grundy H. D., Brown W. L. A high-temperature X-ray study of the equilibrium from of albite. — Miner. Mag., 1969, 37, N 286, p. 156.
- Henderson C. M. B. Thermal expansion of alkali feldspars. II. Rb—Sanidine and maximum microcline. — In: Progress in experim. petrology. Fourth report. Manchester univ., 1978, p. 51—54.
- Smith J. V. Feldspar Minerals. V. 1. Crystal structure and physical properties. Springer-Verlag, Heidelberg, 1974, p. 627.
- Smith J. V., Mackenzie W. S. The alkali feldspars. II. A simple X-ray technique for the study of alkali feldspars. — Amer. Mineralogist, 1955, 40, N 7, 8, p. 733—747.
- Stewart D. B., Kruger G. J., Ammon H. L., Dickinson C., Halls R. X-ray system, Chech. Rep. TR-192. Computer Sci. Center, Univ. Maryland. 1972.
- Stewart D. W., Limbach D. Thermal expansion of low and high albite. — Amer. Mineralogist, 1967, 52, N 3, p. 389—413.
- Stewart D. B., Wright T. L. Al—Si order and symmetry of natural alkali feldspars and the relationship of strained cell parameter to bulk composition. — Bull. Soc. Fr. Miner. Crystal., 1974, 97, N 2—5, p. 356—377.
- Winter J. K., Glose S., Okamura F. P. A high-temperature study of the thermal expansion and the anisotropy of the sodium atom in low albite. — Amer. Mineralogist, 1977, 62, N 9—10, p. 921—931.
- 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. Mineralogist, 1968, 53, N 1, 2, p. 88—104.

М. Г. Горская, Н. В. Котов, О. В. Франк-Каменецкая

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА ГИДРОСОДАЛИТА

В результате гидротермального преобразования турмалина получена фаза с соотношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 4 : 6 : 3$,* для кристаллохимической идентификации которой проведено рентгеновское исследование.

Исходную шихту состава: турмалин (шерл из Карельских пегматитов с соотношением $\text{Si} : \text{Al} = 1 : 1$), бура и NaF загружали в реактор типа бомбы Мори и выдерживали от 72 до 500 час. при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар и постоянной температуре 450° С. Затем проводили закалку реактора до комнатной температуры и его разгерметизацию.

Рентгеновским исследованием методом порошка (ДРОН-1.0, Ni -фильтр CuK_α , 1°/1200, 200/20) было установлено, что основным продуктом во всех опытах является исследуемая фаза (рис. 1 и 2). Наряду с этим в опытах с экспозицией 72 час. отмечается небольшое количество Na—Fe-амфибола — рибекита $\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{O}(\text{H}))$ (рис. 1, а, з) и 14Å-фазы (рис. 1, а), которая при высушивании образца переходит в 12Å-фазу (рис. 1, з). Из-за ограниченного числа присутствующих рефлексов (12.11; 3.88; 3.22; 3.14; 2.70; 2.52—12Å-фаза и 14.6; 3.82; 3.37; 3.22 — 14Å-фаза) идентификацию этих фаз надежно провести не удалось. Однако можно

* Определено микросондовым химическим анализом, выполненным в лаборатории ИГГ СО АН СССР Ю. Г. Лаврентьевым.

предположить, что она относится к группе цеолитов типа $(\text{NaAlSiO}_4)_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с переменным количеством H_2O .* Эти фазы и Na-Fe-амфибол присутствуют лишь в тонкой взвеси, отделяемой при отмывании образца. Поэтому их можно считать примесными, существенно не влияющими на процесс синтеза. Присутствие в продуктах опыта турмалина (рис. 1, б, в) позволило предположить, что синтез не был закончен. Однако опыты с экспозицией 500 ч (рис. 2) также выявили присутствие турмалина (правда, в меньшем количестве и лишь в магнитной фракции) и буры. Несколько изменился состав сопутствующих фаз. В тонкодисперсной фракции появился анальцим $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а, в) и исчез Na-Fe-амфибол.

Сравнение условий проведенных опытов с описанными в литературе синтезами в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (Косова, Демьянец, 1977;

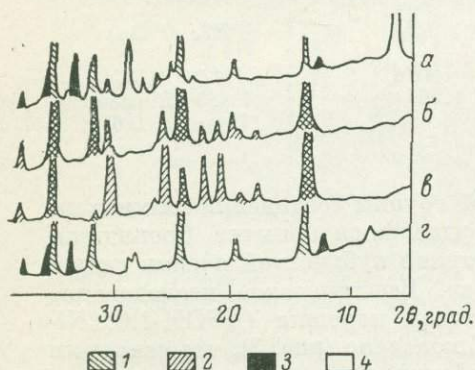


Рис. 1. Результаты дифракционного рентгеновского исследования продуктов опыта с экспозицией 72 ч.

а — немагнитная фракция; б — продукты опыта, предварительно отмые от взвеси тонкодисперсного материала и воднорастворимых фаз; в — магнитная фракция; г — высушенные продукты опыта.

1 — исследуемая фаза; 2 — турмалин; 3 — Na-Fe-амфибол (рибекит); 4 — 14 Å-фаза (1, а) и 12 Å-фаза (1, в).

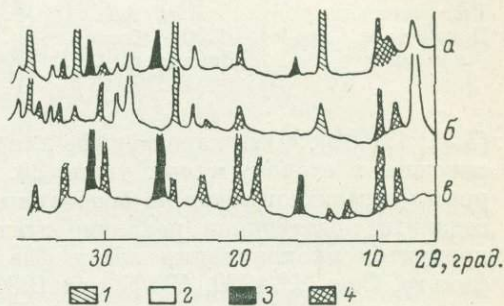


Рис. 2. Результаты дифракционного рентгеновского исследования продуктов опыта с экспозицией 500 ч.

а — немагнитная фракция; б — тонкая взвесь, отделяемая при отмывании образца; в — белый тонкодисперсный материал.

1 — исследуемая фаза; 2 — 12 Å-фаза; 3 — анальцим; 4 — бура.

Литвин, Мельников, 1969) с аналогичным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ выявило близость $P-T$ параметров. Концентрация же Na в нашем случае, когда в качестве исходного был использован богатый примесями природный материал, в 5—10 раз меньше, чем в изученных ранее системах. Близость химических анализов исследуемой фазы и продуктов опытов в аналогичных системах указывает на принадлежность данной фазы к группе фельдшпатоидов. В связи с тем что оптически (табл. 1) соединение сходно с минералами группы содалита (Ларсен, Берман, 1965), химический анализ был пересчитан на формулу этого минерала $\text{Na}_{7.65}[\text{Al}_{6.09}\text{Si}_{5.91}\text{O}_{24}](\text{OH})_{1.6} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.** Наличие групп OH^- и молекул H_2O в исследуемой фазе подтверждено методом ИК спектроскопии.*** Таким образом, оптическое, химическое и ИК спектральное исследования указывают на близость синтезированной фазы кубическому гидросодалиту (Герасимовский и др., 1960).

Сравнение порошковой дифракционной картины исследуемой фазы и гидросодалита (ДРОН-2.0, Ni-фильтр, $\text{CuK}\alpha$, $1^\circ/2400$, 400/5, внутренний эталон Ge) показало (табл. 2, рис. 3), что при общем сходстве на дифрактограмме полученной фазы присутствует ряд дополнительных рефлексов

* Диагностика фаз здесь и далее проводилась на основании данных ASTM (Selected powder. . ., 1974).

** Количество групп OH^- определено ориентировочно по балансу зарядов.

*** Анализ проведен в лаборатории ВСЕГЕИ Э. А. Липатовой.

Таблица 1

Химические формулы и структурные характеристики сравниваемых минералов

	Гидросодалит в гексагональной установке $a'_{[100]} = 8.888 \text{ \AA}$ (Эмиралев, Ямзин, 1978)	Исследуемая фаза	Содалит в гексагональной установке $a'_{[100]} = 8.870 \text{ \AA}$ (Löns, Schulz, 1967)
Структурная формула	$\text{Na}_{24}[(\text{AlSiO}_4)_{18}](\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{12}[(\text{AlSiO}_4)_6](\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{24}[(\text{AlSiO}_4)_{18}]\text{Cl}_2$
Параметры элементарной ячейки: a (Å)	12.606 ($a' \sqrt{2}$)	12.768 ($a' \sqrt{2}$)	12.544 ($a' \sqrt{2}$)
c (Å)	15.382 ($a' \sqrt{3}$)	$7.819 \frac{(a' \sqrt{3})}{2}$	15.363 ($a' \sqrt{3}$)
Пр. гр. симметрии	$R3c (P\bar{4}3n)$	$R3m$	$R3c (P\bar{4}3n)$
Тип упаковки	ABC ABC	ABC	ABC ABC
Показатели преломления	1.500 (Косова, Демьянец, 1977)	1.496 (2)	1.483 (Ларсен, Берман, 1965)

(3.34; 1.8462), а все характерные для этой группы соединений максимумы смещены в сторону малых углов 2θ . Неудавшаяся попытка проиндифицировать дифрактограмму на основании метрики кубической ячейки гидросодалита подтвердила различие этих фаз. Рентгеновское исследование продуктов прокаливания обеих фаз методом порошка (ДРОН-1.0, Ni-фильтр, $\text{Cu}_{K\alpha}$, $1^\circ/1200$, 400/5) при 1000°C показало (рис. 3), что основным продуктом прокаливания является Na-нефелин. Однако в случае кубического гидросодалита, кроме того, присутствует некоторое количество кубической фазы состава, аналогичного нефелину, — карнегиита.

Таблица 2

Дифрактограммы гексагонального и кубического гидросодалитов

Гексагональный гидросодалит				Кубический гидросодалит *			
I/I_0	d/n (изм.)	d/n (выч.)	hkl	I/I_0	d/n (изм.)	d/n (выч.)	hkl
50	6.40	6.40	110	90	6.30	6.28	110
7	4.52	4.51	201	5	4.45	4.44	200
				3	3.97	3.97	210
100	3.69	3.69	030, 121**	100	3.63	3.63	211
2	3.34	3.33	112				
1	3.21	3.20	220, 022	5	3.14	3.14	220
20	2.856	2.855	311	50	2.816	2.810	310
50	2.606	2.606	041, 003	90	2.565	2.565	222
3	2.411	2.417	140, 231	10	2.376	2.375	321
5	2.256	2.257	042	3	2.228	2.222	400
25	2.127	2.128	033, 322	60	2.095	2.095	330, 411
				3	1.9873	1.9672	420
				3	1.8938	1.8947	332
2	1.8462	1.8464	242, 060				
10	1.7704	1.7706	152, 250**	15	1.7436	1.7429	431
6	1.5961	1.5960	440	10	1.5712	1.5710	440
5	1.5482	1.5486	531, 234**	12	1.5238	1.5241	530, 433
3	1.5077	1.5077	261	7	1.4808	1.4812	600, 442
5	1.4678	1.4646	215	5	1.4415	1.4417	611
				5	1.4059	1.4052	620
4	1.3607	1.3612	405	5	1.3711	1.3713	541
1	1.3337	1.3338	721	5	1.3397	1.3398	622
1	1.3068	1.3066	082	5	1.3102	1.3103	631
1	1.3043	1.3048	006				
1	1.2285	1.2286	036				

* Материал синтезирован О. К. Мельниковым, ИКАН СССР; ** указаны не все индексы.

Исследуемая фаза образуется в виде хорошо ограненных призматических кристаллов размером до 0.5 мм. Габитус кристаллов (рис. 4) указывает на принадлежность к гексагональной сингонии. Рентгеновским исследованием монокристаллов по рентгенограммам качания и вайсенбергограммам, снятым вдоль удлинения кристаллов, был установлен дифракционный класс $\bar{3}m$ и определены параметры элементарной ячейки (табл. 1). Кроме того, для большинства рефлексов был выявлен закон

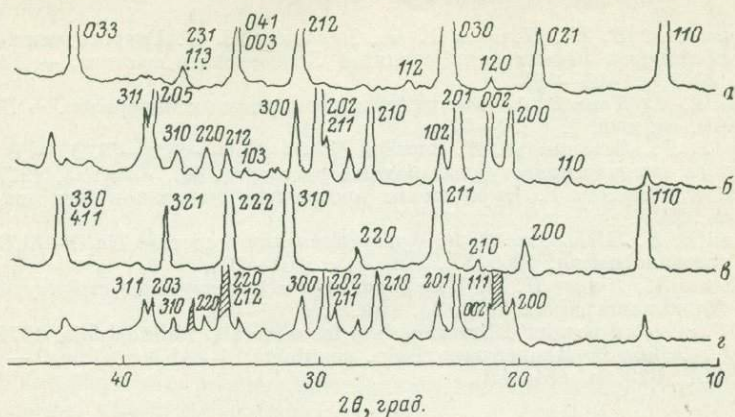


Рис. 3. Дифрактограммы гексагонального гидросодалита до (а) и после (б) прокаливании; кубического гидросодалита до (в) и после (г) прокаливании.

погасания $h-k+l=3n$, что соответствует дифракционной группе $\bar{3}mR$ —, включающей 3 пр. гр. симметрии $R\bar{3}m$, $R32$, $R3m$. Нарушение этого закона происходит за счет рефлексов 010, 112, 120, 031, 631, интенсивность которых на порядок меньше остальных.

Соотношение параметров элементарной ячейки (табл. 1) свидетельствует о структурном подобии исследуемой фазы и кубического гидро-

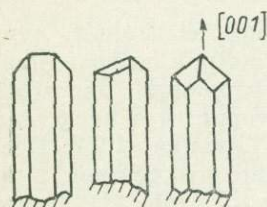


Рис. 4. Морфология кристаллов гексагонального гидросодалита.

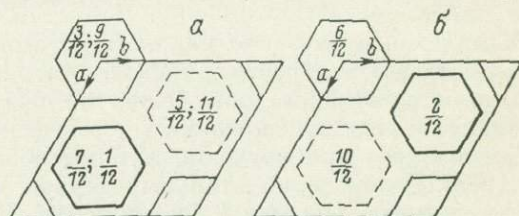


Рис. 5. Схематическая проекция Si—Al колец тетраэдров в структуре кубического гидросодалита (а) на плоскость (111) и гексагональной исследуемой фазы (б) на плоскость (001).

содалита (Эмиралиев, Ямзин, 1978). Нецентросимметричную пр. гр. симметрии гидросодалита $P\bar{4}3n$ в гексагональной установке можно заменить пр. гр. симметрии $R3c$. Уменьшение параметра c в два раза в структуре гидросодалита возможно в случае замены упорядоченного распределения алюминия и кремния статистическим, т. е. в случае эквивалентности всех тетраэдров структуры. Симметрия такого кристалла должна описываться пр. гр. симметрии $R3m$, что соответствует одной из возможных пр. гр. симметрии исследуемой фазы. Это позволяет предположить, что исследуемая фаза представляет собой неизвестную полиморфную модификацию гидросодалита с неупорядоченным Al/Si распределением. Структуру этой фазы аналогично структуре гидросодалита (Кашаев, Дриц, 1970) можно представить как упаковку ABC дискретных шестерных колец тетраэдров (рис. 5).

Отсутствие сведений о нахождении изученной фазы в природе может быть связано с трудностью ее диагностики из-за близости химических, оптических и рентгеновских дифракционных данных к известным для гидросодалита.

Авторы благодарят Ю. Г. Лаврентьева и Э. А. Липатову за помощь, оказанную в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Герасимовский Б. И., Поляков А. И., Воронина Л. П. Гидросодалит — породообразующий минерал нефелиновых сиенитов Ловозерского массива. — ДАН СССР, 1960, 131, № 2, с. 402—405.
- Кашаев А. А., Дриц В. А. Политипия пиросмалитовых минералов. — Кристаллография, 1970, 15, вып. 1, с. 52—57.
- Косова Т. Б., Демьянец Л. Н. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. — В кн.: Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М., «Наука», 1977.
- Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. М., «Недра», 1965.
- Литвин Б. Н., Мельников О. К. Кристаллизация в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. — Кристаллография, 1969, 14, вып. 1, с. 101—104.
- Эмиралиев А., Ямзин Н. Н. Нейтронографическое изучение структуры гидросодалита. — Кристаллография, 1978, 23, вып. 1, с. 57—60.
- JCPDS. Selected powder diffraction data for minerals. Philadelphia, 1974.
- Löns J., Schulz H. Raumgruppe P43n, geordnete Si—Al Verteilung. — Acta Crystallogr., 1967, B23, p. 434, 435.

Н. И. Органова, И. М. Марсий, Г. Б. Божий

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТРЕХ ОБРАЗЦОВ ЛУННЫХ ПИРОКСЕНОВ

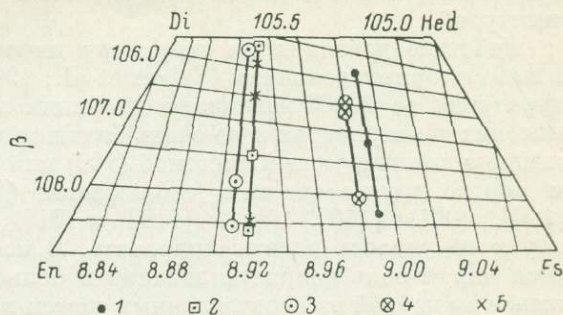
ОТРАЖЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ КЛИНОПИРОКСЕНОВ В ИХ СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ

Комплексное изучение пироксенов, выполненное на земных, лунных и искусственных образцах, показало, что из геометрии дифракционных картин от монокристаллов можно получить информацию, достаточную для приблизительной оценки их термической истории, что представляет особый интерес при изучении лунных образцов (Хисина, 1977; Deeg et al., 1978). Из экспериментальных данных известно, что составы лунных пироксенов размещаются в трапеции $\text{Di}-\text{Hd}-\text{En}-\text{Fs}$ (рис. 1). Кристаллизация минерала из магмы начинается около 1200° . При охлаждении большая часть составов пироксенов кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$ при полной растворимости каждого из компонентов. С понижением температуры пироксены попадают в область несмесимости твердых растворов. Происходит расслоение на кальциевую авгитовую (А) и малокальциевую (Р) компоненты в пределах той же пространственной группы (рис. 2). Механизм распада — диффузионный, поэтому он существенно зависит от температуры. При равновесном медленном остывании происходит непрерывное изменение состава сосуществующих фаз, рост которых происходит с образованием зародышей. Граница раздела кристаллов Р и А — плоскость (001), что обозначается как P_{001} и A_{001} . Толщина выделяющихся пластинок достигает тысяч Å, и их иногда можно видеть в микроскопе. Расслоение по составу (ΔW_0) велико. При быстром же охлаждении распад происходит по спинодальному механизму, а продукты распада выделяются в форме очень тонких пластинок (толщиной от десятков до тысячи Å). Расслоение по составу в этом случае невелико. Оба типа распада обнаруживаются рентгенографически, поскольку распавшийся твердый раствор взаимодействует с рентгеновским излучением

как два независимых кристалла с закономерной взаимной ориентировкой. При температуре около 700°C происходит инверсия высокотемпературного пиконита $C2/c$ в низкотемпературный $P2_1/c$. При быстром прохождении температуры инверсии и быстром последующем охлаждении в низкотемпературном пиконите образуются антифазные домены, связанные друг с другом трансляцией $(a+b)/2$. Размер доменов тем меньше, чем больше скорость охлаждения. Чувствительный индикатор размера доменов — степень диф-

Рис. 1. Диаграмма Пайпайка с нанесенными на нее результатами настоящей работы и данными Хисиной (Хисина и др., 1978).

1 — обр. 24.1.2.1; 2 — обр. 24.1.3.1; 3 — обр. 24.1.4.1; 4 — обр. 2404 (уровень 170 см); 5 — обр. 2443 (уровень 118 см).



фузности рефлексов с $h+k=2h+1$ — так называемых b -рефлексов. Если b -рефлексы диффузны, размер антифазных доменов мал, острые рефлексы соответствуют крупным доменам.

Зафиксированы распады и с другой ориентировкой, а именно по плоскости (100), которые связывают с низкотемпературным процессом.

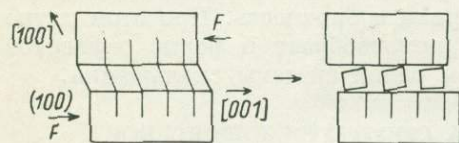


Рис. 2. Одна из возможных схем пластической деформации и ее последствий в кристаллах пироксена.

Для определения термической истории пироксена достаточно измерить параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз. Тогда, используя диаграмму Пайпайка (Parike et al., 1971, рис. 1), построенную для лунных пироксенов (для них размер параметра b оказывается одинаковым для А и Р), можно приблизительно оценить их химический состав. Различие в значениях угла моноклинности ($\Delta\beta$) является мерой расслоения: чем больше $\Delta\beta$, тем больше разница в составах и тем медленнее остывает расплав. Значения углов β можно использовать и для ориентировочной оценки температуры, с которой произошла закалка. Для этой цели можно применить зависимости, полученные Россом с соавторами (Ross et al., 1973) для лунных пироксенов различных составов.

ТЕКСТУРА ПИРОКСЕНОВ И АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИН ЕЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ

Во многих обломках лунных пироксенов зафиксирована текстура, представленная кристаллическими блоками с общей осью b с небольшими углами разворота, не превышающими обычно $2-3^{\circ}$ (Parike et al., 1971).

Возникновение такого рода текстуры можно объяснить разными причинами.

1. Текстура может быть связана с условиями роста. Отмечены случаи, когда разные блоки видны оптически, отличаясь окраской и составом. «Расщепление» кристаллов в процессе роста, приводящее к закономерности в их ориентировке, происходит при росте кристаллов самой разной природы при изменении содержания какого-либо компонента в растворе или расплаве. При этом существенную роль играет структурный контроль. В пироксенах при увеличении содержания, например, Са в расплаве при

условии послойного роста по плоскости (100) такой механизм вполне возможен. Одинаковый состав повернутых относительно друг друга кристаллических объемов может быть связан с периодичностью в изменении концентрации расплава (Dowty et al., 1974). Тогда на границе между блоками следует ожидать несколько иной состав, чем в них самих.

2. Текстура может быть результатом пластической деформации. Многие исследователи называют разобранный выше случай сrostками, а не текстурой.

Действие давления на структуру пироксена неоднократно изучалось в лабораторных условиях (Griggs et al., 1960; Zallement, 1978). При температурах до 1000° возникают двойники по (100) или (001); при более высоких температурах и не очень больших давлениях наблюдается скольжение с доминирующей системой (100) или [001]. Однако зафиксированы и многие другие системы скольжения: (110) [110], (110) [110], (001) [110], (001) [110], (111) [110] и (010) [001], а также системы, которые не удалось идентифицировать. В последующих процессах отмечается малая роль рекристаллизации и большая — полигонизации. Скольжение по первой из перечисленных систем как раз приводит к наблюдающемуся закону текстуры (рис. 2). После поворота одной части объема относительно другой возможна последующая полигонизация.

Для определения разориентировки кристаллических блоков достаточно рассмотреть расположение рефлексов на нулевой развертке $h0l$, а также на нулевой слоевой линии рентгенограммы вращения вокруг оси b . В первом случае фиксируется разворот вокруг оси b , во втором — относительно оси b . Форма пятен на лауэграммах может констатировать наличие напряжений — появляется астеризм и блочность. При этом пятно разбивается на мелкие пятна, а при зигзагообразной форме рефлексов обнаруживается присутствие более чем одной системы скольжения.

ИМПАКТНЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ ПИРОКСЕНОВ

Импактные воздействия имеют особое значение для лунных минералов, миллионы лет подвергавшихся ударам метеоритов. Невозможность достаточно полного изучения их в лабораториях, где пока не удастся получить интенсивные кратковременные нагрузки, сравнимые с метеоритными, оставляет много неясностей в отношении механизма их воздействия на структуру.

Методами рентгенографии можно фиксировать ряд последствий ударных воздействий.

1. Нагрев и новый распад. Среди описанных в литературе клинопироксенов немногие имеют малое $\Delta\beta$ (зафиксированы образцы с $\Delta\beta=1.5^{\circ}$) (Takeda, Migamoto, 1975), при котором можно предполагать распад после удара с быстрым нагревом (возможно, с расплавлением) и последующей закалкой. Вся предыдущая история образца может стереться.

2. Двойникование. В лабораторных условиях в результате шоковых воздействий в пироксенах констатируется образование двойников по (100).

