

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 1, 2021

Колонка главного редактора 3

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Минералогическая кристаллография – взгляд в прошлое, новые ориентиры и траектории развития

Д. Ю. Пушаровский 4

ОБЗОРЫ

“Гибкие” каркасные структуры и физические свойства соединений с переходными металлами, производных от элленбергита и β-тридимита

Л. В. Шванская, О. В. Якубович 13

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Медь в колорадоите, HgTe: реальность или артефакт?

Л. Бинди 32

Кристаллохимия водных природных арсенатов алюминия

И. Э. Грей 33

Кристаллохимический подход к выделению оксоцентрированных комплексов в силикатах двухвалентного свинца

Т. А. Еремина, Е. Л. Белоконева, Н. Н. Еремин, Е. И. Марченко 34

Оценка вхождения ионов Ti^{4+} в состав мантийных гранатов: результаты атомистического моделирования

Н. Н. Еремин, Н. Д. Гостищева, А. В. Бобров, А. А. Бенделиани, А. И. Бурова 47

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Микропористый гетерополиэдрический каркас нового типа в кристаллической структуре природного сульфата филоксенита

Н. В. Зубкова, И. В. Пеков, А. А. Агаханов, Д. А. Ксенофонтов, Д. Ю. Пушаровский 51

Кристаллохимия “малаховита” – техногенного аналога хесинита из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (Южный Урал)

А. А. Золотарев, С. В. Кривовичев, М. С. Авдонцева, Е. С. Житова, Н. В. Щипалкина, И. В. Пеков 58

Тиеттаит $K_4Na_{12}Fe_2^{3+}Si_{16}O_{41}(OH)_4 \cdot 2H_2O$ – минерал с новым типом микропористого гетерополиэдрического каркаса

Т. Л. Паникоровский, И. В. Пеков, М. Г. Кржижановская, В. Н. Яковенчук, С. Н. Бритвин, В. В. Гуржий, В. Н. Бочаров, В. О. Япаскерт, С. В. Кривовичев 68

Кристаллические структуры Rb- и Ag-замещенных форм природного цеолита амичита

О. Н. Кажева, Н. В. Чуканов, Н. А. Червоная, Д. А. Варламов, В. Н. Ермолаева, Г. В. Шилов 78

Новые силикаты свинца: структуры и тополого-симметричный анализ

Е. Л. Белоконева, Т. А. Еремина, О. В. Димитрова, А. С. Волков 87

KTm[V ₄ O ₆ (OH) ₄] · 3H ₂ O – новый представитель семейства боратов со слоноподобными тетраэдрическими слоями <i>А. П. Топникова, Е. Л. Белоконова, О. В. Димитрова, А. С. Волков, Д. В. Дейнеко, Л. В. Зорина</i>	97
Новые данные об изоморфизме в минералах группы эвдиалита. IX. Блочный изоморфизм в ключевых позициях: кристаллическая структура Fe-дефицитного эвдиалита из Хибинского массива <i>Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов, Д. В. Лисицин</i>	104
Новые данные об изоморфизме в минералах группы эвдиалита. X. Кристаллическая структура промежуточного члена ряда раслакит–сергеванит <i>Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов</i>	112

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Электропроводность скрытокристаллических форм кремнезема <i>Н. И. Сорокин, Р. В. Гайнутдинов, В. В. Воронов, Е. В. Чернова, П. П. Федоров</i>	119
--	-----

КЕРАМИКА

Дифракция отраженных электронов в исследовании матриц для иммобилизации актинидов на основе фаз муратаитового типа <i>М. С. Никольский, С. В. Юдинцев</i>	123
--	-----

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Кристалломорфологические и кристаллохимические индикаторы условий образования алмаза <i>Ю. Н. Пальянов, А. Ф. Хохряков, И. Н. Куприянов</i>	135
Эффект минимальной диссимметрии в термодинамической системе <i>В. И. Ракин</i>	149

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

Происхождение свинца в составе античной керамической скульптуры из Керченской бухты <i>П. К. Кашкаров, М. В. Ковальчук, Н. А. Макаров, Е. Б. Яцишина, Э. А. Грешиников, А. А. Анциферова, П. А. Волков, Л. И. Говор, С. В. Ольховский, Н. Н. Преснякова, Р. Д. Светогоров</i>	159
--	-----

УДК 548.736

КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

DOI: 10.31857/S0023476121010124

По решению редколлегии журнала “Кристаллография” запланирован выпуск ряда тематических номеров, первый из которых – “Минералогическая кристаллография” – открывает эту серию.

Хорошо известно, что в формировании возникшей в XVIII веке кристаллографии именно исследования минералов сыграли важнейшую роль. Несомненно, что и сейчас характеристика природных кристаллических веществ – минералов, число которых уже превышает пять с половиной тысяч, дает возможность изучить строение, физические и химические свойства представителей многих структурных типов, сделать выводы о целесообразности попыток синтеза их искусственных аналогов, а также оценить перспективность их применения в различных современных технологиях. Особую значимость таким исследованиям придает тот факт, что многие минералы образуют по сравнению со своими синтетическими аналогами более крупные и совершенные кристаллы (здесь важен фактор геологического времени), на которых возможно успешнее исследовать атомную структуру и различные свойства веществ. Таким образом, ориентированные на практическое применение многие результаты современной кристаллографии непосредственно связаны с формированием научных основ природоподобных технологий, пригодных для создания новых кристаллических материалов с заданными свойствами, обладающих структурами, аналогичными или производными по отношению к природным минералам.

Многие аспекты этой исключительно важной проблемы отражены в данном специальном выпуске “Кристаллографии”. Его открывает обзорная статья, посвященная чрезвычайно интересным, недавно полученным результатам в области

минералогической кристаллографии, благодаря которым выявляются новые ориентиры и намечаются траектории ее будущего развития. Спектр проблем, рассматриваемых в представленных статьях, чрезвычайно широк. Среди них – характеристика новых и редких минералов, научные представления о минералогической систематике, кристалломорфологических и кристаллохимических индикаторах условий образования алмаза, о влиянии микропримесей на процессы минералобразования в глубинных геосферах, о структурных особенностях кристаллов, перспективных для иммобилизации актинидов, о новых типах микропористых гетерополиэдрических каркасов с проявленными свойствами ионитов и молекулярных сит. В сборнике также представлена статья, посвященная “античной” геологии, а именно, определению происхождения свинца в скульптуре V века до нашей эры.

Авторы включенных в спецвыпуск статей – российские исследователи, широко известные мировому кристаллографическому сообществу, представляющие университетские и академические научные центры Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска, Апатитов, Черноголовки, Петропавловска-Камчатского и других городов. Редколлегия журнала благодарит наших зарубежных коллег профессоров Л. Бинди (Флоренция, Италия) и И. Грея (Мельбурн, Австралия), подготовивших свои статьи для публикации в этом номере “Кристаллографии”.

*Главный редактор, член-корреспондент РАН
М.В. Ковальчук*

*Приглашенный редактор, член-корреспондент РАН
С.В. Кривовичев*

*Приглашенный редактор, академик РАН
Д.Ю. Пущаровский*

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ – ВЗГЛЯД В ПРОШЛОЕ, НОВЫЕ ОРИЕНТИРЫ И ТРАЕКТОРИИ РАЗВИТИЯ

© 2021 г. Д. Ю. Пушаровский^{1,*}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: dmitr01@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 18.05.2020 г.

Принята к публикации 18.05.2020 г.

Рассмотрены многие актуальные проблемы современной минералогической кристаллографии, которым посвящены работы данного тематического выпуска журнала “Кристаллография”. Показано, как использование передовых физико-химических методов способствует расширению научных представлений о реальных структурах минералов и природоподобных соединений, о структурной обусловленности их физических свойств, о формах концентрации химических элементов в земных оболочках, об условиях кристаллогенезиса, о структурных трансформациях в глубинных геосферах, а также о связях между структурными типами и их интерпретации на основе современных концепций.

DOI: 10.31857/S002347612101015X

Хорошо известно, что минералы важны и для экономики, и для научных исследований, результаты которых позволяют понять историю формирования планет, солнечной системы, да и всей Вселенной. Развитие знаний о минералах на современном этапе невозможно без получения детальной кристаллохимической информации. Ее дают структурные исследования, которые проводятся на все более сложных по составу и конституции кристаллах. В цели этих работ помимо получения собственно кристаллохимических данных входит предсказание поведения кристаллических фаз в различных физико-химических условиях.

Результаты фундаментальных исследований, связанных с минералогической кристаллографией, являются ключевыми не только для расширения представлений о природном кристаллическом веществе. Они необходимы для понимания процессов образования и эволюции геологических объектов всех уровней – минералов, горных пород и руд. Без детального знания структурных принципов разнообразных по составу и строению минералов невозможна разработка новых функциональных материалов с заданными оптическими, магнитными, электрическими, механическими, каталитическими, сорбционными, электрохимическими и другими свойствами. Кроме того, структурные данные о минералах расширяют представления о явлениях, происходящих в техносфере и экосфере с кристаллическими веществами, присутствующими в составе большинства строительных и конструкционных материа-

лов, а также содержащимися в отходах промышленных производств. Ряду полученных в последний период результатов, связанных с решением обозначенных проблем, посвящены материалы сборника статей *Highlights in mineralogical crystallography* [1] и рецензия на него профессора Туринского университета Дж. Феррариса [2].

Практически сразу после открытия М. Лауэ в 1912 г. рентгеновской дифракции стало очевидно, что получаемые результаты связаны не только с геологией, но и с материаловедением, а со второй половины XX века и с биологией. Неслучайно, что кристаллография устойчиво присутствует в учебных планах большинства российских университетов как существенный раздел физики, наук о материалах, химии, биологии, не говоря о ее традиционной связи с минералогией. Достаточно напомнить, что даже в дорентгеновскую эпоху развития науки первый из четырех томов фундаментального трактата Амедео Карло Авогадро “Физика твердого тела” целиком посвящен кристаллографии (*Fisica de’ corpi ponderabili*, 4 volumi, Torino 1837–1841 → англ. – *Physics of ponderable bodies (matter)*, 4 volumes) (рис. 1).

Глубокому анализу современных подходов к пониманию реальных структур минералов и природы усложняющих их явлений посвящен 19-й выпуск Минералогического сборника [3], регулярно издаваемого Европейским минералогическим обществом, начиная с 1994 г. В представленных в нем статьях отражены результаты использования самых передовых физико-хими-



Рис. 1. Портрет А. Авогадро, литография 1856 г. (а). Памятник А. Авогадро на его родине в Верчели (Пьемонт, Италия) (б). Обложка трактата А. Авогадро “Физика твердого тела”, 1837 г. (в).

ческих методов, расширяющих возможности изучения кристаллов с мельчайшими размерами, вплоть до наночастиц, слабо раскристаллизованных образцов, разупорядоченных и аperiodических структур и решения ряда других научных проблем. Несомненно, многие из них получат развитие в будущих исследованиях, связанных с кристаллографией.

Традиционно важное место в минералогической кристаллографии отводится структурным определениям. Благодаря новым инструментальным возможностям и прогрессу в программном обеспечении значительно расширились научные представления о структурной химии минералов и главных разделах их систематики, способствуя дальнейшему развитию минералогии и неорганической химии. Как известно, 85 лет назад во время “брэгговской” эры для первых структурных определений галита и алмаза использовали кристаллы размером от 1 см до нескольких миллиметров. В период 1920–1930-х годов (эра У. Тэйлора и Л. Полинга) исследователи перешли к изучению кристаллов размером менее 1 мм, что оказалось возможно благодаря изобретению трубок с “горячим” катодом. В дальнейшем, начиная с 1960 г., прогресс в развитии программного обеспечения в сочетании с использованием более мощных рентгеновских аппаратов позволил сократить размер исследуемых кристаллов до сотых долей миллиметра. Наконец, с 1970 г. мы являемся свидетелями исключительного расширения возможностей рентгеновского эксперимента, связанного с использованием мощного синхротронного излучения, благодаря которому исследуются микронные редкие минералы, позволяю-

щие лучше понять историю развития и условия кристаллизации вмещающих их горных пород.

В связи с этим следует особо отметить, что в течение последних десятилетий определенный ренессанс переживает порошковая рентгенография, которая уже не является лишь “биометрическим фото” конкретного минерала, а способствует определению структур, качественному анализу смесей и получению структурной информации для образцов в экстремальных условиях [3].

При этом выявляются новые корреляции между структурой и физическими свойствами кристаллов. Значительно возросла и сложность исследуемых объектов. Стоит напомнить, что при исследовании первых структур, в частности квасцов, $K^+Al^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, граница между наукой и искусством лежала на уровне определения 11 независимых параметров. Сейчас это число в модулированных структурах достигает нескольких сотен, а в структурах биологических кристаллов оно оказывается на 3 порядка больше по сравнению с минералами. Оценка сложности кристаллических структур в последнее время проводится не только по числу уточняемых параметров, вовлеченных в процедуру уточнения, но и с привлечением аппарата теории информации [4]. В первом приближении это число растет с увеличением количества атомов в элементарной ячейке и с понижением ее симметрии. Например, катионное упорядочение в элементарной ячейке сопровождается переходом к сверхструктуре с более высокой информационной плотностью по сравнению с исходной ячейкой.

Наряду с расширением возможностей для изучения кристаллических структур минералов последние десятилетия ознаменовались новыми подходами в понимании их конституции, природы их технологически важных свойств и кристаллохимических особенностей кристаллогенезиса. В связи с этим особо отметим концепцию анионо-центрированных комплексов, многие положения которой разработаны исследователями всемирно известной кристаллографической школы Санкт-Петербургского университета [5]. Первоначально в основу этих заключений был положен детальный анализ кристаллохимии большой группы минералов, связанных с фумарольными эксталяциями Большого трещинного Толбачинского извержения, произошедшего на Камчатке в 1974–1975 гг. В результате была выделена достаточно емкая серия Си-содержащих минералов, содержащих “дополнительные” анионы О, не участвующие в традиционно выделяемых тетраэдрических комплексах. Их тетраэдрическое окружение образовано четырьмя атомами Си, причем на более коротких расстояниях Си–О по сравнению с обычными в других структурах. Далее оказалось, что тетраэдры $[OSi_4]$ могут объединяться с образованием топологически различных комплексов. Эти наблюдения позволили С.К. Филатову и соавторам обосновать вывод о роли тетраэдров $[OSi_4]$ в качестве основных транспортеров Си из глубинного магматического очага к земной поверхности. Анионо-центрированные комплексы теперь установлены в различных по составу минералах и неорганических соединениях. На основе их анализа проявляется структурная обусловленность физических свойств у многих кристаллов.

Период с начала XX века ознаменован огромным прогрессом в развитии научных представлений о минералах. Неслучайно академик Н.П. Юшкин (1936–2012) писал: “Наиболее информативным показателем развития минералогии является число известных ей на определенный исторический момент минеральных видов”. До 1800 г. было известно менее 100 самостоятельных минеральных видов. Начиная с этого рубежа, темп открытия новых минералов непрерывно растет. Так, за период с 1800 по 1819 г. было открыто 87 минералов. Затем, начиная с 1820 и по 1919 г., за каждые 20 лет регистрировалось в среднем по 185 минералов. В период с 1920 по 1939 г. описано 256 новых минералов, а с 1940 по 1959 г. – 342. С 1960 г. ежегодно открывалось 40–50, а в последнее десятилетие – по 100–150 новых минералов. Таким образом, сейчас общее число установленных на Земле минералов превысило 5600 (рис. 2). Абсолютно очевидно, что это – результат плодотворного сотрудничества минералогов и кристаллографов.

Number of new minerals annually

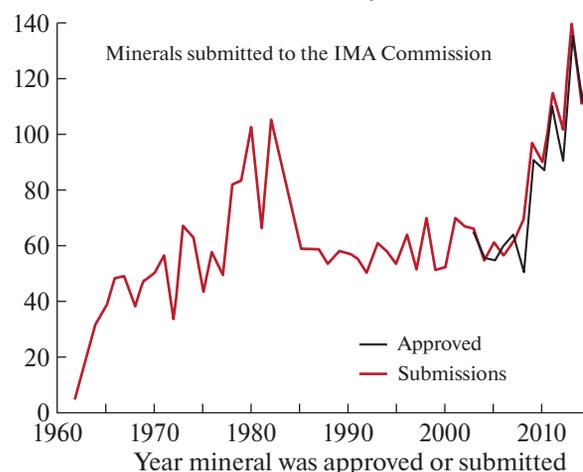


Рис. 2. Рост числа новых минералов в период 1960–2015 гг. [6].

В минералогическом сообществе открытие нового минерала по-прежнему воспринимается как значительное событие. На Земле сравнительно немного мест, где более высока вероятность их находок. Это прежде всего Хибинский и Ловозерский щелочные комплексы на Кольском полуострове, где открыто 219 минералов [7]. В фумарольных системах вулкана Толбачик (Камчатка) установлено 129 новых минералов. Вслед за ними идет месторождение железо-марганцевых руд Лонгбан, горнодобывающая область Вермланд в Швеции, где открыто 75 минералов, а далее высококалийные лавы, скарновые породы и фумаролы Везувия (Кампания, Италия) – 66 новых минералов, затем полиметаллическое месторождение Цумб в Намибии с 73 открытыми минералами и т.д.

Новые минералы и их характеристика – важная часть современной минералогической кристаллографии. Порой даже редкие минералы указывают на необычные условия, сопутствовавшие их кристаллизации. Один из недавних примеров этих заключений – анализ структурных принципов 96 медьсодержащих минералов (оксосолей, хлоридов и оксидов), связанных с вулканическими фумаролами. В результате выявлены кристаллохимические особенности минералов, сформировавшихся в горячих зонах фумарол ($T > 473$ K) и в условиях более умеренных температур ($T = 323–423$ K). Все высокотемпературные минералы не содержат атомов водорода, а катионы Cu^{2+} находятся в четверной или пятерной координации. В отличие от них в составе минералов второй группы обычно присутствуют анионы OH^- и/или молекулы воды, а катионы Cu^{2+} проявляют склонность к октаэдрической координации [8].

Еще одним примером такого рода может служить находка редкого полиморфа кремнезема ко-

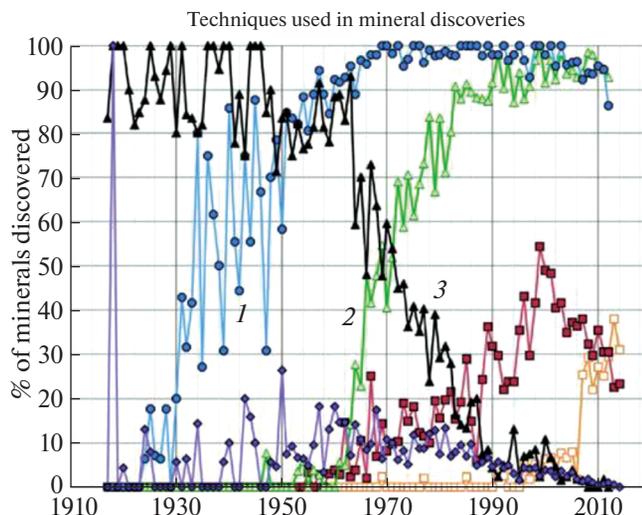


Рис. 3. Характеристика методов, применяемых при описании новых минералов: 1 – рентгеновская дифракция, 2 – электронно-зондовый анализ, 3 – “мокрая” химия, остальные кривые – ТГ/ДТА, ИК- и Рамановская спектроскопия [11].

эсита, способствовавшая интерпретации высокобарического метаморфизма и особенностей петрологии вмещающих пород [9].

И.В. Пеков, открывший более 200 новых минералов, выделяет ряд условий, благоприятствующих находкам ранее неизвестных минералов. Во-первых, это геохимическое своеобразие минералообразующей среды, предполагающее ее обогащение какими-либо редкими элементами. Например, бор способен при незначительных колебаниях физико-химических условий образовывать соединения с близким составом, но с сильно различающимися структурами.

Парадоксально выглядит утверждение, что, наоборот, дефицит тех или иных достаточно обычных химических элементов также приводит к образованию необычных природных соединений. Это условие способствует концентрации более редких элементов и кристаллизации минералов, содержащих их в своем составе. Дефицит кремнезема способствует образованию оксидов Al, Mg, Be и других элементов, обычно присутствующих в составе силикатов.

Предпосылками для образования необычных по составу или структуре минералов могут быть ультравысокие давления в глубинных геосферах или комбинация высокой температуры и атмосферного давления, характерная для процессов кристаллизации из газовых возгонов фумарол на контакте горячих лав с карбонатными породами у поверхности Земли.

В процессах минералообразования активную роль могут играть живые организмы и в первую очередь бактерии, деятельность которых приво-

дит к избирательному разделению некоторых химических элементов. Это особенно выразительно проявляется в зонах поверхностного окисления сульфидных и арсенидных рудных месторождений, где, в частности, формируются малахит, азурит и многие разнообразные по строению медные арсенаты.

В образовании минералов принимают участие 72 из 118 химических элементов. По данным В.Г. Кривовичева и М.В. Чарыковой [10] по числу минеральных видов (указаны в скобках) лидируют следующие элементы: кислород (4041), водород (2755), кремний (1448), кальций (1139), сера (1025), алюминий (960), железо (917), натрий (914), медь (616), фосфор (580), мышьяк (575) и магний (550).

Впечатляющий темп открытий минералов, несомненно, связан с совершенствованием используемых физико-химических методов (рис. 3). Приведенные данные указывают на возрастающую роль рентгенодифракционных, электронно-зондовых и спектроскопических исследований при заметном снижении значимости “мокрой” химии в характеристике новых минералов. При этом за 100 лет в период с 1917 по 2016 г. было открыто 4046 видов или три четверти от общего числа минералов.

Анализ этих работ позволяет заключить, что их финансовая поддержка идет в основном по линии государственных фондов. Страны, в которых открываются минералы, менялись в течение 100 лет, но во все годы количество исследовательских групп, нацеленных на эти работы, не превышало 20. Большинство новых минералов открывается в университетах, академических институтах (суммарно 75%) и музеях (25%). Две трети новых минералов открываются в образцах из шахт, карьеров или при разработке месторождений полезных ископаемых [11]. Лунные образцы и метеориты содержат немного новых минералов. Значительно больше новых минералов содержат ультращелочные породы и связанные с вулканами фумаролы. Количество авторов открытий новых минералов постоянно растет и за 70 лет выросло в 4 раза, достигнув 6 исследователей в настоящее время.

В XIX веке идентификация минералов проводилась на основе химического анализа и изучения морфологии кристаллов. Все сведения обобщались в виде таких справочных изданий, как “Минералогия по системе Дэна”, “Атлас кристаллических форм” Гольдшмидта и др. В далеком прошлом осталось время, когда опытный минералог мог визуально определить несколько десятков минеральных видов, и связано это с открытием рентгеновской дифракции, которое изменило подход к характеристике минералов.

Успешная диагностика неизвестного минерала прежде всего связана с наличием достаточного

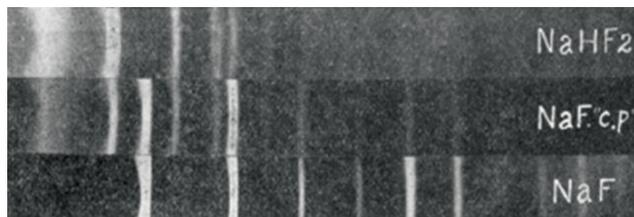


Рис. 4. Три рентгенограммы, позволившие установить в химически чистом реактиве NaF примесь NaHF_2 [12].

количества стандартных справочных данных, содержащих величины интенсивностей дифракционных рефлексов I и межплоскостных расстояний d . Необходимость создания для этой цели библиотек справочных данных была понята сразу же после получения первых рентгенограмм. Так, в 1919 г. американский исследователь А.В. Халл на основе анализа рентгеновского снимка выявил, что считавшийся до этого химически чистым NaF на самом деле содержал примесь NaHF_2 [12].

По описанию А.В. Халла со склада был получен и рентгенографически исследован реактив NaF с индексом *c.p.* (*chemically pure* – химически чистый). Затем исследователи синтезировали очень чистое соединение NaF и также получили его рентгенограмму. При сравнении обоих снимков (рис. 4) стало ясно, что в первом образце ~30–40% составляют примеси. Чтобы определить их состав, получили рентгенограммы Na_2CO_3 , NaCl, NaHF_2 и других химически близких соединений. Так впервые установили, что коммерческий образец содержал именно NaHF_2 .

Вслед за этим первые рентгенографические библиотеки появились лишь в 1938 г., когда американский исследователь Дж. Ханавальт и соавторы опубликовали работу [13], посвященную идентификации веществ на основе рентгенофазового анализа и содержащую рассчитанные порошковые рентгенограммы для 100 соединений. Каждая порошковая рентгенограмма стала рассматриваться как “отпечаток пальцев” химического соединения. После этого Американское общество по исследованию материалов (ASTM) провело работу по систематизации структурных данных и в 1941 г. при участии ASTM известные к тому времени рентгенодифракционные спектры были изданы в форме картотеки с ключом для поиска, схема которого была предложена Дж. Ханавальтом. Ключ включал в себя данные по трем самым интенсивным отражениям, химическую формулу и номер карточки с полной информацией по данному соединению. В последующие годы картотека расширилась до 2500 соединений. Впоследствии для ее пополнения под эгидой ASTM

PDF-4 + Entries with structures

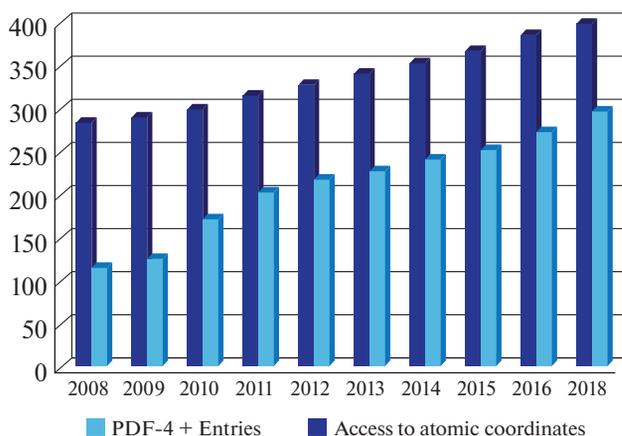


Рис. 5. Увеличение числа соединений, рентгенографические характеристики которых включены в базу данных ICSD.

был организован комитет, которому стали оказывать содействие научные организации Великобритании, Франции и Канады. Вскоре комитет приобрел функции международной организации, а в 1969 г. стал полностью самостоятельным. Созданная им картотека стала называться “Порошковая дифракционная картотека объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов” (PDF JCPDS). В 1978 г. 14 международных и национальных научных сообществ, в первую очередь США, Германии, Канады, Австралии, Франции, Великобритании и Японии, под эгидой Международного союза кристаллографов учредили ICDD – Международный центр дифракционных данных. Началом создания базы данных ICDD – PDF-2 считается 1940 г. Она состоит из двух независимых частей, включающих в себя сведения о неорганических и органических соединениях соответственно. С 1985 г. рентгеновские данные по всем охарактеризованным этим методом соединениям стали доступны в компьютерной форме. Динамика пополнения рентгенографических данных в базе ICSD представлена на рис. 5.