3. Блочность и ударные плоскости. Пироксен менее подвержен блокованию, чем другие породообразующие минералы (Кинг, 1979). Фиксируются ударные плоскости, которые некоторые исследователи интерпретируют как стекло с плотностью меньшей, чем вмещающая фаза. Диафлектовые стекла, т. е. стекла, образованные в результате удара, могут, вероятно, появиться и без приуроченности к определенным плоскостям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Рентгенографически изучались три пироксена Луны-24, взятые с глубины 184 см под номерами 24.1.2.1, 24.1.3.1 и 24.1.4.1. Все они представляли собой зерна неправильной формы с максимальным размером в поперечнике 0.25—0.3 мм. Под бинокуляром они выглядели равномерно

Результаты рентгенографического изучения лунных клинопироксенов

Образец	P : A	Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	β°	$\Delta\beta^\circ$	ΔW_0	W_0	En	Fs	
24.1.2.1	1 : 1	P	Не определено	8.99	Не определено	108.3	2.5	32	07	39	54	
		A ₀₀₁	То же	—	Не определено	То же	105.8	—	—	40	19	41
		P+A	—	—	—	—	—	—	—	26	24	50
24.1.3.1	3 : 2	P	9.71	8.92	5.22	108.7	3.0	43	05	59	36	
		A	9.69	Не определено	5.26	105.7	—	—	48	35	17	
		P+A	—	—	—	—	—	—	—	23	49	28
24.1.4.1	3 : 1	P	9.67	8.91	5.215	108.55	2.8	41	06	62	32	
		A	9.65	Не определено	5.215	105.75	—	—	47	37	16	
		P+A	—	—	—	—	—	—	—	17	56	27

окрашенными, соответственно, в бурый, светло-желтый и светло-зеленый цвета. Съемка образцов производилась в камерах РКЮП, РГНС и РКВ-86 на Mo- и Co-излучениях. Результаты измерений представлены в таблице. Составы получены из данных диаграммы Пайпайка (рис. 1), где

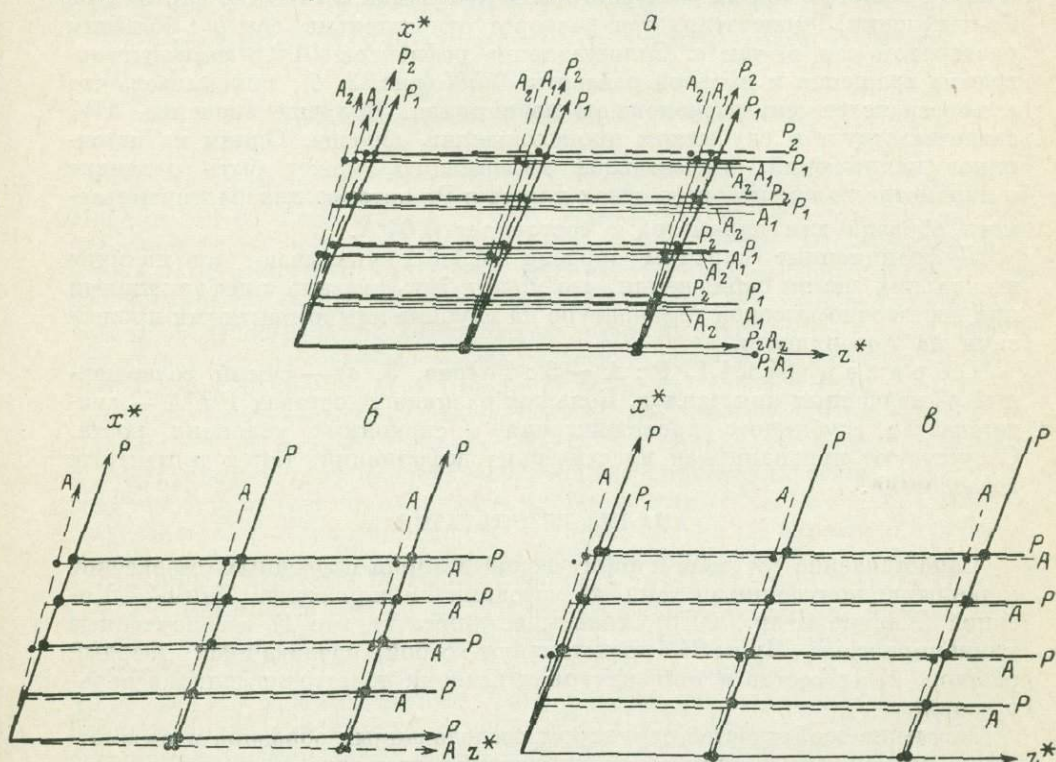


Рис. 3. Схемы обратной решетки обр. 24.1.2.1 (а), 24.1.3.1 (б) и 24.1.4.1 (в).

нанесены результаты измерений. Количественные соотношения между А и Р оценивались по отношениям интенсивностей сходных рефлексов.

Образец 24.1.2.1 (рис. 3, а и таблица) состоит из двух приблизительно равных по объему обломков, повернутых относительно друг друга на $1/2^\circ$. Каждый из них представляет собой фазы Р и А в приблизительно равном количестве. На развертках $h00$ от разных обломков

рефлексы с одинаковыми индексами для А и Р связаны непрерывными линиями. Подобная картина может быть вызвана наличием непрерывно меняющихся ориентировок между кристаллами. При мягком излучении В-рефлексы обнаруживают слабую диффузность, что связано с большой скоростью охлаждения образца после температуры инверсии $C2/c \rightarrow P2_1/c$.

Лауэвские пятна часто разорваны, некоторые из них имеют форму зигзагов. В связи с раздвоением отражений $h00$ и особенностями этого раздвоения на нулевой развертке можно прийти к выводу о наличии нескольких систем скольжения. Из измерений следует: 1) из всех изученных образцов рассматриваемый наиболее богат Fe, 2) он состоит из двух приблизительно равных по объему обломков Р : А $\sim 1 : 1$, 3) по значению ΔW_0 следует, что он образовался, по-видимому, из лавового потока. Температура образования оценивается приблизительно 875° (Ross et al., 1973). Образование текстуры могло произойти как в процессе роста, так и в результате деформаций выше температуры превращения из $C2/c$ в $P2_1/c$, что связано с импактными воздействиями.

Образец 24.1.3.1. Основной объем его состоит из кристаллов P_{001} и A_{001} в отношении 3 : 2 (рис. 3, б). Рефлексы типа $h00$ на нулевой развертке для Р и А соединены непрерывными дужками, что обусловлено наличием непрерывных ориентировок, а также, возможно, составов. Из всех изученных кристаллов он является наиболее деформированным. Образец содержит по меньшей мере 9 обломков, развернутых вокруг оси b на 6° . Вместе с тем на рентгенограмме колебания в РКВ-86, снятой при Со-излучении, констатируется разворот относительно оси b с большим разворотом оси a , чем c . Сопоставление рефлексов 10.0.0 на рентгенограмме вращения и нулевой развертке $h0l$ (рис. 3, б) показывает, что в пространстве они расположены по спирали. Большое значение ΔW_0 свидетельствует о глубинном происхождении образца. Одним из источников напряжений, вызывающих деформацию, может быть различие в параметрах элементарных ячеек для А и Р, которое для рассматриваемого образца для параметра c составляет 0.04 \AA .

Дифракционные картины образца 24.1.3.1 указывают на наличие нескольких систем скольжения, что может быть связано с деформациями при достаточно высокой температуре на глубине или импактными процессами на поверхности.

Образец 24.1.4.1, Р : А $\sim 3 : 1$ (рис. 3, в) — самый совершенный из изученных кристаллов. Большая разница в составах Р и А — свидетельство глубинного происхождения в спокойных условиях роста. Отсутствуют признаки как пластических деформаций, так и импактных воздействий.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление составов и термической истории изученных пироксенов с данными, полученными теми же методами от пироксенов Луны-24 Хисиной (Хисина и др., 1978), показывает (рис. 1), что 1) все изученные клинопироксены Луны-24 представляют собой распавшийся твердый раствор, 2) их состав и температурная история достаточно широко варьируются.

Изучение особенностей структуры исследованных образцов и рассмотрение возможных причин ее возникновения приводят к неоднозначным выводам.

Для выяснения кинетики распада (Хисина, 1977), а также для детализации текстурных особенностей целесообразно провести электронно-микроскопическое изучение тех же образцов на ультратонких срезах.

В заключение авторы благодарят С. С. Квитку за консультацию по методическим вопросам, М. О. Клию и Е. В. Колонцову — за обсуждение текстурных особенностей изучавшихся объектов, Д. И. Фрих-Хара — за критические замечания к статье, учтенные в окончательной редакции.

Кинг Э. Космическая геология. М., «Мир», 1979.

Хисина Н. Р. Распад и упорядочение твердых растворов как индикаторы термической истории минералов (на примере титаномagnetитов и лунных пироксенов). Автореф. канд. дис., М., ГЕОХИ АН СССР, 1977.

Хисина Н. Р., Мишеева В. И., Волкова А. Я., Семенова Т. В., Букин В. И., Тобелко К. И., Макаров Е. С. Рентгенографическое изучение частиц лунного грунта, доставленного автоматической станцией «Луна-24». — Геохимия, 1978, № 3, с. 323—332.

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. Single-chain silicates. London, Longman, 1978.

Dowty E., Keil K., Prinz M. Lunar pyroxenophytic basalts: crystallisation under supercooled conditions. — J. Petr., 1974, 15.

Griggs D. T., Turner F. J., Heard H. C. Deformation of rocks at 500° to 800° C. — Geol. Soc. Amer. Memorir., 1960, 79.

Papke J. J., Bence A. E., Brown G. E. et al. Apollo 12. Clinopyroxenes, exsolution and epitaxy. — Earth and Planet. Sci. Zett., 1971, 10, p. 307.

Ross M., Hubner J. S., Dowty E. Delineation of the one atmosphere augite—pigeonite. Miscibility gap for pyroxenex from lunar basalt 12021. — Amer. Mineralogist., 1973, 58, p. 619.

Takeda H., Migamoto M. Relative cooling rates of mare basalts at the Apollo 12 and 15. Sites as estimated from pyroxenes exsolution data. Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl., 1975.

Zallement H. A. Experimental deformation of diopside and websterite. — Tectonophysics, 1978, 48, 1, 2.

Р. С. Бубнова, С. К. Филатов

ПРЕДЕЛЫ И ХАРАКТЕР ИЗОМОРФНОЙ СМЕСИМОСТИ ВАНАДИЕВЫХ АНАЛОГОВ КЛИНОПИРОКСЕНОВ LiVO_3 И NaVO_3

Система LiVO_3 — NaVO_3 впервые изучалась Фотиевым и др. (Фотиев, Ивакин, 1970; Фотиев и др., 1970). Они показали, что эти соединения образуют при комнатной температуре ограниченный изоморфный ряд с разрывом в области $\text{Na/Li} < 1$, и привели графики зависимости углов 2θ некоторых дифракционных пиков от состава. Отсутствие проиндцированных дебаеграмм не позволило им вычислить параметры ячейки членов ряда и изучить их зависимость от химического состава. К аналогичным выводам об ограниченном изоморфизме пришли авторы работы (Ng et al., 1979) на основании результатов монокристалльной рентгенографии. Они синтезировали монокристаллы четырех составов с $\text{Na/Li} > 1$, показали их принадлежность к структурному типу диопсида и уточнили их кристаллические структуры. Они также пытались синтезировать монокристаллы с $\text{Na/Li} < 1$, но в каждом получали смесь двух фаз, одна из которых близка по параметрам ячейки к LiVO_3 , а другая принадлежит области $\text{Na/Li} > 1$.

В данной работе изучались кристаллы ряда $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$ ($x=0, 0.6, 0.9, 1.0, 1.1, 1.4, 1.8, 2.0$), выращенные из расплава смесей стехиометрического состава (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 и V_2O_5) З. Н. Зонн в Институте химии силикатов АН СССР. Температура расплава понижалась со скоростью 10 град./ч до кристаллизации. Температуры плавления некоторых кристаллов приведены ниже (см. табл. 2). Фазовый состав и параметры элементарной ячейки определены рентгенографированием поликристаллов на дифрактометре БГ-0 (ГДР) с германием в качестве внутреннего эталона.

И н д и ц и р о в а н и е д е б а е г р а м м. В литературе приведены лишь непроиндцированные дебаеграммы крайних членов ряда LiVO_3 и NaVO_3 (ASTM, 1946—1969). Пространственная группа $C2/c$ и параметры моноклинной ячейки, измеренные на монокристаллах (Hawthorne, Calvo, 1977), были использованы нами для индцирования дебаеграмм, проведенного в несколько циклов чередования расчета дебаеграмм по приближенным значениям параметров, уточнения индексов и уточнения параметров ячейки по вновь проиндцированным рефлексам.

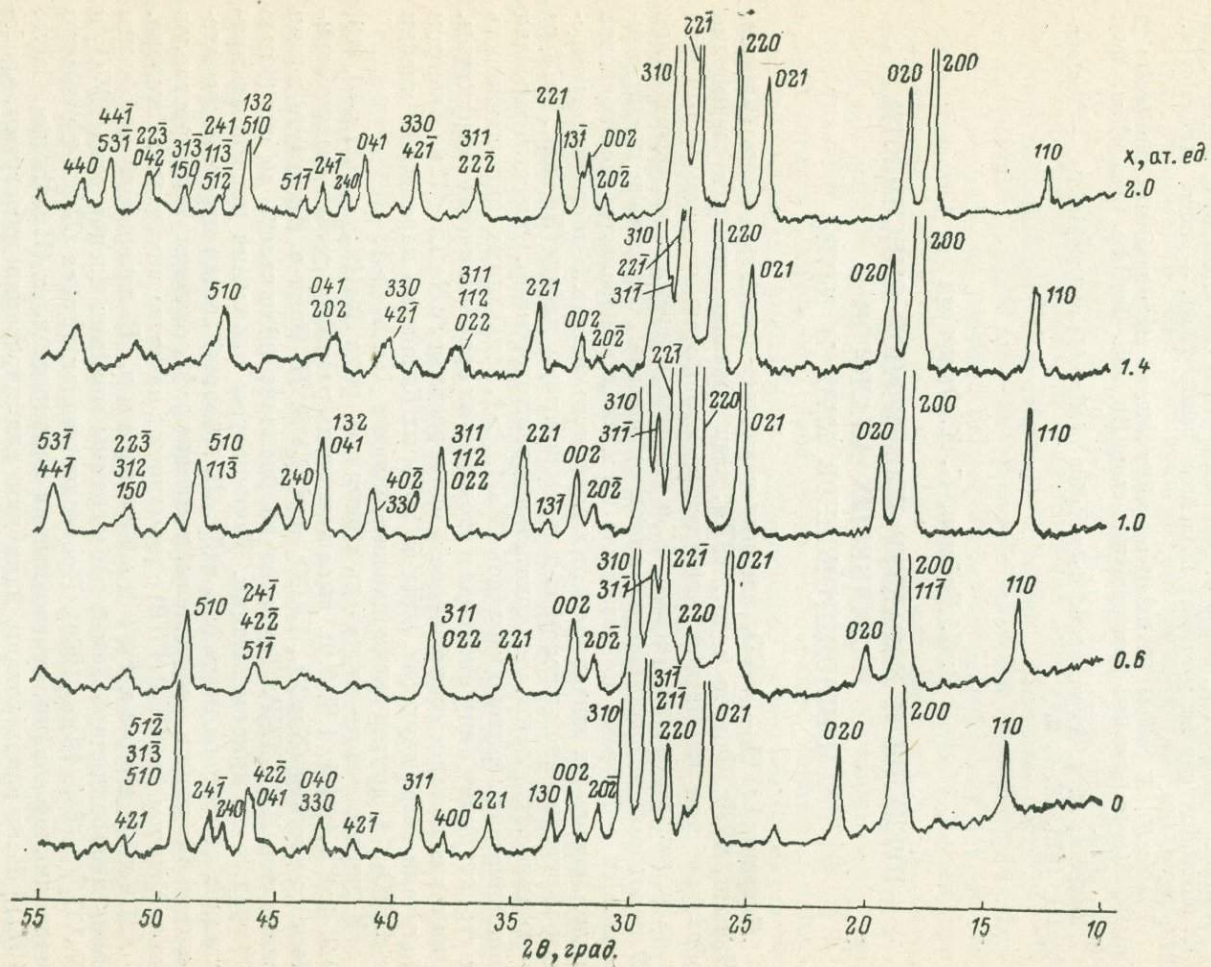


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллов $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_8$.

Дебаеграммы промежуточных и крайних членов ряда подобны лишь в начальной области (рис. 1). Это позволило приписать индексы нескольким первым рефлексам на дебаеграмме каждого промежуточного члена

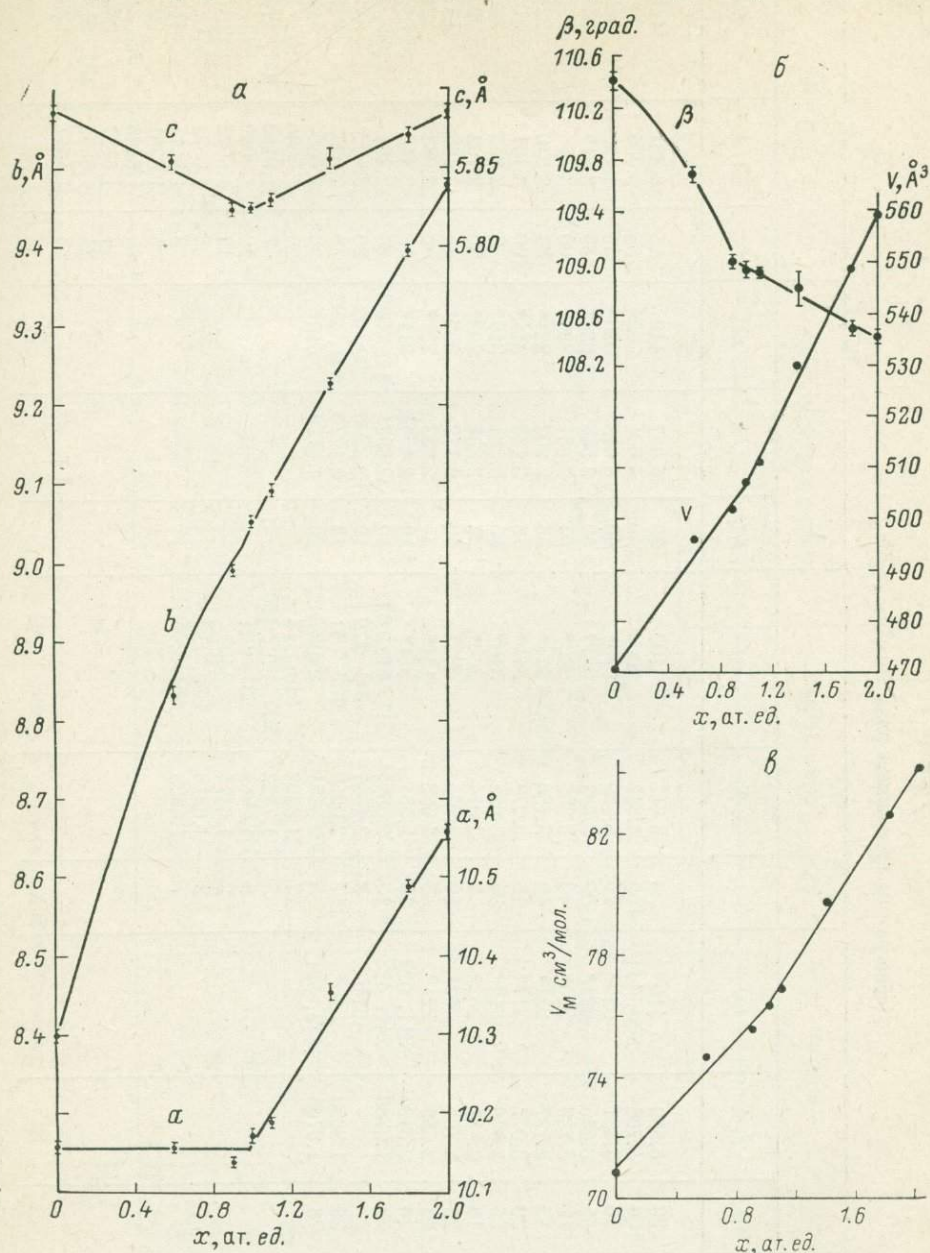


Рис. 2. Графики зависимости параметров ячейки a , b , c (a), β , V (b) и молярного объема (c) кристаллов $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$ от химического состава.

ряда и по ним получить исходное приближение параметров ячейки. Дальнейшее индицирование аналогично описанному.

Параметры элементарной ячейки. На дебаеграмме каждого члена ряда (табл. 1) были выбраны 11—17 однозначно индицируемых рефлексов, которые использовались для определения параметров ячейки (табл. 2) методом наименьших квадратов по программе «PARAM» комплекса «X-RAY-72». Кристаллы имеют структурный тип диоксида (моноклинная сингония, по гр. $C2/c$, $Z=4$).

Таблица 1

Дебаграммы кристаллов ряда $\text{Na}_x \text{Li}_{2-x} \text{V}_2\text{O}_6$

x = 0			x = 0.6			x = 1.0			x = 1.4			x = 2.0		
I/I ₁	d, Å	hkl	I/I ₁	d, Å	hkl	I/I ₁	d, Å	hkl	I/I ₁	d, Å	hkl	I/I ₁	d, Å	hkl
8	6.317	110	20	6.559	110*	20	6.617	110*	30	6.687	110	15	6.831	110
100	4.760	200*	100	4.768	200, 111	100	4.817	200*	100	4.901	200*	85	5.005	200*
10	4.206	020*	10	4.431	020*	15	4.529	020*	40	4.613	020*	45	4.730	020*
20	3.341	021*	45	3.450	021*	30	3.501	021*	40	3.548	021*	45	3.619	021*
10	3.149	220*	12	3.239	220*	40	3.295	220*	55	3.361	220*	60	3.446	220*
25	3.060	311, 221	45	3.127	221*	40	3.156	221*	55	3.202	221*	85	3.270	221*
30	2.967	310*	20	3.077	311*	13	3.079	311*	13	3.123	311*	100	3.151	310*
3	2.858	202*	55	3.000	310*	35	3.022	310*	65	3.081	310*	8	2.853	202*
5	2.757	002*	10	2.837	202*	5	2.814	202*	7	2.835	202*	20	2.792	002*
3	2.689	130*	20	2.762	002*	10	2.755	002*	13	2.772	002*	15	2.765	131*
3	2.499	221	12	2.555	221*	3	2.658	131*	25	2.623	221*	40	2.683	221*
2	2.3763	400	20	2.3406	311, 022	15	2.584	221*	10	2.4044	311*	15	2.449	311, 222
5	2.3185	311*	8	1.9786	241, 422	15	2.3595	311, 112, 022	10	2.3921	112, 022	20	2.294	330, 421
2	2.1669	421*			511	8	2.1961	402, 330	15	2.2368	330, 421	20	2.192	041*
3	2.0997	040, 330	25	1.8690	510*	17	2.0959	132, 041	15	2.1270	041, 202	8	2.096	241*
5	1.9681	422, 041	6	1.6706	113, 531	5	2.0481	240*	20	1.9126	510*	6	2.060	511*
3	1.9194	240*				13	1.8798	510, 113				25	1.9600	132, 510
3	1.9005	241				5	1.7822	223, 312, 150				7	1.9156	241, 113, 512
15	1.8575	512, 313, 510				8	1.6865	531, 441				10	1.8639	313, 150
		421				2	1.6475	440*				12	1.8072	223, 042
2	1.7706	602, 531				2	1.6218	530, 133				20	1.7535	441, 531
5	1.6426	423				7	1.4523	531, 204				8	1.7211	440*
		511										8	1.6701	600*
2	1.6022	333, 440										10	1.6485	621, 350
3	1.5738	530, 532										10	1.5787	060*
												25	1.5095	531, 243, 152
												8	1.4617	533*

Примечание. Звездочкой отмечены однозначно индицируемые рефлексы.

Таблица 2

Кристаллографические данные членов ряда $\text{Na}_x \text{Li}_{2-x} \text{V}_2\text{O}_6$

x , ат. ед.	a , Å	b , Å	c , Å	β , град.	V , Å ³	D_x , г/см ³	$T_{пл}$, °C
0	10.156 (7)	8.399 (4)	5.885 (4)	110.42 (7)	470.4 (6)	3.01	613 (7)
0.6	10.156 (5)	8.859 (8)	5.854 (4)	109.68 (6)	495.9 (8)	2.98	564 (7)
0.9	10.139 (5)	8.990 (4)	5.823 (3)	109.01 (5)	501.7 (6)	3.01	—
1.0	10.173 (6)	9.052 (4)	5.824 (2)	108.94 (7)	507.2 (5)	3.00	567 (7)
1.1	10.188 (4)	9.093 (4)	5.830 (3)	108.91 (4)	510.9 (4)	3.00	—
1.4	10.357 (9)	9.226 (5)	5.856 (5)	108.80 (12)	529.7 (8)	2.95	590 (7)
1.8	10.490 (5)	9.395 (5)	5.870 (4)	108.48 (6)	548.7 (6)	2.93	—
2.0	10.560 (4)	9.478 (3)	5.885 (3)	108.42 (5)	558.8 (5)	2.91	628 (7)

Таблица 3

Уравнения зависимости параметров элементарной ячейки кристаллов ряда $\text{Na}_x \text{Li}_{2-x} \text{V}_2\text{O}_6$ от химического состава

Параметр	x	
	0—1	1—2
a_x	10.155	$9.762 + 0.402x$
b_x	$8.399 + 0.908x - 0.265x^2$	$8.594 + 0.471x - 0.015x^2$
c_x	$5.887 - 0.064x$	$5.765 + 0.059x$
β_x	$110.43 - 0.91x - 0.64x^2$	$109.51 - 0.55x$
V_x	$471.3 + 35.7x$	$454.4 + 52.4x$

Графики зависимости параметров ячейки кристаллов ряда от их химического состава представлены на рис. 2. Экспериментальные данные для каждого параметра аппроксимировались кривой второго порядка. Кроме того, поскольку на графиках наблюдался излом вблизи состава $x=1$, область изменения химического состава была разбита на два интервала $x=0 \div 1$ и $1 \div 2$, и для каждого интервала независимо экспериментальные данные аппроксимировались кривой не выше второго порядка. Оказалось, что в этом случае полученные данные лучше согласуются с вычисленными (табл. 3), причем в обоих интервалах почти все параметры меняются с составом линейно. Точка излома всех кривых расположена в интервале $x=1.00$ (6).

Изоморфизм Li—Na. После индексирования дебаеграмм стало ясно, что каждый изученный образец представлен одной фазой. Следовательно, в кристаллах $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$ при их синтезе из расплавов стехиометрических составов (температуры плавления указаны в табл. 2) и последующем охлаждении до комнатной температуры возможно полное изоморфное замещение Li—Na. Этот результат является нетривиальным, поскольку для Li, ионный радиус которого равен 0.68 \AA (Бокий, 1971), и Na (0.98 \AA) обычно характерно ограниченное изоморфное замещение.

Расшифровка структуры кристаллов с различными значениями x (Ng et al., 1979; Бубнова, Филатов, 1979) показала, что все они изоструктурны диопсиду, в структуре которого атомы металлов занимают две системы эквивалентных позиций. При $x=1.0$ достигается полное упорядочение Na и Li по этим позициям — образуется новое ссединение NaLiV_2O_6 . В этом случае кристаллы $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$ образуют два изоморфных ряда с $x=0 \div 1$ и $1 \div 2$, в каждом из которых замещение происходит в одной системе эквивалентных позиций. В пределах каждого ряда параметры решетки зависят от химизма практически линейно (выполняется правило Вегарда), а точка излома соответствует границе между рядами.

Таким образом, измерены и проиндексированы дебаеграммы восьми членов ряда $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$. Для этих кристаллов вычислены параметры моноклинной ячейки МНК по 11—17 дифракционным максимумам дебаеграмм. Обнаружена полная изоморфная смешимость данных метаванадатов, а не ограниченная, как считалось ранее. Это дает один из единичных примеров полного изоморфизма Na—Li в кристаллических структурах. Зависимость параметров ячейки от химизма имеет изломы при $x=1.00$ (6), свидетельствующие об упорядоченном замещении Na—Li в кристаллической структуре типа диопсида.

Авторы выражают благодарность В. С. Грунину и З. Н. Зонн за предоставление материала для исследований.

ЛИТЕРАТУРА

Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., «Наука», 1971.

Бубнова Р. С., Филатов С. К. Примеры определения степени заселения позиций и учета пониженности атомов при расшифровке структур $(\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6, x=1.4, 1.0)$. — Тезисы докладов XII Всес. совещ. по применению рентгеновских лучей для исследования материалов. М., 1979, с. 1—31.

Фотиев А. А., Ивакин А. А. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования. — Труды инст. химии, Уральский филиал АН СССР, Свердловск, 1970, вып. 19.

Фотиев А. А., Глазырин М. П., Волков В. Л., Головкин Б. Г., Макаров В. А. Исследования кислородных ванадиевых соединений. Свердловск, 1970.

ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1946—1969.

Hawthorne F. C., Calvo C. The crystal chemistry of the M^+VO_3 ($\text{M}^+=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}, \text{Rb}$ and Cs) Pyroxenes. — J. Solid. State Chem., 1977, 22, p. 157—170.

Ng H. N., Calvo C., Idler K. L. Crystallographic studies and Structural systematics of the C2/c alkali metal metavanadates. — J. Solid. State Chem., 1979, 27, p. 357—366.

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Тi-ВАДЕИТА

Основу структуры вадеита $K_2Zr[Si_3O_9]$ и его Ti, Si, Sn-аналогов (Henshaw, 1955; Shoisnet, Deschanvres, 1973 и т. д.) составляют (рис. 1) тройные кольца из Si-тетраэдров, связанные друг с другом по шесть атомами четырехвалентных металлов, находящиеся в центрах правильных октаэдров. Атомы K расположены в полостях между трансляционно идентичными кольцами $[Si_3O_9]$. Мнение исследователей расходится при выборе пространственной группы симметрии: $P6_3/m$ (Henshaw, 1955; Шумяцкая и др., 1973; Kinomura et al., 1977) или $P\bar{6}$ (Блинов и др., 1977), а также в вопросе о том, влияет (Шумяцкая и др., 1973) или нет (Kinomura et al., 1977) замена октаэдрического катиона на размеры тетраэдра. Спорным является также, по нашему мнению, утверждение (Шумяцкая и др., 1973) о существенной перестройке K-полиэдра при замене октаэдрического катиона.

Имеющиеся в литературе данные не позволяют надежно ответить на

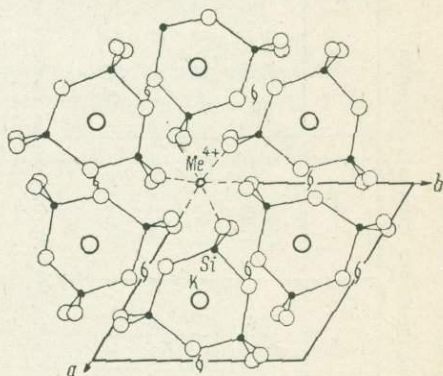


Рис. 1. Схема структур вадеитового типа $K_2Me^{4+} [Si_3O_9]$ (Брэгг, Кларингбулл, 1967). Из элементов симметрии указаны только оси 2_1 .

эти вопросы, так как структурные параметры вадеита (Блинов и др., 1977) и его кремниевого аналога (Kinomura et al., 1977) уточнены с использованием дифрактометрических данных, а структура Ti-вадеита решена (Шумяцкая и др., 1973) по визуальным оцененным интенсивностям рефлексов на флорограммах. В работе по Ti-вадеиту не указано ни общее число рефлексов, ни погрешности определения структурных параметров. Ниже приведены результаты уточнения кристаллической структуры Ti-вадеита, выполненного по дифрактометрическим данным.

Кристаллы состава $K_{1.98}Ti_{1.00}Si_{3.00}O_9$ * получены при гидротермальной кристаллизации в системе $SiO_2-KOH-TiO_2$ ($T=500^\circ C$, $P_{H_2O}=1$ кбар, экспозиция 72 ч). Трехмерный набор из 540 неэквивалентных отражений ($F > 4\sigma_F$) получен на автодифрактометре «Синтекс P2_T» методом $\theta-2\theta$ от сферического образца диаметром 0.36 мм; MoK_{α} -излучение; $(\sin\theta/\lambda)_{max}=0.808$. Расчет $|F_{hkl}|$ произведен с учетом поглощения для сферического образца ($\mu_r=0.47$). Значения параметров элементарной ячейки, уточненные МНК по монокристалльным данным (табл. 1), хорошо согласуются с литературными.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки Ti-вадеита

a , Å	c , Å	Литература
6.779 (2)	9.936 (2)	Данные авторов
6.79 (3)	9.87 (4)	Шумяцкая и др., 1973
6.77 ₄	9.92 ₂	Shoisnet, Deschanvres, 1973

* Формула рассчитана по химическому микрозондовому анализу, проведенному в ИГГ СО АН СССР Ю. Г. Лаврентьевым.

Таблица 2
Координаты и тепловые параметры базисных атомов Тi-вадеита

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{Å}$	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ti	0.0	0.0	0.0	0.35 (2)	0.43 (2)	0.43	0.20 (2)	0.21	0.0	0.0
K	2/3	1/3	0.5588 (09)	1.30 (2)	1.33 (2)	1.33	1.28 (3)	0.65	0.0	0.0
Si	0.37644 (11)	0.24810 (11)	<0.559> 1/4	0.34 (2)	0.28 (2)	0.40 (2)	0.41 (2)	0.16 (2)	0.0	0.0
O ₁	<0.377> 0.48815 (30)	<0.240> 0.08144 (33)	1/4	0.84 (4)	0.45 (6)	0.61 (6)	1.68 (7)	0.32 (5)	0.0	0.0
O ₂	<0.487> 0.24434 (25)	<0.083> 0.22388 (24)	<0.109>	0.88 (3)	1.01 (5)	0.94 (5)	0.72 (4)	0.45 (4)	-0.52 (4)	-0.29 (3)

Примечания. $B_j S^2 = \frac{1}{4} (B_{11} h^2 a^{*2} + B_{22} k^2 b^{*2} + B_{33} l^2 c^{*2} + 2B_{12} hka^*b^* + 2B_{13} hla^*c^* + 2B_{23} klb^*c^*)$; в угловых скобках приведены исходные координаты (Шумяцкая и др., 1973).

Экспериментальный набор отражений содержал два слабых отражения типа 00*l* с $l=2n+1$ (001, 003 с $F_{отн} > 4\sigma_{F_{отн}}$). Поэтому уточнение кристаллической структуры Тi-вадеита было, как и при определении структуры вадеита (Блинов и др., 1977), проведено в рамках двух возможных пр. гр. симметрии: $P6_3/m$ и $P\bar{6}$.

Расчеты методом наименьших квадратов в полноматричном варианте проведены по комплексу рентгеноструктурных программ ХТЛ с весами, рассчитанными из соотношения:

$$\frac{1}{W} = \sigma_{F^2} + (0.01 |F|_3)^2 \quad |F|_3 > 4\sigma_F.$$

Использованы факторы атомного рассеяния для неионизированных атомов и исходные атомные координаты, полученные Н. Г. Шумяцкой (Шумяцкая и др., 1973). Значения *R*-фактора оказались очень близки между собой: при учете тепловых колебаний атомов в изотропном приближении для $P\bar{6}$ — 0.044, для $P6_3/m$ — 0.047; в анизотропном — 0.028 для обоих вариантов. Однако погрешности определения координат всех атомов в пр. гр. симметрии $P\bar{6}$ примерно в 3 раза больше, чем в $P6_3/m$. Поэтому мы рассматриваем результаты уточнения структуры Тi-вадеита в пр. гр. симметрии $P6_3/m$.

Сравнение полученных и исходных данных для Тi-вадеита показало, что небольшие различия в координатах атомов (табл. 2) привели к значительным изменениям в межатомных расстояниях (табл. 3) с внешними кислородами тетраэдрических колец (O₂). Выполненный с использованием полученных межатомных расстояний расчет локального баланса валентностей (Пятенко, 1972) (табл. 4) подтвердил корректность полученных данных (сумма валентных усилий катионов на всех атомах кислорода близка к двум; $D=2.3\%$). Расстояния Si—O в структуре Тi-вадеита оказались в пределах $\pm 0.02 \text{ Å}$, равными соответствующим расстояниям в вадеите и Si-вадеите (табл. 5). Таким образом, изменения в Si-тетраэдре, отмеченные при замене Zr на Тi (Шумяцкая и др., 1973), были получены

лишь за счет недостаточно надежных экспериментальных данных. Кроме того, несколько большим оказался объем Ti-октаэдра, что подтвердило (рис. 2) прямолинейную зависимость длины связи $Me^{4+}-O$ от радиуса октаэдрического катиона. Анализ полученных и литературных данных показал (табл. 4), что замена октаэдрического катиона в структурах вадейтового типа сказывается прежде всего на размерах октаэдрического полиэдра. Межатомные расстояния в Si-тетраэдре не меняются в пределах

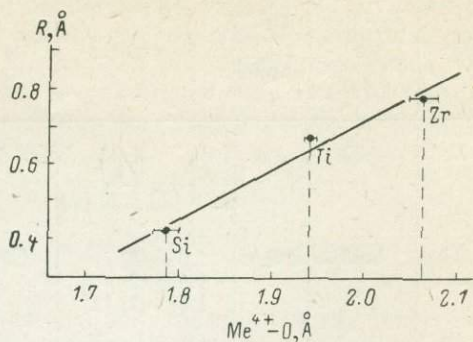


Рис. 2. Зависимость расстояния $Me^{4+}-O$ от радиуса октаэдрического катиона.

$\pm 0.02 \text{ Å}$. Расстояния $K-O$ в целом возрастают с увеличением размера октаэдрического катиона. Однако пределы вариации длин связей $K-O$ во всех структурах близки друг другу, что не позволяет говорить об изменении координации находящегося в крупной полости щелочного катиона.

Таблица 3

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в структуре Ti-вадеита

Атомы	Расстояния, углы		Атомы	Расстояния, углы	
	данные авторов	исходные данные (Шумяцкая и др., 1973)		данные авторов	исходные данные (Шумяцкая и др., 1973)
Si - тетраэдр			Ti - октаэдр		
Si—O ₁	1.645 (2)	1.63	Ti—O ₂	1.944 (2) [6]	1.91
Si—O ₁	1.652 (2)	1.66	O ₂ —O ₂	2.757 (2) [6]	2.73
Si—O ₂	1.598 (2) [2]	1.63	O ₂ —O ₂	2.742 (2) [6]	2.67
Среднее:	1.623	—	K - полиэдр		
O ₂ —O ₁	2.670 (3) [2]	—	K—O ₂	2.805 (2) [3]	2.81
O ₂ —O ₁	2.581 (2) [2]	—	K—O ₂	3.074 (2) [3]	3.08
O ₁ —O ₁	2.634 (2)	2.63	K—O ₁	3.121 (2) [3]	3.11
O ₂ —O ₂	2.735 (2)	2.78	K—O ₁	3.408 (1) [3]	3.40
O ₁ —Si—O ₁	106.09 (9)	105.93			
O ₁ —Si—O ₁	110.87 (9)	110.65			
O ₁ —Si—O ₂	105.13 (9)	105.50			
O ₂ —Si—O ₂	117.76 (9)	117.60			
Si—O ₁ —Si	133.91 (9)	134.05			

Примечание. В табл. 3–5 в квадратных скобках дана кратность связи в полиэдре.

Таблица 4

Локальный баланс валентностей в структуре Ti-вадеита

Атом	Si	Ti	K	ΣV_{ij}	$ \Delta $
O ₁	0.92+0.90		0.08+0.06 [3]	1.96	0.04
O ₂	1.09 [2]	0.67 [6]	0.10+0.08 [3]	1.95	0.05
Σ	4.00	4.02	0.96	3.91	0.09

Таблица 5

Межатомные расстояния (Å) в полиэдрах структурного типа вадейта $K_2Me^{4+}[Si_3O_9]$

Me ⁴⁺	Ионный радиус Me ⁴⁺ (Pauling, 1960)	Пр. гр. симметрии	Si-тетраэдр	Me ⁴⁺ -октаэдр	K-полиэдр	Литература
Zr	0.79	P6	1.64 1.64 1.64 1.66 1.59 [2] 1.59 [2]	2.06 [3] 2.09 [3]	2.82 [3] 2.85 [3] 3.11 [3] 3.11 [3] 3.24 [3] 3.24 [3] 3.46 [3] * 3.46 [3] *	Блинов и др., 1977
Ti	0.68	P6 ₃ /m	1.645 (2) 1.652 (2) 1.598 (2) [2]	1.944 (2) [6]	2.805 (2) [3] 3.074 (2) [3] 3.121 (2) [3] 3.408 (1) [3]	Данные авторов
Si	0.42	P6 ₃ /m	1.62 (1) 1.66 (1) 1.58 (1) [2]	1.79 (1) [6]	2.79 (1) [3] 3.00 (1) [3] 3.01 (1) [3] * 3.28 (1) [3] *	Kinomura et al., 1977

Примечание. Звездочкой отмечены данные, рассчитанные авторами по оригинальным литературным источникам.

ЛИТЕРАТУРА

Блинов В. А., Шумяцкая Н. Г., Воронков А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. Уточнение кристаллической структуры вадейта и ее связь с родственными структурными типами. — Кристаллография, 1977, 22, вып. 1, с. 59—64.

Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., «Мир», 1967.

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

Шумяцкая Н. Г., Блинов В. А., Воронков А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. Гидротермальный синтез и кристаллическая структура Ti-вадейта. — ДАН СССР, 1973, 208, № 3, с. 591—594.

Henshaw D. E. The crystal structure of wadeite. — Mineral. Mag., 1955, 30, p. 585—588.

Kinomura N., Koizumi M., Kume S. Crystal structure of phases produced by disproportionation of K-feldspars under pressure. London, High-pressure Research, 1977, p. 183—189.

Pauling L. The nature of the chemical bond. Cornell University Press., 1960.

Shoisset I., Deschanvres A. Les structures des la type wadeite $A_2BSi_3O_9$ et $A_2BGe_3O_9$. — C. R. Acad. Sci., 1973, D-273, N22, p. 1504—1507.

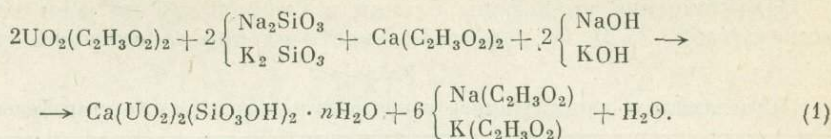
И. Г. Жильцова, В. И. Лудиков, Г. А. Сидоренко,
|А. А. Валуева

О СТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
УРАНОФАНА

Исследователи зон окисления давно отмечали две морфологические разновидности уранофана (Мелков, Пухальский, 1957). Первая из них замещает настуран, образуя плотные радиально-лучистые агрегаты. Вторая разновидность представляет собой землистые порошковатые налеты или игольчатые выделения по трещинам, что позволяет предполагать их непосредственное отложение из растворов. Химический состав и кристаллохимические характеристики обеих разновидностей уранофана описаны как идентичные.

В результате исследований авторов была разработана методика и найдены условия синтеза из раствора аналога второй морфологической разновидности уранофана. Сущность эксперимента сводилась к следующему:

щему. К сантимольярным растворам ацетатов уранила и кальция при стандартных условиях добавляли раствор силиката К или Na, а затем в качестве осадителя добавляли, соответственно, КОН или NaOH, в результате чего образовывался гелеобразный аморфный осадок. После фильтрования, промывания водой и высушивания на воздухе полученную твердую фазу прогревали с водой в запаянных стеклянных ампулах при температуре 190° в течение 40—50 ч. Расчет соотношений исходных компонентов при синтезе уранофана проводился по следующей схеме реакции:



Прогрев до такой высокой температуры, не характерной для зоны окисления, обусловлен необходимостью компенсировать длительные интервалы геологического времени для ускорения естественного процесса старения кремневого геля. Применение ацетата уранила, не существующего, вероятно, в природе, вызвано необходимостью проведения синтеза в щелочных условиях, установленных авторами при изучении устойчивости природного уранофана в зависимости от pH раствора. Другие соединения уранила, участвующие в процессе формирования зоны окисления, например сульфаты, имеют кислую реакцию, которая в природных условиях компенсируется значительным разбавлением.

Условия и результаты опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что при калиевом составе щелочных компонентов реакции (образцы 1—7), независимо от прочих условий синтеза, после прогрева образуется уранофан, не содержащий щелочной составляющей. Если щелочным осадителем является натрий, то он в ряде случаев входит в состав аморфного осадка и сохраняется в твердой фазе после прогрева. Только в тех случаях, когда pH снижается до 8, что задается отсутствием едкой щелочи (образцы

Таблица 1
Условия и результаты синтеза уранофана

Образец	Исходный раствор				Формула осадка
	pH	Ca : U : Si	щелочь		
			катион	соотношение с другими реагентами	
1	10.60	1 : 2 : 2	К	Стехиометрия	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_{1,9} \cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$
2	10.22	1 : 2 : 2	К	»	»
3	9.35	1 : 4 : 2	К	»	»
4	8.30	2 : 4 : 2	К	»	»
5	11.30	1 : 2 : 2	К	Двойной избыток	»
6	11.80	1 : 2 : 2	К	Тройной избыток	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_{2,1}(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$
7	8.00	1 : 2 : 2	Нет	—	»
8	10.52	1 : 2 : 2	Na	Стехиометрия	$(\text{Na}_{0,4}\text{Ca}_{0,8})(\text{UO}_2)_{1,8}(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 4.1\text{H}_2\text{O}$
9	10.22	2 : 2 : 2	Na	»	$(\text{Na}_{0,4}\text{Ca}_{0,8})(\text{UO}_2)_{1,8}(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$
10	9.20	1 : 4 : 2	Na	»	$(\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,9})(\text{UO}_2)_{2,1}(\text{SiO}_3\text{OH})_{1,9} \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$
11	8.01	2 : 4 : 2	Na	»	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_{1,9} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
12	11.20	1 : 2 : 2	Na	Двойной избыток	»
13	11.50	1 : 2 : 2	Na	Тройной избыток	$(\text{Na}_{0,4}\text{Ca}_{0,8})(\text{UO}_2)_{1,9}(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$
14	8.02	1 : 2 : 2	Нет	—	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_{2,1}(\text{SiO}_3\text{OH})_{2,1} \cdot 6.1\text{H}_2\text{O}$
15	7.95	2 : 2 : 2	Нет	—	»
16	7.50	1 : 4 : 2	Нет	—	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_{2,1} \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$

Примечания. 1. Непрогретый осадок аморфен, прогретый представлен уранофаном. 2. Стехиометрия: количество, соответствующее стехиометрическому соотношению реагентов в реакции (1) образования уранофана. 3. Мольное отношение Ca : U : Si = 1 : 2 : 2 соответствует стехиометрии уранофана.

14—16) или одновременным двойным избытком кальция и урана (образец 11), аморфный осадок и образующаяся из него после прогрева кристаллическая фаза со структурой уранофана имеют чисто кальциевый состав. Во всех остальных синтезах при стехиометрическом соотношении компонентов (образец 8) или при избытке одного из них в отдельности (образцы 9, 10, 12 и 13) катионная часть синтетической фазы имеет натриево-кальциевый состав, причем наибольшая величина отношения $Na : Ca$ составляет всего 0.5 даже при трехкратном избытке натрия в растворе (образец 13).

Синтетические уранофаны близки к природному по всем характеристикам (табл. 2, 3), но при стабильности их кристаллической структуры

Таблица 2

Сравнительная характеристика природного и синтетического уранофанов

Свойства	Природный обр. (Казахстан)	Синтетический	
		обр. 16	обр. 8
Форма кристаллов	Лучистые	Пластинчатые	Пластинчатые
Длина, мм	0.1	0.1	0.1
Цвет	Светло-желтый	Светло-желтый	Желтый
Блеск	Стеклообразный	Стеклообразный	Стеклообразный
Люминесценция в УФ лучах	Зеленая	Ярко-зеленая	Ярко-зеленая
Плеохроизм	По N_g — светло-желтый, по N_p — бесцветный	По N_g — светло-желтый, по N_p — светло-серый	По N_g — светло-желтый, по N_p — серо-желтый
Оптический знак	Отрицательный	Отрицательный	Отрицательный
Знак удлинения	Положительный	Положительный	Положительный
N_g	1.668	1.682	1.666
N_m	—	—	—
N_p	1.646	1.660	1.650
Угол угасания, град.	~6	~16	0

натриево-кальциевая разновидность отличается некоторым своеобразием. По оптическим исследованиям показатели преломления синтетической чисто кальциевой разновидности минерала выше, чем натриево-кальциевой. Анализ кристаллохимических формул синтетических аналогов уранофана, стабилизированных нагревом, подтверждает установленное ранее соотношение $Ca : (UO_2) : H_2O = 1 : 2 : 5$, которое нарушается для Na -содержащих разновидностей и становится равным $1 : 2 : 4$. Уменьшение содержания воды в составе минерала группы уранофана отмечалось у K -болтвудита, однако оно скорее всего связано с большим катионным радиусом калия, не нуждающимся в увеличении эффективного радиуса путем координации молекулами воды; при наличии Na оно может быть сопоставлено с $Na-H_2O$ замещением, постулированным М. Россом с соавторами (Ross et al., 1964) в урановых слюдках с одновалентными катионами.

Следует отметить лучшую раскristаллизацию среди синтезированных образцов $Na-Ca$ -разновидностей уранофана, что может свидетельствовать об особой роли Na в упорядочении кристаллической структуры.

Ранее отмечалось своеобразие кристаллической постройки Na -болтвудита — чисто натриевого уранил-силиката группы уранофана (Жильцова и др., 1976). Отсутствие решения кристаллической структуры болтвудита не позволяет говорить о месте в нем K и Na , однако определенная структурная индивидуальность натриевого силиката является вероятной причиной ограниченности $Na-Ca$ -изоморфизма.

Термические кривые природного и синтетического уранофана близки друг к другу (рис. 1). Они характеризуются эндотермическим максимумом при $150-200^\circ C$, связанным с потерей воды. У природных минералов этот эффект имеет большую величину и более четко выраженный двухступен-

Таблица 3

Значения межплоскостных расстояний уранофана

Природный					Синтетический				Природный					Синтетический			
ASTM, № 8-442			обр. 103		обр. 16		обр. 8		ASTM № 8-442			обр. 103		обр. 16		обр. 8	
hkl	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	hkl	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
200	7.88	100	7.761	9	7.620	8	7.793	10	—	1.747	10	1.739	5	1.732	3	1.743	5
110	6.61	40	6.538	5	6.748	3	6.523	3	—	1.717	10	1.713	2	—	—	—	—
201	5.42	40	5.351	8	5.366	3	5.341	4	—	1.659	20	1.658	7	1.646	2	1.645	4
111	4.76	50	4.765	6	4.678	7	4.753	6	—	1.601	10	1.593	4	—	—	1.599	4
211	4.29	20	4.293	2	4.242	2	4.303	1	—	1.579	20	1.577	5	—	—	—	—
400	3.94	90	3.924	10	3.856	8	3.924	8	—	—	—	—	—	1.568	12	1.567	3
401	3.60	40	3.571	6	—	—	3.586	3	—	1.536	20	1.536	4	—	—	1.531	2
020	3.51	40	3.485	5	3.431	8	3.487	6	—	1.496	20	1.500	6	1.494	2	1.495	4
311	3.41	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.487	2	—	—	—	—
002	3.35	10	3.294	3	—	—	3.296	2	—	1.461	20	1.456	4	—	—	1.464	3
202; 411	3.20	50	3.186	9	3.151	8	3.188	8	—	1.442	20	1.442	20	—	—	—	—
121	3.09	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.464	3
0, 12	2.99	80	2.968	10	2.905	8	2.960	9	—	1.382	10	1.386	2	—	—	1.393	2
411, 202	2.91	80	2.895	8	2.860	6	2.888	6	—	—	—	1.367	4	—	—	—	—
402	2.69	40	2.683	7	2.661	6	2.690	5	—	—	—	1.355	2	—	—	—	—
600, 420	2.63	50	2.619	6	2.576	2	2.624	4	—	—	—	1.340	2	—	—	1.339	2
610	2.57	20	2.541	2	—	—	—	—	—	—	—	1.323	3	—	—	1.323	3
421	2.52	20	2.509	4	—	—	2.504	3	—	—	—	1.260	5	—	—	1.260	3
—	2.40	10	—	—	—	—	(2.394)	1	—	—	—	1.250	3	—	—	—	—
—	2.26	20	2.522	3	—	—	2.248	3	—	—	—	1.238	5	—	—	1.242	4
—	2.20	40	2.198	6	2.182	2	2.192	5	—	—	—	1.182	3	—	—	1.180	3
—	2.10	50	2.093	7	2.077	3	2.091	7	—	—	—	1.153	2	—	—	1.184	4
—	2.06	20	2.051	4	—	—	2.047	2	—	—	—	1.122	5	—	—	—	—
—	1.969	70	1.971	5	—	—	1.986	4	—	—	—	1.113	5	—	—	—	—
—	—	—	1.856	5	1.937	4	1.952	5	—	—	—	1.098	6	—	—	1.094	2
—	1.906	20	1.904	3	—	—	1.900	5	—	—	—	1.091	7	1.087	2	—	—
—	1.889	10	1.885	4	—	—	—	—	—	—	—	1.036	3	—	—	—	—
—	1.867	30	1.870	5	1.881	2	1.872	5	—	—	—	1.019	6	—	—	—	—
—	1.769	30	1.767	5	—	—	1.770	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1.827	10	1.818	4	—	—	1.820	4	—	—	—	0.010	5	—	—	—	—

Примечание. Параметры a , b , c (Å) и β образцов по ASTM (1958) — 15.87; 7.05; 6.66 и $97^\circ 15'$; обр. 16 — 15.60; 6.88; 6.58 и $98^\circ 02'$; обр. 8 — 15.88; 6.97; 6.64 и $98^\circ 11'$.

чатый характер по сравнению с чисто кальциевой синтетической разновидностью уранофана (образец 16).

Природные уранофаны имеют похожие ИК спектры, отражая стабильность структуры минерала (рис. 2). Некоторые различия отмечаются в ориентации молекулярной кристаллизационной воды, возможно ОН-групп, о чем свидетельствуют полосы поглощения в области 1500—1700 см^{-1} .