В базе данных по кристаллическим структурам неорганических соединений (ICSD – Inorganic Crystal Structure Database) Университета Бонна на август 2019 г. содержалось 426000 рентгенограмм неорганических кристаллов, 75% из которых включали в себя структурные данные, а для 325900 – приведены корундовые числа (I/I_0), необходимые для решения задач количественного соотношения минералов в смесях. Выборка по минералам и их аналогам содержит 47000 рентгенограмм, для 36000 из них также приведены корундовые числа (I/I_0). В общее число входят и

Минералы глубинных геосфер

Основные химические элементы в составе глубинных геосфер Si, Mg, Fe, Al, Ca и O

Верхняя мантия	оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$; ромбические и моноклинные пироксены $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$ (Pbca, P2/c); гранат (пироп $(Mg, Fe, Ca)_3(Al, Cr)_2Si_3O_{12}$ стишовит SiO_2 – с.т. TiO_2 ; $KAlSi_3O_8$ – с.т. голландита
Переходная зона	вадслеит β - $(Mg, Fe)_2SiO_4$ – асимовит Fe_2SiO_4 (с.т. вадслеита); рингвудит γ - $(Mg, Fe)_2SiO_4$ – аренсит $Fe_2(SiO_4)$ с.т. шпинели; акимотоит $MgSiO_3$ (с.т. ильменита) – хемлеит $FeSiO_3$; мейджоритовый гранат $Mg_3(Fe^{2+}Si)(SiO_4)_3$; $(Ca_{0.5}Mg_{0.5})Al_2Si_2O_8 \rightarrow$ с.т. голландита
Нижняя мантия	бриджманит $MgSiO_3$ – хиросеит $FeSiO_3$; периклаз – вюстит $(Mg, Fe)O$; $CaSiO_3$ (с.т. ромб. перовскита); $MgAl_2O_4$, карнегит $NaAlSiO_4$ – с.т. $CaFe_2O_4$; стишовит SiO_2 - пост-стишовит – с.т. $CaCl_2$; сейфертит SiO_2 – с.т. α - PbO_2 ; граница с зоной D" - $MgSiO_3$ (с.т. пост-перовскита)

Рис. 6. Современные представления о минеральном составе земной мантии.

143636 рентгенограмм, относящихся к металлам и сплавам.

Следует признать, что сейчас попытка определить минерал только на основе базы порошковых рентгенографических данных, содержащей сведения о более 5600 минеральных видах, может закончиться неудачей в отсутствие какой-либо химической информации. Спектральные данные также значительно расширяют возможности решения этой задачи, особенно в геммологии, где на первое место выходят неразрушающие образец экспериментальные методы. Именно поэтому в практике минералогических исследований помимо базы порошковых рентгенодифракционных данных, ежегодно обновляемых ICDD, все шире применяется высококачественная база инфракрасных и рамановских спектров RRUFF. Эта база содержит рентгенографические и спектральные сведения, относящиеся к 7000 минералам (включая их разновидности) и 3500 минеральным видам. Под этим понятием объединяются минералы, характеризующиеся однотипными структурами и химически близкими составами. Спонсором при создании RRUFF был Майкл Скотт – первый генеральный директор компании “Apple Computer” в период с февраля 1977 по март 1981 г., который одновременно известен как эксперт по драгоценным камням. Любопытно, что благодаря придуманному им названию RRUFF было увековечено мурлыканье его кота.

В современных науках о Земле особое значение имеет рентгенография при высоких давлениях, поскольку породы, доступные на земной поверхности и изверженные с глубин, меньших 100 км, позволяют оценить состав лишь 0.02% объема

Земли. За последние 50 лет постепенно расширились научные представления о минералогии глубинных геосфер [14]. В обобщенном виде результаты исследований этого междисциплинарного направления отражены на рис. 6.

В связи с мантийной минералогией особый интерес вызывают включения в алмазе, поскольку именно они характеризуют глубинную среду, в которой происходил рост этих высокобарных кристаллов. Недавно найденное включение в алмазе OH-содержащего рингвудита Mg_2SiO_4 (рис. 7), одного из вероятных компонентов мантии в интервале глубин 520–670 км [16], указывает на возможность образования алмаза не только в мантии, но и в переходной зоне с участием содержащих водород расплавов или флюидов. При этом допускается, что в OH-содержащем рингвудите имеются вакансии катионов Mg^{2+} , занимающих единственную позицию внутри кислородных октаэдров в этой высокосимметричной структуре, места которых могут быть заняты протонами, участвующими в образовании OH-групп. Подобный изоморфизм вполне возможен в структуре вадслеита, однако в его более низкосимметричной структуре выделяется лишь один из четырех кристаллографически неэквивалентных Mg-октаэдров, в который возможно внедрение протонов, и поэтому его способность аккумулировать воду в нижней половине мантийной переходной зоны должна быть ниже по сравнению с рингвудитом. Тем не менее оба минерала – рингвудит и вадслеит – могут рассматриваться как одни из важных аккумуляторов воды в глубинных геосферах [17].

Другое открытие связано с идентифицированными включениями в алмазе металлического железа и когенита Fe_3C [18]. Это позволило заключить, что содержащие их кристаллы алмаза могли сформироваться на значительно больших глубинах (~700 км) по сравнению с ранее исследованными образцами этого минерала. Вместе с тем современные возможности рентгенографических экспериментов в камерах с алмазными наковальнями позволяют предсказать минералогически возможные фазы не только в мантии, но и в ядре нашей планеты.

Новые данные указывают на структурные различия поверхностных слоев различных граней. Необходимость достижения электростатического баланса разорванных связей приводит к тому, что в кристалле структура поверхности и глубоких частей объема различается не только геометрически, но и симметрией и свойствами. Вот несколько удивительных примеров, подтверждающих это заключение. Хорошо известно, что благодаря двухэлектронным ковалентным связям между атомами углерода, определяющим высокое значение ширины запрещенной зоны $\Delta E = 5.5$ эВ, алмаз является типичным диэлектриком, тогда как его поверхность с ненасыщенными связями у атомов углерода, допированная атомами водорода, проявляет ярко выраженные полупроводниковые свойства [19]. Изменение электронной структуры пирита, обусловленное укороченными связями Fe—S на его поверхности, сопровождается проявлением неметаллических металлоидных свойств (с ковалентным типом межатомных взаимодействий) у поверхности кристалла в отличие от полупроводниковой проводимости у кристалла в целом. В сравнении с этим может показаться удивительным, что магнетит, который является полуметаллом с ковалентными связями, обладает ферромагнитными свойствами, но их природа обусловлена обменным взаимодействием между атомами железа.

В рамках сравнительно молодого научного направления, связанного с исследованием квазикристаллов, в последнее время, по мнению ряда исследователей, было сделано несколько революционных открытий. Получению и характеристике первых квазикристаллов в 1984 г. предшествовало описание несоизмерной периодичности. Тем самым было установлено, что периодичность трехмерного распределения атомов в реальном пространстве не является обязательным свойством кристаллов в отличие от сохранения периодичности в обратном (дифракционном) пространстве. Сравнительно редкое проявление квазикристаллическости среди синтетических интерметаллических соединений, обладающих неклассической симметрией, позволяло сделать вывод, что многие квазикристаллы представляют собой метастабильные фазы. Однако недавние

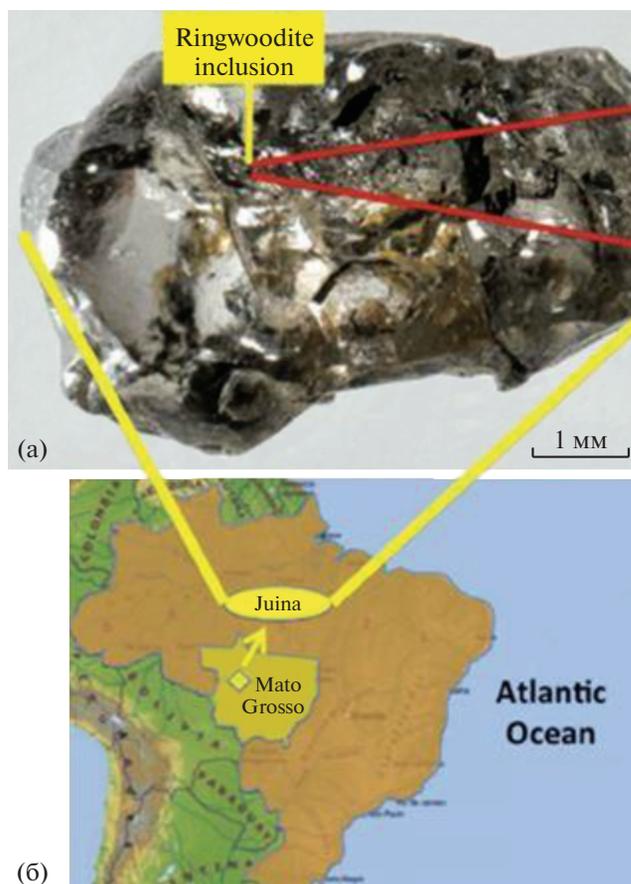


Рис. 7. Включение рингвудита в кристалле алмаза (а); положение на карте Бразилии кимберлитовой трубки Жуина, где был найден алмаз с включением рингвудита (б) [15].

находки в чукотских метеоритах теперь уже трех природных квазикристаллов (первый квазикристаллический минерал икосаэдрит, $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$, был открыт в 2009 г.), также как и ранее исследованные синтетические соединения, относящиеся к классу интерметаллидов, не оставили сомнений в устойчивости этой формы существования материи и ее значимости в науках о Земле [20]. Кроме минералогии эти данные, несомненно, открывают перспективы во многих естественных науках, особенно в астрофизике, расширяя представления о возможных процессах на ранних стадиях развития солнечной системы, в физике твердого тела и в материаловедении. Остается добавить, что с позиций информационной емкости квазикристаллы рассматриваются как мост между минералами и неорганическими материалами, с одной стороны, и биокристаллами, с другой.

Выше была отмечена связь кристаллографии с современной биологией и медициной. Сейчас ни одно лекарство нельзя рекомендовать без результатов изучения его структуры кристаллографическими методами. Теперь есть основание считать,

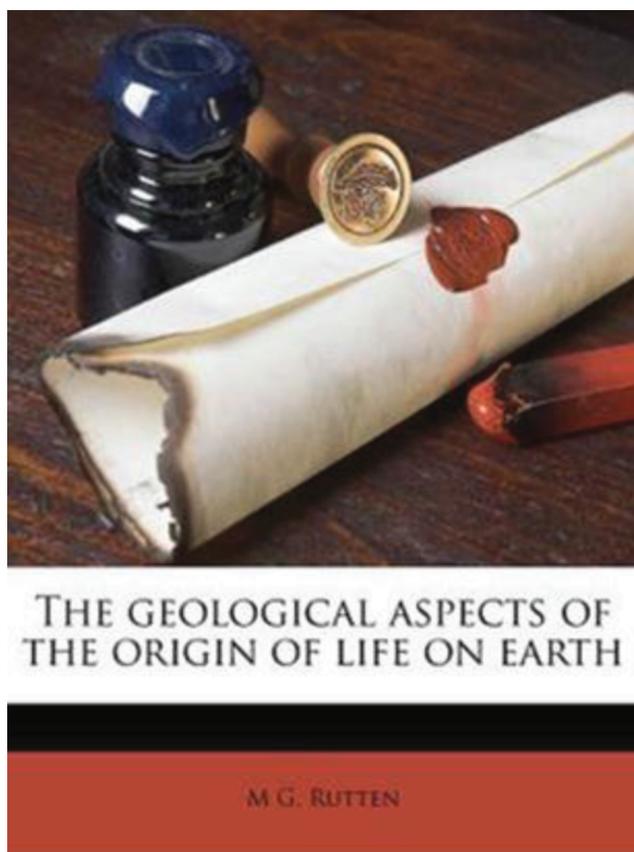


Рис. 8. Монографии М.Г. Руттена (1910–1970, Голландия) о возможности возникновения жизни на Земле и в других областях Вселенной путем постепенных превращений неживой природы.

что, возможно, глинистые минералы и цеолиты играли определенную роль в зарождении жизни на Земле [21]. Ряд аспектов этой исключительно сложной и интригующей проблемы отражен в публикации академика Н.П. Юшкина “Рожденные из кристаллов?” [22]. Им отмечено, что по своей структуре простейшие биосистемы и углеводородные кристаллы необыкновенно похожи. Если такой минерал дополнить компонентами белка, то можно получить реальный протоорганизм. Многие геологические аспекты абиотического синтеза органических веществ и многомолекулярных систем путем постепенных превращений неживой природы рассмотрены М. Руттеном [23] (рис. 8).

В практику минералогических исследований помимо просвечивающей электронной микроскопии постепенно внедряется относительно новый метод автоматической рентгеновской дифракционной томографии. Он особенно эффективен для изучения наноразмерных кристаллов, включая биоминералы в организмах живых существ, в том числе человека. Таким образом были получены новые данные о фатерите, полиморф-

ной форме кальцита, содержащейся в раковинах гастропод, о гидроксилпатите в зубной эмали человека, о кремнийсодержащих наностержнях простейших губок, а теперь в процессе изучения оказываются различные виды белков.

В упомянутой структуре фатерита плоскости треугольников CO_3 практически параллельны главной оси структуры. Похожую вертикальную ориентацию имеют треугольные анионы CO_3 в структуре бастнезита-Се CeCO_3F , паризита-Се $\text{Ce}_2\text{CaF}_2(\text{CO}_3)_3$ и синхизита-Се $\text{CaREE}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ (REE – редкоземельные элементы). Вместе с фатеритом эти структуры образуют единую полисоматическую серию [24], представители которой иллюстрируют применимость модулярной концепции для их интерпретации, позволяющей глубже понять взаимосвязь отдельных структурных типов.

Приведенные результаты лишь частично дают представление о широте проблем, которыми в настоящее время занимаются кристаллографы и минералоги. В связи с этим еще раз напомним, что кристаллография, возникнув в XVIII веке на стыке минералогии и математики, по-прежнему развивается в значительной степени именно благодаря исследованию минералов. В свете этого неслучайно, что в структуре Европейской кристаллографической ассоциации по инициативе профессора Дж. Феррариса (Италия) и автора настоящей работы в 2002 г. на конгрессе IUCr в Женеве было создано подразделение “Минералогическая кристаллография”, сфокусированное на современных, высокотехнологичных структурных исследованиях минералов и природоподобных соединений. Это еще раз подтверждает постулат, что минералогическая кристаллография отнюдь не статичная, а очень живая наука, результаты которой расширяют представления в различных областях естествознания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-05-00332).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Highlights in mineralogical crystallography / Eds. Armbruster Th., Danisi R.M. Berlin: De Gruyter, 2015. 201 p.
2. Ferraris G. // Crystallography Reviews. 2016. V. 22 (4). P. 280.
<https://doi.org/10.1080/0889311x.2016.1157788>
3. Mineralogical Crystallography / Eds. Plášil J., Majzlan J., Krivovichev S. EMU Notes in Mineralogy. V. 19. European Mineralogical Union and Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London: 2017, 258 p.
4. Krivovichev S. // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 393.
5. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I. et al. // Chem. Rev. 2013. V. 113 (8). P. 6459.
<https://doi.org/10.1021/cr3004696>

6. *Grew E.S., Hystad G., Hazen R.M. et al.* // Am. Mineral. 2017. V. 102 (8). P. 1573.
<https://doi.org/10.2138/am-2017-5897>
7. *Пеков И.В.* // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 5. С. 65.
8. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu.* // Acta Cryst. B. 2018. V. 74. P. 502.
<https://doi.org/10.1107/S2052520618014403>
9. *Chopin C.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. V. 86. P. 107.
10. *Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* // Зап. Рос. мнерал. о-ва. 2015. № 4. С. 1.
11. *Barton I.F.* // Am. Mineral. 2019. V. 104. № 5. P. 641.
12. *Hull A.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1919. V. 41 (8). P. 1168.
<https://doi.org/10.1021/ja02229a003>
13. *Hanawalt J.D., Rinn H.W., Frevel L.K.* // Industr. Engin. Chem. Anal. Ed. 1938. V. 10 (9). P. 457.
14. *Pushcharovsky D., Pushcharovsky Yu.* // Earth-Sci. Rev. 2012. V. 113. № 2. P. 94.
15. *Nestola F., Smyth J.R.* // International Geology Review. 2015. V. 58 (3). P. 263.
<https://doi.org/10.1080/00206814.2015.1056758>
16. *Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F. et al.* // Nature. 2014. V. 507. P. 221.
<https://doi.org/10.1038/nature13080>
17. *Purevjav N., Okuchi T., Wang X. et al.* // Acta Cryst. B. 2018. V. 74 (1). P. 115.
<https://doi.org/10.1107/s2052520618000616>
18. *Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F. et al.* // Science. 2016. V. 354 (6318). P. 1403.
<https://doi.org/10.1126/science.aal1303>
19. *Ristein J.* // Appl. Phys. A. 2005. V. 82 (3). P. 377.
<https://doi.org/10.1007/s00339-005-3363-5>
20. *Bindi L., Steinhardt P.J., Yao N., Lu P.J.* // Science. 2009. V. 324 (5932). P. 1306.
<https://doi.org/10.1126/science.1170827>
21. *Bernal J.D.* The origin of life. London: Weidenfeld and Nicolson, 1967.
22. *Юшкин Н.П.* // Наука из первых рук. 2004. № 1. С. 42.
23. *Руттен М.* Происхождение жизни (естественным путем). М.: Мир, 1973. 395 с.
24. *Capitani G.* // Minerals. 2020. V. 10 (1). P. 77.
<https://doi.org/10.3390/min10010077>

УДК 548.3

“ГИБКИЕ” КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ПРОИЗВОДНЫХ ОТ ЭЛЛЕНБЕРГИТА И β -ТРИДИМИТА

© 2021 г. Л. В. Шванская^{1,*}, О. В. Якубович¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: lshvanskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2020 г.

После доработки 29.07.2020 г.

Принята к публикации 29.07.2020 г.

Проанализированы особенности кристаллохимии и физических свойств фосфатов (арсенатов, ванадатов) щелочных и переходных металлов, производных от минералов элленбергерита $(\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Zr}, \square)_2 \text{Mg}_6 (\text{Al}, \text{Mg})_6 (\text{Si}, \text{P})_2 \text{Si}_6 \text{O}_{28} (\text{OH})_{10}$ и β -тридимита SiO_2 , в аспекте “гибкости” их принципиально различных каркасов. Обсуждается кристаллохимическая функция катионов переходных металлов в структурах элленбергерито- и тридимитоподобных аналогов. Приведены данные о методах их получения, термодинамических и электрических свойствах. Исследованы причины структурных различий тридимитоподобных фаз и связь полиморфизма с вариациями координационных полиэдров переходных металлов, стремящихся к наиболее устойчивой конфигурации.

DOI: 10.31857/S0023476121010197

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Кристаллохимия и физические свойства аналогов элленбергерита с октаэдрическими каркасами переходных металлов

2. β -тридимит и его производные: кристаллохимия и физические свойства соединений с тетраэдрическими каркасами на основе шестичленных колец

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические аналоги фосфатных минералов с переходными металлами широко используются в качестве катализаторов, сорбентов, биоматериалов, молекулярных сит, ионообменников, матриц электродов литиевых и натриевых батарей, а также нелинейно-оптических и магнитных материалов. На основе анализа химических формул более 200 минералов фосфора показано, что чаще всего в фосфатах встречаются катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} (95 соединений), Al^{3+} (60), Ca^{2+} (56), Mn^{2+} и Mn^{3+} (45) [1]. Согласно “кластерной гипотезе” сохраняющиеся принципы формирования совокупностей многогранников (основных строительных блоков) в кристаллических структурах огромного количества фосфатных минералов относительно немногочисленны. Эти “кла-

стеры”, чаще всего образующиеся при объединении октаэдров через общие вершины, ребра или грани в постройки различной размерности – от островных до каркасных, “сохраняются в пределах разумной геометрической репликации в довольно обширном диапазоне разнообразных структур” [2].

Кристаллические структуры фосфатов переходных металлов включают в себя нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные ассоциации магнитных ионов, обменные взаимодействия между которыми могут находиться под влиянием анизотропии и фрустраций. Материалы, характеризующиеся такими структурами, так называемые низкоразмерные магнетики, являются предметом интенсивного изучения, поскольку в объектах этого типа могут быть реализованы редкие основные состояния спинов атомов переходного металла, такие как спиновые жидкости, спиновые стекла, конденсация Бозе–Эйнштейна и другие. Проявления низкоразмерного магнетизма возможны в структурах, в которых кластеры магнитоактивных ионов окружены магнитоинертными группировками. Фосфаты пегматитов с переходными металлами отвечают этим требованиям. Однако многочисленные примеси, часто присутствующие в составе природных объектов, не позволяют использовать их в экспериментальных исследованиях и последующих технологических разработках. Эта проблема решается путем полу-

чения синтетических аналогов минералов в лаборатории в контролируемых условиях химического состава кристаллизационных сред, температуры (и давления).

В настоящей работе рассмотрены минералоподобные фосфаты переходных металлов двух семейств, в которых реализуются различные варианты магнитных взаимодействий. В первом разделе проанализированы кристаллические структуры минерала элленбергерита и его синтетических модификаций различного состава. Второй раздел посвящен обсуждению кристаллохимии фосфатов Co и Mn, кристаллические структуры которых производны от структуры β -тридимита. Магнитные свойства соединений интерпретированы в контексте их обусловленности особенностями строения и размерности магнитных подсистем.

1. КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНАЛОГОВ ЭЛЛЕНБЕРГЕРИТА С ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ КАРКАСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элленбергерит, $(\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Zr}, \square)_2 \text{Mg}_6 (\text{Al}, \text{Mg})_6 (\text{Si}, \text{P})_2 \text{Si}_6 \text{O}_{28} (\text{OH})_{10}$, акцессорный минерал метаморфических пород, образующийся в условиях высоких давлений (25–30 кбар) при температурах 700–800°C (параметры элементарной ячейки $a = b = 12.255 \text{ \AA}$, $c = 4.932 \text{ \AA}$, пр. гр. $P6_3$) [3]. Основой его кристаллической структуры является каркас из связанных вершинами сдвоенных цепочек октаэдров алюминия и магния, делящих общие ребра и грани [3, 4] (рис. 1а, 1б). Каркас содержит каналы двух типов: узкие, ограниченные окнами треугольного сечения, и широкие, гексагонального типа. В узких каналах статистически располагаются тетраэдры PO_4 и SiO_4 . Тетраэдры SiO_4 находятся и в широких каналах. В центрах каналов гексагонального сечения вдоль оси c вытянуты цепочки из связанных гранями октаэдров, которые заселены атомами Mg, Ti и Zr и содержат 33% вакансий. В рамках данного структурного типа реализуются разновидности сложных составов: обогащенная фосфором фаза $(\text{Mg}_{0.61} \text{Ti}_{0.08} \square_{0.31})_2 (\text{Mg}_{0.52} \text{Al}_{0.43} \square_{0.05})_{12} [\text{SiO}_3 (\text{O}_{0.29} \text{OH}_{0.71})]_6 [(\text{P}_{0.71} \text{Si}_{0.20} \square_{0.09}) \text{O}_3 \text{OH}]_2 (\text{OH})_6$ [5] и фосфоэлленбергерит $(\text{Mg}, \text{Fe}, \square)_2 \text{Mg}_{12} (\text{PO}_4, \text{PO}_3 \text{OH}, \text{AsO}_4)_6 (\text{PO}_3 \text{OH}, \text{CO}_3) (\text{OH})_6$ [6]. Для них наблюдается гетеровалентный изоморфизм $\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{P}^{5+} + \text{Mg}^{2+}$. Оба минерала кристаллизуются в высокосимметричной пр. гр. $P6_3/mc$ по сравнению с элленбергеритом, в структуре которого атомы алюминия и магния упорядочены в цепочках сдвоенных октаэдров. В структуре фосфоэлленбергерита тетраэдры $[\text{HPO}_4]$ на осях третьего порядка частично замещены треугольными группами $[\text{CO}_3]$; тетраэдрическая позиция внутри каналов шестиуголь-

ного сечения занята атомами фосфора и мышьяка в соотношении 1 : 1.

К семейству элленбергерита относят также арсенат экатит, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn})_6 (\text{AsO}_3)_3 (\text{AsO}_3, \text{SiO}_3 \text{OH}) (\text{OH})_3$ [7], в структуре которого отсутствуют цепочки октаэдров в центре каналов шестиугольного сечения, а сдвоенные цепочки из полиэдров $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}) \text{O}_4 (\text{OH})_2$ соединяются с зонтичными группировками AsO_3 . Такие арсенитные группы наряду с кремниевыми тетраэдрами располагаются и в узких каналах структуры (рис. 1г). Было предложено называть минеральные и синтетические фазы групп элленбергерита и дюмортьерита (ромбического боросиликата, $(\text{Al}, \square) \text{Al}_6 \text{BSi}_3 \text{O}_{16} (\text{O}, \text{OH})_2$, пр. гр. $Pnma$) “дюмортьеритоподобными материалами” [8]. Однако различия между кристаллическими структурами минералов групп элленбергерита и дюмортьерита не позволяют объединить их в одну супергруппу [7, 9, 10]. Эти различия связаны не только с составом катионных позиций в кислородных октаэдрах, треугольниках и тетраэдрах. Различаются также способы сочленения октаэдров в двойные цепочки, ориентация тетраэдров в широких каналах и ориентация сдвоенных цепочек, вытянутых вдоль $[001]$. Все перечисленное свидетельствует о малой вероятности перестройки ромбической структуры дюмортьерита в гексагональную структуру элленбергерита [9, 10].

Наличие большого числа разновидностей внутри каждой минеральной группы (дюмортьерита и элленбергерита) означает высокую изоморфную емкость их каркасных структур, что определяет перспективность целенаправленного дизайна новых соединений на их основе. С точки зрения магнитных свойств элленбергеритоподобная топология катионного каркаса представляет собой весьма интересный случай сочетания двух взаимопроникающих подструктур различной размерности, которые потенциально могут быть образованы атомами переходных металлов одного или нескольких сортов (рис. 2).

К настоящему моменту синтезированы аналоги обсуждаемых минералов из разных химических классов. Это арсенаты, фосфаты, фосфиты, ванадаты, сульфато-ванадаты и халькогениды, большинство из которых рассмотрено в обзоре [8]. Все соединения получены в гидротермальных условиях и кристаллизуются в пр. гр. $P6_3/mc$. Их химические формулы различны, однако могут быть связаны обобщенной формулой [11], которая релевантна для всех представителей семейств дюмортьерита и элленбергерита: $X(\text{M}_2\Phi)_3 (\text{T}^h \Theta_3^h \theta^h)_3 (\text{T}' \Theta_3' \theta')$ (катионы обозначены заглавными латинскими буквами, анионы – греческими) [8]. В этой формуле фактически фигурируют основные структурные элементы: $\text{M}_2\Phi$ – двойные цепочки октаэдров;

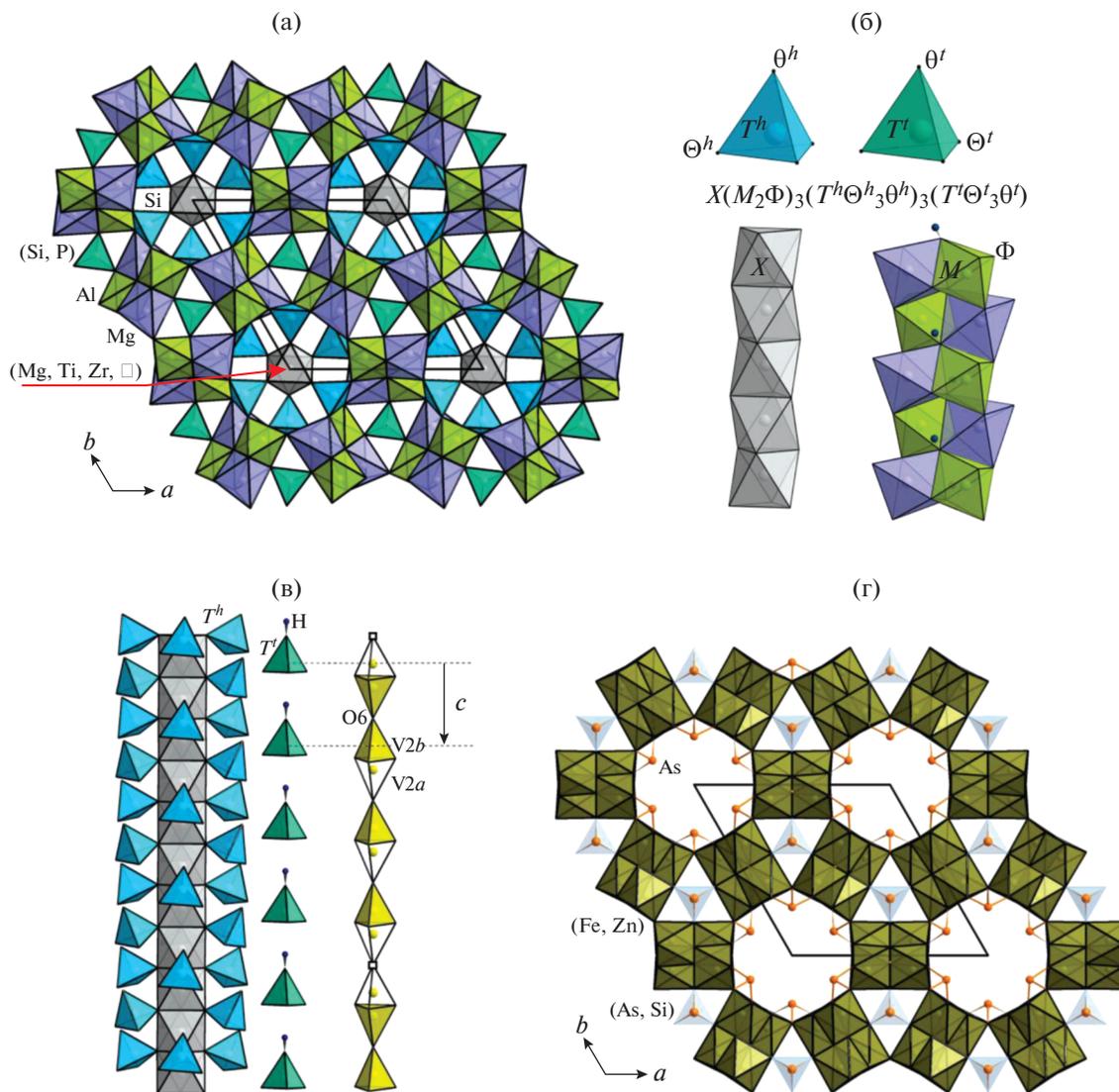


Рис. 1. Кристаллические структуры: а – элленбергерита в проекции на плоскость ab ; б – основные структурные фрагменты и обобщенная формула элленбергерит-дюмортьеритоподобных соединений; в – ориентация тетраэдров гексагональных и тригональных каналов в структурах элленбергеритов (слева) и $Mn_{7-2/3z}(OH)_3(VO_4)_4-2z(V_2O_7)_z$ (справа), закрашенные тетраэдры соответствуют заселенным позициям, пустые – вакансии в позиции кислорода O_6 ; г – эка-тита в проекции на плоскость ab .