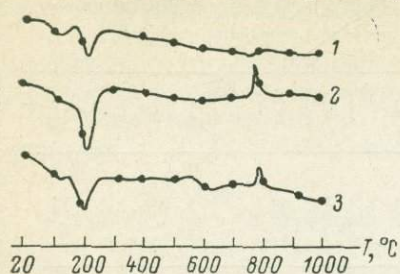


Рис. 1. Дифференциальные термические кривые уранофана.

Природных обр. 103 (1) и 223 (2), синтетического обр. 16 (3).

Изменение конфигурации полос поглощения молекул H_2O связано с появлением дополнительных полос колебаний групп Si—O (область 620—

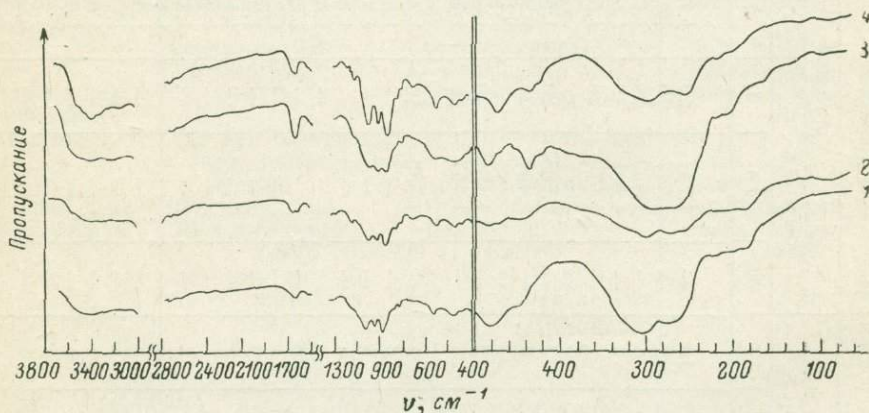


Рис. 2. ИК спектры поглощения уранофана.

Природных обр. 103 (1) и 223 (2), синтетических обр. 16 (3) и 8 (4).

670 см^{-1}) и изменением соотношения интенсивностей полос, обусловленных колебаниями в структуре связей Si—O и U—O. По-видимому, тип воды в минерале взаимосвязан с характером укладки основных строительных единиц U—Si слоя.

Спектры синтетических уранофанов сходны со спектрами природных образцов, и для них характерна та же закономерная взаимозависимость колебаний связей Si—O, U—O и молекул H_2O . Следовательно, характер кристаллохимии минерала отражает условия его образования.

В ИК спектрах Ca—Na-уранофанов наблюдается смещение максимумов и появление дополнительных полос в области деформационных и валентных колебаний связей Si—O и U—O (табл. 4). Изменения в области поглощения водных группировок и смещение максимумов их полос свидетельствуют об ином расположении молекул воды в структуре Ca—Na-уранофанов по сравнению с кальциевой разновидностью минерала. Подобные преобразования в ИК спектрах обычно происходят при изоморфных замещениях в структуре.

Таблица 4

Положение максимумов полос поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах уранофанов

Обр. 8	Обр. 16
405	417
447	450
485	485
565	560
667	—
782	—
865	870
942	935
1017	10005

Жильцова И. Г., Карпова Л. Н., Сидоренко Г. А., Тарханова Г. А., Валугева А. А. О двух структурных разновидностях болтвудита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. Вып. 25. М., «Наука», 1976, с. 35—41.

Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч. Поиски месторождений урана. М., Госгеолтехиздат, 1957.

ASTM. Powder diffraction file. Philadelphia, 1958.

Ross M., Evans H. T., Appleman D. E. Studies of the torbernite minerals. — Amer. Mineralogist, 1964, 49, N 11, 12, p. 1578—1608.

А. И. Комков, О. Ю. Дубик

О ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ $MnTa_2O_6$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ВОДЖИНИТА

При исследовании системы $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ было установлено (Комков, Дубик, 1974), что соединение $MnTa_2O_6$ может кристаллизоваться в двух формах: со структурой колумбита и со структурой тапиолита.

Соединение $MnTa_2O_6$ со структурой тапиолита (с неупорядоченным распределением Mn и Ta) было синтезировано в условиях гидротермального синтеза из смеси $Mn_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и аморфной гидроокиси тантала ($Ta_2O_5 \cdot n H_2O$) при температуре $200^\circ C$ и $P_{H_2O} = 2000$ кг/см² в условиях низкого парциального давления кислорода (P_{O_2}), примерно отвечающего равновесию $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$. Неупорядоченная тапиолитовая модификация $MnTa_2O_6$ при термообработке в вакууме $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. при температурах около $800-900^\circ C$ переходила в упорядоченную тапиолитовую модификацию, которая в свою очередь при температуре свыше $1100^\circ C$ (как в условиях вакуума, так и в воздушной среде) превращалась в упорядоченную колумбитовую модификацию.

Проведенное исследование $MnTa_2O_6$ с упорядоченной колумбитовой структурой на высокотемпературной установке ГПВТ-1500 показало, что упорядоченная колумбитовая структура этого соединения сохраняется и при высоких температурах, вплоть до температуры плавления ($\sim 1600^\circ C$); при этом оказалось, что после быстрого охлаждения расплава (после заковки на воздухе) он раскристаллизовывался в неизвестной ранее для чистого $MnTa_2O_6$ форме с воджинитовой структурой. Исследования воджинитовой модификации $MnTa_2O_6$ показали, что при температурах ниже температуры плавления она испытывает превращение в форму с упорядоченной колумбитовой структурой; при этом чем выше температура, тем с большей скоростью осуществляется это превращение. При температуре, близкой к температуре плавления, оно длится 10—15 мин, при температуре $1100^\circ - 2$ ч, а при температурах ниже $900^\circ C$ скорость этого превращения очень мала, и соединение $MnTa_2O_6$ с воджинитовой структурой при этих температурах может сохраняться очень длительное время. Это обстоятельство указывает на принципиальную возможность обнаружения в природе минерала, состав которого близок к $MnTa_2O_6$ с воджинитовой структурой. При изучении воджинитовой модификации у соединения, близкого по составу к $MnTa_2O_6 \cdot Fe_{0.5}Ta_{0.5}O_2$, при температурах свыше $1400^\circ C$ нами был установлен ее переход в тапиолитовую структуру, причем этот переход оказался обратимым: при температурах ниже $1400^\circ C$ тапиолитовая структура рассматриваемого соединения вновь превращалась в воджинитовую. Это показывает, что тапиолитовая структура является более высокотемпературной, чем воджинитовая.

Ранее было установлено (Комков, Дубик, 1974), что тапиолитовая модификация какого-либо соединения более высокотемпературна, чем его колумбитовая модификация. Поэтому можно считать, что выявленные

в настоящее время у соединения $MnTa_2O_6$ различные кристаллические модификации в термодинамическом отношении могут быть расположены по мере увеличения их свободной энергии (для температур, вплоть до температуры плавления и для давления, соответствующего 1 атм.) следующим образом: колумбит—воджинит—тапиолит. При этом воджинит и тапиолит рассматриваемого состава являются для указанных условий метастабильными формами существования $MnTa_2O_6$ при всех температурах, вплоть до температуры плавления. Возможность длительного существования тапиолитовой и воджинитовой модификаций у $MnTa_2O_6$ при температурах ниже $900^\circ C$, очевидно, может быть объяснена наличием значительных энергетических барьеров между разными структурами этого соединения, которые при низких температурах препятствуют переходу нестабильных воджинитовой и тапиолитовой структур в стабильную колумбитовую.

Диффрактограмма и параметры элементарной ячейки воджинитовой модификации $MnTa_2O_6$, вычисленные из диффрактограммы, приведены в таблице. Здесь же для сравнения приведены соответствующие характеристики природного воджинита из м-я Борник Лейк. Диффрактограммы получены на диффрактометре типа ДРОН-2 при фильтрованном Cu -излучении, скорость записи $0.5^\circ/мин.$, межплоскостные расстояния (d) скорректированы по $NaCl$ и кварцу, относительные интенсивности (I/I_0) измерены по высоте дифракционных пиков.

Установлено (Graham, Thornber, 1974), что в структуре воджинита металлические катионы располагаются в четырех структурно неэквивалентных кислородных октаэдрах A_1, B_1, B_2 и C и общая формула для воджинитов представляется в виде $AB_1B_2CO_8$. В соответствии с этим кристаллохимическая формула синтетического воджинита состава $MnTa_2O_6$ будет иметь вид: $MnTa_2(Mn_{0.333}Ta_{0.666})O_8$.

Диффрактограммы и параметры элементарных ячеек воджинитов состава $MnTa_2O_6$

<i>hkl</i>	Синтетический воджинит $a = 9.535 \pm 0.005$ $b = 11.496 \pm 0.007$ $c = 5.131 \pm 0.005$ $\beta = 91^\circ 01' \pm 3'$		Природный воджинит $a = 5.482 \pm 0.005$ $b = 11.453 \pm 0.007$ $c = 5.113 \pm 0.005$ $\beta = 91^\circ 15' \pm 3'$	
	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$
110	—	—	6	7.28
020	—	—	7	5.70
200	10	4.78	15	4.75
111	1	4.24	5	4.21
111	1	4.172	5	4.156
021	15	3.835	15	3.808
220	60	3.670	75	3.651
130	1	3.557	7	3.524
221	100	3.003	100	2.992
221	95	2.963	95	2.955
040	17	2.874	20	2.863
002	20	2.565	20	2.556
041	35	2.504	30	2.499
240	—	—	3	2.450
400	20	2.384	15	2.375
202	8	2.280	8	2.265
241	10	2.210	10	2.200
222	10	2.119	8	2.106
222	12	2.090	8	2.079
421	1	2.008	5	2.003
042	10	1.916	8	1.907
440	10	1.835	10	1.827
260	30	1.779	25	1.770
402	15	1.763	12	1.755
402	25	1.734	20	1.727
441	20	1.720	15	1.713
	и т. д.		и т. д.	

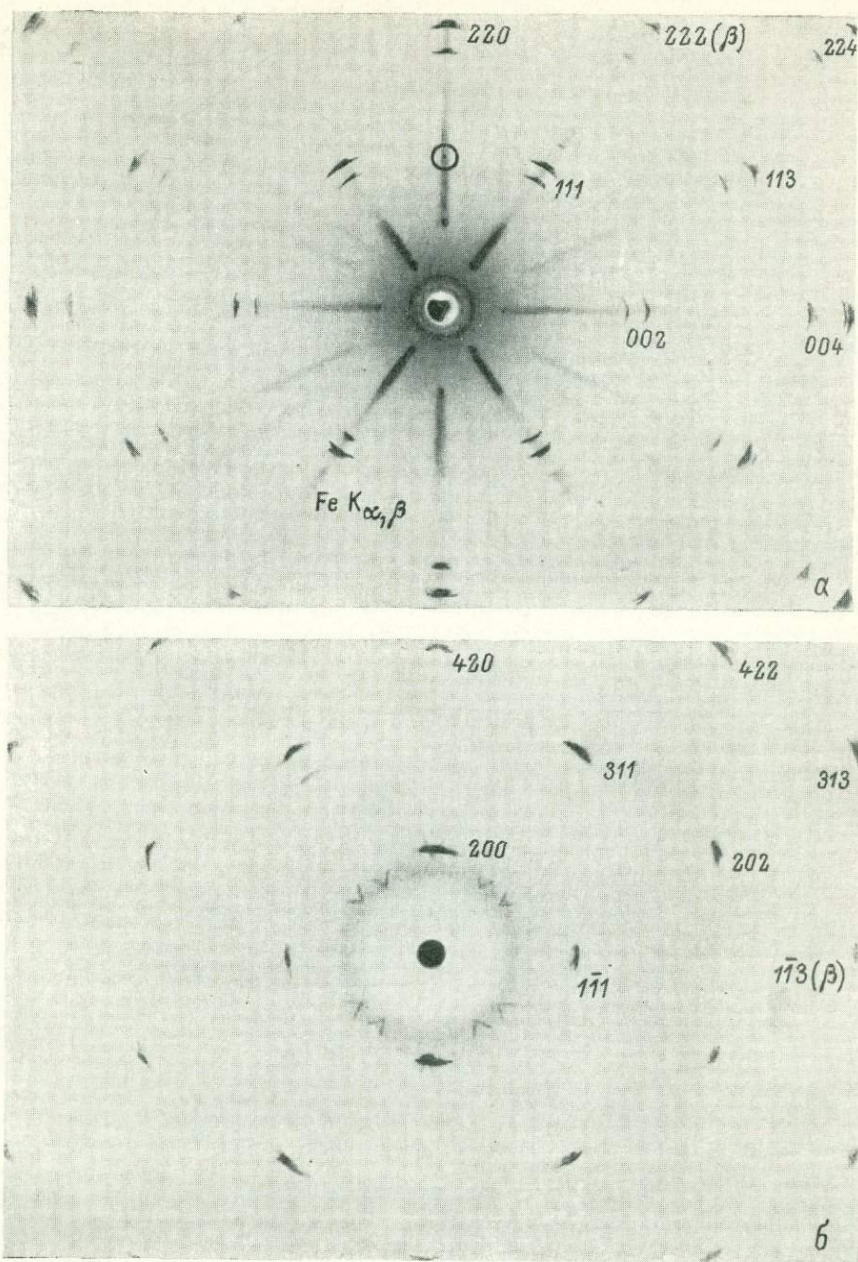


Рис. 1. Кфорограммы $\text{CuK}_{\alpha,\beta}$ вокруг $[110]$ anomalно анизотропного халькоприта. a — 0-слоевая; b — 1-слоевая. Отмечено положение отсутствующего рефлекса $d=3.74 \text{ \AA}$. Показаны рефлексы, вызванные примесным ($\text{Fe K}_{\alpha,\beta}$)-излучением.

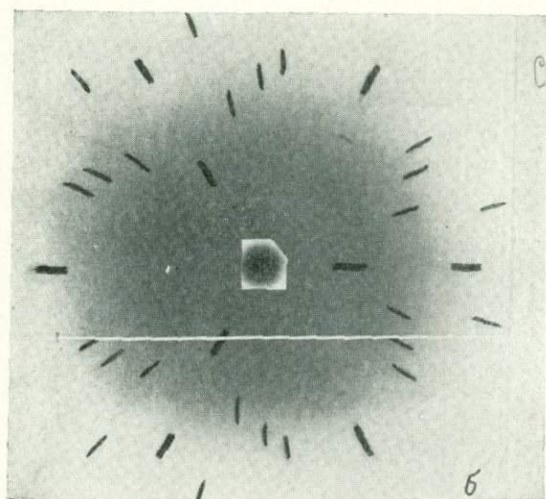
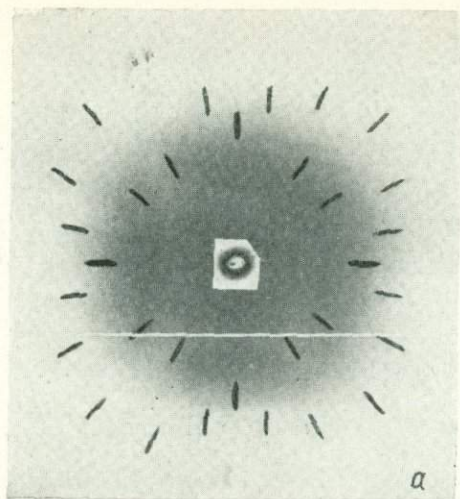


Рис. 2. Лауэграммы кристалла, представленного кфорограммами рис. 1.
 а — снимок вдоль $[001]$; б — тот же кристалл вдоль $[111]$ (поворот на 55° к $[001]$).
 Четко наблюдается тройная симметрия.

Комков А. И., Дубик О. Ю. Экспериментальные исследования полиморфных и изоморфных соотношений в системе $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{—FeTa}_2\text{O}_6\text{—MnTa}_2\text{O}_6\text{—MnNb}_2\text{O}_6$. — В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», 1974, с. 82—94.

Graham J., Thornber M. G. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides, composition and structure of wodginite. — Amer. Mineralogist, 1974, 59, N 9, 10, p. 1040—1044.

М. А. Немойтин, Р. А. Звинчук, Г. С. Шипова,
Г. А. Митенков, Л. Н. Емелина

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО РЕНТГЕНОГРАФИИ ПУТОРАНИТА

Упорядоченный халькопирит, отвечающий составу CuFeS_2 (или близкий ему), при комнатной температуре характеризуется сверхструктурной тетрагональной ячейкой, возникающей в результате удвоения вдоль оси с градецентрированной кубической ячейки типа сфалерита. Указанное удвоение возникает за счет упорядочения атомов железа и меди по двум системам точек с тетрагональной симметрией (Nabashi, 1978).

Неупорядоченный халькопирит типа сфалерита, согласно Кабри (Cabri, 1973), существует лишь около 600°C и является незакаливаемой фазой, упорядочивающейся при комнатной температуре.

В результате проведенных исследований авторами статьи получены рентгенографические данные, свидетельствующие о возможности сохранения неупорядоченного состояния ниже указанной температуры. Были изучены образцы халькопирита из сплошных халькопиритовых руд Хараелахской залежи (Норильский район), отвечающие составу $\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{1,13}\text{Ni}_{0,04}\text{S}_{2,0}$ (микроанализатор MS-46, «Камека»).

Ранее в работе А. А. Филимоновой с соавторами (Филимонова и др., 1974) описан халькопирит сходного состава, названный авторами «аномально-анизотропным кубическим халькопиритом» с примитивной кубической решеткой. Позднее (Филимонова и др., 1980) этот халькопиритоподобный минерал был назван пугоранитом.

Для рентгенографического исследования использовались крупные выделения почти гомогенного аномально-анизотропного кубического халькопирита. Общее количество примесей, представленных талнахитом, пентландитом, магнетитом и валлеритом, по данным микроскопического исследования, не превышало 10%. Из образцов после дробления с помощью различных методов (магнитная, электромагнитная сепарация, доочистка под бинокулярным микроскопом) выделялись мономинеральные фракции (— 0.2+0.1 мм) чистотой до 96—98%, из которых путем съемки лауэграмм отбирались и ориентировались кристаллики, пригодные (по характеру лауэятен) для дальнейшего исследования монокристалльными методами.

Использовались методы Лауэ, вращения, качания, фотографирования обратной решетки (КФОР), а также метод порошка.

Полученные нами результаты противоречат указанной в работе А. А. Филимоновой и др. (Филимонова и др., 1974) примитивности решетки аномально-анизотропного кубического халькопирита, а именно: индцирование рентгенограмм вращения, качания и кфорограмм 0- и 1-слоевых, снятых при вращении вокруг направления [110] (рис. 1), дает следующий набор отражений: 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422, 333 (511). Соответствующие этим отражениям значения межплоскостных расстояний и относительные интенсивностей приведены в таблице.

Подчеркиваем, что ни кфорограммы 0-, 1-слоевых, экспонированные около 100 ч (без фильтра), ни снимки полного вращения и качания, также длительно экспонированные, иных отражений не обнаруживают.

Рентгенометрические данные для аномально-анизотропного
кубического халькопирита

Филимонова и др.			Авторы статьи		
<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>
1	3.74	110	—	—	—
10	3.05	111	10	3.05	111
2	2.65	200	4	2.64	200
9	1.875	220	8	1.871	220
6	1.597	311	6	1.597	311
—	—	—	3	1.529	222
2	1.326	400	4	1.325	400
3	1.215	331	5	1.214	331
—	—	—	1	1.184	420
5	1.081	422	7	1.082	422
2	1.019	333	5	1.020	333
		(511)			(511)

Указанный набор отражений, подчиняющийся гранецентрированному закону, оставляет для рассмотрения три пространственные группы в ромбической сингонии: $Fmmm$, $F222$ и $Fmm2$ и три — в кубической: $Fm\bar{3}m$, $F432$ и $F43m$. Ромбическая симметрия исключается лауэграммой, снятой под углом 55° к направлению $[001]$ (рис. 2). Ее тройная симметрия (снимок вдоль $[111]$) несовместима с ромбической сингонией. Следовательно, можно считать доказанным, что кристаллы аномально-анизотропного кубического халькопирита имеют гранецентрированную трансляционную группу и дифракционный символ $m\bar{3}mF$ — — —. Период элементарной ячейки 5.299 \AA . Что касается пространственной группы, то равновероятны все три вышеприведенные, поскольку рентгенографически они неразличимы.

Вернемся к работе (Филимонова и др., 1974), в которой методом порошка (диаметр пленки 57.3 мм , выдержки $5-10 \text{ ч}$) исследовался аномально-анизотропный халькопирит — пугоранит состава $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{1.121}\text{Ni}_{0.056}\text{S}_{2.0}$, обнаруженный авторами в Норильских рудах.

В таблице приведено сопоставление данных работы А. А. Филимоновой и др. (Филимонова и др., 1974) с результатами нашего исследования.

Как видно, рентгенометрические данные обоих исследований достаточно близки. Исключение составляет линия с $d=3.74 \text{ \AA}$, которой А. А. Филимонова и др. приписали индексы 110, по-видимому, по аналогии с данными, приведенными Кабри для высокотемпературной фазы состава $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{1.29}\text{S}_{2.0}$. Такое индцирование явилось основанием для утверждения о примитивности решетки аномально-анизотропного кубического халькопирита. Заметим, что Кабри считал свои данные предварительными ввиду отсутствия монокристалльных исследований.

Ранее (Nambu, Kano, 1978) на порошкограммах халькопирита, подвергнувшегося восстановлению в потоке водорода выше 400°C при составе в пределах $\text{CuFeS}_{1.856-1.740}$, наблюдались пики с $d=7.5$ и 3.7 \AA , которым можно приписать индексы 110 и 220 объемно-центрированного талнахита. В работе (Mc. Connell, Putnic, 1976) наблюдались изменения картин электронной дифракции зерен халькопирита при нагревании (и охлаждении) их с потерей серы непосредственно в колонне электронного микроскопа. При охлаждении были отмечены последовательные изменения симметрии: $F\bar{4}3m$ (сфалерит) $\rightarrow P\bar{4}3m$ (метастабильное состояние) $\rightarrow J\bar{4}3m$ (талнахит) $P\bar{4}2m$ (моихукит). Электронограммы примитивной кубической фазы наблюдались лишь кратковременно, в момент перехода от узора рефлексов сфалерита к узору, отвечающему симметрии талнахита.

Полученные нами результаты показывают, что отражение с $d=3.74 \text{ \AA}$, отсутствующее на всех монокристалльных снимках, не может принадле-

жать аномально-анизотропному кубическому халькопириту (путораниту), который поэтому не следует отождествлять с ранее наблюдавшимися высокотемпературными примитивными структурами. Более того, в отличие от данных, приведенных в работе (Филимонова и др., 1974), длительно экспонированные порошкограммы мономинеральных фракций, из которых отбирались кристаллики для монокристалльных съемок, снятые в камерах большого диаметра (114.6 и 183 мм), наряду с отражением $d=3.74 \text{ \AA}$ обнаруживают целый набор линий ($d=7.53, 4.27, 3.36 \text{ \AA}$ и др.), который также не принадлежит халькопириту. Эти «лишние» линии, как и линии 222 и 420 (см. таблицу), были не замечены в работе А. А. Филимоновой и др., возможно, из-за недостаточной экспозиции порошкограмм. Появление этих линий обусловлено примесями минералов группы халькопирита (талнахит, моихукит, хейкокит), а также борнита, неидентифицированными при микроскопическом исследовании.

Таким образом, следует считать, что аномально-анизотропный кубический халькопирит (путоранит) является модификацией неупорядоченного халькопирита, устойчивой при комнатной температуре. Специальные исследования с мономинеральной фракцией (отжиг при 600°C в течение 10 ч в откачанных и запаенных кварцевых ампулах и медленное охлаждение) показали, что ГЦК структура сохраняется при термическом воздействии и наблюдается лишь уширение линий на порошкограмме. Можно предполагать, что стабилизация неупорядоченного состояния связана с заметной нестехиометрией (избытком металла) структуры. Решить этот вопрос могло бы лишь исследование поведения при термообработке ряда образцов (минералов), различающихся соотношением металл : сера.

В заключение заметим, что анизотропия кристаллов аномального кубического халькопирита (путоранита) обусловлена, по-видимому, упругими деформациями, возникающими в кристаллах в результате действия когерентных микро- и субмикровключений или выделений (халькопирит, моихукит, хейкокит, борнит, пентландит).

Авторы благодарят А. М. Карпенкова за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

Филимонова А. А., Муравьева И. В., Евстигнеева Т. Л. Минералы группы халькопирита в медно-никелевых рудах Норильских месторождений. — Геол. рудн. месторожд., 1974, № 5, с. 36.

Филимонова А. А., Евстигнеева Т. Л., Лапутина И. П. Путоранит и никелистый путоранит — новые минералы из группы халькопирита. — Зап. ВМО, 1980, вып. 3, с. 335—341.

Cabri L. G. New data on phase relations in the system. — Econ. Geol., 1973, 68, N 4, p. 443—454.

McC. Connell J. D. C., Putnic A. The transformation behaviour of metal-enriched chalcocopyrite. — Contrib. mineral. petrology, 1976, 68, p. 127—136.

Habashi F. Chalcocopyrite: its chemistry and metallurgy. N. Y., Mc. Graw—Hill, 1978.

Nambu M., Kano S. Phase relation between chalcocopyrite and so-called cubic chalcocopyrite. — Cansekai Kobutsu Kosho gakkaiishi, 1978, 60, N 4, p. 127—145.

И. М. Руманова, Е. А. Генкина

ОБ ОСОБЕННОСТИ КИСЛОРОДНОЙ КООРДИНАЦИИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ В БЕЗВОДНЫХ ТЕТРАБОРАТАХ

Безводные тетрабораты двухвалентных металлов образуют обширную группу соединений с общей формулой $Me^{2+}B_4O_7$. Внутри группы эти соединения можно разделить на несколько подгрупп, отличающихся своими кристаллическими структурами. К первой подгруппе следует отнести

тетрабораты Mg (Bartl, Schuckmann, 1966), Fe, Zn (Martinez-Ripoll et al., 1971), Mn (Abrahams et al., 1974) и Cd (Ihara, Krogh-Moe, 1966); вторая подгруппа представлена тетраборатом CaB_4O_7 (Заякина, Бровкин, 1977); в третью входят тетрабораты Sr и Pb (Perloff, Block, 1966); в четвертую — BaB_4O_7 (Block, Perloff, 1965). Конфигурация кислородных атомов вокруг двухвалентных катионов первой подгруппы соединений имеет необычный характер. Типичное для двухвалентных катионов средних размеров ближайшее окружение из шестерки атомов (в неорганических кислородсодержащих соединениях) здесь не проявляется. Поэтому анализ кислородных конфигураций вокруг средних катионов в первой подгруппе тетраборатов представляет бесспорный интерес.

Эти тетрабораты кристаллизуются в примитивной пространственной группе $D_{2h}^{15} = Pbc_a$. В табл. 1 представлены размеры их элементарных ячеек, приведенные нами исходя из единой установки, отвечающей условиям Дюпона ($c \leq a \leq b$). Соединения в табл. 1 расположены по возрастанию объемов элементарных ячеек, которое обусловлено последовательным увеличением ионных радиусов средних катионов.

Таблица 1
Размеры ячеек тетраборатов типа MgB_4O_7 , Å

Соединение	a	b	c	$V \text{Å}^3$	Тип съемки	Литература
MgB_4O_7	8.62 (3)	13.73 (3)	7.97 (3)	943.3	М. д.	Bartl, Schuckmann, 1966
FeB_4O_7	8.601 (2)	13.863 (3)	8.007 (2)	954.7	М. д.	Данные авторов Martinez-Ripoll et al., 1971
ZnB_4O_7	8.631 (5)	13.714 (5)	8.091 (5)	955.0	П. д.	
MnB_4O_7	8.62354 (3)	14.0071 (1)	8.07237 (2)	973.9	М. д.	Abrahams et al., 1974
CdB_4O_7	8.70 (1)	14.18 (2)	8.21 (1)	1012.8	П. д.	Ihara, Krogh-Moe, 1966

Примечание. М. д. — монокристалльный дифрактометр; П. д. — порошковый дифрактометр.

Для оценки точности локализации атомов структуры, определяющих точность величин межатомных векторов, в табл. 2 указаны заключительные факторы расходимости R_{hkl} для всех тетраборатов первой подгруппы, количество экспериментальных интенсивностей, использованных в соответствующих структурных дешифровках, а также тип рентгеновской съемки, на основании которой получены наборы экспериментальных F_{hkl} . Из табл. 2 видно, что структурные параметры фиксированы достаточно точно.

Детальный анализ межатомных расстояний $\text{Me}^{2+}-\text{O}$ для соединений рассматриваемой подгруппы представлен в табл. 3 и 4. В табл. 3 собраны расстояния $\text{Me}^{2+}-\text{O}_n$ в порядке возрастания их величин вплоть до 3.2 Å.

Таблица 2
Количество использованных отражений
и R-факторы для структур тетраборатов типа MgB_4O_7

Характеристика эксперимента	MgB_4O_7	FeB_4O_7	MnB_4O_7	ZnB_4O_7	CdB_4O_7
Число отражений	338	1186	1060	530	519
Значение R_{hkl}	0.064	0.054	0.046	0.067	0.085
Тип съемки	М. д.		Камера Вайсенберга		

Примечание. Таблица составлена согласно литературным данным (табл. 1).

Таких] расстояний для катионов Mg, Fe, Zn и Mn оказалось восемь, для Cd — семь. Из данных табл. 3 следует существенное различие в длинах межатомных расстояний $\text{Me}^{2+}-\text{O}_4$, $\text{Me}^{2+}-\text{O}_5$ и $\text{Me}^{2+}-\text{O}_6$ при весьма небольшом различии между собой первых четырех по величине расстояний $\text{Me}^{2+}-\text{O}_n$ ($n \leq 4$) для всех соединений. Тройки наибольших по величине (из представленных) расстояний $\text{Me}^{2+}-\text{O}_n$ ($6 \leq n \leq 8$) также различаются между собой не слишком существенно, что и обусловило включение атомов O_7 и O_8 в табл. 3.

В связи с большим различием значений межатомных расстояний $\text{Me}^{2+}-\text{O}_n$ для $n=4, 5, 6$ возник вопрос об определении координационного числа по кислороду для катионов Me^{2+} в указанных соединениях. С этой целью предварительно были вычислены средние значения $\bar{r}_N = (\text{Me}^{2+}-\text{O}_n)_N$ для IV, V и наиболее характерного для средних катионов VI кислородного окружения (табл. 3). При сравнении между собой полученных средних значений \bar{r}_{IV} , \bar{r}_{V} и \bar{r}_{VI} видно их существенное различие. Если сопоставить полученные цифры с соответствующими стандартными данными в Интернациональных таблицах (International Tables, 1962), рассчитанными для шестерной кислородной координации, то с последними в случаях тетраборатов Mg, Fe и Zn наилучшим образом совпадают средние значения расстояний для пятерной координации.

Однако вопрос об определении вида координационного полиэдра для Me^{2+} , естественно, не может решаться путем согласования средних межатомных расстояний с данными Интернациональных таблиц. Необходимо более детальный анализ. С этой целью приведены отклонения ($\Delta r_{N,n}$) межатомных расстояний $\text{Me}^{2+}-\text{O}_n$ ($n=4, 5, 6$) от соответствующих средних значений $(\text{Me}^{2+}-\text{O}_n)_N$ для $N=\text{IV}$ (табл. 4) и $N=\text{V}, \text{VI}$ (табл. 5). В табл. 4 приведены отклонения $\Delta r_{N,n}$ как для случая $n=N$ (отклонения наибольшего расстояния от их общего среднего значения) при $n=4$, так и для случаев $n > N$, когда рассмотрены отклонения следующих ($n=5, 6$) по возрастанию величин расстояний от среднего значения для тетраэдрического окружения $\overline{\text{Mn}^{2+}-\text{O}_4} = \bar{r}_{\text{IV}}$ (отклонения $\Delta r_{\text{IV},5}$ и $\Delta r_{\text{IV},6}$). Анализ показывает, что для всех приведенных соединений значения $\Delta r_{\text{IV},4}$ находятся в пределах 1—3%, т. е. четвертое расстояние $\text{Me}^{2+}-\text{O}_4$ почти не отличается от первых трех. Иная картина наблюдается для отклонений $\text{Me}^{2+}-\text{O}_5$ и особенно $\text{Me}^{2+}-\text{O}_6$ от средних тетраэдрических расстояний \bar{r}_{IV} : значения $\Delta r_{\text{IV},5}$ находятся в пределах 12—27%, $\Delta r_{\text{IV},6}$ — в пределах 24—45%. Эти результаты дают количественную оценку тому факту, что атомы O_5 и O_6 отстоят существенно далее от Me^{2+} , чем четыре предыдущих.

Чтобы более однозначно оценить меру отклонения последующих межатомных расстояний $\text{Me}^{2+}-\text{O}_n$ от кратчайших, удобнее пользоваться величинами $\Delta r_{N,n}$ с условием $N=n$ ($r_{n,n}$), где n — координация. В табл. 5 представлены $\Delta r_{\text{V},5}$ (отклонения расстояний $\text{Me}^{2+}-\text{O}_5$ от средних \bar{r}_{V}) и $\Delta r_{\text{VI},6}$ отклонения $\text{Me}^{2+}-\text{O}_6$ от \bar{r}_{VI} . Величины $\Delta r_{\text{V},5}$ находятся в пределах 12—20% (за исключением $\Delta r_{\text{V},5} = 9\%$ в случае Mg— O_5), $\Delta r_{\text{VI},6}$ — в пределах 16—30%. Функции $\Delta r_{n,n}$ можно использовать для оценок при установлении первой координационной сферы вокруг катионов, при этом в координационный полиэдр следует включать те анионы O_n , для которых соответствующая величина $\Delta r_{n,n}$ не превышает 10%. В этом случае валентный вклад O_n снижен не более чем вдвое по сравнению с вкладами других анионов первой координационной сферы.

Для иллюстрации в табл. 6 приведены валентные усилия атомов O, сходящиеся на катионе Fe^{2+} в FeB_4O_7 и на Cd^{2+} в CdB_4O_7 , вычисленные согласно выводам работы Пятенко (1972); при этом в расчет включены даже O_9 , превышающие 3.2 А. Значениям $\Delta r_{\text{V},5} = 12\%$ для Fe— O_5 (табл. 5) отвечает валентный вклад аниона O_5 , равный 0.18 (если для Fe— O_5 значение $\Delta r_{\text{V},5}$ составляло бы 10%, валентный вклад O_5 был бы равен

Таблица 3

Межатомные расстояния $Me^{2+}-O_n$ в структурах типа MgB_4O_7 и их средние значения для IV, V и VI координации, Å

Me^{2+}	Межатомные расстояния $Me^{2+}-O$								Средние значения $\overline{Me^{2+}-O_n}$ (\bar{r}_N) для трех координаций		
	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6	O_7	O_8	\bar{r}_{IV}	\bar{r}_V	\bar{r}_{VI}
Mg	1.99	2.04	2.05	2.11	2.29	2.79	2.96	3.03	2.05	2.10	2.21 (2.10)
Fe	2.05	2.07	2.07	2.12	2.40	2.68	2.92	3.11	2.08	2.14	2.23 (2.14)
Zn	1.98	1.99	2.01	2.05	2.55	2.92	3.01	3.03	2.01	2.12	2.25 (2.10)
Mn	2.09	2.09	2.11	2.14	2.44	2.72	2.90	3.19	2.11	2.17	2.26 (2.21)
Cd	2.18	2.19	2.21	2.22	2.58	2.73	2.87		2.20	2.28	2.35 (2.35)

Примечание. В скобках указаны стандартные межатомные расстояния из Интернациональных таблиц (International Tables, 1962).

Таблица 4

Отклонения (Δr) межатомных расстояний $Me^{2+}-O_4$, $Me^{2+}-O_5$ и $Me^{2+}-O_6$ от средних значений $\overline{Me^{2+}-O_n}$ для IV координации

Me^{2+}	$\Delta r_{IV, 4}$		$\Delta r_{IV, 5}$		$\Delta r_{IV, 6}$	
	Å	% от \bar{r}_{IV}	Å	% от \bar{r}_{IV}	Å	% от \bar{r}_{IV}
Mg	0.06	3	0.24	12	0.74	36
Fe	0.04	2	0.32	15	0.60	29
Zn	0.04	2	0.54	27	0.91	45
Mn	0.03	1.5	0.33	16	0.61	29
Cd	0.02	1	0.38	17	0.53	24

Таблица 5

Отклонения (Δr) межатомных расстояний $Me^{2+}-O_5$ от средних значений \bar{r}_V и $Me^{2+}-O_6$ от \bar{r}_{VI}

Me^{2+}	$\Delta r_{V, 5}$		$\Delta r_{VI, 6}$	
	Å	% от \bar{r}_V	Å	% от \bar{r}_{VI}
Mg	0.19	9	0.58	26
Fe	0.26	12	0.45	20
Zn	0.43	20	0.67	30
Mn	0.27	12	0.46	20
Cd	0.30	13	0.38	16

Таблица 6

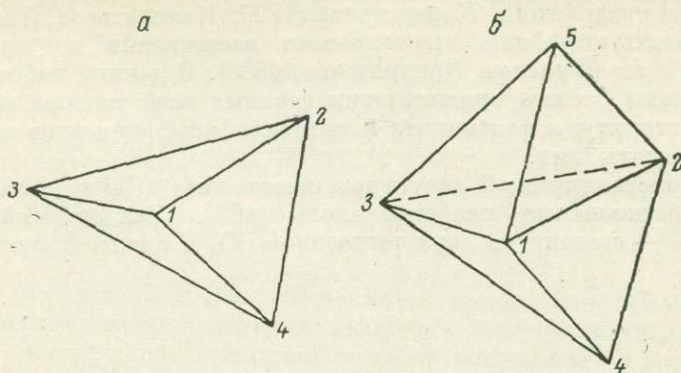
Валентные усилия кислородных анионов, сходящиеся на катионе Me^{2+} в тетраборатах $Me^{2+}B_4O_7$

Me^{2+}	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6	O_7	O_8	O_9	Σ
Fe	0.41	0.40	0.40	0.35	0.18	0.11	0.07	0.04	0.03	2.00
Cd	0.44	0.43	0.41	0.40	0.16	0.11	0.08	0.03	0.03	2.09

Примечание. Приведенные данные вычислены в соответствии с рекомендациями Пятенко (1972).

0.21). Для $\text{Cd}-\text{O}_5$ функция $\Delta r_{V,5}=13\%$, и ей отвечает валентное усилие 0.16. Таким образом, в обоих случаях при $\Delta r_{V,5} \geq 10\%$ валентные вклады $\text{Me}^{2+}-\text{O}_5$ более чем вдвое уменьшены по сравнению с вкладами основной четверки O, тогда как при $\Delta r_{V,5}=10\%$ валентный вклад $\text{Fe}-\text{O}_5$ соответствовал бы половине вклада одного из ближайшей четверки O.

Пользуясь предложенными оценками, можно принять, что катионы Mg в MgB_4O_7 (для которых $\Delta r_{V,5}=9\%$) имеют V координацию и находятся



Основные координационные полиэдры вокруг катионов средних размеров Me^{2+} в тетраборатах $\text{Me}^{2+}\text{B}_4\text{O}_7$ (в проекции xy).

а — тетраэдр; б — тригональная бипирамида.
1—5 — вершины полиэдров.

внутри тригональной бипирамиды из кислородных атомов (при второй координационной сфере из тройки анионов $\text{O}_6, \text{O}_7, \text{O}_8$); для остальных катионов более характерной оказывается тетраэдрическая координация (см. рисунок), тогда как тройки анионов O_5, O_6 и O_7 (а для катиона Zn и O_8) составляют вторую координационную сферу.

Предложенный количественный критерий позволяет однозначно определять принадлежность аниона к первой координационной сфере катиона в случаях существенного разброса межатомных расстояний анион—катион.

ЛИТЕРАТУРА

- Заякина Н. В., Бровкин А. А. Кристаллическая структура CaB_4O_7 . — Кристаллография, 1977, 22, вып. 2, с. 275—280.
- Пятечко Ю. А. О едином подходе к анализу локального баланса валентностей в неорганических структурах. — Кристаллография, 1972, 17, вып. 4, с. 773—779.
- Abrahams S. C., Bernstein J. L., Gibart P., Robbins M., Sherwood R. C. Manganese diborate: crystal structure, magnetization and thermal extinction dependence. — J. Chem. Phys., 1974, 60, N 5, p. 1899—1905.
- Bartl H., Schuckmann W. Zur Struktur des magnesiums borates, $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. — Neues Jb. Mineral. Monatsh., 1966, N 5, p. 142—148.
- Block S., Perloff A. The crystal structure of barium tetraborate, $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. — Acta Crystallogr., 1965, 19, N 3, p. 297—300.
- Ihara M., Krogh-Moe J. The crystal structure of cadmium diborate, $\text{CdO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. — Acta Crystallogr., 1966, 20, N 1, p. 132—134.
- International tables for X-ray crystallography, 1962, 3, p. 260.
- Martinez-Ripoll M., Martinez-Carrera S., Garcia-Blanco S. The crystal structure of zinc diborate, ZnB_4O_7 . — Acta Crystallogr., 1971, B27, N 3, p. 672—677.
- Perloff A., Block S. The crystal structure of the strontium and lead tetraborates, $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. — Acta Crystallogr., 1966, 20, N 2, p. 274—279.

СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ КОЛЕМАНИТА

Терморентгеновское исследование колеманита $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ позволило установить последовательность и температуру образования продуктов его разложения (Кондратьева, 1977; Кондратьева, Татарский, 1978) и измерить коэффициенты теплового расширения по кристаллографическим осям (Филатов, Кондратьева, 1980). В данной работе приведены результаты расчета ориентировки главных осей тензора теплового расширения структуры колеманита и величины коэффициентов теплового расширения вдоль них.

Основу кристаллической структуры колеманита (Christ et al., 1958) составляют бесконечные цепочки вдоль $[100]$. Элемент цепочки — $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$ — состоит из двух тетраэдров- BO_4 и одного треугольника-

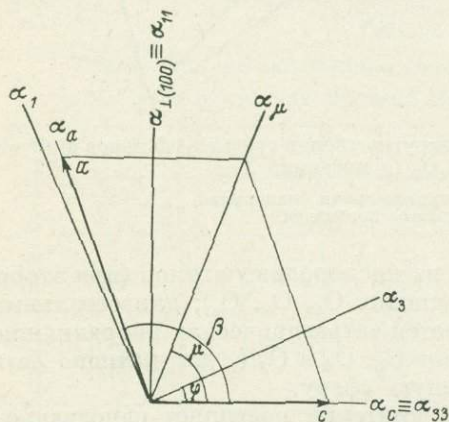


Рис. 1. Ориентировка осей тензора теплового расширения в структуре колеманита.

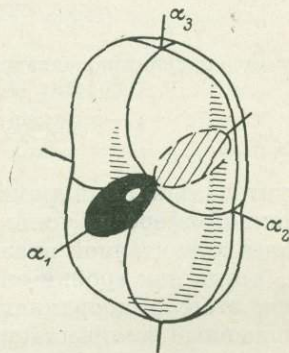


Рис. 2. Схематическое изображение поверхности коэффициентов теплового расширения колеманита.

BO_3 . Цепочки соединяются в слои (010) атомами Ca, а слои — системой водородных связей и двумя из семи связей Ca—O.

Параметры моноклинной ячейки (пространственная группа $P2_1/a$), определенные при 20°C , равны: $a=8.736 \pm 0.006$; $b=11.244 \pm 0.003$; $c=6.105 \pm 0.003$ Å; $\beta=110.26 \pm 0.05^\circ$.

Высокотемпературная дифрактометрия позволила установить следующую зависимость от температуры параметров элементарной ячейки и коэффициентов теплового расширения:

$$\begin{aligned} a_t &= 8.737 - 0.0912 \cdot 10^{-3}t, & a_a &= -10.4 \cdot 10^{-6}, \\ b_t &= 11.238 + 0.2555 \cdot 10^{-3}t + 0.214 \cdot 10^{-6}t^2, & a_b &= 22.7 \cdot 10^{-6} + 38.1 \cdot 10^{-9}t, \\ c_t &= 6.104 + 0.0436 \cdot 10^{-3}t + 0.295 \cdot 10^{-6}t^2, & a_c &= 7.14 \cdot 10^{-6} + 96.6 \cdot 10^{-9}t, \\ \beta_t &= 110.28 - 0.300 \cdot 10^{-3}t - 2.500 \cdot 10^{-6}t^2, & a_v &= 24.5 \cdot 10^{-6} + 149.1 \cdot 10^{-9}t, \\ V_t &= 562.1 + 13.8 \cdot 10^{-3}t + 41.9 \cdot 10^{-6}t^2. \end{aligned}$$

Одна из осей тензора теплового расширения в моноклинном кристалле при его второй структурной установке совпадает с особым направлением $\alpha_2 = \alpha_b$. Два других взаимно перпендикулярны и расположены в плоскости (010) под углом $[001] \Delta \alpha_3 = \varphi$ (в сторону оси a при тупом угле β , рис. 1).

Результаты расчета угла φ и величин α_1 и α_3 по методике, предложенной З. И. Ежковой с соавторами (Ежкова и др., 1959; Руководство, 1975), приведены в таблице. Соответствующая схема поверхности коэффициентов теплового расширения, рассчитанная по данным А. В. Шубникова (Шубников, 1956), состоит из одной вогнутой положительной (белой) области и двух отрицательных (черной и заштрихованной) яйцевидных областей (рис. 2).

Параметры тензора теплового расширения структуры колеманита

T, °C	Главные значения КТР, 10 ⁻⁶ /град.			φ , °C
	α_1	α_2	α_3	
20÷100	-13.4	25.0	18.0	25.3
100÷200	-10.2	28.4	30.7	25.8
200÷300	-9.5	32.2	37.6	24.8

Резко анизотропный характер тепловых деформаций колеманита находится в хорошем согласии с его кристаллическим строением. При нагревании структура интенсивно расширяется вдоль нормали [010] к образующим структуру слоям (010), а в слое ось α_1 тензора направлена практически вдоль цепочек [100] и является наименьшей и даже отрицательной. Объем структуры при этом увеличивается, угол β уменьшается. Отрицательное тепловое расширение вдоль [100] могло быть следствием того, что при изменении температуры происходит не только расширение колеманита, но и перестройка его структуры в пределах одного структурного типа.

ЛИТЕРАТУРА

- Ежкова З. И., Жданов Г. С., Уманский М. М. Метод рентгенографического определения тензора термического расширения в низкосимметричных кристаллах. — Кристаллография, 1959, 4, вып. 5, с. 723—726.
- Кондратьева В. В. Изменение природных гексаборатов кальция при нагревании. — Зап. ВМО, 1977, ч. 106, вып. 4, с. 490—495.
- Кондратьева В. В., Татарский В. В. Комплексное исследование продуктов нагревания колеманита. — Вестн. ЛГУ, 1978, № 24, с. 133—136.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л., «Недра», 1975.
- Филатов С. К., Кондратьева В. В. Аномальное тепловое расширение колеманита, $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1980, вып. 10, № 3, с. 475—481.
- Шубников А. В. О некоторых особенностях тепловых деформаций кристаллов. — Кристаллография, 1956, 1, № 1, с. 95—104.
- Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T. Studies of borate minerals. The crystal structure of colemantite, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Acta Crystallogr., 1958, 11, p. 761—770.

Б. Я. Брач, Б. Н. Дудкин, И. И. Кожина, Н. В. Чежина

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Оксиды LaMeO_3 — LaAlO_3 со структурой перовскита ABO_3 в идеальном случае обладают кубической элементарной ячейкой с пространственной группой симметрии O_h — $R\bar{3}m$. Атомы кислорода, четвертая часть которых замещена большими катионами А, образуют кубическую плотнейшую упаковку, причем в зависимости от размеров катиона А анионные октаэдры могут искажаться, создавая более плотную упаковку вокруг этого катиона. В результате большинство реальных соединений со структурой перовскита

имеют орторомбическую или ромбоэдрическую симметрию (Jakel, 1955; Koehlen, Wollan, 1957). Известно, что возможность образования структуры перовскита определяется фактором толерантности t , выражающим соотношение между радиусами составляющих решетку ионов. В идеальном кубическом перовските $t=1$, а в реальных кристаллах, где уменьшение t приводит к искажениям решетки, он не должен быть меньше 0.75.

Исследование структуры сложных оксидов LaMeO_3 , где $\text{Me} = \text{Cr, Mn, Fe}$, показало, что они имеют орторомбическую симметрию, а алюминат лантана LaAlO_3 — ромбоэдрическую. Все эти соединения характеризуются наличием структурных переходов (табл. 1) и обладают интересными маг-

Таблица 1
Кристаллографические характеристики перовскитов лантана, содержащих Al, Cr, Mn, Fe

Формула соединения	Симметрия элементарной ячейки	Структурный переход	Температура наблюдаемого перехода, °C	Литература
LaAlO_3	Ромбоэдрическая	Ромбоэдрическая—кубическая	400	Jakel, 1955
LaCrO_3	Ромбическая	Ромбическая—ромбоэдрическая—гексагональная—кубическая	270—290 550 1650	Koehler, Wollan, 1957
LaMnO_3	»	Ромбическая—кубическая—ромбоэдрическая	250—290 630	То же
LaFeO_3	»	Не определен	980	Jakel, 1955

нитными свойствами, которые в индивидуальных сложных оксидах чрезвычайно трудно интерпретировать. Для изучения природы этих свойств используется метод магнитного разбавления, т. е. исследуются твердые растворы изоморфного замещения парамагнитного компонента в диамагнитной матрице. Поэтому в задачу настоящего исследования входил синтез твердых растворов LaMeO_3 — LaAlO_3 и определение симметрии их структуры и параметров решетки.

Синтез твердых растворов LaMeO_3 — LaAlO_3 ($\text{Me} = \text{Cr, Mn, Fe}$), содержащих от 1 до 20 мол. % LaMeO_3 , проводился керамическим методом на воздухе из смеси полутонких оксидов при температуре 1500° C. Однофазные твердые растворы получались через 20 ч. Гомогенность распределения парамагнитного компонента в растворе контролировалась по изменению магнитной восприимчивости от времени прокаливания. Установлено, что для получения гомогенных твердых растворов требуется прокаливание в течение 40 ч.

Чистый диамагнитный растворитель LaMeO_3 был получен в тех же условиях, что и твердые растворы, а индивидуальные сложные оксиды LaMeO_3 вследствие достаточно низких температур плавления синтезировали путем прокаливания смеси оксидов при температуре 1250° C в течение 20 ч.

Для всех синтезированных образцов исследуемых систем были сняты рентгенограммы на дифрактометре УРС-50ИМ при медном фильтрованном излучении, которые подтвердили их однофазность и показали, что твердые растворы обладают хорошо сформированной структурой типа перовскита. Все линии твердых растворов проиндексированы в кубической примитивной элементарной ячейке с параметрами, характерными для структур типа перовскита, тогда как LaAlO_3 и LaMeO_3 имели дополнительные линии,

Таблица 2

Параметры решетки твердых растворов LaMeO_3 — LaAlO_3

Состав	Параметр решетки, Å
LaAlO_3	3.791
$\text{LaCr}_{0.055}\text{Al}_{0.945}\text{O}_3$	3.793
$\text{LaCr}_{0.098}\text{Al}_{0.902}\text{O}_3$	3.796
$\text{LaCr}_{0.130}\text{Al}_{0.870}\text{O}_3$	3.802
$\text{LaCr}_{0.195}\text{Al}_{0.805}\text{O}_3$	3.807
LaCrO_3	3.888
$\text{LaMn}_{0.059}\text{Al}_{0.941}\text{O}_3$	3.796
$\text{LaMn}_{0.094}\text{Al}_{0.906}\text{O}_3$	3.799
$\text{LaMn}_{0.136}\text{Al}_{0.864}\text{O}_3$	3.803
$\text{LaMn}_{0.195}\text{Al}_{0.805}\text{O}_3$	3.807
LaMnO_3	3.870
$\text{LaFe}_{0.067}\text{Al}_{0.933}\text{O}_3$	3.795
$\text{LaFe}_{0.102}\text{Al}_{0.898}\text{O}_3$	3.805
$\text{LaFe}_{0.176}\text{Al}_{0.824}\text{O}_3$	3.812
$\text{LaFe}_{0.202}\text{Al}_{0.798}\text{O}_3$	3.825
LaFeO_3	3.890

свидетельствующие об искажении кубической решетки. Полученные твердые растворы подвергались химическому анализу с целью установления индекса при атоме переходного металла в формуле $\text{LaMe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$. В табл. 2 составы твердых растворов приведены с уточненными индексами.