$(T^h\Theta^h_3\theta^h)$ и $(T^t\Theta^t_3\theta^t)$ – тетраэдрические/пирамидальные/треугольные группировки в каналах гексагонального (h) и треугольного (t) сечения, X – катионы в широких каналах (рис. 1б). Поскольку элленбергеритоподобные соединения различаются химическим составом и стехиометрией, изменение состава катионных позиций закономерно коррелирует с вариациями состава анионной части структуры. Это отсутствие или наличие апикальных атомов кислорода θ^h , θ^t и степень протонирования кислородных позиций. Полярный характер пр. гр. $R\bar{6}_3mc$ предполагает сонаправленную либо противоположно направленную ориентацию апикальных вершин групп

$(T\Theta^t_3\theta^t)$ и $(T^h\Theta^h_3\theta^h)$. Первый случай реализуется в кристаллической структуре собственно элленбергерита [4] (рис. 1а, 1в).

В табл. 1 представлены элленбергеритоподобные соединения на основе фосфора, ванадия и мышьяка с магнитоактивными катионами переходных металлов, особенности кристаллохимии и физических свойств которых рассмотрены ниже. Первые элленбергеритоподобные фосфаты были получены [13] при исследовании возможности синтеза Ni- и Co-аналогов вторичных минералов гомологической серии вивианита, $Fe_3(H_2O)_n(PO_4)_2$, формирующихся в низкотемпературных условиях зоны окисления месторождений метал-

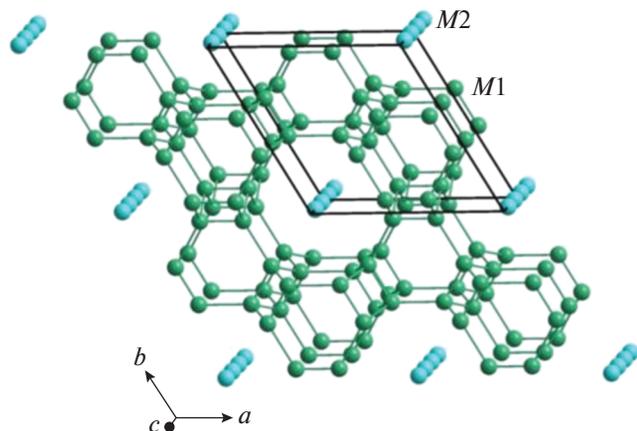


Рис. 2. Система взаимопроникающих катионных подструктур в соединениях типа элленбергерита.

лов, в гранитных пегматитах, в глинах и глауко- нитах, а также в молодых аллювиальных отложе- ниях, замещающих органический материал. В кристаллической структуре вивианита изоли- рованные октаэдры и димеры из октаэдров железа связаны тетраэдрами фосфора и образуют слои, объединенные в трехмерную постройку водород- ными связями. Закономерно, что повышение температуры и давления в условиях эксперимента привело к образованию конденсированных фаз с трехмерным катионным каркасом, состоящим из связанных вершинами, ребрами и гранями окта- эдров Co^{2+} или Ni^{2+} . Позднее были получены ар- сенаты этих металлов и фосфатные фазы, содер- жащие Mg (табл. 1).

Кристаллические структуры фосфатов и арсе- натов различаются характером заполнения кана- лов с шестиугольными окнами, т.е. фактически особенностью заселения катионами позиции X в обобщенной формуле. Степень заселенности этой позиции имеет принципиальное значение, поскольку ее величина характеризует размер- ность катионной начинки каналов. Так, при фак- торе занятости ($\phi.z.$) меньше 0.5 в широких кана- лах структуры, “центрированных” осью b_3 , рас- полагаются изолированные октаэдры металла. В случае $\phi.z. = 1$ формируются колонки октаэ- дров, делящих общие грани (рис. 1б, слева) и, на- конец, при $0.5 < \phi.z. < 1$ каналы могут быть запол- нены как изолированными октаэдрами, так и их димерами, тримерами и другими группировками кластерного типа. Вследствие сочленения окта- эдров по граням расстояния между катионами в таких кластерах или колонках довольно корот- кие: $\text{Co}-\text{Co} \sim 2.55 \text{ \AA}$ [17], $\text{Ni}-\text{Ni} \sim 2.51 \text{ \AA}$ [16]. Как видно из табл. 1, заселенность X для кобальтовых аналогов изменяется от 0.61 до 0.66. Для никель- содержащих аналогов наблюдаются два интерва- ла: 0.33–0.39 и 0.58–0.66. Последние значения были реализованы только в структурах арсенатов.

По данным, уточненным методом Ритвельда, в кристаллической структуре $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-2x}(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$ с максимальной концентрацией катионов Ni ($x = 0.66$) позиции всех тяжелых атомов расщепле- ны, и такое разупорядочение приводит к увеличе- нию расстояний между катионами Ni–Ni до 3.14 \AA [16]. Попытки варьирования соотношения Ni : (As/P) в исходных растворах с целью получе- ния фосфатов и арсенатов с разным количеством катионов никеля в позиции X, в том числе гипотетического состава с вакантной позицией X, не да- ли результатов [14, 16].

Ранее была исследована кристаллическая структура элленбергеритоподобного фосфата $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$ ($x \approx 1.1$) [12], синтезированного при температуре 280°C и дав- лении 70 бар. В широких каналах ее катионного каркаса, образованного полиэдрами Co^{2+} (рис. 3а), располагаются цепочки делящих общие ребра ок- таэдров Na, что определяет данное соединение в качестве первого представителя среди элленбер- геритоподобных фаз с катионами щелочного ме- талла в пустотах каркаса. Было показано, что за- селенность позиции Na равна ~ 0.9 , а количество вакансий коррелирует с числом атомов водорода, протонирующих кислород фосфорных тетраэ- дров, располагающихся на стенках широких кана- лов. Такая корреляция отражается в формуле соединения и обеспечивает ее электронейтраль- ность. На рис. 3б показана схема водородных свя- зей, армирующих дефектную цепочку натрий– кислород: кислородная вершина натриевого октаэдра образует гидроксильную группу $\text{O2}-\text{H2}$; O2 также является акцептором разупорядоченной бифуркированной водородной связи $\text{O2}-\text{H2}\cdots\text{O2}'(\text{O2}'')$. Два других типа водородных свя- зей $-\text{O6}-\text{H1}\cdots\text{O5}$ и $\text{O4}-\text{H3}\cdots\text{O3}$ (рис. 3в) — спо- собствуют дополнительному укреплению струк- туры.

Температурные зависимости магнитной вос- приимчивости и теплоемкости свидетельствова- ли об установлении дальнего антиферромагнит- ного упорядочения при температуре Нееля $T_N = 44 \text{ K}$ (рис. 4). При данной температуре удельная теплоемкость демонстрировала плавный подъем, за которым следовал пик при $T \sim 39 \text{ K}$. Такой подъем является признаком усиления магнитных флуктуаций, предшествующих фазовому переходу второго рода. Разница в поведении магнитной восприимчивости, измеренной в режимах охла- ждения при температурах $T < T_N$ в поле и в отсут- ствие поля (рис. 4а), указывала на наличие ферро- магнитного компонента в магнитоупорядочен- ной фазе соединения $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$. Источником такого слабого ферро- магнетизма может быть как анизотропия отдель- ных ионов двухвалентного кобальта, так и обмен- ное взаимодействие типа Дзялошинского–Мо-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и физические свойства P-, V-, As-эллиенбергеритоподобных фаз с атомами переходных металлов

*Формула	Параметры элементарной ячейки, Å $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$			Физические свойства	Заселенность X	Литература
	a = b	c	V, Å ³			
Фосфаты и арсенаты						
** $(X_y \square_{2/v-y})(M_2OH)_3[(TO_4)_{1+vy}(TO_3OH)_{2-vy}](TO_3OH)$, y – заселенность, v – степень окисления; X = Na/Co/Ni/Mg, M = Co/Ni/(Mg, Ni), T = As/P						
#Na _{2-x} Co ₆ (OH) ₃ [HPO ₄][H _{x/3} PO ₄] ₃ , x = 1.1	12.630(3)	5.0170(10)	693.1	T _N = 44 К	0.9	[12]
Co _{12+x} H _{4-2x} (PO ₄) ₆ (HPO ₄) ₂ (OH) ₆ , x = 1.22	12.580(2)	5.0305(5)	689.4	T _N = 15 К, аномалии ~15, 50 К	0.61	[13, 14]
Ni _{12+x} H _{4-2x} (PO ₄) ₆ (HPO ₄) ₂ (OH) ₆ , x = 0.78	–	–	–	не наблюдалось упорядочения до 2 К	0.39	[13]
Ni _{12+x} H _{6-2x} (PO ₄) ₈ (OH) ₆ , x = 0.76	12.4697(3)	4.9531(1)	666.9	нет данных	0.38	[14]
Mg ₈ Ni ₄ H ₆ (PO ₄) ₈ (OH) ₆	12.450(3)	4.7491(4)	637.5	не наблюдалось упорядочения до 4.2 К	0	[15]
Ni _{12+x} H _{6-2x} (AsO ₄) ₈ (OH) ₆ , x = 0.78	12.678(4)	5.0259(4)	699.6	нет данных	0.39	[14]
Ni _{12+x} H _{6-2x} (AsO ₄) ₈ (OH) ₆ , x = 1.16	12.7018(2)	5.03223(9)	703.11		0.58	[16]
Ni _{12+x} H _{6-2x} (AsO ₄) ₈ (OH) ₆ , x = 1.33	12.6953(2)	5.0311(1)	702.23		0.66	[16]
#Co _{1-x} Co ₆ (OH) ₃ (AsO ₄ H _{2x/3}) ₃ (HAsO ₄), x = 1/3	12.8279(6)	5.0919(2)	725.64	T _N = 51 К	0.66	[17]
#Ni _{1-x} Ni ₆ (OH) ₃ (AsO ₄ H _{2x/3}) ₃ (HAsO ₄), x = 2/3	12.7021(2)	4.9966(10)	698.2	T _N = 42 К	0.33	[17]
Mg _{7.5} Ni ₆ H ₃ (AsO ₄) ₈ (OH) ₆	12.419(4)	4.974(2)	664.3	не наблюдалось упорядочения до 4.2 К	0.75	[15]
Ванадаты						
$X_{1-2/3z}^{3+} \square_{2/3z} (M_2OH)_3(VO_4)_3[(VO_4)_{1-2z}(V_2O_7)_z]$, z – степень полимеризации, X = Mn ³⁺ , M = Mn ²⁺ или $X^{2+}(M_2(OH)_{2/3}(H_2O)_{1/3})_3(VO_4)_3(VO_4)$, где X = M = Co, Mg						
Mn _{7-2/3z} (OH) ₃ (VO ₄) _{4-2z} (V ₂ O ₇) _z , z = 0.2	13.229(1)	5.255(1)		нет данных	0.8	[18, 19]
#Co ₇ V ₄ O ₁₆ (OH) ₂ (H ₂ O)	12.917(2)	5.0944	736.12	T _N = 71 К; метамагнитный переход	не уточнялась	[20]
Фосфиты						
$\square[(M_{1-x}\square_x)_2OH]_3(HPO_3)_3(HPO_3)$, x = 1/12, M = Mn, Fe, Co, Ni						
Mn ₁₁ (HPO ₃) ₈ (OH) ₆	13.1957(6)	5.1770(3)	780.68		вакантна	[21]
#Fe ₁₁ (HPO ₃) ₈ (OH) ₆	12.9994(8)	5.0932(3)	745.36		вакантна	[21]
Co ₁₁ (HPO ₃) ₈ (OH) ₆	12.8244(4)	4.9734(2)	708.37	нет данных	вакантна	[22]
Ni ₁₁ (HPO ₃) ₈ (OH) ₆	12.6329(4)	4.9040(2)	677.77		вакантна	[22]
Ni ₁₁ (HPO ₃) ₈ (OH) ₆	12.4589(1)	4.9543(1)	665.77	T _N = 67 К	вакантна	[23]

По монокристалльным данным.

* Формулы, приведенные в статьях.

** Общая формула согласно [8].

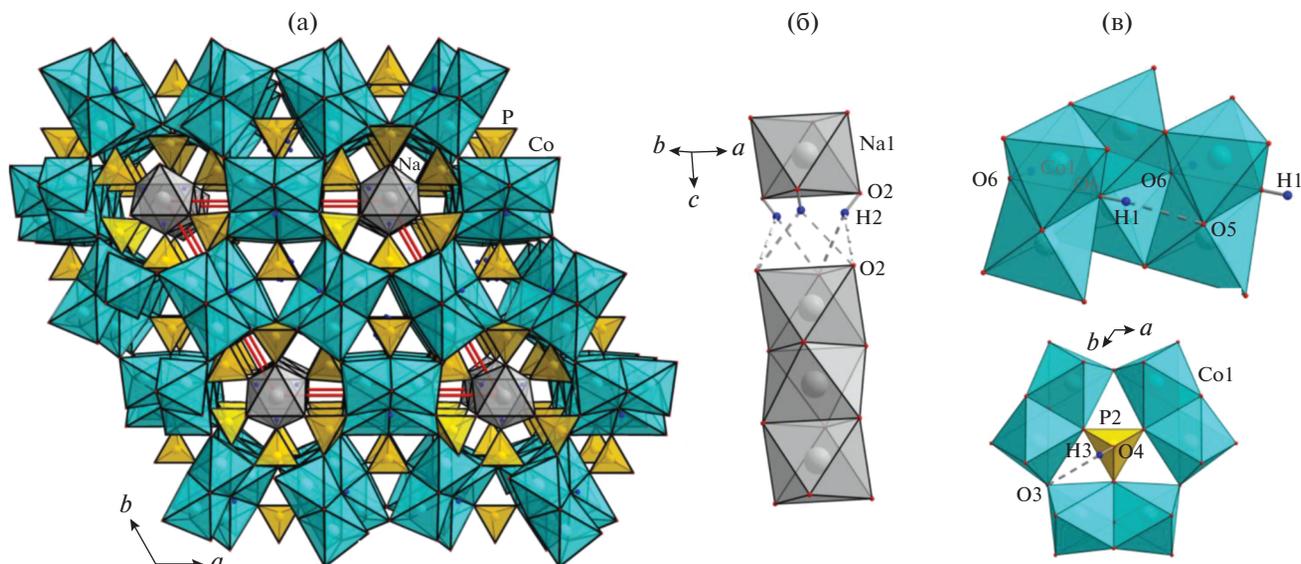


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$ в аксонометрической проекции (а). Схема водородных связей, армирующих дефектную цепочку из NaO_6 -октаэдров (б), укрепляющих структуру (в).

рия. Заметим, что недавно [24] была изучена магнитная структура $\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{TeO}_3)_4(\text{OH})$ теллурата с аналогичным каркасом, и впервые показано, что слабый ферромагнетизм в магнитоупорядоченном состоянии ($T_N = 75.5$ К) связан именно с наличием антисимметричных взаимодействий типа Дзялошинского–Мория в плоскости ab кристаллической структуры. Для этого соединения также установлено метамагнитное поведение с тремя различными антиферромагнитными состояниями со скошенными спинами. В случае $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$ не наблюдалось каких-либо индуцированных полей переходов до 9 Тл. Полевая зависимость намагниченности была описана как сумма линейного и нелинейного вкладов (рис. 4б). Полагали, что линейный вклад вносит антиферромагнитная матрица элленбергеритоподобного фосфата кобальта, а нелинейный вклад может быть связан с парамагнитными примесными включениями и спонтанной намагниченностью.

Схожие магнитные свойства демонстрировали структурно близкие с $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$ арсенаты $M_{1-x}M'_6(\text{OH})_3(\text{AsO}_4\text{H}_{2x/3})_3$ (HAsO_4), где $M = M' = \text{Co}, \text{Ni}$ [17], с катионами переходных металлов в широких каналах. Оба соединения характеризуются парамагнитным поведением в области высоких температур; при $T_N = 51$ и 4 К соответственно Co- и Ni-арсенаты испытывают переход в антиферромагнитную фазу с небольшим ферромагнитным вкладом [17]. Поведение фосфатных аналогов указанных выше арсенатов, $\text{Co}_{12+x}\text{H}_{4-2x}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($x = 1.22$) и $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{4-2x}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($x = 0.78$), с близким содержанием переходных металлов в тех

же каналах (табл. 1) несколько различалось. Кобальтовый фосфат демонстрировал антиферромагнитное упорядочение при 15 К, которому предшествовали две ферромагнитные аномалии при 50 К и в районе температуры упорядочения, видимые на кривой температурной зависимости $\chi(T)$. В случае фосфата Ni дальнейшее магнитное упорядочение вплоть до 2 К не было обнаружено [13].

Фосфат и арсенат смешанных составов, $\text{Mg}_{7.5}\text{Ni}_6\text{H}_3(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$ и $\text{Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$, были синтезированы в интервале температур 200–600°C при давлении 600 атм. [15]. Наличие примесей не позволило провести уточнение структуры фосфатной фазы. В кристаллической структуре арсената был установлен статистический характер заселения октаэдров двойных цепочек катионами Mg^{2+} и Ni^{2+} в соотношении 0.49 : 0.51, а широких каналов – катионами Mg^{2+} на 76%. При измерении магнитной восприимчивости обоих соединений не наблюдалось дальнего магнитного порядка в интервале 4.2–300 К. Отрицательная температура Кюри–Вейса, полученная в результате обработки температурной зависимости магнитной восприимчивости выше 80 К, свидетельствовала о наличии антиферромагнитных взаимодействий [15].

С учетом того, что атомы металлов в октаэдрическом окружении, формирующие двойные цепочки и заселяющие широкие каналы структуры, могут быть разного сорта, общая формула из [8] для всех фосфатов и арсенатов может быть модифицирована следующим образом: $(X)_2(\square_{2/v-y})(M_2\text{OH})_3[(\text{TO}_4)_{1+vy}(\text{TO}_3\text{OH})_{2-vy}](\text{TO}_3\text{OH})$, где y – заселенность позиции X и v – степень окисления атома в этой позиции. Кристалличе-

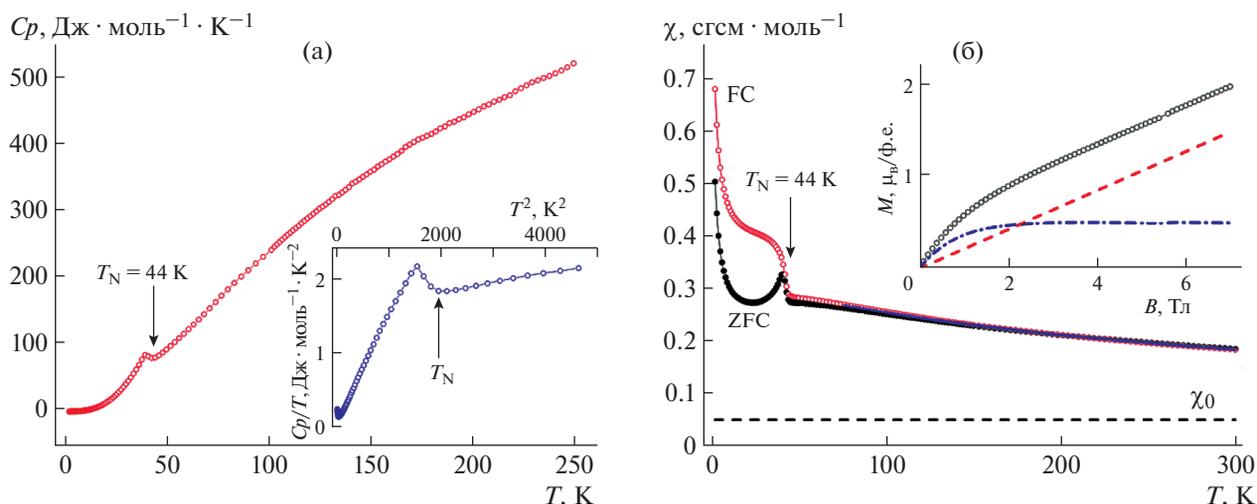


Рис. 4. Температурные зависимости: а – удельной теплоемкости соединения $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$, на вставке – приведенная теплоемкость; б – магнитной восприимчивости, измеренные в режимах ZFC и FC, на вставке – полевая зависимость магнитной восприимчивости при $T = 2$ К (кружки) с линейным (штриховая линия) и нелинейным вкладами (штрихпунктирная линия).

ские структуры ванадатов с элленбергеритоподобными каркасами не могут быть описаны указанной выше формулой, поскольку для них характерны полимеризованные конструкции из тетраэдров VO_4 .

Среди четырех структурно изученных на сегодняшний день элленбергеритоподобных ванадатов два являются Mg-содержащими ($\text{Mg}_7\text{V}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ [25], $\text{Mg}_{13.4}(\text{OH})_6(\text{HVO}_4)_2(\text{H}_{0.2}\text{VO}_4)_6$ [26]) и два содержат магнитоактивные катионы: $\text{Mn}_{1-2/3z}\text{Mn}_z(\text{OH})_3(\text{VO}_4)_{4-2z}(\text{V}_2\text{O}_7)_z$ ($z = 0.20$) [18, 19] и $\text{Co}_7\text{V}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ [20]. Ванадат диванадат марганца в состоянии с двумя степенями окисления, $\text{Mn}_{1-2/3z}\text{Mn}_z(\text{OH})_3(\text{VO}_4)_{4-2z}(\text{V}_2\text{O}_7)_z$ ($z = 0.20$), был получен в гидротермальных условиях при 165°C в присутствии органического компонента – гидроксида тетраэтиламмония [18, 19]. Элленбергеритоподобный каркас его кристаллической структуры образован Mn^{2+} -центрированными октаэдрами. На стенках широких каналов находятся VO_4 -тетраэдры, а в центрах каналов располагаются дефектные цепочки октаэдров Mn^{3+}O_6 (заселенность позиции 80%), связанных вершинами. Характер заполнения узких каналов уникален по сравнению с описанными выше фазами. Тетраэдрическая позиция катиона в этих каналах расщеплена на две подпозиции (V2a, V2b). Фактически реализуется статистическое распределение тетраэдров VO_4 (80%) и пированадатных групп V_2O_7 (20%), количество которых коррелирует с количеством кислородных вакансий в позиции Об (рис. 1в, справа). Благодаря такому распределению в узких каналах присутствуют ванадиевые тетраэдры двух ориентаций: апикальные вершины изолированных тетраэдров сонаправ-

лены с вершинами тетраэдров широких каналов, вершины тетраэдров пированадатных групп противоположны им (рис. 1в, слева). Коэффициент z в химической формуле этого соединения характеризует степень полимеризации ванадиевых тетраэдров [8]. Как отмечено в [18, 19], величина z может зависеть от условий синтеза: крайние значения 0 и 1/2 могут быть реализованы в соединениях с изолированными тетраэдрами в узких каналах $\text{Mn}_7(\text{OH})_3(\text{VO}_4)_4$ и с пированадатными группами $\text{Mn}_{7-1/3}(\text{OH})_3(\text{VO}_4)_3(\text{V}_2\text{O}_7)_{1/2}$ соответственно.

При температуре 200°C в гидротермальных условиях было синтезировано соединение $\text{Co}_7\text{V}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ [20], изоструктурное $\text{Mg}_7\text{V}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ [25]. В обеих кристаллических постройках октаэдры в широких каналах не содержат вакансий в отличие от структуры $\text{Mn}_{7-1/3}(\text{OH})_3(\text{VO}_4)_3(\text{V}_2\text{O}_7)_{1/2}$. Тетраэдры в узких каналах имеют различную ориентацию относительно оси c и не связаны между собой. Поскольку атомы водорода не были локализованы при расшифровке структуры, $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -группы были “приписаны” атому кислорода, на котором сходятся четыре атома Co/Mg в двойных цепочках, в соответствии с данными расчета баланса валентных усилий и электронной нейтральности формулы. Нельзя исключить, что в структурах этих ванадатов возможно протонирование тетраэдров VO_4 , как в структурах элленбергеритоподобных фосфатов, арсенатов [8] и ванадата $\text{Mg}_{13.4}(\text{OH})_6(\text{HVO}_4)_2(\text{H}_{0.2}\text{VO}_4)_6$ [26].

Измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости $\text{Co}_7\text{V}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ [20] указывали на установление скошенного антиферромагнитного порядка при температуре $T_N \sim 71$ К, наи-

большей по сравнению с температурами фазовых переходов в структурно близких фосфате и арсенате. Изотерма намагниченности при 2 К демонстрировала линейный рост до 1 Тл, затем намагниченность медленно увеличивалась и после 5 Тл становилась более пологой, достигая $0.41 \mu_B$ в поле с индукцией 8 Тл, что было далеко до значения намагниченности насыщения. Такое поведение в слабых полях характерно для антиферромагнетика со скошенными спинами, а нелинейное увеличение восприимчивости в сильных полях могло свидетельствовать о метамагнитном поведении в описываемой системе.