Твердые растворы состава $\text{LaMe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ (Me — Cr, Fe, Mn) в концентрационном интервале 1—20 мол. % LaMeO_3 получены нами впервые, поэтому

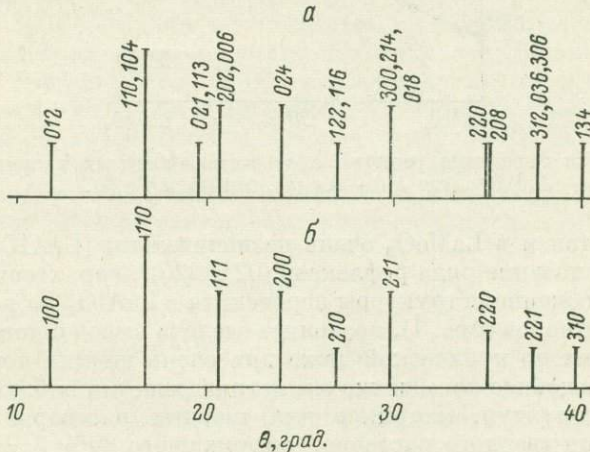


Рис. 1. Рентгенограммы LaAlO_3 (а) и твердого раствора $\text{LaCr}_{0.06}\text{Al}_{0.94}\text{O}_3$ (б).

в литературе не имеется сведений по взаимной растворимости исходных веществ, а также диаграмм состояния по тройным системам La_2O_3 — Al_2O_3 — Me_2O_3 . В связи с этим следовало провести расчет параметров решеток и выяснить характер изменения их в соответствии с изменением состава в сопоставлении с параметрами чистых двойных оксидов. С этой целью были сняты дебаеграммы с асимметричной закладкой пленки в камере РКД-57 на FeK_α излучении. Для съемки рентгенограмм исследуемый порошок с величиной зерна не более 50 мкм наносился на волокно стеклянной ваты. Экспозиция при съемке на трубке БСВ-6 составляла 10—12 ч, что позволило получить достаточно хорошее разрешение линий и в случае чистых соединений LaAlO_3 и LaMeO_3 , так же как и на дифрактограммах, наблюдать

появление дополнительных линий, связанных с понижением симметрии решетки. Каждая рентгенограмма промерялась трижды на измерительном микроскопе ИЗА-2А с точностью 0.01 мм. Определение параметра решетки производилось посредством экстраполяции по Нельсону и Райли не менее чем по 10—12 точкам. Точность определения параметра была не менее 0.001 Å с надежностью 95%.

Задача сравнения параметров решетки для исходных соединений и твердых растворов, вообще говоря, в нашем случае должна быть достаточно сложной, потому что исходные соединения обладают различной симметрией решетки, т. е. набор параметров решетки у них различен. Однако такое сравнение возможно, так как отклонения от идеального перовскита

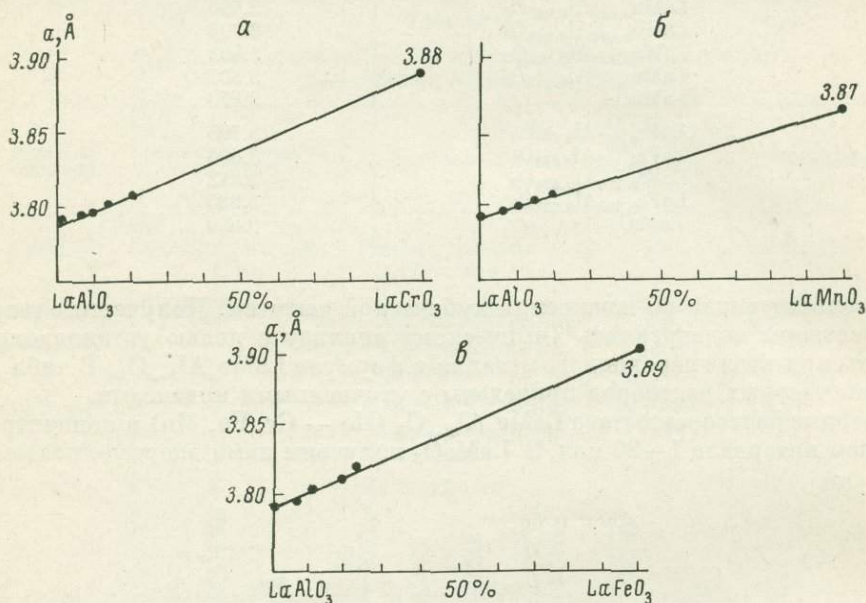


Рис. 2. Зависимости параметра решетки a от состава твердых растворов $\text{LaMeO}_3\text{—LaAlO}_3$, где Me — Cr (а), Mn (б) и Fe (в).

как в LaAlO_3 , так и в LaMeO_3 очень незначительны (LaAlO_3 имеет угол $\alpha=60^\circ 6'$). Исчезновение ряда рефлексов (021, 220), характерных для ромбоэдрически искаженной структуры перовскита в LaAlO_3 на рентгенограммах твердых растворов (рис. 1), позволяет сделать вывод о повышении симметрии последних до кубической даже при очень низких концентрациях (1—2 мол. %). Подобное повышение симметрии решетки наблюдалось и для других типов структур, например для твердых растворов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}\text{—A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ симметрия твердого раствора, содержащего 20% $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$, выше, чем симметрии исходных соединений (Борщевский, Вайполин, 1974).

В нашем случае повышение симметрии не является неожиданным, так как известно, что LaAlO_3 при 400°C претерпевает структурный переход ромбоэдрический—кубический, т. е. при температуре синтеза твердых растворов он обладает кубической симметрией. Вероятно, присутствие добавок хрома, марганца или железа стабилизирует кубическую симметрию элементарной ячейки, сохраняя ее вплоть до низких температур. Для сопоставления параметров решетки твердых растворов с исходными чистыми соединениями расчет параметров решетки последних также проводился в кубической установке, что является известным приближением, которое оправдывается целью настоящей работы. Полученные значения параметров решетки приведены в табл. 2. Величины, полученные нами, хорошо совпадают со значениями параметров решетки чистых оксидов LaMeO_3 , приводящихся в литературе (Jakel, 1955), когда определение их проводи-

лось в кубической установке. Линейная зависимость величины параметра решетки твердых растворов $\text{LaMeO}_3\text{—LaAlO}_3$ от состава (рис. 2) свидетельствует о том, что интервал концентраций 1—20 мол. % LaMeO_3 и LaAlO_3 входит в область существования гомогенных твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- Борцовский А. С., Вайполин А. А., Валов Ю. А. Полупроводники $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2\text{V}$. М., «Сов. радио», 1974.
 Jakel В. H. Structure of some perovskite-like compounds. — Acta Crystallogr., 1955, 8, p. 394—397.
 Koehler W. C., Wollan B. O. Neutron diffraction study of the magnetic properties of perovskite-like compounds LaVO_3 . — J. Phys. Chem. Sol., 1957, 2, p. 100—106.

С. С. Кумеев, В. В. Витязев, А. Ф. Бовина

НОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПЛАГИОКЛАЗОВ МАЛОЙ ОСНОВНОСТИ

В минералогической практике используется ряд экспрессивных методик, позволяющих определить структурное состояние плагиоклазов по характеру взаимоотношения угловых величин отдельных рентгеновских отражений (Каменцев, Блюмштейн, 1974; Каменцев, Сметанникова, 1974; Slemmons, 1962) или по трансляциям решетки в направлении $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ (Kroll, 1973, 1978).

Предлагаемая методика основывается на обработке опубликованных данных по размерам ячеек и составу плагиоклазов (Bambauer et al., 1967; Smith, 1974; Viswanathan, 1973), а также результатов полного структурного уточнения (Фергусон и др., 1964; Kroll, 1978; Phillips et al., 1971).

Обработка анализов заключалась в расчете углов 2θ (hkl) и «связанных» параметров, на которых непосредственно основываются расчеты размеров ячеек полевых шпатов методом наименьших квадратов (Витязев, Кумеев, 1973). Такими связанными параметрами являются:

$$X_0 (\text{Å}^{-2}) = (a^*)^2 = \frac{b^2 c^2}{V^2} \sin^2 \alpha,$$

$$X_1 (\text{Å}^{-2}) = (b^*)^2 = \frac{a^2 c^2}{V^2} \sin^2 \beta,$$

$$X_2 (\text{Å}^{-2}) = (c^*)^2 = \frac{a^2 b^2}{V^2} \sin^2 \gamma,$$

$$X_3 (\text{Å}^{-2}) = a^* c^* \cos \beta^* = \frac{ab^2 c}{V^2} (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta),$$

$$X_4 (\text{Å}^{-2}) = a^* b^* \cos \gamma^* = \frac{ac^2 b}{V^2} (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma).$$

Обнаружено, что величина X_0 главным образом является функцией упорядоченности, что видно по соотношению этой величины с $t_1 0$ и ΔAl (рис. 1). Поскольку значения $t_1 0$ (вероятная концентрация Al в положении $(T_1 0)$) и ΔAl $\left[\Delta \text{Al} = t_1 0 - \frac{1}{3} (t_1 m + t_2 0 + t_2 m) \right]$ зависят одновременно от состава и степени порядка, то необходимо ввести новую величину УС (структурная упорядоченность), которая проградуирована для высокого и низкого альбита «Амелия», соответственно, от 0.0 (беспорядок) до 1.0 (максимальный порядок). Градуировка этой линии для альбита совпадает с ΔAl . Для со-

става 28% Ap ($\Delta Al=0.4$) низкой разности приписано значение $УС=1.0$, тогда как разупорядоченные плагиоклазы любой основности должны иметь УС равными 0.0, поскольку для них теоретическая величина $\Delta Al=0.0$. Соединительная линия для 28% Ap на обоих графиках рис. 1 параллельна линии альбита. Она разбита на 10 частей в соответствии со шкалой УС альбита. Таким образом, изолинии УС координируются со значениями t_{10} и ΔAl для плагиоклазов с полным структурным уточнением. При известном составе рис. 1 может использоваться для определения всех структурных характеристик плагиоклазов (t_{10} , ΔAl и УС) по величинам X_0 .

Различные комбинации связанных параметров дают возможность определять структурное состояние плагиоклазов и без знания его состава. На рис. 2 графически изображены соотношения величин X_0-X_2 , которые

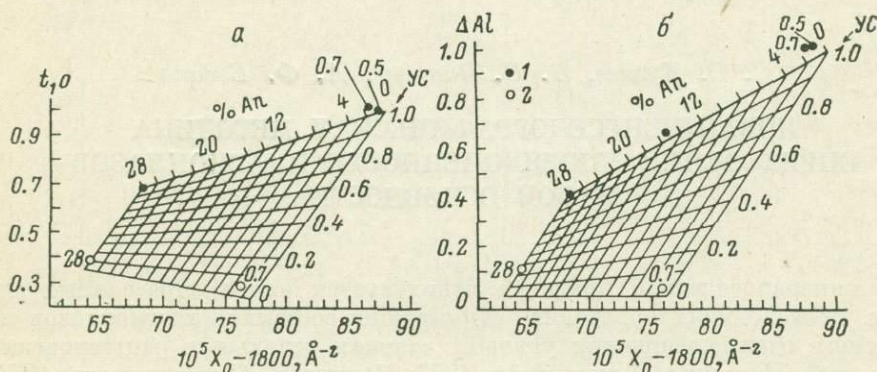


Рис. 1. Диаграмма, показывающая взаимосвязь структурной упорядоченности плагиоклазов (УС) и An-содержания с величинами X_0-t_{10} (а) и в координатах $X_0-\Delta Al$ (б).

Кружками обозначены плагиоклазы с полным структурным уточнением. 0.5% Ap — альбит «Рамона»; 0.7% Ap — альбит «Амелия»; 16% Ap — олигоклас «Камедо»; 28% Ap (низкий) — олигоклас «Митчелл»; 28% Ap (высокий) — олигоклас. Изолинии УС и % Ap проведены путем интерполяции. 1 — низкий плагиоклас; 2 — высокий.

образуют самостоятельные линии низкого и высокого плагиоклазов. По уже указанному принципу произведена градуировка УС, также основывающаяся на значениях ΔAl для плагиоклазов с полным структурным уточнением. На график дополнительно нанесены линии структурного показателя $\Delta 2\theta$ (131—131), показывающие, в каком соотношении с новой методикой оценки упорядоченности могут находиться другие методы, использующие значение $\Delta 2\theta$. Значения $\Delta 2\theta$ (131—131) на кривой низкого плагиоклаза характеризуют анализы, сгруппированные по принципу полного соответствия (параметры ячеек, состав, величины X_i). Линия высокого—низкого альбита «Амелия» с экстремальными значениями $\Delta 2\theta=1^{\circ}55'$ и $1^{\circ}05'$ интерполирована, и соответствующие значения соединены с точками на плагиоклазовых кривых. Непараллельность соединительных линий вызвана фактическим неравночным распределением $\Delta 2\theta$ на плагиоклазовой кривой.

Каждый конкретный анализ характеризуется определенными величинами X_0 и X_2 и естественным образом располагается в поле, ограниченном природными низкими плагиоклазами и линией теоретического разупорядочения ($УС=\Delta Al=0.0$). Изолинии структурных констант позволяют без знания состава плагиоклаза вполне однозначно оценить его состояние. Рис. 2 показывает также, что величины X_0 некоторым образом связаны и с содержанием Ap, однако из-за ограниченных данных по высоким плагиоклазам пока затруднительно дать обоснованную калибровку по содержанию Ap. В то же время показанные на рис. 1 изолинии % Ap, прямолинейная отстройка которых базируется только на анализах с полным структурным уточнением, т. е. носит в известном смысле чисто теоретический характер,

могут быть использованы для непосредственной оценки основности плагио-
клаза по величинам X_0 и структурным константам, определенным по рис. 2.

На рис. 2 показано также соотношение величин $X_0 - X_1$ и $X_0 - X_4$.
Как видим, принципиальное положение изолиний ΔAl и УС не меняется;
эти графики тоже могут служить для численной оценки структурных кон-
стант.

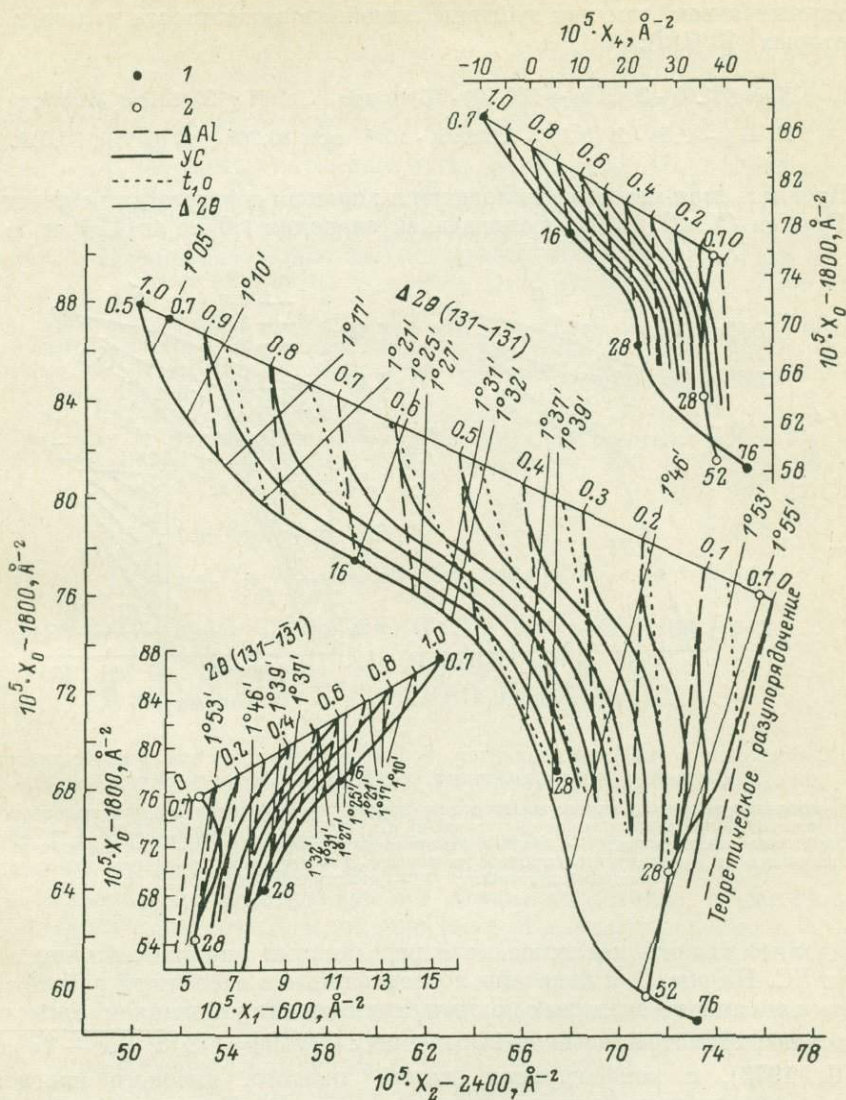


Рис. 2. Диаграммы для определения упорядоченности плагиоклазов по величинам X_0 и X_4 .

Кружками отмечены анализы с полным структурным уточнением; 1 — низкий плагиоклаз; 2 — высокий.

Хотя предлагаемая методика и ограничена рамками основности 0—28% Al_2O_3 , использование других связанных параметров расширяет возможности структурной интерпретации. В частности, нами показано, что при известном составе в диапазоне 0—60% Al_2O_3 довольно информативным для оценки УС и ΔAl является X_4 (Кумеев, 1980).

Для определения содержания Al_2O_3 можно пользоваться величиной X_3 , поскольку выяснено, что в диапазоне 0—50% Al_2O_3 изменения этого па-

раметра линейны и практически не зависят от принадлежности плагиоклаза к низкой или высокой сериям. Уравнение имеет следующий вид:

$$\% \text{An} = (0.039 - 4.06 \cdot X_3) \cdot 10^5.$$

Удобство использования описываемой методики заключается в том, что для определения упорядоченности не требуется производить расчеты элементарных ячеек, так как найдены линейные зависимости величин X_i и некоторых 2θ (hkl):

$$X_0 = [44.05 \cdot 2\theta(1\bar{3}1) + 560.10] \cdot 10^{-5} \text{ при } 29.34^\circ < 2\theta(1\bar{3}1) < 30.18^\circ,$$

$$X_2 = [-92.50 \cdot 2\theta(0\bar{4}1) + 5273.55] \cdot 10^{-5} \text{ при } 30.20^\circ < 2\theta(0\bar{4}1) < 30.54^\circ.$$

Предлагаемая методика находится в хорошем соответствии с методикой Х. Кролла (Kroll, 1978), оценивающей значения t_{10} по $tr[1\bar{1}0]$ и $\% \text{An}$.

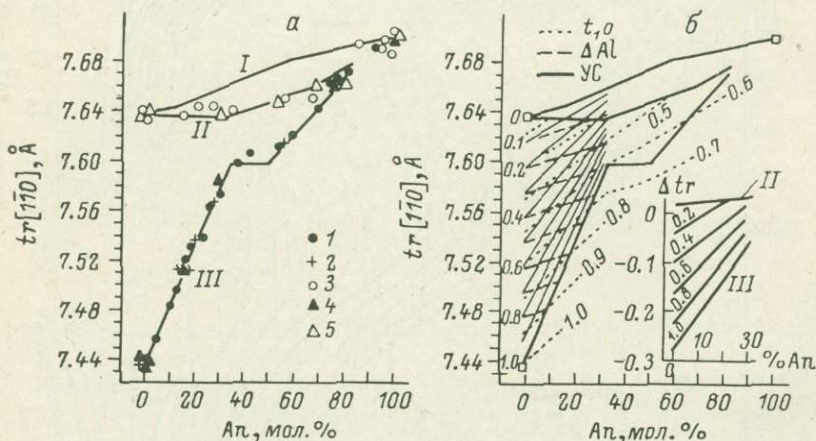


Рис. 3. Значения $tr[1\bar{1}0]$ плагиоклазов, использованных для построения диаграммы рис. 2. Развертка плагиоклазовых серий по Х. Кроллу (Kroll, 1978).

I — группировки анализов низкого плагиоклаза (среднее по 2—4 анализам), использованы параметры ячеек из более ранних работ (Vambauer et al., 1967; Viswanathan, 1973); *2* — отдельные анализы низкого плагиоклаза; *3* — анализы высокого плагиоклаза; *4* и *5* — анализы низких и высоких плагиоклазов с полным структурным уточнением. *I* — теоретическое разупорядочение; *II* — высокий плагиоклаз; *III* — низкий плагиоклаз.

и позволяет увязать последнюю с определениями упорядоченности в терминах УС. На рис. 3, а показаны исследованные в настоящей работе группировки анализов и анализы с полным структурным уточнением. Расчет произведен по параметрам ячеек по выражению: $tr[1\bar{1}0] = 1/2\sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \gamma}$ (Kroll, 1973), а конфигурация линий низкого, высокого плагиоклазов и теоретического разупорядочения — по Х. Кроллу (Kroll, 1978). Наиболее четкое разграничение серий в области 0—30% Ап, и эта область откалибрована в значениях ΔAl и УС (рис. 3, б); линии t_{10} — по Х. Кроллу (Kroll, 1978). Область плагиоклазов от 30 до 60% Ап, по всей видимости, может быть уточнена в развертке низкого ряда, но ввиду его малого отличия от разупорядоченного состояния точность определений УС здесь невелика. Для высокоосновных разностей значимой оценки структурного состояния по величинам $tr[1\bar{1}0]$ произвести нельзя.

Новая методика исследования плагиоклазов позволяет количественно оценить упорядоченность в терминах УС, которая гармонично скоординирована с Al-распределением плагиоклазовых структур. Методика может быть существенно расширена и улучшена при появлении новых анализов с полным структурным уточнением.

Витязев В. В., Кумеев С. С. Программа расчета параметров решетки полевых шпатов методом наименьших квадратов. — В сб.: Эпитаксиальные пленки и их использование. Элиста, Калмыцкий унив., 1973, с. 103—109.

Каменцев И. Е., Блюмштейн Э. И. Рентгеновское определение состава и Al-Si упорядоченности плагиоклазов. — В сб.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., «Наука», 1974, с. 94—100.

Каменцев И. Е., Сметанникова О. Г. Определение Al-Si упорядоченности в плагиоклазах. — Геохимия, 1974, № 1, с. 63—68.

Кумеев С. С. Прямое рентгенографическое определение упорядоченности плагиоклазов низкой—средней основности. — ДАН СССР, 1980, 251, № 5, с. 1240—1242.

Фергусон Р. Б., Трэйл Р. Дж., Тейлор В. Х. Кристаллические структуры низкотемпературного и высокотемпературного альбитов. — В кн.: Физика минералов. М., «Мир», 1964, с. 57—97.

Bambauer H., Eberhard E., Viswanathan K. The lattice constants and related parameters of «plagioclases (low)». — Schweiz. miner. und petrogr. mitt., 1967, 47, N 1, p. 351—364.

Kroll H. Estimation of the Al, Si distribution of feldspars from the lattice translations Tr [110] and Tr [110]. — Contrib. Mineral and Petrol., 1973, 39, N 2, p. 141—156.

Kroll H. The structures of heat-treated plagioclases An_{28} , An_{52} , An_{69} and the estimation of Al, Si order from lattice parameters (c). — Phys. and Chem. Miner., 1978, 3, N 1, p. 76, 77.

Phillips M. W., Colville A. A., Ribbe P. H. The crystal structures of two oligoclases: a comparison with low and high albite. — Z. Kristallogr., 1971, 133, p. 43—45.

Slemmons D. Observation on order-disorder relations of natural plagioclase. — Norsk. Geol. Tidsskr., 1962, Bd 2, p. 533—554.

Smith J. V. Feldspar minerals. T. 1. Berlin e. a. Springer, 1974.

Viswanathan K. Kationen-austausch von peristeriten mit beobachtungen an pulver — und einkristall aufnahmen. — Contrib. Mineral. and Petrol., 1973, 41, N 2, p. 145—150.

Е. М. Доливо-Добровольская

ВЛИЯНИЕ СИММЕТРИИ НА ДОПУСТИМОСТЬ ПЕРЕСТАНОВКИ ИНДЕКСОВ h И k В КРИСТАЛЛАХ СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ

В тригональных, тетрагональных и гексагональных кристаллах оси симметрии 3, 4 и 6-го порядков приводят к равенству параметров решетки по осям X и Y и равенству единичных отрезков, отсекаемых плоскостями. Казалось бы, мы вправе менять местами индексы h и k в символах плоскостей и символах соответствующих им отражений. Такое представление подкрепляется также тем, что используемые при индцировании в порошковых методах квадратичные формы не позволяют различать индексы, соответствующие осям X или Y .

На самом деле далеко не всегда индексы h и k взаимозаменяемы. Особенно просто такое традиционное заблуждение можно проследить на кристаллах с ромбоэдрической ячейкой.

Индцирование дифракционных отражений от кристаллов с R -ячейкой, как правило, производится в гексагональных осях. Ячейка в таком случае представляется в виде параллелепипеда, дважды «центрированного» по объему (рис. 1). Индексы, соответствующие отражающим плоскостям и отнесенные к гексагональным осям, в силу погасаний должны подчиняться следующим правилам: $h-k+l=3n$ или $-h+k+l=3n$. Соответствие первому или второму правилу погасаний связано с разным выбором ячейки: а) если ближайший к оси X центрирующий ячейку узел имеет координаты $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ (ячейка на рис. 1 выделена сплошной линией), то присутствуют отражения, подчиняющиеся правилу $-h+k+l=3n$. б) если ближайший центрирующий узел имеет координаты $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$ (ячейка выделена прерывистой линией), то соответствующее правило погасаний $h-k+l=3n$.

Если просмотреть карточки из американской картотеки по порошковым данным Powder Diffraction File (JCPDS), то оказывается, что очень часто в одном и том же соединении часть индексов подчиняется одному правилу, часть — другому. Такая картина прослеживается по всем выпускам, даже последних лет.