Еще одна группа синтетических соединений с элленбергеритоподобными каркасами и общей формулой $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$, $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$ [21–23], относится к химическому классу фосфитов – солей фосфористой кислоты. Анионная группа $[\text{HPO}_3]^{2-}$ представляет собой псевдотетраэдр, центрированный катионом P^{3+} , с тремя атомами О и атомом Н в вершинах. В структурах фосфитов тетраэдрические группы широких и узких каналов являются фосфит-ионами, т.е. Θ^h ($\Theta^t = \text{O}^{2-}$) и θ^h ($\theta^t = \text{H}^-$). Фосфиты получены преимущественно из растворов фосфористой кислоты или гипофосфитов щелочных металлов при температурах от 170 до 212°C. В отличие от элленбергеритоподобных синтетических фосфатов, арсенатов и ванадатов в кристаллических структурах фосфитов позиция в центре каналов шестиугольного сечения вакантна, как в структуре экатита. Кроме того, дефектной является позиция переходного металла, причем количество вакансий в этой позиции $\sim 1/12$. В зависимости от сорта двухвалентного металла фосфитные псевдотетраэдрические группы в узких каналах по-разному ориентированы относительно HPO_3 -групп широких каналов. Так, в структурах Fe^{2+} - и Mn^{2+} -содержащих аналогов [21] все фосфитные группы имеют одинаковую ориентацию, в случае Ni^{2+} -фазы [22] HPO_3 -группировки больших и малых каналов направлены в противоположные стороны. В Co -аналоге фосфитные группы в тригональных каналах присутствуют в обеих ориентациях ввиду разупорядочения позиций T и θ^t [8, 22]. Хотя целенаправленному синтезу этих соединений посвящено много работ, ориентированных на получение наноматериалов различной морфологии (стержни, гантели, сферы, крестообразные звезды и другие) [27–29], практически отсутствует информация об их термодинамических свойствах, таких как магнитная восприимчивость и теплоемкость. В [23] сообщалось о сложном магнитном поведении $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$, отличном от поведения обычного трехмерного антиферромагнетика. Соединение демонстрировало переход в антиферромагнитное упорядоченное состояние при 67 К с дополнительным ферромаг-

нитным вкладом. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при 5 К, имели S-образную форму, что подтверждало наличие ферромагнитных взаимодействий. В поле с индукцией 5 Тл намагниченность приближалась к $2.5 \mu_B$, что значительно ниже ожидаемого значения намагниченности насыщения для 11 ионов Ni^{2+} на формулу $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$. Отметим, что параметр гексагональной элементарной ячейки $a = 12.4589 \text{ \AA}$ этой фазы, синтезированной в виде порошка в присутствии фосфорной кислоты, меньше соответствующих значений для ранее полученных фосфитов Ni ($a \sim 12.63 \text{ \AA}$) [22] и близок к параметру ячейки фосфата никеля, $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-2x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$, $x = 0.76$ ($a = 12.4697(3) \text{ \AA}$) [14]. В [27] измерения магнитной восприимчивости порошкового образца $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ($a = 12.70$, $b = 4.94 \text{ \AA}$) в температурном интервале от 5 до 300 К указывали на парамагнитное поведение материала.

Двойные цепочки связанных ребрами и гранями октаэдров переходного металла, являющиеся основными структурными фрагментами элленбергеритоподобного каркаса, характеризуют кристаллическую структуру полиморфной разновидности фосфата кобальта $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ [30]. Это соединение кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $P31m$). Параметры его элементарной ячейки ($a = 11.2514(4)$, $b = 4.9967(4)$, $c = 547.81(5) \text{ \AA}$, $V = 547.81(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$) близки к параметрам структур элленбергеритового типа. Сравнение кристаллических построений $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ и $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4]_4[\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$ показывает, что в обоих структурных типах атомы фосфора образуют гексагональную сетку (рис. 5). Топологически идентичные ленточные фрагменты, состоящие из октаэдров кобальта, располагаются в центре “фосфорных” гексагональных колец. В структуре элленбергеритоподобного фосфата двойные цепочки кобальта чередуются с дефектными цепочками натриевых полиэдров в соотношении 3:1 (рис. 5а), в то время как в структуре $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ каждое гексагональное кольцо содержит двойные цепочки CoO_6 -октаэдров (рис. 5б). Связанные вершинами двойные кобальтовые цепочки образуют в структуре элленбергерита в проекции на ось c одну из 11 архимедовых мозаик, описываемую символикой (4, 6, 12) согласно [31]. Цифры в скобках отражают типы многоугольников, встречающихся в одной вершине. Интересно, что топология сетки из атомов Co фазы $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ уникальна (рис. 5). Она имеет вершины двух видов: в одной сходятся трех-, шести-, четырех- и шестиугольники; в другой – четырехугольник и два шестиугольника, так что символ может быть записан как (3, 6, 4, 6) (4, 6²) [30]. Такой мотив расположения магнитоактивных катионов, как показали исследования

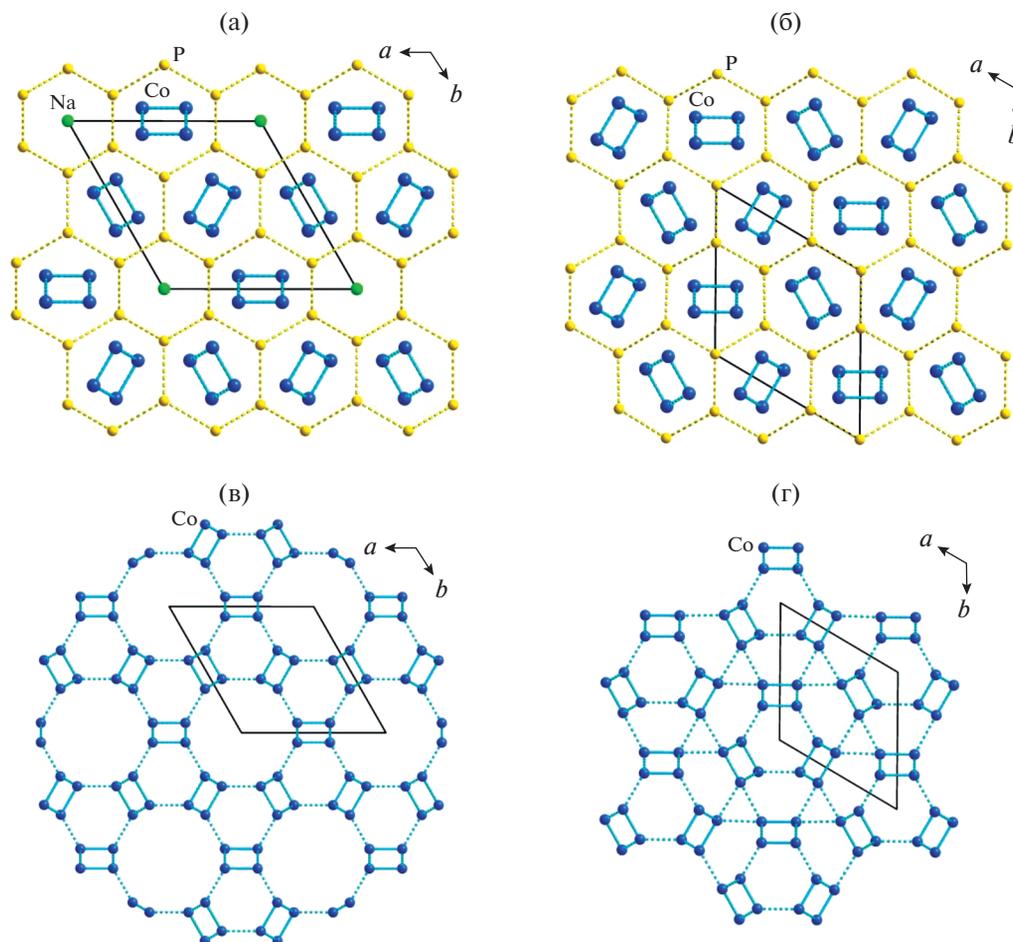


Рис. 5. Топология решеток на основе расположения атомов P и Co в структурах элленбергеритоподобного фосфата кобальта $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$ (а, в) и $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (б, г).

физических свойств $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, не приводит к установлению дальнего магнитного порядка. Было показано, что на кривых температурных зависимостей теплоемкости, измеренных в нулевом поле и поле с индукцией 5 Тл, отсутствуют пики λ -типа вплоть до 2 К, а совпадение кривых свидетельствует об отсутствии каких-либо индуцированных полем магнитных переходов. Измерения магнитной восприимчивости при переменном и постоянном токе указывали на поведение спинового стекла при температурах ниже 10 К [30].

Оценивая современное состояние исследований кристаллохимических особенностей и свойств элленбергеритоподобных соединений, можно сказать, что в этих областях еще достаточно пробелов. Практически отсутствует структурная информация о характере водородных связей, о причинах различной ориентации тетраэдрических/пирамидальных групп в узких каналах, о способах контроля степени заполнения широких каналов структуры катионами переходных и/или щелочных металлов, о возможности их

упорядочения. Как отмечено в [23, 24], отличная от “классических” антиферромагнетиков картина магнитного поведения и полярный характер структуры элленбергеритоподобных соединений требуют изучения их диэлектрических характеристик с целью установления возможных взаимосвязей между магнитной и электрической подсистемами.

2. β -ТРИДИМИТ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ КАРКАСАМИ НА ОСНОВЕ ШЕСТИЧЛЕННЫХ КОЛЕЦ

Кристаллические структуры минералов, основой которых являются анионные каркасы смешанного типа, образованные тетраэдрами разного сорта, часто обнаруживают разнообразные физические свойства, такие как ферро- и ферри-магнитные, пьезо- и пирозлектрические, ионно-обменные, суперионные, нелинейно-оптические, каталитические, цеолитные и многие другие. Для

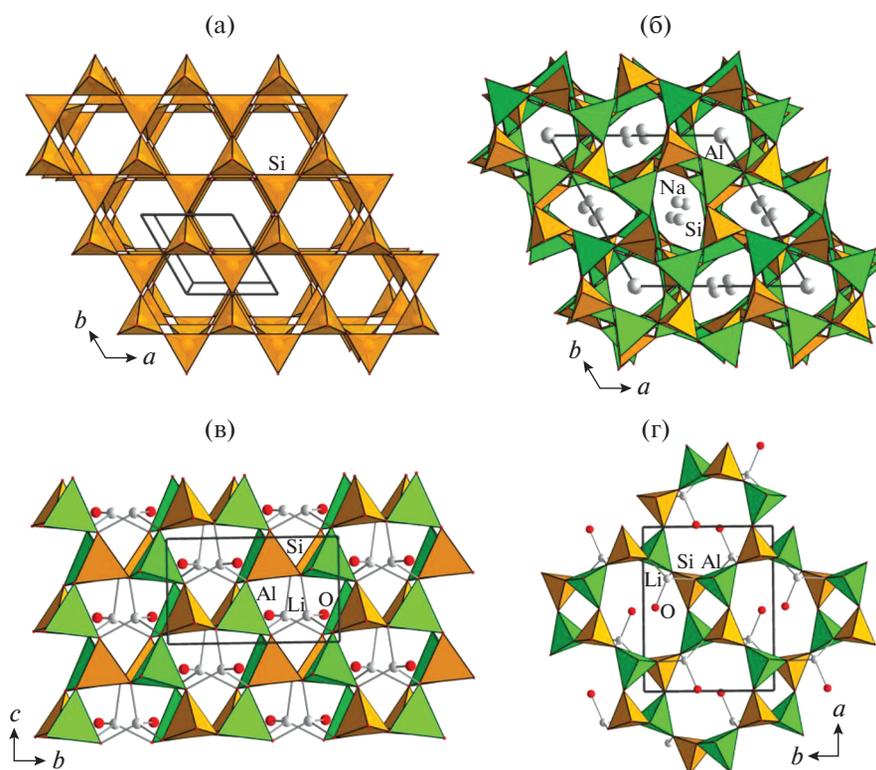


Рис. 6. Шестичленные кольца в кристаллической структуре, конформация: *UDUDUDU*, β -тридимит SiO_2 (а); тринефелин NaAlSiO_4 (б); *UUUDDD*, цеолит Li-A(BW) $\text{LiAlSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в); восьми- и четырехчленные кольца, образованные тетраэдрами (наряду с шестичленными), – отличительная особенность *ABW*-структур (г).

них характерны хиральные кристаллические постройки, двойники, полиморфные модификации, модулированные структуры, обусловленные типами катионов в составе минерала и условиями формирования. Фазовые переходы связаны с повышением температуры и характеризуются перестройкой либо искажением кристаллической структуры за счет атомных смещений [32].

На примере анализа силикатов было установлено, что замещение атомов кремния в тетраэдрах на атомы меньшей валентности в структурах, производных от кварца, тридимита или кристобалита, необходимо компенсировать вхождением дополнительных атомов, радиус которых должен соответствовать размеру пустот конкретной кристаллической постройки. Такие модифицированные структуры (например, минералов кальсилита KAlSiO_4 и нефелина $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) были названы “производными внедрения”, а дополнительные атомы в пустотах и полостях тетраэдрических каркасов – “внедренными атомами” [33]. В кристаллической структуре β -тридимита и его производных тетраэдры в шестичленных кольцах развернуты (относительно плоскости колец) через один вершинами вверх (up – *U*) и вниз (down – *D*) по схеме *UDUDUD* (рис. 6а).

Альтернативная конформация шестичленных колец из тетраэдров была обнаружена в цеолито-

подобных анионных 3D-постройках смешанного типа *ABW* [34–36]. В таких структурах разворот тетраэдров в шестичленных кольцах в слое описывается последовательностью *UUUDDD* (рис. 6б). Изменение расположения апикальных вершин тетраэдров относительно плоскости сеток из шестичленных колец по сравнению с вершинами в структурах производных внедрения на основе β -тридимита приводит к формированию каркаса с каналами, ограниченными четырех-, шести- и восьмичленными окнами, в которых размещаются ионы A^+ (рис. 6в). Любопытно, что *ABW*-структуры могут различаться химическим составом позиций (сортом атомов) в тетраэдрической координации и внекаркасных, а также симметрией. Взаимоотношения восьми пространственных групп, характерных для структур этого семейства, в аспекте группа–подгруппа при понижении от максимально возможной топологической симметрии *Imam* были проанализированы в [37].

Кристаллические структуры семейства фосфатов с общей формулой $A[MPO_4]$, где $M = \text{Be, Zn, Co, Mn, Cu, Mg}$ и $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH}_4^+$, также основаны на трехмерных постройках *P*- и *M*-центрированных тетраэдров, в которых выделяются слои шестичленных колец. Тетраэдры MO_4 и PO_4 чередуются в шестичленных коль-

цах, составляющих основу анионного тетраэдрического каркаса смешанного типа. Было показано [38, 39], что в рамках этого семейства реализуются структурные типы, различающиеся ориентацией тетраэдров в шестичленных кольцах относительно плоских сеток из этих колец. В качестве примеров соединений с анионными каркасами смешанного типа, образованными шестичленными кольцами тетраэдров, рассмотрим фосфаты с магнитоактивными ионами Co^{2+} и Mn^{2+} (табл. 2).

Наибольшее разнообразие структурных типов в этом ряду описано для фосфата Cs и Co, характеризующегося четырьмя модификациями. Полиморфные превращения соединения CsCoPO_4 были зафиксированы при изменении температуры: трем эндотермическим пикам на кривой нагревания отвечали три экзотермических максимума при охлаждении при $T = 311, 481$ и 512 К, свидетельствующие о необратимых фазовых переходах [45, 43]. Синхротронный экспериментальный материал, полученный на порошке при четырех температурах (530, 495, 350 и 250 К), позволил уточнить кристаллические структуры модификаций CsCoPO_4 методом Ритвельда, используя в качестве стартовых координаты базисных атомов изотипных Cs, Zn-фосфатов. Как отмечено выше, основа кристаллических структур всех четырех модификаций CsCoPO_4 — 3D-постройка из делящих кислородные вершины чередующихся тетраэдров CoO_4 и PO_4 . В структурах выделяются сетки-слои, образованные шестичленными кольцами тетраэдров, в которых разворот апикальных вершин относительно плоскости слоев подчиняется закону *UUUDDD*. Объединение таких слоев вдоль третьей кристаллографической оси приводит к образованию широких каналов с окнами, образованными восьмичленными кольцами, в которых размещаются атомы Cs.

Однако при сохранении одной и той же конформации тетраэдров в шестичленных кольцах кристаллические структуры различаются симметрией: они реализуются в рамках ромбических (структурный тип RbAlSiO_4) (рис. 7) и моноклинных (структурный тип RbZnPO_4) модификаций. Согласно [44] крупные катионы Cs^+ выполняют функцию темплата, вокруг которого “собираются” анионные тетраэдрические $[\text{CoPO}_4]^-$ *ABW*-каркасы, не содержащие молекул H_2O (рис. 8), в отличие от “водных” *ABW*-фосфатов $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [52, 53] с внекаркасными мелкими атомами лития, дополнительно координированными молекулами H_2O в каналах. Тем не менее сильное искажение Co-центрированных тетраэдров в цеолитоподобных фосфатах в сочетании с высокой гибкостью *ABW*-каркаса допускает участие катионов меньшего размера (Rb, K, NH_4) в формировании таких структур [44].

Методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии была измерена теплоемкость кристаллов CsCoPO_4 для расчета стандартных термодинамических функций в диапазоне температур от 0 до 650 К и стандартной энтропии образования при 298.15 К, которая оказалась равной -386.40 ± 1.38 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ [54]. На кривой емкости образца CsCoPO_4 как функции температуры в диапазоне 20–600°C была зафиксирована диэлектрическая аномалия при $T = 245^\circ\text{C}$, связанная с фазовым переходом соединения в ацентричную модификацию (табл. 2), для которой были установлены спонтанная поляризация и пироэлектрические свойства [45].

Рубидиевый аналог RbCoPO_4 , изоструктурный этой модификации Cs, Co-фосфата, был получен в “мягких” гидротермальных условиях при $T = 180^\circ\text{C}$ [39]. Закономерное изменение параметров элементарной ячейки Rb-фазы по сравнению с параметрами Cs-изотипа (табл. 2) обусловлено существенным уменьшением ионного радиуса щелочного катиона Rb^+ (1.60 Å) относительно ионного радиуса Cs^+ (1.74 Å). Аналогично для изоструктурной разновидности NH_4CoPO_4 характерны значительно меньшие параметры моноклинной элементарной ячейки по сравнению с CsCoPO_4 ; соответственно, эти параметры сопоставимы с параметрами соединений RbCoPO_4 и NH_4CoPO_4 .

Заметим, что содержащий аммоний фосфат кобальта обладает диморфизмом. Второй формальной разновидности присущи гексагональная симметрия и более сложный тип конформации шестичленных колец из тетраэдров, аналогичный конформации в структуре природного силикатного аналога — минерала мегакальсилита KAlSiO_4 [55]. Гексагональные кристаллические структуры мегакальсилита и NH_4CoPO_4 “собранны” из шестичленных колец двух типов, а именно *UDUDUD* и *UUUDDD* в соотношении 1 : 3 (рис. 9). Любопытно, что аналогичная конформация шестичленных колец характерна для всех гексагональных фосфатов кобальта этого семейства, хотя параметры их элементарных ячеек могут меняться в зависимости от типа внекаркасного катиона щелочного металла в каналах тетраэдрического каркаса (табл. 2). Так, мегакальсилиту KAlSiO_4 изоструктурен фосфат KCoPO_4 , а также KGeAlO_4 [56, 57] и фосфаты Zn, содержащие в составе щелочные катионы K^+ [58, 59].

Аналогично в гексагональной кристаллической структуре $\beta\text{-NaCoPO}_4$ четвертая часть шестичленных колец *UDUDUD* из чередующихся Co- и P-центрированных тетраэдров и три четверти колец *UUUDDD*-типа заселены атомами Na; причем кольца обеих конформаций характеризуются дитригональным искажением [46]. Атомы Na сдвинуты из центра колец *UUUDDD* на 0.45–0.65 Å,

Таблица 2. Состав, кристаллографические характеристики, структурный тип и физические свойства силикатов и производных фосфатов морфотропной серии $AM[PO_4]$ ($A^+ = Cs, Rb, K, (NH_4), Na$ в каналах тетраэдрического каркаса; $M^{2+} = Co$ или Mn в кислородных тетраэдрах)

Формула/ минерал	$a, b, c, \text{Å}$ $\beta(\gamma)$, град	Пр. гр. $V, \text{Å}^3, Z$	Конформация тетраэдров в шестичленных кольцах	Генезис/физические свойства/структурные особенности	Литература
Примеры производных внедрения на основе высокотемпературной гексагональной модификации SiO_2 – β -тридимита (пр. гр. $P6_3/mmc$) и конформация тетраэдров в шестичленных кольцах $UDUDUD$					
KAlSiO ₄ /каль- силит	5.157(1), 8.706(3)	$P31c$ 200.52 2	$UDUDUD$	Метасоматический минерал из гнейсов гранулитовой фации	[40]
NaAlSiO ₄ /три- нефелин	9.995(2), 24.797(4)	$P6_1 (P6_5)$ 2145.3 24	$UDUDUD$	Метаморфический минерал на основе жадеита; по мере прохожде- ния реакции заменяет нефелин	[41, 42]
Архетип – цеолит $Li-A(BW)$, $(Li \cdot 2H_2O)AlSiO_4$ и конформация тетраэдров в шестичленных кольцах $UUUDDD$					
Ромбические фосфаты кобальта со структурным типом $RbAlSiO_4 (ABW)$					
CsCoPO ₄ 530 К	9.1572(2), 5.4973(1), 9.4360(2)	$Pnma$ 475.01 2	$UUUDDD$	Фазовый переход в ацентричную ромбическую модификацию при $T = 512$ К	[43]
CsCoPO ₄ 495 К	9.2027(2), 5.4763(1), 9.4007(2)	$Pn2_1a$ 473.76 4	$UUUDDD$	Фазовый переход в моноклинную модификацию при $T = 481$ К	[43]
Моноклинные фосфаты Со структурного типа $RbZnPO_4 (ABW)$					
CsCoPO ₄	18.4281(2), 5.47254(5), 9.2897(2) 90.365(1)	$P12_1/a1$ 936.83 8	$UUUDDD$	Существует в температурном интер- вале 481–311 К, фазовый переход первого рода при $T = 311$ К в стабиль- ную ацентричную модификацию	[44]
CsCoPO ₄ 250 К	9.2063(2), 5.4734(1), 9.2738(2) 90.394(1)	$P12_1$ 467.30 4	$UUUDDD$	Диэлектрическая аномалия около $T = 245^\circ\text{C}$, сегнетоэлектрик (спонтанная поляризация)	[43, 45]
RbCoPO ₄	8.8377(8), 5.4150(5), 8.9723(8), 90.212(2)	$P12_1$ 429.38 4	$UUUDDD$	Синтез из водного раствора (при изменении pH в интервале 5.7–8.9 и при $T = 150$ и 180°C)	[39]
NH ₄ CoPO ₄	8.7968(7), 5.4621(4), 9.0105(7) 89.983(2)	$P12_1$ 432.95 4	$UUUDDD$	Парамагнитное поведение в интер- вале температур 12–300 К, θ отри- цательная, $s = 3/2$, ферромагнитное упорядочение при $T_C = 3$ К, $g = 2.43$	[39]
Гексагональные фосфаты Со и конформация тетраэдров в шестичленных кольцах $UDUDUD$ и $UUUDDD$					
Структурный тип NH_4ZnPO_4					
NH ₄ CoPO ₄	10.7189(6), 8.7096(6)	$P6_3$ 866.62 8	$UDUDUD$ и $UUUDDD$ в соотношении 1 : 3	Парамагнитное поведение в интер- вале температур 12–300 К, θ отри- цательная, $s = 3/2$, ферромагнитное упорядочение при $T_C = 3$ К, $g = 2.32$	[39]
Структурный аналог минерала мегакальсилита KAlSiO ₄					
KCoPO ₄	18.230(1), 8.5208(7)	$P6_3$ 2452.4 24	$UDUDUD$ и $UUUDDD$ в соотношении 1 : 3	Парамагнитное поведение в интер- вале температур 12–300 К, θ отри- цательная, $s = 3/2$, ферромагнитное упорядочение при $T_C = 3$ К, $g = 2.44$	[39]

Таблица 2. Окончание

Формула/ минерал	$a, b, c, \text{Å}$ $\beta(\gamma)$, град	Пр. гр. $V, \text{Å}^3, Z$	Конформация тетраэдров в шестичленных кольцах	Генезис/физические свойства/структурные особенности	Литература
Структурный тип NaCoPO_4					
NaCoPO_4	10.166(1), 23.881(5)	$P6_5$ 2137.4 24	$UDUDUD$ и $UUUDDD$ в соотношении 1 : 3	Парамагнитное поведение в интервале температур 12–300 К, θ – отрицательная, $s = 3/2$, антиферромагнитное упорядочение при $T_N = 3$ К, $g = 2.17$, фрустрированный магнитоэлектрический антиферромагнетик	[46, 39, 47, 48]
Структурный тип NaZnPO_4 и конформация тетраэдров в шестичленных кольцах $UDUDDD$ и $UDDDDD$					
NaCoPO_4	5.221(1), 9.983(1), 7.388(1), 90.210(4)	$P12_1/n1$ 385.07 4	$UDUDDD$ и $UDDDDD$ в соотношении 1 : 1; NaZnPO_4	Получен сольватермальным методом при $T = 413\text{--}433$ К	[49, 39]
Высокотемпературная и низкотемпературная модификация CsMnPO_4 (ABW)					
$\alpha\text{-CsMnPO}_4$	9.128(3), 9.575(2), 5.595(1)	$Pna2_1$ 489.01 4	$UUUDDD$	Высокотемпературная модификация, три из четырех симметрично независимых атома О расщеплены	[50]
$\beta\text{-CsMnPO}_4$	11.0699(4), 11.0819(6), 9.1106(3) 119.480(5)	$P11a$ 972.94 8	$UUUDDD$	Низкотемпературная модификация, соразмерно модулированная структура, векторы модуляции: $\mathbf{q}_1 = 0.4\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{q}_2 = 0.4\mathbf{b}^*$, антиферромагнитное упорядочение при $T_N = 4.5$ К	[51]

что свидетельствует об их недостаточном размере для симметричной координации в сравнении с атомами К. Эта формальная замена (К на Na) приводит также к сильному искажению тетраэдров CoO_4 , наклону тетраэдров каркаса обоих типов и формированию гофрированных сеток из шестичленных колец, перпендикулярных оси гексагональности. Результирующая хиральная кристаллическая структура оказывается менее симметричной и к тому же полярной (пр. гр. $P6_1$ либо $P6_5$), нежели аналоги с ионами K^+ или NH_4^+ , а параметр $c = 23.88 \text{ Å}$ $\beta\text{-NaCoPO}_4$ приблизительно отвечает утроенному соответствующему параметру элементарной ячейки β -тридимита. Измерения намагниченности и удельной теплоемкости $\beta\text{-NaCoPO}_4$ показали дальнейшее антиферромагнитное упорядочение с небольшим ферромагнитным компонентом при $T_N \approx 3.2$ К. Корреляции спинов ближнего порядка обнаружены при температуре около 15 К, что указывает на магнитную фрустрацию из-за псевдотрехугольной геометрии спиновой системы (рис. 10) [47]. Существенно, что изменение электрической поляризации индуцируется дальним и ближним магнитным упорядочением, а также приложением внешнего магнитного поля.

Показано, что $\beta\text{-NaCoPO}_4$ является редким примером полярного и хирального магнитоэлектрического антиферромагнетика. Чувствительное к коротким спиновым корреляциям внутреннее магнитоэлектричество может быть использовано для исследования таких систем [48].

Еще одна полиморфная разновидность соединения NaCoPO_4 , в кристаллической структуре которой атомы Со имеют тетраэдрическую координацию, описана в [49]. Эта фаза изотипна цинковому формульному аналогу NaZnPO_4 [60]. Как и в случае $\beta\text{-NaCoPO}_4$, участие мелкого атома Na в формировании моноклинной кристаллической постройки приводит к искажению тетраэдрического каркаса, вплоть до изменения в данной структуре разворота тетраэдров в шестичленных кольцах в сетках, перпендикулярных оси моноклинности (рис. 11а). В результате в структурах этих двух изотипных фосфатов реализуется еще одна конформация шестичленных колец, а именно структуры “собраны” из колец двух типов: $UDUDDD$ и $UDDDDD$ в соотношении 1 : 1. Окна эллипсоидальной формы из восьмиленных колец, ограничивающие каналы, вытянуты параллельно направлениям диагоналей грани (100) (рис. 11б). В каналах тетраэдрического каркаса

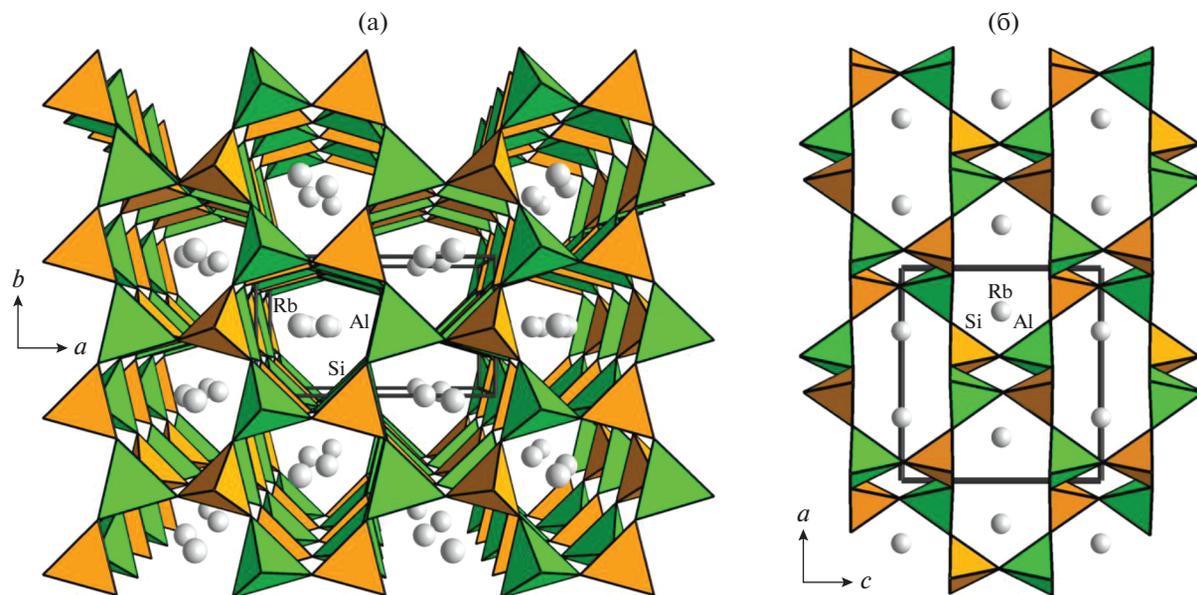


Рис. 7. Кристаллическая структура RbAlSiO_4 в проекции на плоскости ab (а) и ac (б).

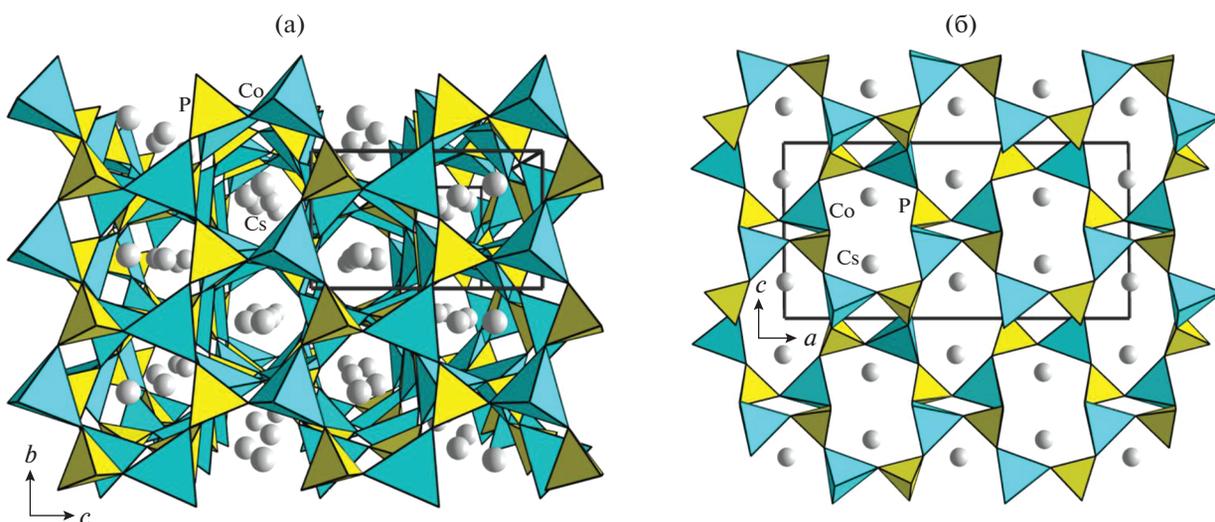


Рис. 8. Кристаллическая структура моноклинной центросимметричной (пр. гр. $P2_1/a$) модификации CsCoPO_4 в аксонометрии вдоль оси a (а) и в проекции на плоскость ac (б).

размещаются атомы Na. Интересно, что для рассматриваемой моноклинной модификации NaCoPO_4 характерны вытянутые в двух направлениях пересекающиеся лестничные конструкции катионной подструктуры (рис. 11в), описанные впервые в связи с минералом цельзианом $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [61].

Из приведенных выше данных видно, что для соединений рассматриваемого семейства характерно наличие полиморфных модификаций, обусловленных структурными трансформациями при изменении температуры. Еще одним примером аналогичного преобразования является ортофосфат Cs и Mn. Ромбическая фаза $\alpha\text{-CsMnPO}_4$ была получена в гидротермальных условиях при

$T = 623$ К и $P = 100$ МПа. Ее ацентричная кристаллическая структура образована шестичленными кольцами чередующихся тетраэдров MnO_4 и PO_4 (конформация $UUUDDD$) [50], однако она отличается от структуры рассмотренного ранее фосфата CsCoPO_4 с близкими параметрами элементарной ячейки и той же пространственной группой [43] (табл. 2). Особенностью структуры $\alpha\text{-CsMnPO}_4$ является расщепление позиций трех из четырех независимых атомов кислорода, которое сопровождается разворотом Mn- и P-центрированных тетраэдров каркаса приблизительно на 30° вокруг одной кислородной вершины (рис. 12). Расщепление атомных позиций и связанные с

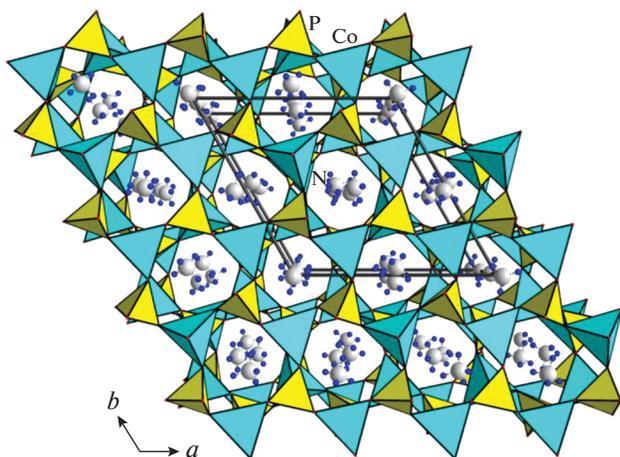


Рис. 9. Аксонометрическая проекция гексагональной модификации кристаллической структуры NH_4CoPO_4 . Параллельные плоскости ab слои образованы шестичленными кольцами двух типов: $UDUDUD$ и $UUDDDD$.

ним колебания тетраэдров каркаса в структуре $\alpha\text{-CsMnPO}_4$ в отличие от структуры также высокотемпературного Co -аналога обусловлено значительным увеличением размера катиона переходного металла Mn^{2+} (0.83 \AA) по сравнению с радиусом Co^{2+} (0.74 \AA). Колебания тетраэдров вызваны стремлением атомов Mn оказаться в более привлекательной для него пятивершинной или октаэдрической координации.

Очевидно, что структура в целом стремится к энергетически более выгодному состоянию, которое реализуется в рамках моноклинной сингонии низкотемпературной модификации $\beta\text{-CsMnPO}_4$, кристаллы которой были получены в гидротермальном эксперименте при $T = 553 \text{ K}$ и $P = 7 \text{ МПа}$. Геометрическое взаимоотношение элементарных ячеек α - и β -фаз представлено на рис. 13. Подчеркнем, что плоскость скользящего отражения a (b) перпендикулярна оси элементарной ячейки $\sim 9.1 \text{ \AA}$ в обоих случаях. 3D-сверхструктура $\beta\text{-CsMnPO}_4$ была уточнена как соразмерно модулированная с параметрами элементарной ячейки $a' = 5a$, $b' = 5b$, $c' = c$ (пр. гр. $P11a$) с учетом псевдомероэдрического двойничкования исследованного кристалла осью второго порядка $[110]$, которая отвечает оси 2_1 , параллельной оси c ромбической элементарной ячейки α -фазы [51]. Важно отметить, что пр. гр. $C_{2v}^9 = Pna2_1$ ($\alpha\text{-CsMnPO}_4$) является надгруппой симметрии по отношению к группе $C_s^2 = P1a1$, характерной для $\beta\text{-CsMnPO}_4$.

Основное различие кристаллических структур α - и β -модификаций соединения CsMnPO_4 состоит в отсутствии расщепления позиций атомов кислорода во втором случае. Все позиции ато-

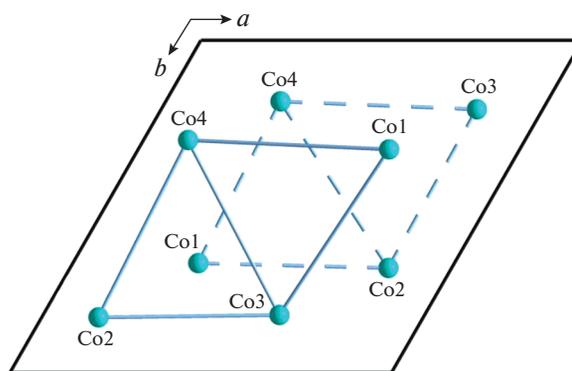


Рис. 10. Два уровня треугольной сетки из магнитных ионов Co^{2+} , размножающейся осью b_5 , в проекции на плоскость ab кристаллической структуры $\beta\text{-NaCoPO}_4$.

мов O в структуре β -фазы заселены целиком, т.е. не содержат вакансионных дефектов, как в случае $\alpha\text{-CsMnPO}_4$. Упорядочение атомов кислорода приводит к увеличению параметров a и b элементарной ячейки $\beta\text{-CsMnPO}_4$ в 5 раз, т.е. псевдопериоды в этих направлениях в основном нарушаются за счет разворота Mn - и P -центрированных тетраэдров (рис. 14). Трехмерная постройка из делящих вершины чередующихся тетраэдров MnO_4 и PO_4 и атомов Cs в каналах каркаса присуща обеим модификациям. Сетки-слои из гексагональных колец конформации $UUDDDD$ характеризуют обе структуры. Все сказанное выше позволяет предположить фазовый переход второго рода между α - и β -модификациями CsMnPO_4 , связанный с колебаниями тетраэдров каркаса. В обоих случаях стремление атомов Mn оказаться в комфортной координации обуславливает формирование вакансионных дефектов в позициях атомов кислорода (высокотемпературная фаза $\alpha\text{-CsMnPO}_4$) либо возникновение модуляций (низкотемпературная фаза $\beta\text{-CsMnPO}_4$). Симптоматично, что подобных эффектов не наблюдается в структурах высокотемпературного ромбического и низкотемпературного моноклинного ацентричных кобальтовых аналогов CsCoPO_4 .

По данным [62] кристаллические CsMnPO_4 и CsCoPO_4 могут служить контейнерами для захоронения радиоактивного цезия при комнатной температуре. Термодинамические свойства высокотемпературной ромбической модификации CsMnPO_4 были исследованы в температурном интервале $5\text{--}650 \text{ K}$. Согласно данным [63] соединение претерпевает два фазовых перехода при температуре 6.9 и 127 K . На кривой магнитной восприимчивости $\alpha\text{-CsMnPO}_4$ при изменении температуры от 2 до 300 K были выявлены два пика, которым отвечают два максимума на кривой теплоемкости. Соединение демонстрирует парамагнитное поведение ниже $T = 150 \text{ K}$. Магнитная

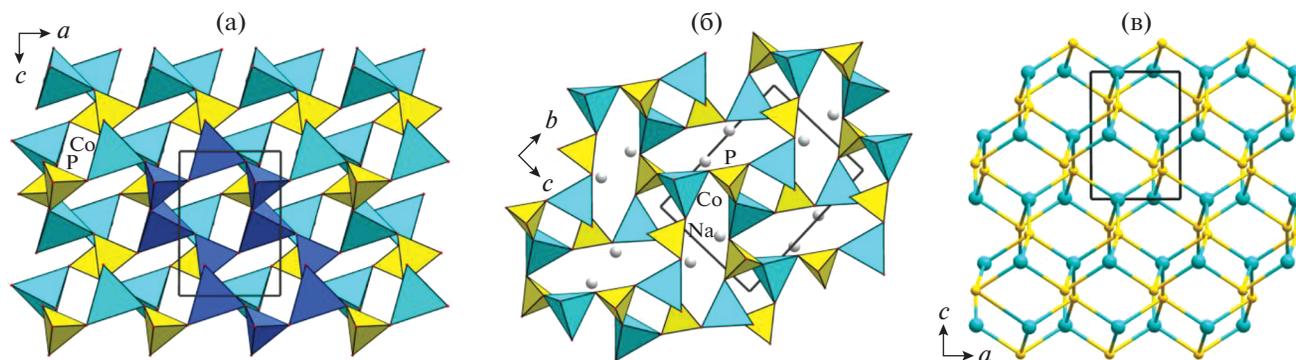


Рис. 11. Кристаллическая структура моноклинной модификации NaCoPO_4 в проекции на плоскости ac (а) и bc (б). Выделены шестичленные кольца двух типов, формирующие 3D-постройку. Лестничная конструкция катионной подструктуры каркаса (в): крупными шарами показаны атомы Co, мелкими – P.

восприимчивость выше $T = 150$ К следует закону Кюри–Вейса с $\Theta = -(16.0 \pm 0.5)$ К и $C = (4.528 \pm 0.009)$ моль $^{-1}$ ·см 3 . Эффективный магнитный момент, рассчитанный по константе Кюри, равен 5.96 мкБ; это значение отвечает высокоспиновому состоянию иона Mn^{2+} . По данным экспериментальных исследований α -модификации были рассчитаны стандартные термодинамические функции и энтропия образования при $T = 298.15$ К [63].

На рис. 15 показаны графики температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ при $B = 0.1$ Тл, измеренные для β - CsMnPO_4 в режимах FC (охлаждение в поле) и ZFC (охлаждение в нулевом поле). В области высоких температур зависимости $\chi(T)$ следуют модифицированному закону Кюри–Вейса: $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$. Аппроксимация кривой FC в интервале температур 200–300 К с g -фактором 1.99, оцененным по результатам измерений электронного парамагнитного резонанса при комнатной температуре,

дает следующие значения: температурно-независимый вклад $\chi_0 = 5.84 \times 10^{-3}$ гсм·моль $^{-1}$, постоянная Кюри $C = 4.331$ гсм·К·моль $^{-1}$ и температура Кюри–Вейса $\Theta = -2$ К. Отрицательное значение температуры Кюри–Вейса свидетельствует о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий. Отклонение кривой $\chi(T)$ от экстраполяции закона Кюри–Вейса при более низких температурах (рис. 15, штриховая линия) означает усиление ферромагнитных обменных взаимодействий при приближении к $T_N = 4.5$ К. Как видно на правой вставке рис. 15, кривые ZFC и FC расходятся в окрестности температуры магнитного упорядочения, что может указывать на присутствие слабого ферромагнитного компонента в намагниченности β - CsMnPO_4 , что подобно поведению KNiPO_4 [64]. Формирование дальнего магнитного порядка подтверждают также результаты измерения теплоемкости: при $T_N = 4.5$ К кривая $C_p(T)$ демонстрирует острую аномалию λ -типа (рис. 15, левая вставка).

Интересно, что для рубидиевого формульного аналога RbMnPO_4 были зафиксированы мультиферроэлектрические свойства при низких температурах [65]. На основе нейтронного дифракци-

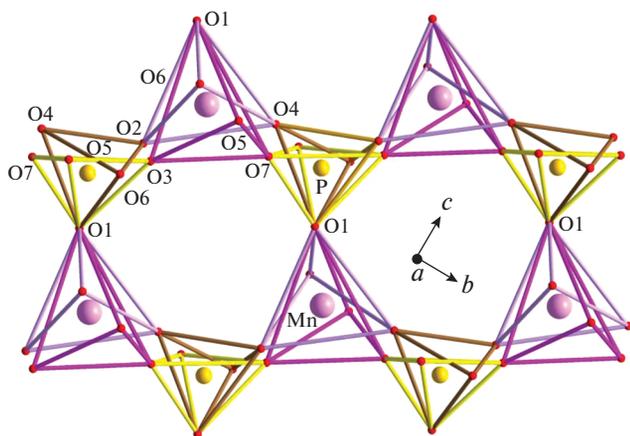


Рис. 12. Разворот шестичленных колец вокруг вершины O1, образованных тетраэдрами MnO_4 и PO_4 в кристаллической структуре α - CsMnPO_4 . Ребра альтернативных тетраэдров показаны цветом разной интенсивности.

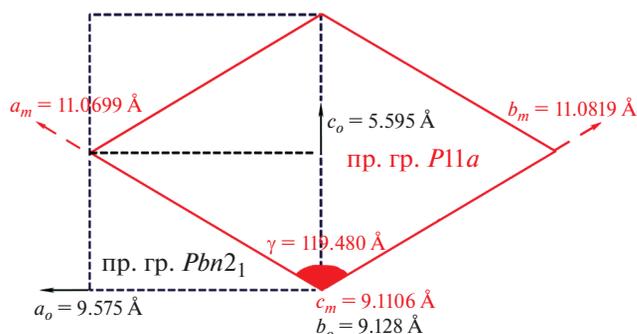


Рис. 13. Геометрическая связь элементарных ячеек ромбической α -фазы и моноклинной β -фазы CsMnPO_4 .

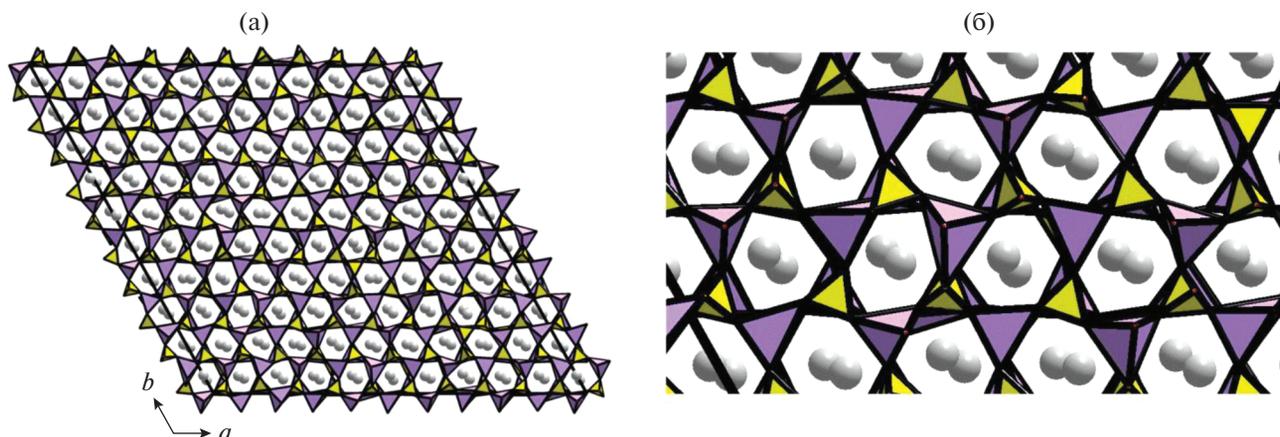


Рис. 14. Кристаллическая структура β -CsMnPO₄ в проекции на плоскость ac (а) и фрагмент структуры в той же проекции, демонстрирующий разворот тетраэдров анионного каркаса (б). Тетраэдры MnO₄ крупные, тетраэдры PO₄ мелкие, атомы Cs показаны шарами.

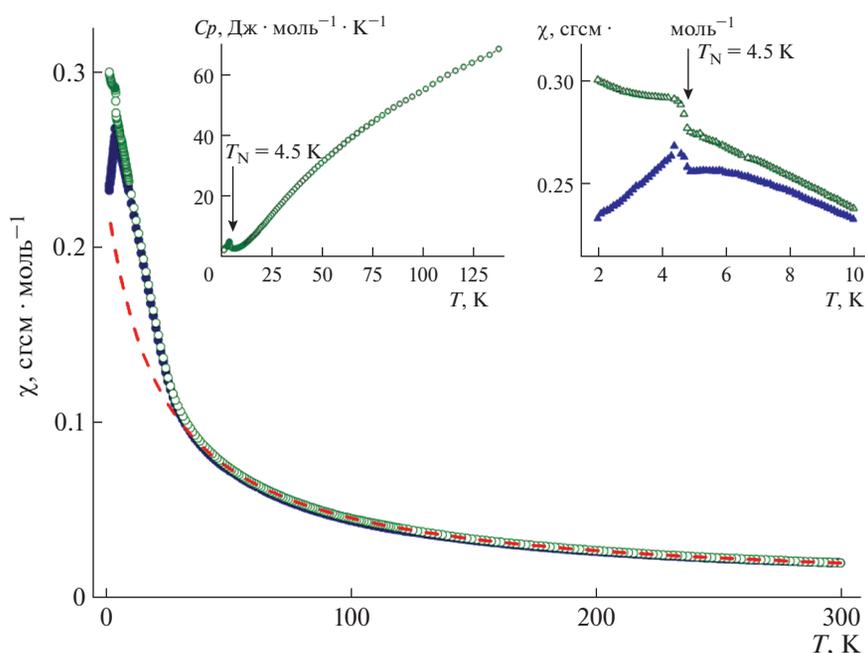


Рис. 15. Температурные зависимости магнитной восприимчивости β -CsMnPO₄, полученные в режимах FC (незакрашенные кружки) и ZFC (закрашенные кружки) при $B = 0.1$ Тл. Штриховая линия аппроксимирует экспериментальные данные по закону Кюри–Вейса. Левая вставка представляет температурную зависимость удельной теплоемкости β -CsMnPO₄. На правой вставке показана низкотемпературная область кривых $\chi(T)$ при большем увеличении.

онного эксперимента и термодинамических измерений показано, что эта фаза представляет собой пример слабоферромагнитного полярного соединения с температурой Нееля $T_N = 4.7$ К. При $T < T_N$ RbMnPO₄ демонстрирует свойства скошенного антиферромагнетика с ферромагнитным компонентом в плоскости ac . Вследствие эффектов магнитной фрустрации образуется промежуточная магнитная фаза в температурном диапазоне 4.7–5.1 К, что позволяет характеризовать соединение как мультиферроик.

Морфотропный ряд фосфатов марганца с общей формулой $AMnPO_4$ включает в себя помимо рассмотренных выше Cs и Rb соединений K- и Ag-содержащие фазы. Однако в отличие от формульных аналогов с атомами других переходных металлов большинство марганцевых представителей в этом семействе не обладает структурами, в основе которых лежит каркас, собранный из тетраэдров, связанных в шестичленные кольца. Так, в кристаллических структурах RbMnPO₄ [66] и KMnPO₄ [67] атомы Mn в двух независимых структурных позициях находятся в тетраэдриче-

ской и пятивершинной координации. Кристаллохимическое различие формульных Rb- и K-аналогов проявляется в различной симметрии их элементарных ячеек (триклинной в первом случае и моноклинной во втором) и обусловлено разным строением ленточных фрагментов, образованных полиэдрами MnO_5 и PO_4 . В кристаллической структуре $AgMnPO_4$ [68] атомы Mn находятся в центрах тригональных бипирамид и октаэдров, которые, объединяясь ребрами и вершинами, образуют широкие ленты, вытянутые параллельно одной из осей триклинной элементарной ячейки. Эти примеры подтверждают отмеченную тенденцию ионов Mn^{2+} в кислородных соединениях к увеличению координационного числа до 5 и 6, стремление к которым проявляется в статистическом развороте тетраэдров анионного каркаса структуры высокотемпературного α - $CsMnPO_4$ либо в возникновении модуляций в случае низкотемпературного β - $CsMnPO_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в рамках обзора два семейства фосфатов и их арсенатные и ванадатные аналоги с катионами щелочных и переходных металлов принципиально различаются между собой с точки зрения особенностей их кристаллохимии. Основа кристаллических структур элленбергеритового типа – катионные каркасы, образованные атомами переходного металла, как правило, с низшей степенью окисления, в октаэдрическом окружении из атомов кислорода. Октаэдры делят общие грани, ребра и вершины и формируют трехмерные постройки, которые могут содержать вакансионные дефекты. Основным магнитным состоянием всех исследованных на сегодняшний день фосфатов, арсенатов и ванадатов кобальта со структурой элленбергерита является антиферромагнитное состояние со скошенными спинами. Очевидно, такое упорядочение связано с магнитными взаимодействиями между катионами двойных цепочек, образующими каркас. Поведение никелевых аналогов заслуживает дальнейшего изучения, поскольку исследованные представители разных химических классов и с разным содержанием Ni^{2+} в магнитной подсистеме демонстрируют как дальнейшее магнитное упорядочение, так и его отсутствие при низких температурах.

Группа соединений, рассмотренная во второй части, объединила синтетические фосфаты с кристаллическими структурами, производными от структуры гексагонального высокотемпературного минерала β -тридимита SiO_2 . Их дизайн основан на шестичленных кольцевых конструкциях из чередующихся тетраэдров PO_4 и MO_4 ($M = Co, Mn$), изменение конформации которых обуславливает формирование структурных особенностей

конкретного соединения и соответствующие физические свойства. Для производных β -тридимита характерны анионные каркасы смешанного типа, образованные кислотными тетраэдрическими оксокомплексами (силикатными, германатными, фосфатными, сульфатными) и оксотетраэдрами, центрированными атомами переходного металла, либо другими атомами с амфотерными свойствами (Al, Be, Ge). Таким образом, в кристаллических структурах фосфатов этого типа атомы переходных металлов первого ряда выполняют функцию анионообразователя в отличие от их катионной функции в структурах элленбергеритового типа. Важно подчеркнуть, что топология катионных подструктур из атомов переходного металла тридимитоподобных фосфатов близка у различных представителей этого семейства и обуславливает сходство их магнитного поведения. Гибкость построек, образованных делящими кислородные вершины тетраэдрами, позволяет катионам щелочных металлов различного размера размещаться в каналах каркаса, не разрушая его. Для рассмотренных фосфатов характерны температурные фазовые переходы с образованием структурных модификаций как различной симметрии, так и различающихся лишь наличием центра инверсии. Они часто образуют двойники, модулированные и дефектные кристаллические структуры.

Показано, что рассматриваемым семействам свойственна широкая изоморфная емкость их кристаллических структур как в катионной, так и в анионной частях. Это свидетельствует о способности их каркасных построек к значительным геометрическим деформациям, т.е. об их “гибкости” или приспособляемости к изменениям химического состава в результате изоморфных замещений. Перспективным видится изучение ионно-проводящих свойств обсуждаемых в работе соединений. Для производных β -тридимита эти свойства весьма вероятны в силу особенностей кристаллической структуры с каналами из шести- и восьмичленных колец, в которых могут располагаться атомы щелочных металлов различного размера от Li до Cs. Установленная возможность внедрения атомов щелочного металла в трубчатые каналы структуры элленбергеритового типа [12] также напоминает об их потенциале проявления ионно-проводящих свойств, о которых упоминалось еще в [13, 16].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00908а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher D.G. Environmental Phosphorus Handbook / Ed. Griffith E. et al. New York: Wiley, 1973.
2. Moore P.B. // Phosphate Minerals / Ed. Nriagu J.O., Moore P.B. Berlin; Heidelberg: Springer, 1984. P. 155.