Было взято наугад 10 карточек из разных классов минералов. В пяти из них была подобная картина. Причем процент «примешанных» индексов достаточно высок: 25% — в кальците, 35% — в ильмените, по 10% — в корунде и доломите. В кальците неправильно дан индекс даже для самой интенсивной линии. Примечательно, что на трех карточках стоит высший балл достоверности — звездочка. В этих случаях часть отражающих плоскостей проиндексирована в одной ячейке, часть — в другой. Иначе говоря, приведены индексы отражений от плоскостей, которые вообще не могут

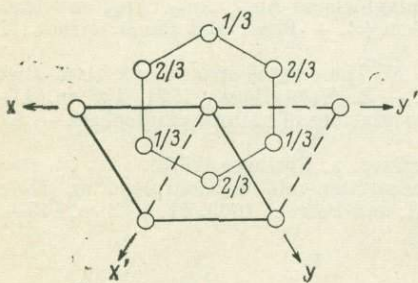


Рис. 1. Ромбоэдрическая ячейка, описанная в гексагональных осях. Два способа выбора ячейки (оси XU и $X'Y'$).

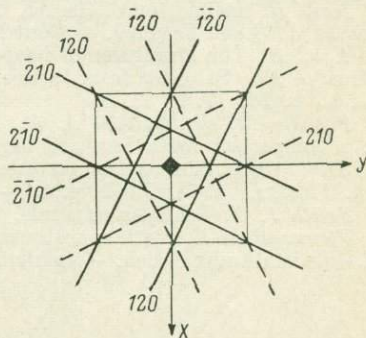


Рис. 2. Две системы плоскостей, симметрично не связанных осью 4-го порядка.

проявить себя в дифракционной картине. К такому результату приводит обычная перестановка индексов h и k .

Вполне обоснованно подозрение, что исследователи весьма легко делают эту перестановку не только в R -ячейках, где, кстати, это легко проверить, но и во всех других ячейках тригональной, тетрагональной и гексагональной сингоний. На самом деле эквивалентность индексов h и k зависит от симметрии кристалла. И далеко не всегда индексы отражений, например 120 и 210, являются идентичными.

Наглядной иллюстрацией служит рис. 2, на котором приведен случай тетрагональной симметрии, когда имеется только ось 4-го порядка. Совокупность плоскостей, связанных осью 4, будет (120), (210), (210) и (120) (плоскости изображены сплошной линией). Плоскости с переставленными индексами h и k (210) и др. (штриховые линии) симметрично с ними не связаны. И только тогда, когда появляются элементы симметрии, проходящие по диагональному и координатному направлениям, все восемь плоскостей оказываются симметрично связанными. В этом случае перестановка индексов h и k в символах плоскостей становится правомерной.

Следовательно, в точечных группах 4, $4/m$, $\bar{4}$ перестановку индексов h и k в символах плоскостей (hkl) и ($hkl0$) делать нельзя, в точечных группах $4mm$, $\bar{4}2m$, 422 , $4/mmm$ — можно. Символы типа $h00$ и $0h0$, $h0l$ и $0hl$ * являются эквивалентными.

Перейдем теперь к индексам отражений. Дифракционная симметрия выше точечной симметрии в соответствии с законом Фриделя о центросимметричности дифракционного эффекта, поскольку к симметрии точечной группы прибавляется центр инверсии и равнодействующие элементы симметрии. Все точечные группы тетрагональной сингонии сведутся тогда

* См. примечание к табл. 1.

к двум дифракционным классам симметрии (классам Лауэ): $4/m$ (точечные группы 4 , $4/m$, $\bar{4}$) и $4/m\bar{m}\bar{m}$ (точечные группы $4mm$, $\bar{4}2m$, 422 , $4/m\bar{m}\bar{m}$).

Необходимо уточнить, что переход к дифракционной симметрии в нашем изложении носит формальный характер, так как, говоря ранее о самих плоскостях, мы по сути учли этот центр симметрии, поскольку символы (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ обозначают одну и ту же серию плоскостей.

Те же самые рассуждения относятся к тригональной и гексагональной сингониям. Соответствующие дифракционные классы симметрии $\bar{3}$ и $\bar{3}m$, $6/m$ и $6/m\bar{m}\bar{m}$.

В табл. 1 перечислены точечные группы и соответствующие им пространственные группы всех сингоний средней категории, симметрия которых не допускает перестановки h и k в указанных типах индексов отражения и соответствующих им символах плоскостей.

Таблица 1

Пространственные группы, симметрия которых не допускает перестановки индексов h и k в символах типа hkl и $hk0$

Класс Лауэ	Точечная группа	Пространственные группы
Тетрагональная сингония		
$4/m$	4	P_4 P_{4_1} P_{4_2} P_{4_3} I_4 I_{4_1}
	$\bar{4}$	P_4 I_4
	$4/m$	$P_{4/m}$ $P_{4_2/m}$ $P_{4/n}$ $P_{4_2/n}$ I_4/m $I_{4_1/a}$
Тригональная сингония		
$\bar{3}$	$\bar{3}$	P_3 P_{3_1} P_{3_2}
		P_3
для R -ячейки (в ромбоэдрических осях)		
$\bar{3}$	$\bar{3}$	R_3
		R_3
$\bar{3}m$	32	R_32
	$\bar{3}m$	R_3m R_3c
	$\bar{3}m$	R_3m R_3c
Гексагональная сингония		
$6/m$	6	P_6 P_{6_1} P_{6_2} P_{6_3} P_{6_4} P_{6_5}
	$\bar{6}$	P_6
	$6/m$	$P_{6/m}$ $P_{6_3/m}$

Примечание. Если R -ячейка рассматривается в гексагональных осях, то перемена индексов h и k не допускается в символах типа hkl , $h0l$, $0kl$. Исключением являются те символы, в которых каждый из индексов h , k и l одновременно кратен 3, например 603 , 639 и т. д.

Все сказанное имеет значение не только для исследовательской работы, но и для практической деятельности. Например, при резке монокристалла или при его огранке достаточно повернуть кристалл не той «головкой», чтобы допустить брак. Причем вероятность получения брака без учета симметрии может быть достаточно большой, порядка 0.5. Неэквивалентность символов надо учитывать также в различных структурно-морфологических и во всех других работах, связанных с ориентацией монокристаллов и выявлением отдельных серий плоскостей.

В порошковых методах исследования этот вопрос представляет особый интерес.

Теоретически в структуре могут существовать обе не связанные симметрией плоскости (hkl) и (khl) . Но одна из них, как правило, является структурно более важной (если нет случая псевдосимметрии). Различить не связанные симметрией плоскости на уровне порошкового метода нельзя, за исключением случаев с R -ячейкой. Обе серии плоскостей дадут один дифракционный конус — угол отражения будет одинаковым. Но экспери-

ментально определяемая интенсивность для данного значения межплоскостного расстояния d будет представлять собой сумму слагаемых величин интенсивностей, различных по значению, причем часто одно из слагаемых является достаточно малым. Вклад по интенсивности структурно более важной плоскости будет определяющим, и именно ее индекс должен быть приписан данному значению d . Таким образом, далеко не всегда в порошковых данных индекс отражения, стоящий рядом со значением d , соответствует действительности.

Правильный индекс можно получить в том случае, если привлечь монокристалльные структурные данные, т. е. учесть взнос по интенсивности каждой из таких серий плоскостей. Это сделать нетрудно. В настоящее время расшифровано достаточно большое число структур. Кроме того, в последнее время появляется все больше расчетных дифрактограмм порошков, в которых межплоскостные расстояния d и интенсивности I вычисляются на основе структурных данных, полученных на монокристаллах. В последних выпусках американской картотеки Powder Diffraction File (JCPDS) таких карточек становится все больше. Выпущен отдельный том расчетных дифрактограмм силикатов (Borg, Smith, 1969). В расчетных дифрактограммах такие неэквивалентные индексы разделяются.

Желательно, чтобы организации и лица, в том числе и JCPDS, выпускающие соответствующие картотеки порошковых данных, не только усилили контроль за вновь поступающим материалом, но и попутно проводили ревизию старых порошковых данных при переизданиях.

В случае R -ячеек правильная индцировка контролируется просто, без привлечения монокристалльных данных, на основании правил погасания.

В заключение в табл. 2 приведены исправленные индексы отражений для двух важных минералов с R -ячейкой: корунда и кальцита. Данные из карточек американской картотеки Powder Diffraction File (JCPDS) высшей степени достоверности — со звездочкой. Корунд проиндцирован в ячейке, допускающей присутствие отражений, подчиняющихся закону погасаний $-h+k+l=3n$, кальцит — закону $h-k+l=3n$.

Таблица 2

Исправленные индексы отражений для карточек Powder Diffraction File (JCPDS)

Кальцит CaCO_3 , карточка 5-586, правило погасания $h - k + l = 3n$		Корунд Al_2O_3 , карточка 10-173, правило погасания $-h + k + l = 3n$	
d	hkl (гекс.)	d	hkl (гекс.)
3.035	014	1.404	214
2.095	022	1.1382	131
1.626	121	1.0175	042
1.587	0.1.10	0.9976	2.1.10
1.525	124		
1.518	028		
1.356	127		
1.1795	1.2.10		
1.0613	0.2.14		
1.0473	044		

ЛИТЕРАТУРА

- Borg I. Y., Smith D. K. Calculated X-Ray Powder Patterns for Silicate Minerals. — Geol. Soc. America, Colorado, 1969.
JCPDS. Powder Diffraction File. — Swarthmore, Pennsylvania, USA.

О НЕКОТОРЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ И ЧАСТЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА

Одной из главных проблем науки является построение системы объектов и их популяций, т. е. выявление следующих факторов: перечня существующих, процесса образования, генетических связей, абстрактных и конкретных свойств (существующие во времени и пространстве при условиях P и T) элементов системы, их комбинаций — объектов, наборов популяций из объектов на уровнях системы и совокупностей уровней.

Система объектов — кристаллических химических соединений — формируется из 92 элементов-атомов, способных к химическому взаимодействию (число элементов увеличивается с повышением уровня). В природе кристаллическим химическим соединениям соответствуют мономинеральные зерна, существующие в виде популяций в мономинеральных и полиминеральных горных породах. Породы формируют подуровень — кору Земли, которая в свою очередь входит в состав ядерного уровня, реализуемого на планете Земля. Генетические связи между минералами прослеживаются при геотаксических (Oswald, Günter, 1979) и трансформационных (Франк-Каменецкий и др., 1973) переходах, которые коррелируются с родственными отношениями между кристаллическими структурами. Поэтому изучение структурного родства имеет для проблемы минералообразования первостепенное значение.

Исследование родственных отношений между структурами было начато в первых рентгеноструктурных расшифровках (Ewald, Hermann, 1931). Было установлено родство ряда структур при упорядоченном замещении (например, между Cu , CuAu , Cu_3Au), внедрении (например, между Cu , NaCl , ZnS), при деформации — смещении ($\text{Cu} - \gamma\text{Mn}$) (Laves, 1944). Родство структур определялось и по другим признакам: по типу связи, координации, сочленения полиэдров и т. д. Затем было предположено, что три перехода: упорядоченное замещение, внедрение и смещение атомов и их группировок объединяют все структуры в единую систему, развивающуюся от простейших объектов к сложным (Смирнова, 1958). Три перехода были названы конструктивными законами (Смирнова, Белов, 1974). Цель данного исследования — проследить родственные связи в фундаментальных сетках Шубникова в аспекте конструктивных переходов.

Кристаллические химические объекты характеризуются упорядоченным размещением элементов, т. е. обладают признаком, свойственным кристаллической структуре. Признаки-объекты также формируют систему по законам, общим для всех систем. Кристаллические структуры-объекты образуют популяции — структурные типы. Элементами структурных типов являются атомы и их группировки, в том числе координационные многогранники. Атомам в структуре соответствуют орбиты (правильные системы точек) с определенными значениями координат и точечной симметрией. Трехмерные орбиты образованы из деталей — двумерных орбит-сеток. Точкам сеток соответствуют атомы, группировки, n -угольникам — координационные полиэдры. Плоские орбиты при определенных значениях координат образуют 11 частных сеток (Шубников, 1916; Wells, 1956; Смирнова, Межуева, 1966; Fischer, 1968). Сетки (рис. 1) состоят из элементов: точек и n -угольников ($n=3, 4, 6, 8, 12$). В дальнейшем n -угольнику будем обозначать цифрами. Только три сетки монотипны и состоят из однотипных n -угольников ($3^6, 6^3, 4^4$), остальные — содержат два разных n -угольника ($3636, 3^34^2, 3^46, 343^24, 48^2, 3(12)^2$) или три ($3464, 4612$). Сетки, содержащие один и тот же многоугольник (монотипные относительно его), входят в состав 5 классов толерантности: многоугольник 3 содержится в сетках $3^6, 3636, 3^34^2, 3^46, 343^24, 3(12)^2, 3464$; 4 — в $4^4, 3^34^2, 343^24, 48^2, 3464$,

46 (12); 6 — в 6^3 , 3636 , 3^46 , 3464 , $46(12)$; 8 — в 8^24 ; 12 — в $3(12)^2$, $46(12)$. Фигура 3 наиболее примитивна, т. е. $3 < 4 < 6 < 8 < 12$. В соответствии с этим сетки образуют 5 уровней $3^6 < 4^4$, 3^34^2 , $343^24 < 6^3$, 3636 , 3^46 , $3464 < 48^2 < 3(12)^2$, $46(12)$. Монотипные сетки 3^6 , 4^4 , 6^3 являются фундаментальными родоначалниками трех уровней ($3 < 4 < 6$). В этом случае состав уровней: 3^6 , $3(12)^2 < 4^4$, 3^34^2 , 343^24 , $48^2 < 6^3$, 3636 , 3^46 , 3464 , $46(12)$. Из 11 сеток (рис. 1) семь сеток будут иметь гексагональную симметрию с группами симметрии $rbmtt$ (рис. 1, а, б, г, з, к, л) и pb (1, е),

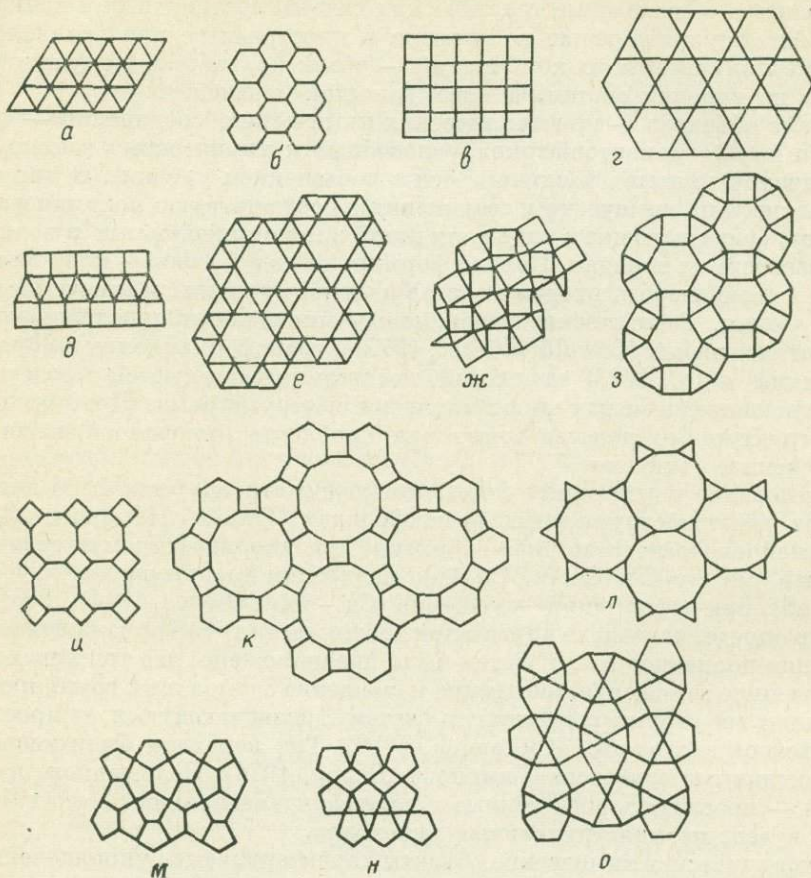


Рис. 1. Сетки Шубникова.

а — 3^6 ; б — 6^3 ; в — 4^4 ; г — 3636 ; д — 3^34^2 ; е — 3^46 ; ж — 343^24 ; з — 3464 ; и — 48^2 ; к — $46(12)$; л — $3(12)^2$ и производные от них м — $5^3 \cdot 5^4$; н — $4545 \cdot 3535 \cdot 3545$; о — $5353 \cdot 5354$.

три — тетрагональную с группами $r4mtt$ (1, в, и) и $r4mtg$ (1, ж), одна — ромбическую с группой $sttt$ (1, д).

Из трех исходных фундаментальных сеток (рис. 1, а, б, в)* другие сетки могут быть получены в результате упорядоченного удаления одной или нескольких точек: из 1, а — 1, б, г, е, л с образованием сверхструктур к 1, а; из 1, з — 1, к удалением по корундовому закону шестиугольника (аналогично удалению точки из 1, а при переходе в 1, б); из 1, в — 1, и удалением общей вершины двух треугольников (или квадратов по шахматному закону) с дополнительной деформацией. Деформацией также можно получить: 1, б, в, г, д, ж из 1, а; 1, д из 1, в; 1, з из 1, е; 1, ж из 1, в или 1, и (не выделяя половины числа квадратов в шахматном порядке). Деформация осуществляется как n -гонализация с переходом одних типов

* В дальнейшем слово «рисунок» опущено.

n -угольников в другие, как разворот n -угольников. Ряд сеток являются конечными членами структурных гомологических серий: 1, a и 1, e с промежуточным членом—гибридом 1, d , в котором лента квадратов чередуется с лентой треугольников; 1, d и 1, $ж$ — родоначальники политической серии, определяющие сочленение лент квадрат—ромб—квадрат—ромб двумя

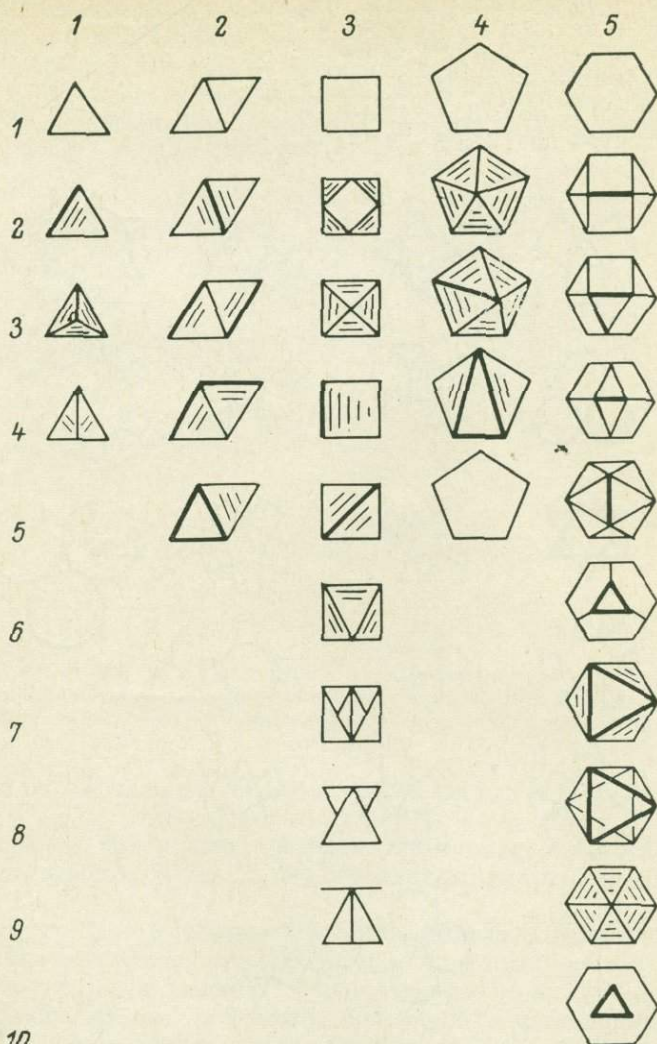


Рис. 2. Полиэдры, соответствующие n -угольникам ($n=3, 4, 5, 6$), тетраэдр (21, 31, 41, 53, где первая цифра — номер столбца, вторая — номер ряда), полуоктаэдр (21, 33), двойной тетраэдр (22, 32, 42), одношапочная тригональная призма (52), октаэдр (22, 33, 63, 85) и т. д.

Жирные линии — верхние, параллельные плоскости чертежа.

способами: 1, $з$ и 1, $к$, содержащие общую зигзагообразную ленту 4—6—4—6. Переходы осуществляются также в результате изменения сочленения элементов: в 1, $б$ шестиугольники сочленяются по ребру, в 1, $г$ — по вершине, в 1, $е$, $з$, $к$ — изолированы. В 1, $л$ 12-угольники соединяются по ребру, в 1, $к$ — изолированы. В 1, $е$ квадраты соединяются по 4 ребрам, в 1, $д$ — по 2 ребрам, в 1, $ж$, $з$ — по вершинам, в 1, $и$, $о$, $к$ — изолированы. Такая же картина имеет место и для треугольника.

Комбинации сеток в пространстве определяют строение сводных структурных миналов (сс-миналов, т. е. кварков структур кристаллических соединений), так как задают все возможные пустоты. Все сетки могут

накладываться по типу AA (без сдвига) и по типу $AB, A'B'$ (со сдвигом) (Смирнова, 1976). В первом случае образуется система n -угольных призм ($n=3, 4, 6, 8, 12$), которые могут быть центрированы полностью или частично. Центрирующие атомы образуют сетки, которые, в частности, могут находиться в плоскости исходных сеток, например:

$3^6 (1, a)$ — над: 6 в 6^3 , 6 в 3636 , 6 в 3^6 , 6 в 3464 , 12 в $46(12)$, 12 в $3(12)^2$;

$6^3 (1, б)$ — над: 3 в 3^6 , 3 в 3636 , 3 в 3464 , 3 в $3(12)^2$, 6 в $46(12)$;

$4^4 (1, в)$ — над: 4 в 4^4 , 4 в 343^24 , 8 в 48^2 , 4 в 48^2 , 4 и 8 в 48^2 ;

$3636 (1, г)$ — над: 4 в 3464 , 4 в $46(12)$;

$343^24 (1, ж)$ — над: 3 в 343^24 ;

$5^3 \cdot 5^4 (1, м)$ — над: 4 и 3 в 343^24 , 4 в 3^34^2 .

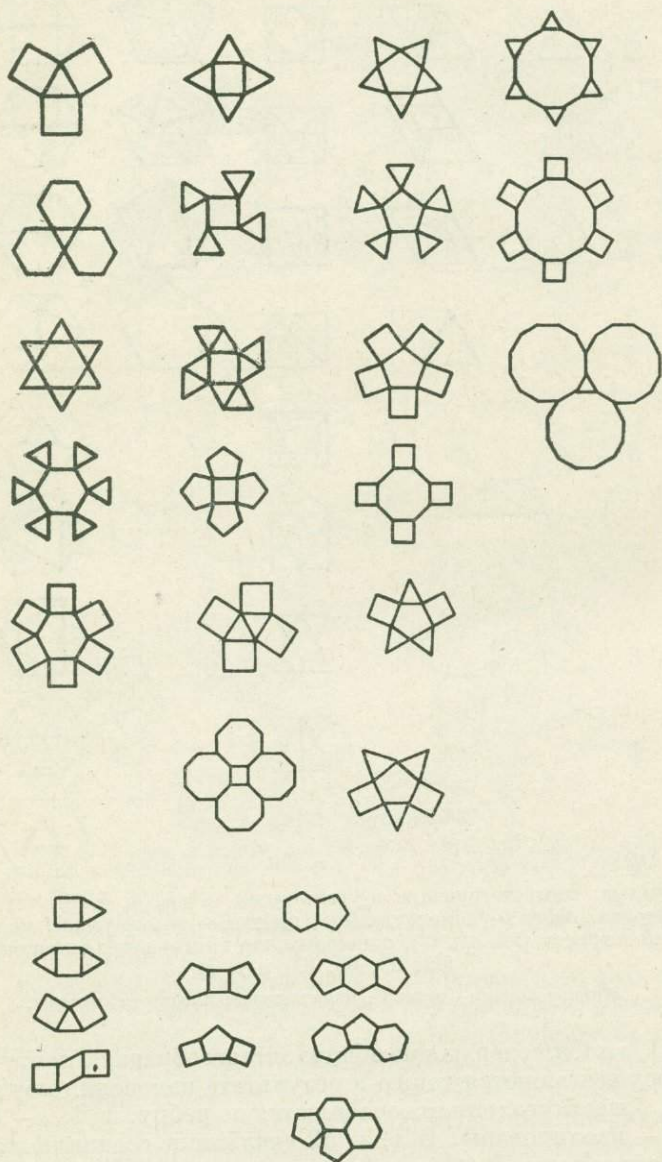


Рис. 3. Комбинированные s -элементы из 11 сеток Шубникова и некоторых их производных.

Итак, центрирующие сетки — те же представители 11 сеток и их производные (1, м). Они же центрируют нижеуказанные ss -миналы.

11 сеток могут комбинироваться со сдвигом, поворотом относительно друг друга по типу АВ, А'В'. При сохранении осей 3 (гексагональная, кубическая система), псевдоосей 3 (любая система) могут чередоваться n -угольники 3, 6, 12. При сохранении осей 2, 4 квадрат 4 чередуется с 4, 8, 6, центрированным 8 (1, о), ромбом (1, е, ж) и т. д. Помимо одинаковых сеток, возможно чередование разных сеток с образованием сс-миналов.

Чем больше параметр ячейки, тем больше число разных наборов сеток, но не число разных сеток в наборе (не более 2—4). При малых параметрах ячейки структуры образованы сетками 3^6 и 4^4 , их комбинациями, при больших — 6^3 , 3636 (включая 3^6), далее 3464 со всеми предыдущими и т. д.

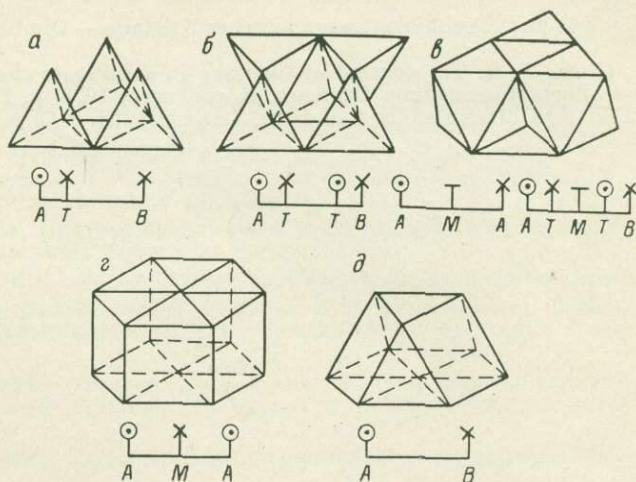


Рис. 4. Сс-минал из сеток 3^6 (а) с заполнением октаэдрических (М) и тетраэдрических (Т) пустот в сс-минале между плотноупакованными слоями А и В и производные с-миналы (а, б, в, д), показанные методом полиэдров и кристаллограмм-штрихдиаграмм.

Максимальный параметр сетки $46(12)$ почти в пять раз больше, чем у сетки 3^6 .

Сетки могут быть проекциями, сечениями структур, их слоев из полиэдров. Соответствующие 3, 4, 5, 6-угольникам многогранники приведены на рис. 2.

Из сеток могут быть вырезаны комбинированные плоские с-элементы (рис. 3), которым соответствуют комбинации полиэдров (рис. 2).

Сводные структурные миналы, образующиеся при комбинировании сеток 3^6 , показаны на рис. 4 методом полиэдров и штрихдиаграмм. Из сс-миналов образуются производные с-миналы при заполнении октаэдрических и тетраэдрических пустот разными способами.

Итак, система деталей — фундаментальных сеток Шубникова — строится по общим конструктивным законам из простейшей монотипной 3^6 . Сс-миналы и комбинированные элементы этих сеток — также фундаментальны и определяют строение многочисленных производных структурных типов, одиночных и комбинированных группировок атомов. Производные структурные типы образуются из фундаментальных сс-миналов по конструктивным законам.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Смирнова Н. Л. Возможные сверхструктуры при размещении атомов по узлам одной из примитивных подрешеток в структурном типе CsCl. — Зап. ВМО, 1958, 87, вып. 5, с. 627.

Смирнова Н. Л. Родственность структурных типов и изоморфизм. — В кн.: Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л., «Наука», 1976, с. 130—135.

Смирнова Н. Л., Белов Н. В. Основные понятия кристаллохимии. — В кн.: История и методология естественных наук. Геология. Вып. 13, М., «Наука», 1974, с. 75—84.

Смирнова Н. Л., Межуева Л. С. Возможные значения переменной координаты в моновариантных сетках гексагональной и тетрагональной сингонии. — Ж. структ. химии, 1966, 7, вып. 7, с. 566—576.

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Кристаллохимия трансформационных превращений глинистых минералов. — Зап. ВМО, 1973, 102, вып. 2, с. 129—142.

Шубников А. В. К вопросу о строении кристаллов. — Изв. СПб. АН, 1916, 10, вып. 9, с. 755—779.

Ewald P. P., Hermann C. Strukturbericht. |Leipzig, 1931.

Fischer W. Kreispackungsbedingungen in der Ebene. — Acta Crystallogr., 1968, A24, N 1, p. 67—81.

Laves F. Ähnlichkeit und Mischbarkeit anorganischer Kristalle. — Die Chemie, 1944, 57, S. 30—33.

Oswald H. R., Günter J. R. The concept of topotaxy in solid state chemistry. In: Fifth European crystallographic meeting. Denmark, Kopenhagen, 1979, p. 272.

Wells A. F. The third dimension in chemistry. Oxford, 1956.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	С.
Д. Ю. Пушаровский, Н. В. Белов. Химические и геометрические факторы, определяющие геокристаллохимические особенности мотивов из (Si, O)-, (Ge, O)- и (P, O)-тетраэдров	3
А. А. Кашаев, А. Н. Сапожников. О кристаллических структурах канкринитовых и содалитовых минералов	7
Ю. З. Нозик. Нейтронографический метод исследования кристаллохимических особенностей структуры минералов	9
А. И. Кожков. К вопросу о систематике и идентификации метамиктных минералов	16
В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Е. Н. Котельникова. Формы преемственности полиптиции при гидротермальном преобразовании слоистых силикатов	21
В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Х. де Д. Варела. Структурные преобразования каолинита и мусковита в Zn-содержащих гидротермальных средах	25
Ю. С. Дьяконов. Новые данные о разновидностях и идентификации гидробиотитов	39
Ю. С. Дьяконов, И. А. Львова. Смешанослойные минералы типа Na-вермикулит—(Mg, Ca)-вермикулит	46
Т. В. Вараксина, В. Н. Зырянов, И. В. Рождественская, О. В. Франк-Каменецкая. Кристаллическая структура промежуточного альбита	52
Т. Н. Науй, И. Е. Каменцев, С. К. Филатов. Высокотемпературное рентгеновское исследование низкого альбита, максимального микроклина и процесса их гомогенизации	57
М. Г. Горская, Н. В. Котов, О. В. Франк-Каменецкая. Рентгеновское исследование гексагонального синтетического аналога гидросодалита	64
Н. И. Органова, И. М. Марсий, Г. Б. Бокий. Рентгенографическое изучение трех образцов лунных пироксенов	68
Р. С. Бубнова, С. К. Филатов. Пределы и характер изоморфной смесимости ванадиевых аналогов клинопироксенов $LiVO_3$ и $NaVO_3$	73
М. Г. Горская, О. В. Франк-Каменецкая, И. В. Рождественская, Н. В. Котов. Уточнение кристаллической структуры Ti-ваденита	79
И. Г. Жильцова, В. И. Лудиков, Г. А. Сидоренко, А. А. Валужева. О стабильности кристаллической структуры уранофана	82
А. И. Кожков, О. Ю. Дубик. О полиморфной модификации $MnTa_2O_6$ со структурой типа воджинита	87
М. А. Немойтин, Р. А. Звинчук, Г. С. Шипова, Г. А. Митенков, Л. Н. Емелина. Новые данные по рентгенографии пуроранита	89
И. М. Руманова, Е. А. Генкина. Об особенности кислородной координации двухвалентных катионов в безводных тетраборатах	91
С. К. Филатов, В. В. Кондратьева. Структурный аспект теплового расширения колеманита	96
Б. Я. Брач, Б. Н. Дудкин, И. И. Кожина, Н. В. Чежина. Кристаллохимия твердых растворов оксидов со структурой перовскита	97
С. С. Кумеев, В. В. Витязев, А. Ф. Бовина. Новая рентгенографическая методика определения упорядоченности плаггиоклазов малой основности	101
Е. М. Доливо-Добровольская. Влияние симметрии на допустимость перестановки индексов h и k в кристаллах средней категории	105
Н. Л. Смирнова. О некоторых фундаментальных элементах и частях кристаллического пространства	109

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ
МИНЕРАЛОВ**

*Утверждено к печати
Всесоюзным минералогическим обществом АН СССР*

Редактор издательства *Т. И. Сушкова*
Художник *Д. С. Данилова*
Технический редактор *Ф. А. Юлиш*
Корректоры *Г. А. Мошкина* и *Н. З. Петрова*

ИБ № 20240

Сдано в набор 19.08.81. Подписано к печати 18.12.81. М-30106.
Формат 70×108 1/16. Бумага типографская № 2. Гарнитура
обыкновенная. Печать высокая. Печ. л. 7 1/2 + 2 вкл. (3/8 печ. л.) =
= 11.01 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 11.39. Тираж 1300. Изд. № 7846.
Тип. зак. 646. Цена 1 р. 80 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, 1

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

РЕФЕРАТЫ

УДК 548.736.6

Химические и геометрические факторы, определяющие геокристаллохимические особенности мотивов из (Si, O)-, (Ge, O)- и (P, O)-тетраэдров. Пуцаровский Д. Ю., Белов Н. В. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 3—7.

Рассмотрены основные черты сходства и различия тетраэдрических (Si, O)-, (GeO)- и (P, O)-мотивов. Отмечается, что различия в строении (Si, O)- и (P, O)-тетраэдрических радикалов определяются легким гидролизом связи P—O—P, невозможностью образования 4-мостиковых связей в P-тетраэдрах, меньшим размером и зарядом аниона $[PO_4]^{-3}$ и др. Установлено, что мотивы из конденсированных Ge-тетраэдров по своему разнообразию уступают кремнекислородным. Увеличение отношения Ge : O в большом числе соединений приводит не к высокоассоциированным тетраэдрическим постройкам, а к структурам, содержащим Ge одновременно в тетраэдрах и октаэдрах. Эта особенность германатов связывается с различием в размерах Si^{4+} и Ge^{4+} . Обсуждаются кристаллохимические принципы, управляющие фазовыми переходами соединений с разноразмерными ионами. Библ. — 14 назв.

УДК 548.736.6

О кристаллических структурах канкринитовых и содалитовых минералов. Кашаев А. А., Сапожников А. П. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 7—9.

Каркасы структур канкринитовых и содалитовых минералов могут быть построены наложением нескольких способами пиромалитоподобных тетраэдрических сеток. Если обозначить имеющиеся в этой сетке два сорта шестерных колец через буквы A и B, то задача вывода всех возможных вариантов структур становится эквивалентной выводу плотных упаковок. Каркасы канкринитовых минералов образованы либо наложением сеток (последовательность типа ABAB, обозначенная H), либо поворотом (последовательность типа ABC — П), либо их комбинацией. Каркас содалита получается только за счет смещения сеток (последовательность типа ABCA — С). Ни в одной из экспериментально обнаруженных структур не наблюдается комбинация С и H, С и П или С с H и П. Библ. — 4 назв., ил. — 1, табл. — 1.

УДК 548.3 : 549.736

Нейтроннографический метод исследования кристаллохимических особенностей структуры минералов. Нозик Ю. З. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 9—16.

Рассмотрены возможности и дан обзор некоторых результатов исследования атомной и магнитной структуры, а также динамики решетки минералов методом дифракции и неупругого рассеяния нейтронов на монокристалльных и порошковых образцах. Библ. — 11 назв., ил. — 6, табл. — 1.

УДК 549.001

К вопросу о систематике и идентификации метамиктных образований. Комков А. И. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 16—21.

Предлагается рассматривать в качестве метамиктных разновидностей соответствующих кристаллических минералов лишь такие метамиктные образования, которые при термообработке в момент перехода их из метамиктного состояния в кристаллическое обнаруживают одновременную раскристаллизацию всего метамиктного вещества в виде одной фазы. Состав и кристаллическая структура этой фазы — определяющие факторы при проведении идентификации и систематики метамиктных образований; при этом метамиктные образцы одного и того же или близкого состава, показавшие образование однофазных кристаллических продуктов, но с разными кристаллическими структурами, считаются разными минералами. Метамиктные образования, обнаруживающие при термообработке поэтапную раскристаллизацию метамиктного вещества или одновременную раскристаллизацию нескольких фаз, не могут считаться мономинеральными, и им нельзя присваивать название, отвечающее одному определенному минералу; сущность таких образований может быть определена на основании данных о фазовом составе продуктов их раскристаллизации, данных об их химических составах и в ряде случаев привлечением других данных. Библ. — 9 назв.

УДК 549.07 + 552.002.2

Формы преземнености полиптины при гидротермальном преобразовании слоистых силикатов Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Котельникова Е. Н. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 21—25.

На примерах гидротермального преобразования каолинита, диккита, накрита, метагаллуазита, лизардита и магнезального хлорита в калиевые ди- и триоктаэдрические слюды выявлена преемственность новообразованными минералами полиптиных особенностей исходных слоистых фаз. Отмечается, что структурный контроль при таких реакциях в полной мере возможен только со стороны энергетически устойчивой, не слишком блочной (в отношении распределения Al и Mg по тетраэдрическим и октаэдрическим сеткам) и ненарушенной (в отношении Me—O и Me—OH связей) слоистой матрицы. Библ. — 13 назв., табл. — 3.

УДК 549.07

Структурные преобразования каолинита и мусковита в Zn-содержащих гидротермальных средах. Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Варела Х. де Д. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 25—39.

При $P_{H_2O} = 1$ кбар, $T = 400—600$ °С, экспозиции 3 сут. исследованы структурные и фазовые преобразования каолинита, мусковита иллита с добавкой хлорида (1—3 M растворы) и карбонатов Zn. В хлоридных средах в интервале $T = 450—550$ °С формируются Zn-серпентин и Zn-шинель совместно с андалузитом, муллитом, пирофиллитом, кристобалитом и кварцем. При 450 °С образуется упорядоченная смешанослойная фаза Zn-госудит. Введение в систему S не препятствует появлению Zn-серпентина, который образуется здесь совместно со сфалеритом. В системах с $ZnCl_2$ наблюдается миграция Zn и Si в низкотемпературную область реактора и формирование здесь виллемита. В карбонатных средах такая миграция Zn не отмечается, и весь он остается в реакционной зоне, где формируются

ганти и виллемит. Проведенные эксперименты имеют значение при интерпретации процессов гидротермальных околожильных изменений осадочных пород в присутствии Zn-содержащих растворов. Библиография — 13 назв., ил. — 7, табл. — 4.

УДК 549.623.59

Новые данные о разновидности и идентификации гидробитов. Дьяконов Ю. С. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 39—46.

Приведены типичные дифрактограммы и справочные таблицы, графические и аналитические данные для быстрой идентификации гидробитов по базальным отражениям, регистрируемым от монокристаллов. Идентификация заключается в определении химических разновидностей и количества вермикулитовых слоев в структуре гидробитов. Наряду с новыми результатами для Na и (Mg, Ca)-гидробитов и для разновидностей с неоднородным распределением вермикулитовых слоев систематизированы и данные для более хорошо изученных разновидностей. Библиография — 10 назв., ил. — 6, табл. — 1.

УДК 549.623.59

Смешанослойные минералы типа Na-вермикулит-(Mg, Ca)-вермикулит. Дьяконов Ю. С., Львова И. А. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 46—51.

В природных крупнозернистых триоктаэдрических вермикулитах со смешанным составом межслойных катионов (Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+}) рентгенографически установлено обособление Na^+ и двухвалентных катионов. Обособленные катионы распределяются по различным межслойным прослойкам с образованием смешанослойных структур из Na-вермикулитовых (A) и (Mg, Ca)-вермикулитовых (B) слоев. Содержание B изменяется в пределах от 0 до 0.5—0.6. Характер переслаивания A и B изменяется от статистически беспорядочного до близкого к упорядоченному, причем в последнем случае на дифрактограммах появляются сверхструктурные отражения, обусловленные более или менее сильно выраженным стремлением к переслаиванию в порядке АВ АВ. . . По положению и ширине некоторых характерных базальных отражений можно производить быструю количественную оценку содержания A и качественно оценивать соотношение между Ca^{2+} и Mg^{2+} в B. Библиография — 8 назв., ил. — 3, табл. — 2.

УДК 549.65.21]:548.736

Кристаллическая структура промежуточного альбита. Вараксина Т. В., Зырянов В. Н., Роддественская И. В., Франк-Каменецкая О. В. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 52—57.

Приведены результаты исследования кристаллической структуры промежуточного по Al—Si-упорядоченности альбита, полученного путем ионного обмена из природного ортоклаза-перита. Химический состав образца по данным микронзондового анализа отвечает практически чистому натровому полевому шпату: $\text{Na}_{0.88}(\text{K}, \text{Ca})_{0.01} \text{Al}_{0.88} \text{Si}_{3.05} \text{O}_8$. Пр. гр. $C1$, $a=8.145(4)$, $b=12.835(6)$, $c=7.154(3)$ Å, $\alpha=93.16(3)$, $\beta=116.55(3)$, $\gamma=89.78(3)^\circ$. Распределение алюминия по тетрадрам в исследуемом альбите соответствует промежуточному характеру Al—Si-упорядоченности. Содержание алюминия в T₁ близко, хотя и несколько меньше, чем в исходном моноклинном ортоклазе. Библиография — 20 назв., табл. — 6.

УДК 549.651

Высокотемпературное рентгеновское исследование низкого альбита, максимального микроклина и процесса их гомогенизации. Нгуи Т. Н., Каменцев И. Е., Филатов С. К. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 57—64.

Проведено рентгеновское исследование изменения параметров элементарной ячейки альбита, максимального микроклина и их смеси при нагревании. Для низкого альбита наблюдается изменение параметров a , b , c и угла α , связанное с увеличением расстояния Na—O и разворотом кремнекислородных тетраэдров (увеличение угла T—O—T). Для микроклина наблюдается только изменение параметра a , связанное с увеличением длины связи K—O. В процессе гомогенизации при высокой температуре рефлексы альбита постепенно исчезают. При этом параметр a микроклина постепенно изменяется. Процесс гомогенизации при высокой температуре связан с тем, что размеры структурных полостей кремнекислородного тетраэдрического каркаса Na и K полевого шпата оказываются близкими. Библиография — 13 назв., ил. — 6, табл. — 3.

УДК 536.4

Рентгеновское исследование гексагонального синтетического аналога гидросодалита. Горская М. Г., Котов Н. В., Франк-Каменецкая О. В. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 64—68.

В результате гидротермального синтеза при $P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар и постоянной температуре 450°C из шихты состава: турмалин, бура, NaF получена фаза, по химическим, оптическим и рентгеновским дифракционным данным близкая к минералам группы содалита. Однако рентгеновским исследованием монокристаллов был установлен дифракционный класс $3m$, дифракционная группа $3mR$. Соотношение параметров элементарной ячейки свидетельствует о структурном подобии этой фазы и кубического гидросодалита. Структуру исследуемой фазы аналогично структуре гидросодалита можно представить как упаковку ABC дискретных колец тетраэдров, но, в отличие от гидросодалита, с неупорядоченным распределением Al и Si в тетраэдрах. Симметрия же такой структуры будет описываться пр. гр. симметрии $R3m$, что не противоречит эксперименту. Библиография — 8 назв., ил. — 5, табл. — 20.

УДК 548.735.6]:548.736.632]:523.3

Рентгенографическое изучение трех образцов лунных пироксенов. Органова Н. И., Марсий И. М., Боксий Г. Б. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 68—73.

Проведено рентгенографическое изучение трех образцов пироксенов Луны-24. Показано, что все они представляют собой распавшийся твердый раствор. Измерения размеров элементарных ячеек продуктов распада — пикноита и авгита — позволили приблизительно оценить химический состав и термическую историю образцов. Рассмотрены текстурные особенности исследованных кристаллов и проанализированы возможные причины их возникновения. Библиография — 10 назв., ил. — 3, табл. — 1.

Пределы и характер изоморфной смесимости ванадиевых аналогов кливошироксенитов LiVO_3 и NaVO_3 . Бубнова Р. С., Филатов С. К. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 73—78.

Измерены и проиндцированы дебаэграммы восьми членов ряда $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$. Для этих кристаллов вычислены параметры моноклинной ячейки МНК по 11—17 дифракционным максимумам дебаэграмм. Обнаружена полная изоморфная смесимость данных метаванадатов, а не ограниченная, как считалось ранее. Это дает один из единичных примеров полного изоморфизма Li—Na в кристаллических структурах. Зависимость параметров ячейки от химического состава имеет изломы при $x=1.00$ (6), свидетельствующие об упорядоченном замещении Li—Na в кристаллической структуре типа диопсида. Библ. — 7 назв., ил. — 2.

Уточнение кристаллической структуры Ti-вадеита. Горская М. Г., Франк-Каменецкая О. В., Рождественская И. В., Котов Н. В. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 79—82.

Приведены результаты уточнения кристаллической структуры Ti-вадеита, полученного гидротермальным синтезом из шихты состава $\text{SiO}_2\text{—KOH—TiO}_2$. Подтверждена пр. гр. симметрии $R6_3/m$, $a=6.7789$ (15), $c=9.9364$ (20) Å. R-фактор в анизотропном приближении равен 0.028. Анализ полученных и опубликованных данных показывает, что замена октаэдрического катиона в структурном типе вадеита сказывается в первую очередь на размерах октаэдрического полиэдра. Библ. — 6 назв., ил. — 2, табл. — 5.

О стабильности кристаллической структуры уранофана. Жильцова И. Г., Лудиков В. И., Сидоренко Г. А., Валуева А. А. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 82—87.

В результате синтеза из водных растворов при вариации их состава, концентрации, pH и др. получен гидрогель, который после прогрева до 190° перекристаллизывается в уранофан, близкий к природному по всем параметрам. Показано влияние характера щелочной составляющей (Na, K) на образующийся минерал, а также возможность вхождения натрия (до Na : Ca = 1 : 2) в состав синтетического уранофана при сохранении стабильности его кристаллической структуры. Библ. — 4 назв., ил. — 2, табл. — 4.

О полиморфной модификации MnTa_2O_6 со структурой типа воджинита. Комков А. И., Дубик О. Ю. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 87—89.

У соединения MnTa_2O_6 установлена структура типа воджинита, которая представляет собой метастабильную фазу вплоть до температуры плавления; прокаливание при температурах свыше 1000° С переводит эту фазу в стабильную с колумбитовой структурой. Образование воджинитовой структуры у MnTa_2O_6 из расплава объясняется правилом стабильности Оствальда. Кристаллохимическая формула воджинита представляется в виде: $\text{MnTa}(\text{Mn}_{0.333}\text{Ta}_{0.666})\text{O}_6$. Параметры элементарной ячейки описываемого синтетического воджинита следующие: $a=9.535\pm 0.005$ Å, $b=11.496\pm 0.007$ Å, $c=5.131\pm 0.005$ Å, $\beta=91^\circ 01' \pm 0.3'$. Библ. — 2 назв., табл. — 1.

Новые данные по рентгенографии пуроранита. Немойтин М. А., Звинчук Р. А., Шипова Г. С., Митенков Г. А., Емелина Л. И. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 89—91.

Методами монокристалльной и порошковой рентгенографии установлено существование при комнатной температуре природного халькопирита состава $\text{Cu}_{1.62}\text{Fe}_{1.13}\text{Ni}_{0.66}\text{S}_{2.0}$ (минерал пуроранит) в неупорядоченном состоянии. Ячейка — гранцентрированная кубическая, дифракционный символ $m3mF$ — —. Библ. — 6 назв., ил. — 2, табл. — 1.

Об особенностях кислородной координации двухвалентных катионов в безводных тетраборатах. Руманова И. М., Генкина Е. А. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1980, с. 91—95.

Выявлена нестандартная кислородная конфигурация вокруг двухвалентных катионов средних размеров в тетраборатах с общей формулой $\text{Me}^{2+}\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{Me}^{2+}=\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$). Подробно рассмотрены межатомные расстояния $\text{Me}^{2+}\text{—O}_n$ в пределах 3.2 Å и их отклонения от средних расстояний для IV, V, VI кислородных координаций. На основании анализа отклонений ($\Delta r_{N,n}$) межатомных расстояний $[\text{Me}^{2+}\text{—O}_n$ ($n=4, 5, 6$)] от соответствующих средних значений ($\text{Me}^{2+}\text{—O}_n$) с учетом оценки валентных вкладов каждого из атомов O сделан выбор координационных полиэдров для Me^{2+} в тетраборатах. Катионы Fe, Zn, Mn и Cd оказались в кислородных тетраэдрах, Mg — внутри тригональной бипирамиды. Предложен количественный критерий выбора координационных чисел. Библ. — 10 назв., ил. — 1, табл. — 5.

Структурный аспект теплового расширения колеманита. Филатов С. К., Кондратьева В. В. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 96—97.

Определена ориентировка и величины осей теплового расширения кристаллической структуры колеманита. Приведены уравнения и соответствующая поверхность, характеризующая коэффициенты теплового расширения. Резко анизотропный характер тепловых деформаций составлен с особенностями гетеродесмичной структуры колеманита. Библ. — 7 назв., ил. — 2, табл. — 1.

УДК 548.736.442.6

Кристаллохимия твердых растворов оксидов со структурой перовскита. Брач Б. Я., Дудкин Б. Н., Кожина И. И., Чежина Н. В. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 97—101.

Исследованы условия синтеза и структура твердых растворов $\text{LaMeO}_3\text{—LaAlO}_3$ (Me — Cr, Mn, Fe), содержащих от 1 до 20 мол. % LaMeO_3 . Показано, что даже небольшие добавки переходного элемента приводят к повышению симметрии решетки исходного алюмината лантана до кубической. Во всех исследованных твердых растворах изменение параметра решетки с ростом концентрации подчиняется закону Вегарда. Библ. — 3 назв., ил. — 2, табл. — 2.

УДК 549.651.2 : 539.26

Новая рентгенографическая методика определения упорядоченности плагиоклазов малой основности. Кумеев С. С., Витязев В. В., Бовина А. Ф. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 101—105.

Разработаны новые принципы оценки структурной упорядоченности (УС) плагиоклазов состава 0—30% An, базирующиеся на особенностях Al-распределения в высоких и низких разностях с полным структурным уточнением. Показано, что традиционные определения упорядоченности в терминах ΔAl и $\Delta 2\theta$ (131—131) могут дать лишь качественную оценку, поскольку, кроме альбита, полная теоретическая разупорядоченность в малоосновных плагиоклазах не достигается. Для оценки УС рекомендуется новая методика, основанная на «связанных» параметрах X_i , которые могут быть получены определенной комбинацией параметров ячеек и либо рассчитаны из приводимых уравнений регрессии с использованием углов 2θ (hkl) [CuK_α]. Даются диаграммы, позволяющие определить УС и проконтролировать это определение независимо от состава плагиоклаза по величинам X_i . Одновременно производится автономное определение % An, Al ($T_1\alpha$) и ΔAl . Библ. — 12 назв., ил. — 3.

УДК 548.734.32 : 0.36

Влияние симметрии на допустимость перестановки индексов h и k в кристаллах средней категории. Доливо-Добровольская Е. М. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 105—108.

Существует традиционное заблуждение о равнозначности индексов h и k в кристаллах тригональной, тетрагональной и гексагональной сингоний. Оно свойственно и американской картотеке по экспериментальным порошковым данным Powder Diffraction File (JCPDS). Однако симметрия 34 пространственных групп запрещает произвольную перестановку индексов. В статье приведена таблица таких групп. Библ. — 2 назв., ил. — 2, табл. — 2.

УДК 548.3

О некоторых фундаментальных элементах и частях кристаллического пространства. Смирнова Н. Л. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., «Наука», 1981, с. 109—114.

Рассмотрено структурное родство сеток Шубникова в аспекте конструктивных переходов, формирование из них сводных структурных миналов, комбинированных структурных элементов. Библ. — 11 назв., ил. — 4.

1 р. 80 н.

3822