3. *Chopin C., Klaska R., Medenbach O., Dron D.* // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1986. V. 92. P. 316.
4. *Comodi P., Zanazzi P.F.* // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. P. 819.
5. *Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Pasero M. et al.* // Crystallography Reports 2007. V. 52. P. 199.
6. *Raade G., Rømming C., Medenbach O.* // Mineral. Petrol. 1998. V. 62. P. 89.
7. *Keller P.* // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 769.
8. *Evans R.J., Groat L.A.* // Can. Mineral. 2012. V. 50. P. 1197.
9. *Ferraris G., Ivaldi G., Chopin C.* // Eur. J. Mineral. 1995. V. 7. P. 167.
10. *Pieczka A., Evans R.J., Grew E.S. et al.* // Mineral. Magazine. 2013. V. 77. № 6. P. 2825.
11. *Hawthorne F.C.* // Acta Mineral. Petrogr. Abstr. Ser. 2010. V. 6. P. 734.
12. *Yakubovich O.V., Kiriukhina G.V., Dimitrova O.V. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 26. P. 11827.
13. *Pizarro J.L., Arriortua M.I., Lezama L., Rojo T.* // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 71.
14. *Marcos M.D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D.* // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 87.
15. *Rojo J.M., Mesa J.L., Pizarro J.L. et al.* // High Press. Res. 2002. V. 22. P. 569.
16. *Marcos M.D., Amorós P., Beltrán D. et al.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 917.
17. *Hughes R.W., Gerrard L.A., Price D.J., Weller M.T.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 4160.
18. *Zhang F., Zavalij P.Y., Whittingham M.S.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 3137.
19. *Pecharsky V.K., Zavalij P.Y.* Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition. Ch. 23. Springer, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>
20. *Hu T., Lin J.-B., Kong F., Mao J.-G.* // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. P. 1012.
21. *Aitfield M.P., Morris R.E., Cheetham A.K.* // Acta Cryst. C. 1994. V. 50. P. 981.
22. *Marcos M.D., Amorós P., Beltrán-Porter A. et al.* // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 121.
23. *Poienar M., Maignan A., Sfirloaga P. et al.* // Solid State Sci. 2015. V. 39. P. 92.
24. *Poupon M., Barrier N., Pautrat A. et al.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 270. P. 147.
25. *Zhang S.-Y., Guo W.-B., Yang M. et al.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 225. P. 78.
26. *Đorđević T., Karanović Lj., Tillmanns E.* // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. P. 1202.
27. *Gu Z., Zhai T., Gao B. et al.* // Crystal Growth Design. 2007. V. 7. № 4. P. 825.
28. *Jin L., Hong J.B., Ni Y.* // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 123. P. 337.
29. *Ni Y., Liao K., Hong J., Wei X.* // Cryst. Eng. Commun. 2009. V.11. P. 570.
30. *Cui M., Wang N., Chen S. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 785. P. 1009.
31. *Grünbaum B., Shephard G.C.* Tilings and Patterns. New York, 1987.
32. *Wallez G., Luca F., Souron J.-P., Quarton M.* // Mater. Res. Bull. 1999. V. 34. P. 1251.
33. *Buerger M.J.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 1.
34. *Kerr I.S.* // Z. Krist. 1974. B. 139. S. 186.
35. *Anderson E.K., Ploug-Sorensen G.Z.* // Z. Krist. 1986. B. 176. S. 67.
36. *Baerlocker Ch., McCusker L.B., Olson D.H.* Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, 2007.
37. *Kahlenberg V., Fisher R.X., Baur W.H.* // Z. Krist. 2001. B. 216. S. 489.
38. *Сандомирский П.А., Белов Н.В.* Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 205 с.
39. *Feng P., Bu X., Tolbert S.H., Stucky G.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 2497.
40. *Cellai D., Bonazzi P., Carpenter M.A.* // Am. Mineral. 1997. V. 82. P. 276.
41. *Ferraris C., Parodi G.C., Pont S. Et al.* // Eur. J. Mineral. 2014. V. 26. P. 257.
42. *Kahlenberg V., Böhm H.* // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 631.
43. *Kawaji H., Ishihara Y., Nidaira A. et al.* // J. Therm. Analysis Calorimetry. 2008. V. 92. P. 451.
44. *Henry P.F., Hughes E.M., Weller M.T.* // Dalton Trans. 2000. V. 4. P. 555.
45. *Blum D., Peuzin J.C., Henry J.Y.* // Ferroelectrics. 1984. V. 61. P. 265.
46. *Hammond R., Barbier J.* // Acta Cryst. B. 1966. V. 52. P. 440.
47. *Raju N.P., Greedan J.E.* // Can. J. Phys. 1995. V. 73. P. 658.
48. *Kimura K., Kimura Ts.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2015. V. 84. 003705.
49. *Chippindale A.M., Cowley A.R., Chen J. et al.* // Acta Cryst. C. 1999. V. 55. P. 845.
50. *Yakubovich O.V., Simonov N.N., Belov N.V.* // Sov. Phys. Cryst. 1990. V. 35. P. 22.
51. *Bolotina N., Yakubovich O., Shvanskaya L. et al.* // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. P. 822.
52. *Harrison W.T.A., Gier Th.E., Nicol J.M., Stucky G.D.* // J. Solis State Chem. 1995. V. 114. P. 249.
53. *Jansen T.R.* // Dalton Trans. 1998. V. 13. P. 2261.
54. *Korchemkin I.V., Pet'kov V.I., Markin A.V. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 96. P. 34.
55. *Khomyakov A.P., Nechelyustov G.N., Sokolova E. et al.* // Can. Mineral. 2002. V. 40. P. 961.
56. *Sandomirskii P.A., Meshalkin S.S., Rozhdestvenskaya I.V. et al.* // Soviet Physics Crystallography. 1986. V. 31. P. 522.
57. *Lampert G., Boehme R.* // Z. Krist. 1986. B. 176. S. 29.
58. *Andratschke M., Range K.-J., Haase H., Klement U.* // Z. Naturforsch. B. 1992. B. 47. S. 1249.
59. *Yakubovich O.V., Mel'nikov O.K.* // Soviet Physics Crystallography. 1989. V. 34. P. 34.
60. *Ng H.Y., Harrison W.T.A.* // Micropor. Mesopor. Mater. V. 23. P. 197.
61. *Taylor W.H.* // Z. Krist. 1933. B. 85. S. 425.
62. *Borovikova E.Yu., Kurazhkovskaya V., Ksenofontov D. et al.* // Eur. J. Mineral. 2012. V. 24. P. 777.
63. *Korchemkin I.V., Pet'kov V.I., Markin A.V. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2014. V. 78. P. 114.
64. *Luján M., Rivera J.-P., Kizhaev S. et al.* // Ferroelectrics. 1994. V. 161. P. 77.
65. *Nénert G., Bettis J.Jr., Kremer R. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 9627.
66. *Yahia H.B., Gaudin E., Darriet J.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 442. P. 74.
67. *Luján M.F., Kubel F.* // Z. Naturforsch. 1995. B. 50. S. 1210.
68. *Yahia H.B., Gaudin E., Darriet J.* // Z. Naturforsch. 2009. B. 64. S. 875.

УДК 548.736.6

МЕДЬ В КОЛОРАДОИТЕ, HgTe: РЕАЛЬНОСТЬ ИЛИ АРТЕФАКТ?¹

© 2021 г. Л. Бинди^{1,*}

¹Факультет Наук о Земле, Университет Флоренции, Флоренция, Италия

*E-mail: luca.bindi@unifi.it

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 11.04.2020 г.

Представлены химические и структурные данные, относящиеся к двум обогащенным Cu кристаллам колорадоита HgTe из Калгурли, Австралия. Рентгенографически и с использованием электронно-зондового анализа исследованы два зерна с простой стехиометрией: Hg_{1-x}Cu_xTe, где $x \sim 0.30$ и ~ 0.22 . В отсутствие монокристалльных данных допускалось предположение, согласно которому присутствие больших количеств других (по отношению к Hg) элементов могло сопровождаться образованием иных минеральных видов с упорядоченным распределением Hg и Cu. Однако структурный анализ выявил, что обе фазы сохраняют кубическую симметрию и характеризуются пр. гр. $F\bar{4}3m$. На основе полученных химических и структурных данных установлено, что между колорадоитом и пока не найденном в природе Cu-колорадоитом должны существовать полная смесимость и образование твердого раствора.¹

DOI: 10.31857/S0023476121010045

¹ Полный текст статьи опубликован в английской версии журнала, Crystallography Reports. 2021. V. 66. № 1.

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ АРСЕНАТОВ АЛЮМИНИЯ¹

© 2021 г. И. Э. Грей^{1,*}

¹CSIRO Minerals, Private Bag 10, Clayton South, Victoria, Australia

*E-mail: ian.grey@csiro.au

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 27.05.2020 г.

Принята к публикации 08.06.2020 г.

Водные природные арсенаты алюминия образуют небольшую, но структурно разнообразную группу. В ней объединяются как мансфельдит, $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с изолированными Al-октаэдрами, связанными только с AsO_4 -тетраэдрами, так и родственные фармакоалюмиту минералы с тетраэдрическими кластерами из связанных по ребрам октаэдров. Между этими крайними членами расположены структурные типы представителей супергрупп церулеита, $\text{CuAl}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, с плоскими кластерами из четырех связанных по ребрам октаэдров и структуры, производные от фармакоалюмита, с кластерами полиоксометалатного типа. Интересной особенностью этих структур являются их высокая эластичность и стойкость к связанным с температурными воздействиями поворотами октаэдрических кластеров вокруг разделенных с AsO_4 -тетраэдрами общих вершин. Отмеченный эффект проявляется в очень высоких величинах коэффициентов отрицательного термического расширения (ОТР), что позволяет отнести эти минералы к классу сверх-ОТР-материалов. Связанные с фармакоалюмитом минералы характеризуются открытыми каркасными или слоистыми структурами с высоким содержанием цеолитной воды, и их нагревание проявляется в фазовых изменениях, сопровождающихся дегидратацией, взаимным смещением слоев и поворотами гетерополиэдрических комплексов. Различные структурные типы систематизированы на основе состава их октаэдрических комплексов $\text{AlO}_{m/n}(\text{OH})_{p/q}(\text{H}_2\text{O})_{r/s}$, где m , p и r – количества соответствующих лигандов в октаэдре, а n , q и s – их координационные числа, усредненные по всем неэквивалентным в структуре Al-октаэдрам. В результате изменение отношений лиганд/Al с 4 в мансфельдите до 2.5 фармакоалюмите проявляется в увеличении степени конденсации октаэдров, связанной с усилением их дегидратации.¹

DOI: 10.31857/S0023476121010082

¹ Полный текст статьи опубликован в английской версии журнала, Crystallography Reports. 2021. V. 66. № 1.

УДК 548.3

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЫДЕЛЕНИЮ ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИЛИКАТАХ ДВУХВАЛЕНТНОГО СВИНЦА

© 2021 г. Т. А. Еремина^{1,*}, Е. Л. Белоконева¹, Н. Н. Еремин¹, Е. И. Марченко¹

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: t_eremina@list.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 22.06.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

С помощью метода валентности связи и полиэдров Вороного–Дирихле проведен кристаллохимический анализ семи структур синтетических и природных силикатов свинца: Pb_2SiO_4 , $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$, $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\{\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)\}[\text{SiO}_4]$, PbSiO_3 (аламозита), $\text{Pb}_7\text{SiO}_8\text{Cl}_2$ (асисита) и $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$. Показано, что только однопараметрическое уравнение валентности связи позволяет однозначно отличить атомы кислорода, относящиеся к катионным постройкам, от атомов кислорода оксоцентрированных тетраэдров. Во всех структурах объемы OPb_4 -тетраэдров находятся в диапазоне $5.8\text{--}6.5 \text{ \AA}^3$ и обнаруживается слабая отрицательная линейная зависимость от суммы валентностей на атоме кислорода. Зафиксирована минимальная величина (12%) телесного угла для контакта $\text{Pb}\text{--}\text{O}$ в OPb_4 -тетраэдре в этой группе соединений.

DOI: 10.31857/S0023476121010069

ВВЕДЕНИЕ

В некоторых неорганических соединениях можно выделить структурные единицы (полиэдры или их объединение), координационные центры которых представлены не катионами, а анионами. Более того, такие комплексы в ряде случаев могут определять физические свойства соединения, и анион-центрированный подход – не просто геометрический изыск, а кристаллохимически оправданное представление структуры. Первые такой подход был обозначен в [1], а систематическая кристаллохимическая систематика таких комплексов была осуществлена в работах С.В. Кривовичева и С.К. Филатова [2]. Ими был проведен глубокий анализ минералов и неорганических соединений по структурному критерию, а также разработана достаточно полная кристаллохимическая систематика с привлечением теории химической связи. Основными факторами, определяющими распространенность и устойчивость анион-центрированных комплексов, являются высокая электроотрицательность, маленький размер и жесткость аниона. Поэтому среди возможных анионов со значительным отрывом лидирует кислород в тетраэдрической координации катионов как в силу своей высокой распространенности, так и максимально подходящий по совокупности перечисленных выше

свойств. Наиболее востребованными в случае оксоцентрированных тетраэдрических комплексов оказываются катионы, валентность которых, нормированная на их характерное координационное число, составляет около 0.5 *e*, что позволяет кислороду иметь формальную валентность, равную –2. Проведенный анализ катионов показывает, что наиболее распространенными лигандами кислорода являются Cu^{2+} , Bi^{3+} , Tl^{3+} , Hg^{2+} , Y^{2+} , Pb^{2+} , PЗЭ^{3+} (**РЗЭ** – редкоземельные элементы) [2], среди которых выделяются катионы с неподеленной электронной парой. Стереоактивная неподеленная электронная пара, играя роль одного из лигандов катиона, формирует его асимметричный полиэдр, что как нельзя лучше благоприятствует появлению устойчивых анион-центрированных комплексов.

Отметим, что представление структуры в анион-центрированном аспекте кристаллохимически оправдано в случае, когда анион-центрированный комплекс играет ведущую роль в структуре – определяет анизотропию физических свойств соединения. Однако, как было показано в [2], физически обосновано использование анион-центрированного описания структуры лишь при наличии экспериментальных данных о такой анизотропии, например тепловом расширении. Методики выбора анион-центрированного опи-

сания структуры на основе только кристаллографической информации пока не существует, поэтому анализ кристаллической структуры на предмет возможного наличия в ней анион-центрированного мотива остается достаточно индивидуальной и творческой процедурой.

Целью настоящего исследования был кристаллохимический анализ группы силикатов свинца, направленный на выявление простых и наглядных индикаторов выделения анион-центрированных построек. Данная группа силикатов является, несмотря на свою немногочисленность, достаточно удобной для исследования, так как некоторые ее члены могут быть представлены комбинацией анион- и катион-центрированных группировок.

МЕТОДЫ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для кристаллохимического анализа структур были использованы два независимых подхода — метод валентности связи [3] и анализ геометрических характеристик полиэдров Вороного—Дирихле (ПВД) с помощью многоцелевого пакета TOPOSPRO [4].

Метод валентности связи, основанный на модифицированном втором правиле Полинга, уже несколько десятилетий с успехом используется для анализа кристаллических структур. Среди важнейших задач, решаемых этим методом, можно выделить определение корректности решения кристаллической структуры; валентности катиона (например, [5]), координационных чисел [6], идентификацию ОН-групп и молекул воды [7]. Детальное теоретическое обоснование современного состояния метода приведено в [8–10]. В основе метода [3] лежит условие соблюдения локального баланса “валентностей связей”, согласно которому в стабильной кристаллической структуре должно приближенно выполняться равенство:

$$V_j = \sum_i s_{ij}, \quad (1)$$

где V_j — формальная валентность атома j , а s_{ij} — так называемая “валентность связи” i – j . Этот термин впервые предложили ввести Донней и Альман [11] как альтернативу не зависящему от расстояния “валентному усилию” Полинга [12], определяемому как отношение валентности к координационному числу. В отличие от него “валентность связи” между атомами i и j зависит от межатомного расстояния R_{ij} и может быть описана эмпирическим уравнением вида [13, 14]:

$$s_{ij} = (R_{ij}/R_1)^{-N}, \quad (2)$$

где R_1 и N — эмпирические константы, причем R_1 — длина связи, обеспечивающая единичную валентность ($s_{ij} = 1$).

Позднее в [15] было показано, что зависимость валентности связи от межатомного расстояния более точно передает экспоненциальное выражение:

$$s_{ij} = \exp[(R_1 - R_{ij})/b]. \quad (3)$$

Значения эмпирических параметров b и R_1 для многих пар связей i – j были определены путем обработки больших массивов экспериментальных данных о неорганических структурах и табулированы в [15–20]. Последняя версия [20] содержит значения параметров уравнения (3) для 1350 уникальных атомных пар. В [15] было продемонстрировано, что в большинстве случаев b может быть приравнено к универсальной величине 0.37 \AA . Тогда в уравнении (3) остается только один эмпирический параметр — R_1 . Однопараметрическое уравнение (3) с универсальным значением $b = 0.37 \text{ \AA}$ в подавляющем большинстве случаев с успехом применяется для решения многих кристаллохимических задач уже несколько десятилетий.

Однако в последнее время стало очевидным, что существует значительное количество атомных пар, для которых в силу специфики конкретного межатомного взаимодействия (например, наличия неподеленных электронных пар, эффекта Яна—Теллера и других особенностей) универсальный параметр $b = 0.37 \text{ \AA}$ не в состоянии корректно описать наблюдаемые валентности атомов. К таким парам можно отнести U^{6+} –O и Pb^{2+} –O. Например, Кривовичевым [21] было показано, что при расчете валентности связи Pb^{2+} –O с использованием универсальных параметров суммы валентностей связей на центральных атомах кислорода в тетраэдрах OPb_4 оказывались чрезвычайно завышенными. В [21] этот эффект объясняется следствием слабых взаимодействий между катионами свинца. Для этих атомных пар были разработаны свои, заметно отличающиеся от стандартных, индивидуальные коэффициенты b и R_1 , обеспечивающие удовлетворительную сходимость баланса валентностей для этих соединений [22, 23].

В [24] были предложены уточненные на основании статистических обобщений большого массива экспериментальных данных (31 489 координационных полиэдров, 180 194 межатомных расстояний) параметры уравнения (3) для взаимодействий катион–кислород. Было показано, что предложенные уточненные значения b и R_1 для 128 пар катион–кислород обеспечивают в целом лучшее описание межатомных расстояний, чем аналогичные эмпирические параметры из более ранних работ.

В качестве альтернативного независимого подхода в настоящей работе использовали анализ

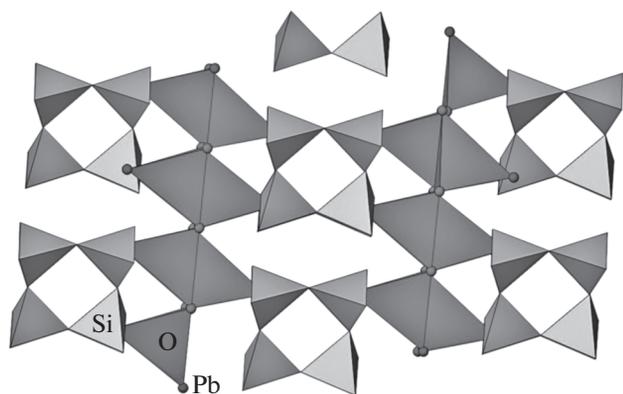


Рис. 1. Анион-центрированный и катион-центрированный мотив кристаллической структуры Pb_2SiO_4 . Тетраэдры SiO_4 светлые, тетраэдры OPb_4 темные.

геометрических характеристик ПВД с помощью программного пакета для многоцелевого кристаллохимического анализа TorosPro [4]. Полиэдры Вороного–Дирихле представляют собой многогранники, ограниченные плоскостями, перпендикулярными отрезкам, которые соединяют анализируемый атом с соседними атомами структуры, и пересекающимися эти отрезки точно посередине. Для определения координационного окружения ионов кислорода, расчетов характеристик ПВД в изучаемых структурах был применен алгоритм Distances программы AutoCN, который является модификацией метода пересекающихся сфер, адаптированной для неорганических соединений. Этот алгоритм тестировали на большом числе соединений из базы данных ICSD, он показал исключительно хорошую результативность. Его суть заключается в том, что для каждого атома в исследуемой структуре строят ПВД, посредством него определяют ближайших соседей атома (образующие грани ПВД). Дополнительно для всех прямых контактов определяли телесные углы Ω из пирамид с базисной гранью ПВД, соответствующей контакту центрального атома с лигандами. Если Ω был меньше, чем определенное минимальное значение (2%), то такой контакт не классифицировали как значимое валентное взаимодействие, и такой лиганд не рассматривали в качестве атома первой координационной сферы.

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С ОЦЕНКОЙ ВАЛЕНТНЫХ УСИЛИЙ НА ИОНАХ КИСЛОРОДА

Во всех структурах расстояния $\text{O}-\text{X}$ анализировали до минимальных значимых величин валентностей связей, равных $0.03e$ и принятых в качестве условной границы первой координационной сферы. Для связи $\text{O}-\text{Si}$ это значение равно

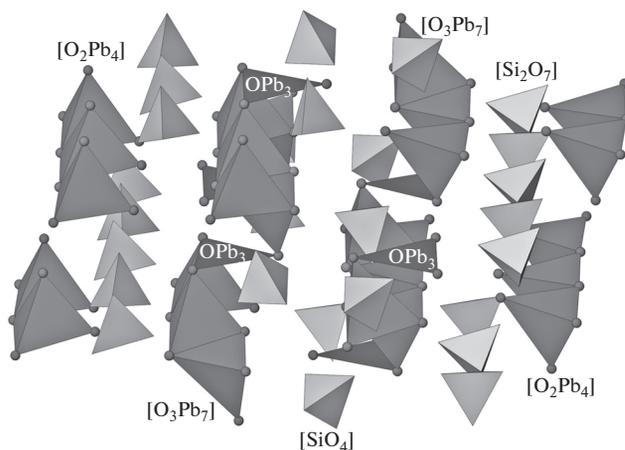


Рис. 2. Анион-центрированный и катион-центрированный мотив кристаллической структуры $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$. Тетраэдры SiO_4 светлые, тетраэдры OPb_4 и треугольники OPb_3 темные.

2.93 \AA , а для связи $\text{O}-\text{Pb}$ 3.40 \AA . Валентные усилия связи $\text{O}-\text{Pb}$ рассчитывали как со стандартными параметрами $R_1 = 2.112$, $b = 0.37 \text{ \AA}$ [15], так и с уточненными значениями $R_1 = 1.963$, $b = 0.49 \text{ \AA}$ [23] и $R_1 = 2.032$, $b = 0.442 \text{ \AA}$ [24].

В кристаллической структуре Pb_2SiO_4 (пр. гр. $A121$) [25] из 18 неэквивалентных атомов кислорода 14 участвуют в построении катион-центрированного кольца $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, а четыре – в формировании анион-центрированной цепи $[\text{O}_4\text{Pb}_8]$ (рис. 1). Характеристики кислородных позиций кристаллической структуры приведены в табл. 1.

В кристаллической структуре $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ (пр. гр. $P\bar{1}$) [26] из 34 различных ионов кислорода 22 участвуют в построении диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и изолированных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, а 11 – в формировании двух разных по топологии анион-центрированных цепей: $[\text{O}_2\text{Pb}_4]$ и $[\text{O}_3\text{Pb}_7]$ (табл. 2). Цепи второго типа объединяются в слои $[\text{O}_4\text{Pb}_7]$ посредством некомпланарных треугольников $[\text{OPb}_3]$ (рис. 2).

В структуре $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $R\bar{3}c$) [27] выделяются диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, между которыми локализуются ионы Pb^{2+} (рис. 3). Координационные числа трех неэквивалентных катионов Pb различны и изменяются от 6 до 9. Среди четырех структурно неэквивалентных ионов кислорода (табл. 3) анион-центрированных не выявлено.

В кристаллической структуре недавно расшифрованного еще одного представителя ортосиликатов свинца $\{\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)\}[\text{SiO}_4]$ [28] изолированные SiO_4 -тетраэдры также находятся среди катионов Pb (рис. 4). Структуру можно рассматривать как центрированный анионами положительно заряженный цеолитоподобный каркас

Таблица 1. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре Pb_2SiO_4

Позиция	Расстояние О–М, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $I[\text{OPb}_4]$, Å ³ ; $(V_{\text{ПВД}})$, Å ³
O1	O1–Pb	2.089	1.064	2.64	[OPb ₄] 6.135 (14.15)
		2.257	0.676	(2.13)	
		2.333	0.550	{2.34}	
		2.491	0.359		
O2	O2–Pb	2.159	0.881	2.69	[OPb ₄] 5.938 (14.02)
		2.162	0.874	(2.17)	
		2.317	0.575	{2.37}	
		2.487	0.363		
O3	O3–Si	1.654	0.922	1.71	[SiO ₄] (16.05)
	O3–Pb	2.523	0.329	(1.76)	
		2.562	0.296	{1.76}	
		2.904	0.118		
O4	O4–Si	1.648	0.937	1.57	[SiO ₄] (16.51)
	O4–Pb	2.644	0.237	(1.66)	
		2.661	0.227	{1.64}	
		2.936	0.108		
		3.132	0.063		
O5	O5–Si	1.626	0.995	1.67	[SiO ₄] (17.93)
	O5–Pb	2.635	0.243	(1.71)	
		2.662	0.226	{1.71}	
		2.694	0.207		
O6	O6–Si	1.653	0.925	1.71	[SiO ₄] (17.64)
	O6–Pb	2.554	0.303	(1.72)	
		2.602	0.266	{1.74}	
		2.684	0.213		
O7	O7–Si	1.669	0.885	2.10	[SiO ₄] (13.95)
		1.689	0.839	(2.18)	
	O7–Pb	2.812	0.151	{2.17}	
		2.825	0.146		
		3.058	0.0776		
O8	O8–Si	1.686	0.846	1.69	[SiO ₄] (19.05)
		1.686	0.846	(1.69), {1.71}	
O9	O9–Si	1.656	0.917	1.83	[SiO ₄] (19.36)
		1.656	0.917	(1.83), {1.84}	
O10	O10–Pb	2.075	1.105	2.70	[OPb ₄] 6.036 (14.22)
		2.252	0.685	(2.16)	
		2.333	0.550	{2.37}	
		2.491	0.359		
O11	O11–Pb	2.155	0.890	2.68	[OPb ₄] 6.035 (14.21)
		2.173	0.848	(2.16)	
		2.317	0.575	{2.36}	
		2.487	0.363		
O12	O12–Si	1.654	0.922	1.85	[SiO ₄] (16.05)
	O12–Pb	2.266	0.660	(1.82)	
		2.918	0.113	{1.85}	
		2.921	0.112		
		3.259	0.045		

Таблица 1. Окончание

Позиция	Расстояние О–М, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $[OPb_4]$, Å ³ ; ($V_{ПВД}$), Å ³
O13	O13–Si	1.648	0.937	1.90	[SiO ₄] (15.72)
	O13–Pb	2.269	0.654	(1.87)	
		2.860	0.132	{1.90}	
		2.914	0.114		
		3.115	0.066		
O14	O14–Si	1.626	0.995	2.00	[SiO ₄] (17.04)
	O14–Pb	2.265	0.661	(1.92)	
		2.694	0.207	{1.96}	
		2.858	0.133		
O15	O15–Si	1.653	0.925	1.79	[SiO ₄] (17.57)
	O15–Pb	2.340	0.540	(1.76)	
		2.684	0.213	{1.78}	
		2.924	0.111		
O16	O16–Si	1.669	0.885	1.88	[SiO ₄] (15.45)
		1.689	0.839	(1.96)	
	O16–Pb	3.055	0.078	{1.95}	
		3.299	0.040		
		3.311	0.039		
O17	O17–Si	1.686	0.846	1.69	[SiO ₄] (18.92)
		1.686	0.846	(1.69), {1.71}	
O18	O18–Si	1.656	0.917	1.83	[SiO ₄] (18.84)
		1.656	0.917	(1.83), {1.84}	

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

из связанных между собой кластеров $\{O_3Pb_7\}^{8+}$, которые включают в себя три соединенных ребрами $[OPb_4]^{6+}$ -тетраэдра с одной общей вершиной. В этой структуре два атома кислорода относятся к кремнекислородной подструктуре, а один – к анион-центрированному каркасу (табл. 4).

Редкий минерал – силикат свинца аламозит $PbSiO_3$ (пр. гр. $P12/n1$) – был обнаружен в районе г. Аламоз (Мексика). Кристаллическая структура минерала была расшифрована в [29] и уточнена с использованием синтетического аналога [30]. Авторы отметили уникальность и примечательность этой структуры, в основе которой выделяются бесконечные цепочки связанных вершинами кремнекислородных тетраэдров SiO_4 с рекордно высоким значением трансляционной периодичности цепочки 12. Анион-центрированные комплексы в структуре не выявлены (табл. 5).

Кристаллическая структура асисита – минерала, обнаруженного в Намибии, – уточнена в [31]. Структура минерала (пр. гр. $I4/mmm$), идеализированная формула которого $Pb_7Si_8Cl_2$, также может быть отнесена к объектам настоящего анализа. Тем не менее структурное положение Si бы-

ло определено только приблизительно, исходя из его присутствия в исследуемом образце и наличия неполной заселенности позиции Pb. Авторы работы предположили заселенность 25% атомами Si

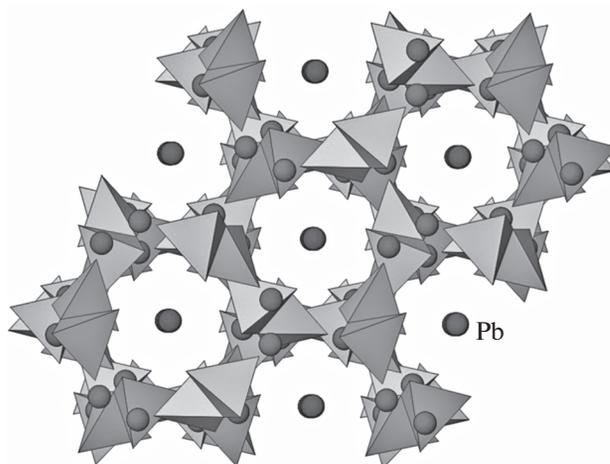


Рис. 3. Кристаллическая структура $Pb_3Si_2O_7$ в плоскости, перпендикулярной оси z . Выделены тетраэдры SiO_4 , атомы Pb показаны в виде шаров.

Таблица 2. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре $Pb_{11}Si_3O_{17}$

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $\langle OPb_4 \rangle$, Å ³ ; $(V_{ПВД})$, Å ³
O1	O1–Pb	2.222	0.743	2.50	[OPb ₄] 6.030 (14.29)
		2.261	0.669	(2.06)	
		2.307	0.590	{2.25}	
		2.372	0.495		
O2	O2–Pb	2.183	0.825	2.55	[OPb ₄] 6.105 (14.85)
		2.266	0.660	(2.09)	
		2.293	0.613	{2.28}	
		2.409	0.448		
O3	O3–Si	1.600	1.067	2.19	[SiO ₄] (14.93)
		1.617	1.019	(2.21)	
	O3–Pb	2.954	0.103	{2.21}	
O4	O4–Si	1.670	0.883	1.82	[SiO ₄] (16.63)
		2.260	0.670	(1.78)	
	O4–Pb	2.767	0.170	{1.82}	
	3.110	0.067			
	3.333	0.037			
O5	O5–Si	1.742	0.727	1.88	[SiO ₄] (16.93)
		2.193	0.803	(1.75)	
	O5–Pb	2.658	0.229	{1.83}	
	2.872	0.128			
O6	O6–Si	1.723	0.765	1.80	[SiO ₄] (17.75)
		2.218	0.751	(1.69)	
	O6–Pb	2.689	0.210	{1.75}	
	3.068	0.075			
O7	O7–Si	1.610	1.039	1.87	[SiO ₄] (16.65)
		2.370	0.498	(1.88)	
	O7–Pb	2.659	0.228	{1.89}	
	3.108	0.068			
	3.276	0.043			
O8	O8–Si	1.613	1.030	1.90	[SiO ₄] (16.60)
		2.523	0.329	(1.90)	
	O8–Pb	2.587	0.277	{1.92}	
	2.603	0.265			
O9	O9–Si	1.580	1.126	2.03	[SiO ₄] (15.97)
		2.394	0.467	(2.00)	
	O9–Pb	2.571	0.289	{2.02}	
	2.820	0.148			
O10	O10–Pb	2.184	0.823	2.68	[OPb ₄] 5.937 (14.26)
		2.273	0.647	(2.18)	
		2.292	0.615	{2.38}	
		2.304	0.595		
O11	O11–Pb	2.174	0.846	2.52	[OPb ₄] 6.106 (15.72)
		2.192	0.806	(2.07)	
		2.411	0.446	{2.25}	
		2.427	0.427		
O12	O12–Pb	2.051	1.179	2.23	[OPb ₃] (17.69)
		2.325	0.562	(1.79)	
		2.443	0.409	{1.96}	
		3.059	0.077		

Таблица 2. Продолжение

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3$
O13	O13–Pb	2.194	0.801	2.67	[OPb ₄]
		2.235	0.717	(2.17)	5.845
		2.246	0.696	{2.38}	(14.37)
		2.400	0.459		
O14	O14–Si	1.610	1.039	2.11	[SiO ₄]
	O14–Pb	2.278	0.638	(2.03)	(15.74)
		2.584	0.279	{2.07}	
		2.795	0.158		
O15	O15–Si	1.621	1.008	1.71	[SiO ₄]
	O15–Pb	2.657	0.229	(1.80)	(15.93)
		2.705	0.201	{1.78}	
		2.732	0.187		
O16	O16–Si	1.562	1.182	1.92	[SiO ₄]
	O16–Pb	2.425	0.429	(1.92)	(17.46)
		2.635	0.243	{1.93}	
		3.103	0.067		
O17	O17–Si	1.564	1.176	2.07	[SiO ₄]
	O17–Pb	2.212	0.763	(1.99)	(18.37)
		3.087	0.072	{2.02}	
		3.349	0.035		
O18	O18–Si	1.491	1.433	2,10	[SiO ₄]
	O18–Pb	2.384	0.479	(2.10)	(17.51)
		2.858	0.133	{2.09}	
		3.173	0.057		
O19	O19–Si	1.638	0.963	1.93	[SiO ₄]
	O19–Pb	2.331	0.553	(1.89)	(16.70)
		2.512	0.339	{1.92}	
		3.287	0.042		
O20	O20–Si	1.524	1.310	2.21	[SiO ₄]
	O20–Pb	2.292	0.615	(2.11)	(16.19)
		2.574	0.287	{2.14}	
O21	O21–Si	1.719	0.774	1.99	[SiO ₄]
	O21–Pb	2.201	0.786	(1.82)	(16.92)
		2.462	0.388	{1.90}	
		3.297	0.041		
O22	O22–Pb	2.228	0.731	2.39	[OPb ₄]
		2.248	0.692	(1.98)	6.225
		2.274	0.645	{2.16}	(16.24)
		2.531	0.322		
O23	O23–Pb	2.192	0.806	2.77	[OPb ₄]
		2.230	0.727	(2.23)	5.809
		2.247	0.694	{2.45}	(13.95)
		2.337	0.544		

Таблица 2. Окончание

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3$
O24	O24–Pb	2.149	0.905	2.34	[OPb ₃] (16.49)
		2.251	0.687	(1.90)	
		2.271	0.651	{2.08}	
		2.959	0.101		
O25	O25–Pb	2.201	0.786	2.36	[OPb ₄] 6.506 (16.40)
		2.243	0.702	(1.95)	
		2.288	0.621	{2.12}	
		2.630	0.247		
O26	O26–Si	1.592	1.090	2.03	[SiO ₄] (16.10)
	O26–Pb	2.449	0.402	(2.01)	
		2.522	0.330	{2.03}	
		2.693	0.208		
O27	O27–Si	1.596	1.079	1.90	[SiO ₄] (17.76)
	O27–Pb	2.353	0.521	(1.87)	
		2.651	0.233	{1.89}	
		3.114	0.067		
O28	O28–Si	1.587	1.105	2.18	[SiO ₄] (15.37)
		1.635	0.971	(2.26)	
	O28–Pb	3.281	0.042	{2.23}	
		3.337	0.036		
		3.379	0.033		
O29	O29–Si	1.651	0.930	1.77	[SiO ₄] (16.48)
	O29–Pb	2.355	0.519	(1.75)	
		2.928	0.110	{1.76}	
		2.941	0.106		
		3.102	0.069		
O30	O30–Si	1.691	0.834	1.82	[SiO ₄] (16.39)
	O30–Pb	2.250	0.689	(1.77)	
		2.741	0.183	{1.81}	
		3.051	0.079		
		3.285	0.042		
O31	O31–Si	1.667	0.890	1.89	[SiO ₄] (17.40)
	O31–Pb	2.218	0.751	(1.80)	
		2.848	0.137	{1.85}	
		2.892	0.121		
O32	O32–Si	1.742	0.727	1.98	[SiO ₄] (17.60)
	O32–Pb	2.102	1.027	(1.77)	
		2.849	0.136	{1.87}	
		2.985	0.094		
O33	O33–Pb	2.194	0.801	2.48	[OPb ₄] 6.058 (15.10)
		2.278	0.638	(2.05)	
		2.331	0.553	{2.24}	
		2.374	0.493		
O34	O34–Pb	2.191	0.808	2.50	[OPb ₄] 6.115 (14.97)
		2.268	0.656	(2.07)	
		2.333	0.550	{2.25}	
		2.376	0.490		

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

Таблица 3. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $V[\text{OPb}_4]$, Å ³ ; $(V_{\text{ПВД}})$, Å ³
O1	O1–Si	1.665	0.895	1.86	[SiO ₄] (17.12)
		1.665	0.895	(1.91)	
	O1–Pb	3.333	0.037	{1.91}	
		3.333	0.037		
O2	O2–Si	1.613	1.030	1.93	[SiO ₄] (16.03)
		2.367	0.502	(1.90)	
	O2–Pb	2.609	0.261	{1.93}	
		2.848	0.137		
O3	O3–Si	1.628	0.989	2.06	[SiO ₄] (14.27)
		2.400	0.459	(2.00)	
	O3–Pb	2.498	0.352	{2.04}	
		2.610	0.260		
O4	O4–Si	1.640	0.958	2.01	[SiO ₄] (18.06)
		2.166	0.864	(1.86)	
	O4–Pb	2.851	0.136	{1.93}	
		3.207	0.052		

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

одной из двух позиций Pb, что косвенно подтвердили результаты структурного анализа. Таким образом, асисит не относится к силикатам свинца. Однако прекрасно выраженный анион-цен-

трированный слой из $[\text{OPb}_4]$ -тетраэдров (рис. 5) дал основание включить единственную кислородную позицию в этой структуре (табл. 6) в общую выборку, используемую при кристаллохимическом анализе.

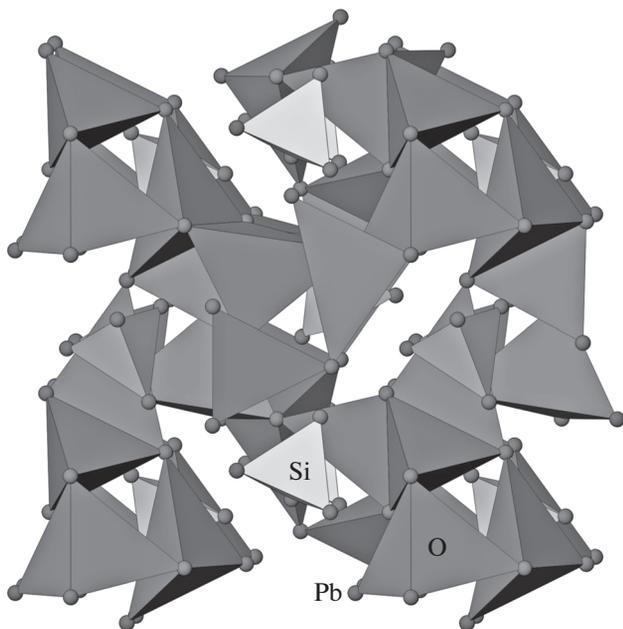


Рис. 4. Анион-центрированный и катион-центрированный мотив кристаллической структуры $\{\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)\}_2\{\text{SiO}_4\}$. Тетраэдры SiO_4 светлые, тетраэдры OPb_4 темные.

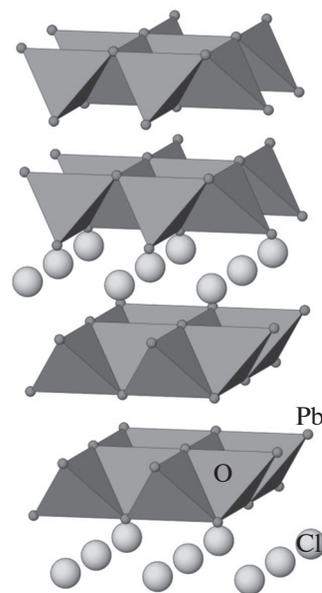


Рис. 5. Анион-центрированный мотив кристаллической структуры асисита. Выделены тетраэдры OPb_4 . Атомы Cl показаны крупными шарами.

Таблица 4. Характеристики позиций атомов кислорода кристаллической структуры $\{Pb_4(O(OH)_2)\}[SiO_4]$

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; $\langle OPb_4 \rangle, \text{Å}^3$; $(V_{ПВД}), \text{Å}^3$
O1	O1–Si	1.666	0.743	1.74	[SiO ₄] (14.05)
	O1–Pb	2.430	0.424	(1.66)	
		2.430	0.424	{1.71}	
O2	O2–Pb	2.161	0.875	2.27	[OPb ₄] 6.252 (16.24)
		2.240	0.708	(1.88)	
		2.373	0.493	{2.04}	
		2.714	0.197		
O3	O3–Si	1.658	0.912	1.88	[SiO ₄] (15.41)
	O3–Pb	2.181	0.831	(1.71)	
		2.859	0.133	{1.78}	

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

Расшифрованная несколько лет назад кристаллическая структура синтетического соединения $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ (пр. гр. $P6_3/m$) [32] характеризуется исключительно сложным топологическим строением. В структуре содержатся пять независимых тетраэдрических позиций Si, относящихся к двум структурным единицам: $[Si_7O_{22}]$ и $[Si_4O_{13}]$. Атомы свинца находятся в искаженных из-за присутствия неподеленных электронных пар координационных PbO_n -полиэдрах с различными координационными числами. Структуру можно представить как укладку в определенной последовательности катион-центрированных строительных блоков двух типов – A и B. A-блок содержит единицы $[Si_7O_{22}]$, а также полиэдры $Pb1O_n$, $Pb2O_n$, $Pb3O_n$ и $Pb4O_n$. B-блок содержит единицы $[Si_4O_{13}]$, а также полиэдры $Pb5O_n$ и $Pb6O_n$. В структуре присутствуют 12 независимых позиций атомов кислорода, однако в результате проведенного авторами работы анализа оксоцентрированных тетраэдров обнаружено не было.

РЕЗУЛЬТАТЫ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В настоящей работе анализу были подвергнуты 80 позиций атомов кислорода в структурах тех же семи силикатов свинца (с учетом асисита). Из них 18 представляли собой центры полиэдров OPb_n . Проведенный расчет межатомных расстояний показал, что в подавляющем большинстве случаев расстояния Pb–O в оксоцентрированных полиэдрах находятся в интервале 2.10–2.70 Å. Одно выпадающее из этого интервала расстояние (2.959 Å) относится к Pb-полиэдру вокруг атома O24 в структуре $Pb_{11}Si_3O_{17}$. С формальной точки зрения он координирован пятью ионами Pb^{2+} , но

два дальних Pb-лиганда (2.959 и 3.447 Å) находятся намного дальше трех ближайших (хотя и характеризуются значимыми величинами сферических углов, определяемых с помощью пакета ToposPro). Поэтому такая координация вокруг атома O24 может быть названа тройной зонтичной. В этой структуре аналогичную координацию имеет еще один кислород (O12). Таким образом, всего проанализировано 16 тетраэдров $[OPb_4]$ и два треугольных зонтика $[OPb_3]$, принадлежащих четырем различным кристаллическим структурам.

Отметим, что для всех катионов и анионов в структуре $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ анализ межатомных расстояний и сумм валентностей связей был проведен ранее в [32] с использованием модифицированных параметров из [23]. Анализ показал, что для двух атомов кислорода (O11 и O12) получены неправдоподобные величины сумм валентностей, что связано с частичной заселенностью некоторых катионных позиций в структуре. Эти два атома кислорода из настоящего анализа также были удалены. Таким образом, выборка кислородных позиций катион-центрированных полиэдров сократилась до 62.

Проведенный в работе анализ характеристик ПВД для 80 (16 + 2 + 62) кислородных позиций в семи структурах показал следующее. По объему ПВД ($V_{ПВД}$) невозможно отличить атомы кислорода анион-центрированных тетраэдров от атомов кислорода катион-центрированных полиэдров (рис. 6), хотя для первых значение $V_{ПВД}$ в среднем систематически меньше, чем для вторых (15.04 и 16.43 Å³ соответственно). Телесные углы Ω контактов O–Pb (проанализировано 246 контактов) также не позволяют однозначно отличить связь в анион-центрированном тетраэдре от кон-

Таблица 5. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре алаомозита

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; V_{OPb_4} , Å ³ ; $(V_{\text{ПВД}})$, Å ³
O1	O1–Si	1.627×2	0.992×2	2.05 (2.09), {2.08}	[SiO ₄] (16.69)
	O1–Pb	3.380×2	0.032×2		
O2	O2–Si	1.648×2	0.937×2	1.97 (2.03), {2.01}	[SiO ₄] (14.73)
	O2–Pb	3.228×2	0.049×2		
O3	O3–Si	1.630	0.984	1.99	[SiO ₄] (14.99)
		1.661	0.905	(2.02)	
	O3–Pb	2.953	0.103	{2.02}	
O4	O4–Si	1.638	0.963	1.90	[SiO ₄] (15.28)
		1.670	0.883	(1.92)	
	O4–Pb	3.216	0.051	{1.92}	
O5	O5–Si	1.624	1.000	2.12	[SiO ₄] (14.37)
	O5–Pb	2.290	0.618	(2.01)	
		2.435	0.418	{2.06}	
		3.027	0.084		
O6	O6–Si	1.597	1.076	2.06	[SiO ₄] (15.67)
	O6–Pb	2.299	0.603	(1.94)	
		2.468	0.382	{1.99}	
O7	O7–Si	1.608	1.044	2.06	[SiO ₄] (16.57)
	O7–Pb	2.315	0.578	(1.98)	
		2.510	0.341	{2.02}	
		2.988	0.094		
O8	O8–Si	1.584	1.114	1.95	[SiO ₄] (17.72)
	O8–Pb	2.256	0.678	(1.87)	
		2.874	0.128	{1.91}	
		3.368	0.033		
O9	O9–Si	1.608	1.044	2.10	[SiO ₄] (16.52)
	O9–Pb	2.272	0.649	(1.95)	
		2.440	0.412	{2.02}	
O10	O10–Si	1.607	1.047	2.08	[SiO ₄] (16.05)
	O10–Pb	2.303	0.597	(2.00)	
		2.557	0.300	{2.05}	
		2.859	0.133		

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

Таблица 6. Характеристики позиций атомов кислорода в кристаллической структуре асисита

Позиция	Расстояния O–M, Å		Валентность связи [15], e	Сумма валентностей связи, e	Полиэдр; V_{OPb_4} , Å ³ ; $(V_{\text{ПВД}})$, Å ³
O1	O1–Pb	2.273×2	0.647×2	2.25 (1.91) {2.06}	[OPb ₄] 6.437 (16.29)
		2.384×2	0.480×2		

Примечание. При расчете суммы валентностей связей в круглых скобках указаны результаты расчета по [23], в фигурных – по [24].

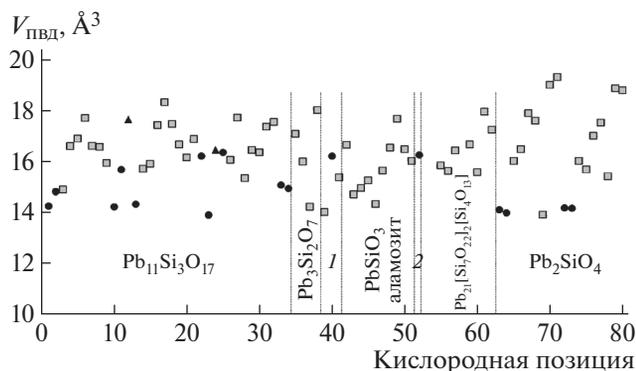


Рис. 6. Объем полиэдров Вороного–Дирихле $V_{\text{ПВД}}$ вокруг ионов кислорода в изучаемых соединениях: 1 – выборка по $\{\text{Pb}_4(\text{O}(\text{OH})_2)\}[\text{SiO}_4]$ (три позиции); 2 – выборка по асиситу (одна позиция). Черные кружки – кислороды анион-центрированных тетраэдров, светлые квадраты – кислороды катионных построек. Треугольниками выделены позиции O12 и O24 в структуре $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$.

такта катион-центрированного полиэдра. Однако даже самая слабая связь в тетраэдре $[\text{OPb}_4]$ дает значение телесного угла не менее 12% (рис. 7), тогда как в катионных полиэдрах PbO_n оно может понижаться до 2–3%. Также отметим, что в полиэдрах OPb_n вокруг атомов O12 и O24 в структуре $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ два телесных угла (из пяти в каждом случае) значительно меньше 10–12%. Этот факт подтверждает именно тройную зонтичную координацию этих атомов кислорода. Таким образом, значение телесного угла менее 10–12% для контактов O–Pb является достаточно надежным критерием того, что выделение оксоцентрированного тетраэдра кристаллохимически не оправдано.

Проведенный анализ объемов OPb_4 -тетраэдров показал, что они относительно стабильны в различных структурах и находятся в диапазоне 5.8–6.5 Å³. Обнаружена некоторая отрицательная линейная зависимость объемов тетраэдров от

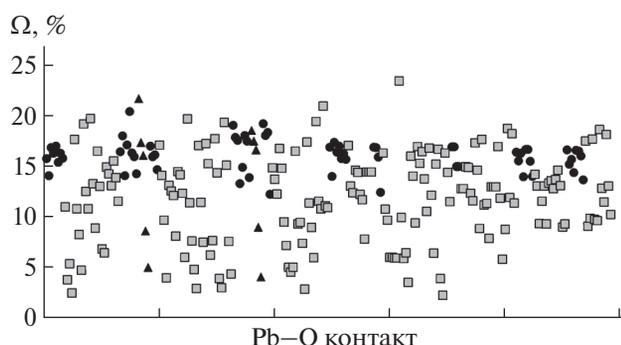


Рис. 7. Телесные углы Ω для контактов Pb–O в изучаемых структурах.

суммы валентностей на ионе кислорода. При расчете валентностей связей с параметрами из [15] зависимость можно описать следующим уравнением:

$$V[\text{OPb}_4] = -1.0069 \sum s_{ij} + 8.6563 \quad (4)$$

(коэффициент корреляции 0.73), а при расчете по модернизированному уравнению [23]:

$$V[\text{OPb}_4] = -1.5898 \sum s_{ij} + 9.4029 \quad (5)$$

(коэффициент корреляции 0.76).

Достаточно иллюстративным оказалось распределение валентностей связей на всех ионах кислорода в изучаемых соединениях. Если при расчете по формуле из [23] (рис. 8, внизу) они находятся в пределах допустимого 1.65–2.25 e, по формуле из [24] значения составляют 1.64–2.55 e, то при расчете по стандартной формуле из [15] (рис. 8, вверху) суммы валентностей отклоняются существенно – от 1.6 до 2.9 e. На рис. 8 отчетливо видно разделение атомов кислорода на две группы: для атомов оксоцентрированных тетраэдров суммы валентностей связей больше 2.2 e, а для атомов кислорода катионных построек – от 1.6 до 2.2 e. Это позволяет использовать уравнение (3) со стандартными параметрами из [15] в качестве

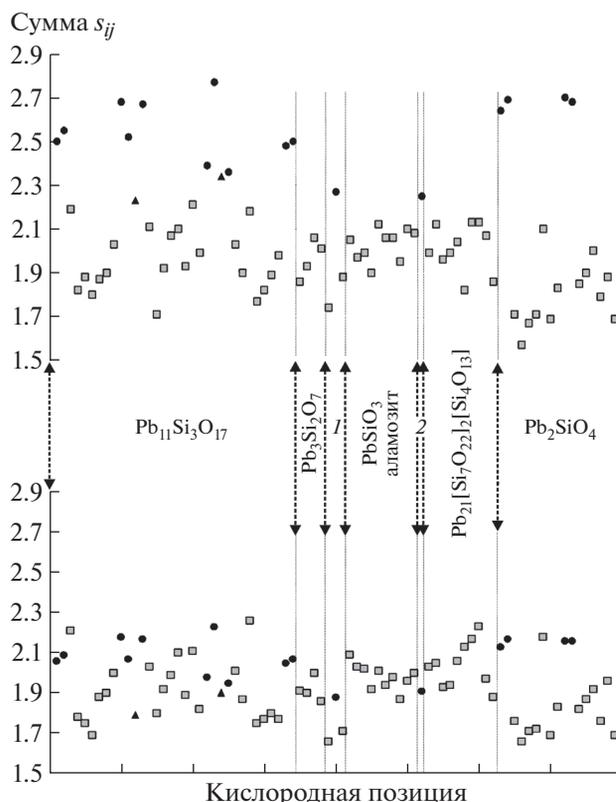


Рис. 8. Суммы валентностей связи s_{ij} на ионах кислорода в силикатах свинца: вверху – расчет по стандартной формуле [15]; внизу – расчет с параметрами [24].

экспресс-способа выделения атомов кислорода, относящихся к анион-центрированным постройкам (по крайней мере, внутри этого класса соединений).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа межатомных расстояний, объемов координационных полиэдров $V_{(ПВД)}$, телесных углов Ω контактов Pb—O семи синтетических и природных представителей группы силикатов свинца установлено, что для ионов кислорода, не задействованных в анион-центрированных постройках, значения валентностей связей, рассчитанные с помощью различных параметров уравнения (3), находятся в пределах 1.6–2.2 *e*. Использование стандартного уравнения валентностей связей с универсальным множителем из [15] в силикатах свинца приводит к завышенным значениям сумм валентностей (2.2–2.9 *e*) исключительно на атомах кислорода, принадлежащих оксоцентрированным тетраэдрам. В этой связи можно рекомендовать уравнение с параметрами из [15] для экспресс-диагностики наличия анион-центрированных комплексов OPb_4 -тетраэдров в структурах. Использование других параметров уравнения (3) не позволяет сделать такой вывод. Величина $V_{(ПВД)}$ для кислородных позиций в этих структурах может меняться от 13 до 19.5 Å³ и не является характеристическим параметром для выделения оксоцентрированных OPb_4 -тетраэдров. Телесный угол Ω менее 10–12% для контактов Pb—O — геометрический критерий того, что выделение оксоцентрированного тетраэдра кристаллохимически не оправдано. Для $[OPb_4]$ -тетраэдров объемы находятся в диапазоне 5.8–6.5 Å³, обнаружена слабая отрицательная линейная зависимость от суммы валентностей на атоме кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bergerhoff G., Paeslack J.* // *Z. Kristallogr.* 1968. В. 126. С. 112.
2. *Кривовичев С.В., Филатов С.К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.
3. *Brown I.D.* // *Acta Cryst.* В. 1992. V. 48. P. 553.
4. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 3576. <http://topospro.com>
5. *Burns P.O., Finch R.J.* // *Am. Mineral.* 1999. V. 84. P. 1456.
6. *Brown I.D.* // *Acta Cryst.* В. 1988. V. 44. P. 545.
7. *Hawthorne F.C.* // *Z. Kristallogr.* 1992. В. 201. S. 183.
8. *Burdett J.K., Hawthorne F.C.* // *Am. Mineral.* 1993. V. 78. P. 884.
9. *Urusov V.S.* // *Acta Cryst.* В. 1995. V. 51. P. 641.
10. *Gibbs G.V., Hill F.C., Boisen M.B. et al.* // *Phys. Chem. Minerals.* 1998. V. 25. P. 585.
11. *Donnay G., Allman R.* // *Miner.* 1970. V. 55. P. 1003.
12. *Pauling L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1929. V. 51. P. 1010.
13. *Пятенко Ю.А.* // *Кристаллография.* 1972. Т. 17. Вып. 4. С. 773.
14. *Brown I.D., Shannon R.D.* // *Acta Cryst.* А. 1973. V. 29. P. 266.
15. *Brown I.D., Altermatt D.* // *Acta Cryst.* В. 1985. V. 41. P. 244.
16. *O'Keefe M., Breese N.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 3226.
17. *O'Keefe M., Breese N.E.* // *Acta Cryst.* В. 1992. V. 48. P. 152.
18. *Brown I.D.* *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry.* Oxford University Press, 2002.
19. *Brown I.D.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 6858.
20. *Brown I.D.* <http://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters>; posted 16 October 2013.
21. *Krivovichev S.V.* // *Z. Kristallogr.* 1999. В. 214. S. 371.
22. *Burns P.O., Ewing R.C., Hawthorne F.C.* // *Can. Mineral.* 1997. V. 35. P. 1551.
23. *Krivovichev S.V., Brown I.D.* // *Z. Kristallogr.* 2001. В. 216. S. 245.
24. *Gagne O.C., Hawthorne F.C.* // *Acta Cryst.* В. 2015. V. 71. P. 562.
25. *Dent Glasser L.S., Howie R.A., Smart R.M.* // *Acta Cryst.* В. 1981. V. 37. P. 303.
26. *Kato K.* // *Acta Cryst.* В. 1983. V. 38. P. 57.
27. *Petter W., Harnik A.B., Keppler U.* // *Z. Kristallogr.* 1971. В. 133. S. 445.
28. *Еремина Т.А., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. и др.* // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 3. С. 375.
29. *Boucher M.L., Peacor D.R.* // *Z. Kristallogr.* 1968. В. 126. S. 98.
30. *Кривовичев С.В., Бернс П.К.* // *Зап. Всерос. минерал. о-ва.* 2004. № 5. С. 70.
31. *Rouse R.C., Peacor D.R., Dunn P.J. et al.* // *Am. Mineral.* 1988. V. 73. P. 643.
32. *Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V.* // *Am. Mineral.* 2014. V. 99. P. 817.

УДК 548.32

ОЦЕНКА ВХОЖДЕНИЯ ИОНОВ Ti^{4+} В СОСТАВ МАНТИЙНЫХ ГРАНАТОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. Н. Н. Еремин^{1,*}, Н. Д. Гостищева¹, А. В. Бобров^{1,2,3}, А. А. Бенделиани^{1,2}, А. И. Бурова¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

³ Институт экспериментальной минералогии РАН им. Д.С. Коржинского, Черноголовка, Россия

*E-mail: neremin@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 22.06.2020 г.

После доработки 06.07.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

На основании данных атомистического моделирования проанализированы схемы изоморфного вхождения ионов Ti^{4+} в кристаллические структуры гранатов $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ и $MgSiO_3$ в диапазоне давлений 7–25 ГПа и температур 1713–1913 К.

DOI: 10.31857/S0023476121010057

ВВЕДЕНИЕ

Титан является одной из наиболее значимых примесей в составе природных гранатов. Собственно титанистыми разновидностями являются шорломит $Ca_3Ti_2(SiFe_2^{3+})O_{12}$, моримотоит $Ca_3(TiFe^{2+})(SiO_4)_3$ и хатчеонит $Ca_3Ti_2(SiAl_2)O_{12}$ [1–3]. Богатые титаном гранаты характерны для различных парагенезисов. Особенно часто они встречаются в щелочных изверженных породах типа нефелиновых сиенитов и ийолитов, а также в их эффузивных аналогах – фонолитах, нефелинитах и так далее. Обогащенные титаном гранаты известны также в скарновых месторождениях, а хатчеонит был обнаружен в составе углистого хондрита Allende [3].

Содержание TiO_2 в описанных разновидностях гранатов достигает 17–20 мас. %, а в хатчеоните превышает 25 мас. %. Считается [4–6], что атомы Ti^{4+} занимают октаэдрическую позицию в структуре граната, что возможно только при сопряженном вхождении в эту позицию ионов двухвалентного металла, чаще всего железа ($2^{VI}Fe^{3+} \rightarrow ^{VI}Ti^{4+} + ^{VI}Fe^{2+}$), либо при реализации более сложного механизма типа $2^{VI}Fe^{3+} + 2^{IV}Si^{4+} \rightarrow 2^{VI}Ti^{4+} + 2^{IV}Fe^{3+}$, при котором количество кремния в тетраэдрах становится значительно ниже 3 ф.е. (формульных единиц). В литературе рассматривается также вхождение атомов титана в тетраэдрическую позицию, занимаемую кремнием [7, 8].

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ДАННЫХ О СОСТАВЕ ПРИРОДНЫХ ГРАНАТОВ

Согласно результатам изучения природных и синтетических титансодержащих гранатов с помощью метода XAFS [6] вхождение титана в структуры этих минералов и одновременное появление этого элемента в октаэдрических и тетраэдрических позициях можно контролировать сразу несколькими схемами. В этих случаях, по мнению авторов цитируемой работы, соотношение ^{VI}Ti и ^{IV}Ti может быть использовано для термобарометрических оценок. В частности, намечается тенденция увеличения доли ^{IV}Ti с повышением температуры при низком давлении. Из-за ограниченности экспериментальной и расчетной информации подобные сведения о гранатах мантийных минеральных ассоциаций пока отсутствуют.

Вместе с тем вхождение титана в структуру граната влияет на кристаллохимические и физические свойства данных соединений, а также на физико-химические параметры равновесий, что в свою очередь может смещать границы фазовых переходов в мантии, а следовательно, требует детального изучения механизмов вхождения примесного титана в структуру высокобарных гранатов при мантийных P – T -параметрах. В мантийных ассоциациях титансодержащие гранаты, в том числе мэйджоритового типа, встречаются в ксенолитах эклогитов, а также в виде включений в кристаллах алмаза эклогитового парагенезиса [9–11]. Источником вещества в данном случае

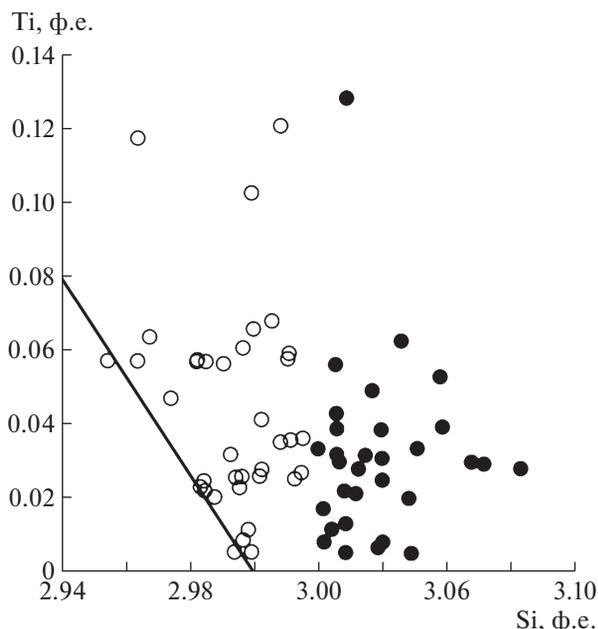


Рис. 1. Представительные составы титаносодержащих гранатов из включений в алмазах из кимберлитов Южной Африки и Канады [14–18]. Залитыми кружками показаны гранаты мэйджоритового типа ($Si > 3.02$ ф.е.), а пустыми – гранаты второго типа ($Si < 3.02$ ф.е.) по критерию [19]. Наклонная линия характеризует линию $Mg_3Al_2Si_3O_{12}-Mg_4Ti_4O_{12}$.

можно считать материал океанической коры, который поступает в мантию в процессе субдукции и может достигать глубин, соответствующих нижней мантии Земли [12, 13].

На рис. 1 показана зависимость между содержанием титана и кремния в гранатах, образующих включения в алмазах Южной Африки и Канады. Среди гранатов значительная часть относится к мэйджоритовому типу (более 3.02 ф.е. Si), по критерию [19]. В гранатах второй группы количество кремния может опускаться существенно ниже 3 ф.е., в этом случае содержание титана и

Таблица 1. Результаты моделирования кристаллических структур гипотетических кубических соединений

	$Mg_3(MgSi)Si_3O_{12}$	$Mg_3(MgTi)Ti_3O_{12}$
a , Å	11.54	12.31
V , Å ³	1537.16	1866.35
$d^{VIII}Mg-O$, Å	2.24	2.36
$d^{VI}Mg-O$, Å	1.93	2.02
$d^{VI}Si(Ti)-O$, Å	1.93	2.02
$d^{IV}Si(Ti)-O$, Å	1.61	1.75

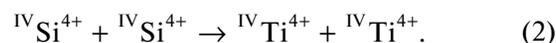
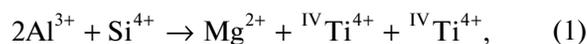
кремния в них ограничивается линией тренда $Mg_3Al_2Si_3O_{12}-Mg_4Ti_4O_{12}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Главной целью настоящей работы было выявление закономерностей распределения примесного титана в структурах мантийных гранатов методами атомистического компьютерного моделирования в термодинамических условиях мантии Земли. Для оценки механизмов вхождения титана в состав мантийных гранатов, а именно в состав пиропита и мэйджорита, были смоделированы гипотетический упорядоченный кубический мэйджорит и гипотетический кубический титановый гранат, параметры которых представлены в табл. 1. Для расчетов использовали оптимизированную модель потенциалов межатомного взаимодействия для пар атомов Mg–O, Si–O, O–O, Al–O, Ti–O из [20], корректность которой применительно к задачам настоящего исследования была проверена в ходе первичных тестовых расчетов.

Расчеты изоморфного вхождения ионов Ti^{4+} осуществляли методом межатомных потенциалов [21] с использованием программы GULP [22] в сверхъячейках размерностью $2 \times 2 \times 2$ (1280 атомов) со снятой нетрансляционной симметрией в диапазоне давлений 7–25 ГПа и температур 1713–1913 К. Для расчетов дефектов в исследуемых структурах использовали две геометрические модели: изолированные друг от друга на значительные расстояния дефекты в сверхъячейке и локальные ассоциаты.

В настоящей работе тестировали следующие схемы вхождения Ti^{4+} в $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ и $MgSiO_3$ с кубической структурой граната:



Расчеты показали, что вхождение титана в структуру пиропита более предпочтительно, чем в структуру мэйджорита (табл. 2). Разница значений

Таблица 2. Энергия вхождения титана в $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ и $MgSiO_3$ (эВ)

	$2Al^{3+} + Si^{4+} \rightarrow Mg^{2+} + {}^{VI}Ti^{4+} + {}^{IV}Ti^{4+}$	${}^{VI}Si^{4+} + {}^{IV}Si^{4+} \rightarrow {}^{VI}Ti^{4+} + {}^{IV}Ti^{4+}$
Локальный ассоциат	19.31	24.39
Изолированные дефекты	19.29	24.36

Таблица 3. Энергия вхождения титана в диапазоне давлений и температур, соответствующих геотерме мантии

P, ГПа	T, К	Энергия ассоциата дефекта, эВ			
		Пироп		Мэйджорит	
		$2Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + Ti^{4+}$	$Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$	$VI Si^{4+} \rightarrow VI Ti^{4+}$	$IV Si^{4+} \rightarrow IV Ti^{4+}$
7	1713	7.28	13.13	12.14	13.01
10	1748	7.52	13.29	12.27	13.17
14	1773	7.81	13.49	12.43	13.35
20	1853	8.22	13.78	12.68	13.58
24	1873	8.46	13.97	12.80	13.80
25	1913	8.52	14.01	12.86	13.81

энергии локальных ассоциатов и дефектов, изолированных друг от друга на значительных расстояниях, в обеих схемах оказалась крайне незначительной. В исследуемом диапазоне давлений и температур вхождение титана в структуру пироба также остается энергетически более выгодным (табл. 3).

Отметим, что вхождение титана в октаэдр оказалось энергетически более предпочтительным, чем в тетраэдр, как в структуре пироба, так и в структуре мэйджорита. Для пироба выигрыш в энергии составляет 5.49–5.85 эВ, для мэйджорита – 0.87–0.95 эВ. Кроме того, с погружением на глу-

бину, а следовательно, с увеличением давления и температуры, вхождение титана в структуры данных гранатов становится менее предпочтительным.

Энтальпия смешения в системах пироп–титановый гранат и мэйджорит–титановый гранат была оценена в приближении бесконечного разбавления. На рис. 2 представлена зависимость энтальпии смешения от состава твердых растворов исследуемых гранатов с гипотетическим титановым гранатом, откуда можно сделать вывод, что

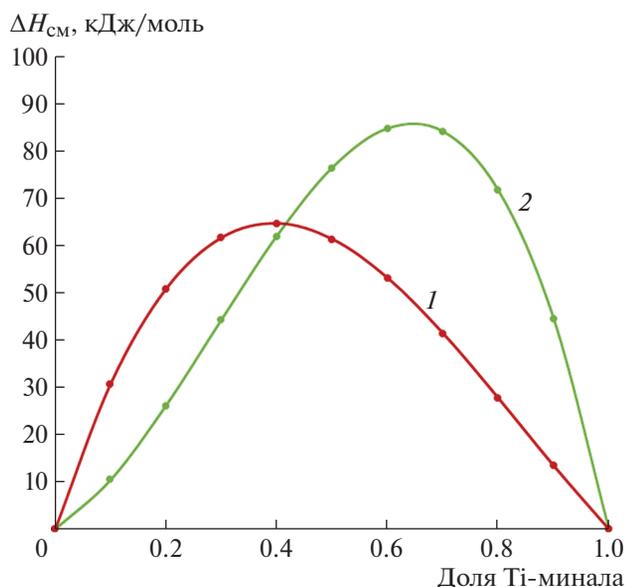


Рис. 2. Зависимость энтальпии смешения от состава твердых растворов мэйджорита (1) и пироба (2) с гипотетическим Ti-минералом.

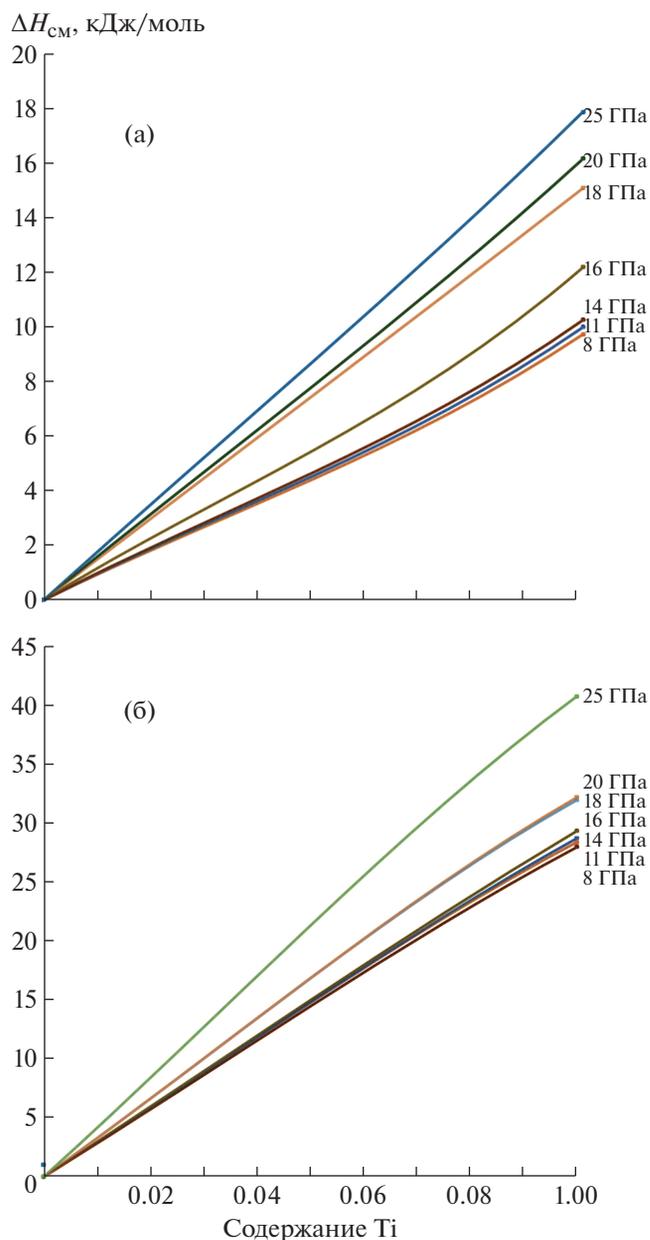


Рис. 3. Изменения зависимостей энтальпии смешения от состава твердых растворов в диапазоне давлений 7–25 ГПа: а – пироба с гипотетическим Ti-минералом, б – мэйджорита с гипотетическим Ti-минералом.

титан в малых концентрациях преимущественно аккумулируется в структуре пироба. Такое поведение титана может быть объяснено близостью ионных радиусов титана, магния и алюминия, в то время как радиус кремния значительно меньше.

При повышении давления прослеживается строгая тенденция увеличения значений энтальпии смешения. По данным, представленным на рис. 3, можно сделать вывод о невозможности вхождения титана в структуры мантийных гранатов в условиях повышенного давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные позволяют оценить особенности вхождения титана в структуру мантийных гранатов на качественном уровне, а также рассмотреть особенности изоморфизма в минералах группы граната на больших глубинах. В представленной расчетной модели при анализе изоморфизма титана впервые учтено вхождение в гранат мейджоритового компонента, что является характерной особенностью многих включений в природных алмазах эклогитового парагенезиса. Принципиально важным результатом проведенной работы следует считать установление отрицательной корреляции вхождения титана в состав граната с давлением, что может быть использовано для усовершенствования существующих термобарометрических оценок условий образования минеральных ассоциаций нижних частей верхней мантии и переходной зоны Земли. Для более точного анализа механизмов вхождения ионов Ti^{4+} в рассматриваемые минералы требуется сопоставление результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными, которые пока носят несколько ограниченный характер.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова по плану научных исследований Лаборатории глубинных геосфер геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Henmi C., Kusachi I., Henmi K.* // Mineral. Mag. 1995. V. 59. P. 115.
2. *Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J. et al.* // Am. Mineral. 2013. V. 98. P. 785.
3. *Ma C., Krot A.N.* // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 667.
4. *Gwalani L.G., Rock N.M.S., Ramasamy R. et al.* // J. Asian Earth Sci. 2000. V. 18(2). P. 163.
5. *Chakhmouradian A.R., McCammon C.A.* // Phys. Chem. Miner. 2005. V. 32. P. 277.
6. *Ackerson M.R., Tailby N.D., Watson E.B.* // Am. Mineral. 2017. V. 102. № 1. P. 173.
7. *Armbruster T., Birrer J., Libowitzky E., Beran A.* // Eur. J. Mineral. 1998. № 10. P. 907.
8. *Schingaro E., Scordari F., Pedrazzi G., Malitesta C.* // Annali di Chimica. 2004. V. 94. P. 185.
9. *Tappert R., Foden J., Stachel T. et al.* // Geology. 2009. V. 37. P. 43.
10. *Tappert R., Stachel T., Harris J.W. et al.* // Contrib. Mineral. Petr. 2005. V. 150. P. 505.
11. *Harte B., Cayzer N.* // Phys. Chem. Miner. 2007. V. 34. P. 647.
12. *Fukao Y., Obayashi M.* // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 2013. V. 118. P. 5920.
13. *Fukao Y., Obayashi M., Nakakuki T.* // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2009. V. 37. P. 19.
14. *Daniels L.R.M.* Diamonds and Related Minerals from the Dokolwayo Kimberlite, Kingdom of Swaziland. PhD Thesis, Dept. Geochemistry, University of Cape Town, South Africa, 1991.
15. *Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., McCandless T.E.* // Lithos. 2004. V. 77. P. 99.
16. *Gillet P., Sautter V., Harris J. et al.* // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 312.
17. *Gress M.U., Howell D., Chinn I.L. et al.* // Mineralogy and Petrology. 2018. V. 112. P. 219.
18. *Stachel T., Aulbach S., Brey G.P. et al.* // Lithos. 2004. V. 77. P. 1.
19. *Gasparik T.* // Phys. Chem. Miner. 2002. V. 29. P. 170.
20. *Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11780.
21. *Урусов В.С., Еремин Н.Н.* Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.: ГЕОС, 2012. 428 с.
22. *Gale J.D., Rohl A.L.* // Mol. Simulation. 2003. V. 29. № 5. P. 291.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

МИКРОПОРИСТЫЙ ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКИЙ КАРКАС
НОВОГО ТИПА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ
ПРИРОДНОГО СУЛЬФАТА ФИЛОКСЕНИТА© 2021 г. Н. В. Зубкова^{1,*}, И. В. Пеков¹, А. А. Агаханов²,
Д. А. Ксенофонтов¹, Д. Ю. Пущаровский¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия

*E-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Поступила в редакцию 21.05.2020 г.

После доработки 21.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

На монокристалле методом рентгеноструктурного анализа определена ($R_1 = 5.67\%$) кристаллическая структура нового минерала филоксенита $(K, Na, Pb)_4(Na, Ca)_2(Mg, Cu)_3(Fe_{0.5}^{3+}Al_{0.5})(SO_4)_8$ из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка, Россия). Филоксенит триклинный, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.8410(3)$, $b = 8.9971(3)$, $c = 16.1861(5)$ Å, $\alpha = 91.927(3)^\circ$, $\beta = 94.516(3)^\circ$, $\gamma = 90.118(3)^\circ$, $V = 1282.77(7)$ Å³, $Z = 2$. Минерал уникален в структурном отношении. В основе его кристаллической структуры лежит микропористый гетерополиэдрический каркас нового типа, образованный тетраэдрами SO_4 и октаэдрами $M(1-4)O_6$ четырех типов. Его пронизывает трехмерная система каналов, в которых располагаются крупные катионы, занимающие семь разнотипных позиций $A(1-7)$. Структурная формула филоксенита ($Z = 1$): $A^{(2,6)}(K_{0.90}Na_{0.07}Pb_{0.03})_4 A^{(5)}(K_{0.69}Na_{0.28}Pb_{0.03})_2 A^{(7)}(K_{0.85}Pb_{0.15})_2 A^{(1)}(Na_{0.61}Ca_{0.39})_2 A^{(3)}(Na_{0.72}Ca_{0.28}) A^{(4)}(Na_{0.81}Ca_{0.19}) M^{(2)}(Mg_{0.60}Cu_{0.40}^{2+})_2 M^{(1)}(Mg_{0.56}Cu_{0.44}^{2+})_2 M^{(4)}(Mg_{0.43}Al_{0.35}Zn_{0.22})_2 M^{(3)}(Fe_{0.42}^{3+}Al_{0.40}Mg_{0.18})_2(SO_4)_{16}$.

DOI: 10.31857/S0023476121010239

ВВЕДЕНИЕ

Особое обширное семейство микропористых кристаллических материалов — это оксоли, чьи структуры базируются на гетерополиэдрических каркасах, пронизанных трехмерной системой широких каналов. Возможность перемещения по каналам слабосвязанных компонентов — ионов или молекул — при сохранении каркаса как наиболее стабильного фрагмента структуры обуславливает полезные свойства этих материалов: ионообменные, ситовые, каталитические, электропроводящие и другие. Как правило, такие каркасы образованы кислородными полиэдрами двух типов — тетраэдрами и октаэдрами. Топология гетерополиэдрических каркасов в целом более разнообразна, чем, например, у каркасов чисто тетраэдрических, которые лежат в основе структур “классических” цеолитов, и это делает оксоли с гетерополиэдрическими каркасами весьма перспективными в отношении проявления технологически важных свойств, особенно селективности таких свойств. В связи с этим дан-

ные соединения три десятилетия активно изучаются в структурном аспекте, особое внимание обращается на минералы с гетерополиэдрическими каркасами, разнообразие которых оказалось весьма широким при том, что природные кристаллы зачастую крупнее и совершеннее своих синтетических “родственников”. Среди минералов с октаэдрически-тетраэдрическими каркасами наиболее многообразны титано-, цирконо- и ниобосиликаты, которые в основном рассматриваются как природные прототипы перспективных микропористых материалов [1–3]. Известен ряд природных микропористых фосфатов и арсенатов с каркасообразующими Fe^{3+} - и Al-центрированными октаэдрами [4], а недавно в осадочных породах обнаружены алюминибораты подобного строения [5].

В фумарольных эксгальциях вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) авторами открыт минерал класса сульфатов, в основе структуры которого лежит микропористый октаэдрически-тетраэдрический каркас нового типа. Этот минерал

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры филоксенита

T , К	293(2)
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}$; 2
a, b, c , Å	8.8410(3), 8.9971(3), 16.1861(5)
α, β, γ , град	91.927(3), 94.516(3), 90.118(3)
V , Å ³	1282.77(7)
Размеры кристалла, мм ³	0.04 × 0.16 × 0.16
μ , мм ⁻¹	4.318
Дифрактометр	Xcalibur S CCD
Излучение, λ , Å	MoK α ; 0.71073
Тип сканирования	ω
F_{000}	1145
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$, град	2.63–28.28
Пределы h, k, l	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11,$ $-21 \leq l \leq 21$
Общее число отражений/число усредненных отражений (N_2)/ $R_{\text{уср}}$ /число независимых отражений (N_1) ($I > 2\sigma(I)$)	24634/6358/0.0498/5367
Метод уточнения	МНК по F^2
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) +$ $+ (0.0432P)^2 + 6.1877P]$
S	1.093
R_1/wR_1	0.0567/0.1218
R_2/wR_2	0.0697/0.1288
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-1.14/2.52

имеет многокомпонентный, необычно сложный для природных сульфатов химический состав и характеризуется существенным содержанием изоморфных примесей в девяти из одиннадцати кристаллографически независимых позиций катионов металлов, благодаря чему получил название филоксенит – от древнегреческих слов φίλος – друг и ξένος – гость. Упрощенная формула филоксенита – $(K, Na, Pb)_4(Na, Ca)_2(Mg, Cu)_3(Fe_{0.5}^{3+} Al_{0.5})(SO_4)_8$. Его подробное минералогическое описание дано в [6], а в настоящей работе охарактеризованы кристаллическая структура и кристаллохимические особенности этого необычного сульфата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Филоксенит установлен в возгонах знаменитой своим минеральным разнообразием fumaroly Ядовитой, расположенной в привершинной части Второго шлакового конуса Северного про-

рыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. и остающейся активной по сей день. Новый минерал обнаружен в зоне с температурой около 250°C, это позволяет считать, что температура его кристаллизации была не ниже. Филоксенит образует прозрачные бесцветные или бледно-желтоватые табличатые кристаллы до 0.3 × 0.6 мм. Его средний химический состав, определенный электронно-зондовым методом, таков: Na₂O 4.67, K₂O 13.34, Rb₂O 0.13, CaO 2.84, PbO 4.54, MgO 6.37, MnO 0.20, CuO 5.40, ZnO 1.48, Al₂O₃ 3.40, Fe₂O₃ 3.29, SO₃ 54.62 мас. %, сумма 100.28 мас. %. Он отвечает следующей эмпирической формуле, рассчитанной на 32 атома O: $(K_{3.30}Na_{1.76}Ca_{0.59}Pb_{0.24}Rb_{0.02})_{\Sigma 5.91}(Mg_{1.84}Cu_{0.79}Al_{0.78}Fe_{0.48}^{3+}Zn_{0.21}Mn_{0.03})_{\Sigma 4.13}S_{7.96}O_{32}$.

Структурное исследование нового минерала проведено на монокристалле. Экспериментальный набор интенсивностей получен при комнатной температуре в полной сфере обратного пространства с использованием дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенного двухкоординатным CCD-детектором. Обработку эксперимента проводили с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.37.35 [7]. Структура определена прямыми методами и уточнена с использованием комплекса программ SHELX [8] до заключительного $R = 5.67\%$ для 5367 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры филоксенита приведены в табл. 1, координаты атомов, параметры атомных смещений, заселенность позиций и результаты расчета баланса валентных усилий (параметры взяты в [9]) приведены в табл. 2, межатомные расстояния – в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Филоксенит представляет новый, уникальный структурный тип. В кристаллической структуре этого минерала (рис. 1) выделяются одиннадцать кристаллографически неэквивалентных позиций катионов металлов (Me): семь позиций крупных катионов A (K, Na, Ca и Pb^{2+}) и четыре октаэдрически координированных позиции катионов среднего размера M (Mg, Cu^{2+} , Zn, Fe^{3+} и Al). Распределение катионов по позициям выполнено с учетом электронно-зондовых данных и основано на уточненном электронном содержании позиций (e_{ref}) вкуче с результатами анализа межатомных расстояний $Me-O$ и расчета баланса валентных усилий для всех позиций (табл. 2).

Октаэдры $M(1)O_6$ и $M(2)O_6$ заполнены Mg и Cu^{2+} с небольшим доминированием магния и характеризуются некоторым $[4 + 2]$ искажением в результате воздействия эффекта Яна–Теллера,

Таблица 2. Координаты атомов, параметры атомных смещений ($U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2$), кратность позиций (Q), заселенность позиций (s.o.f.) и результаты расчета баланса валентных усилий (BVS) в структуре филоксенита

Позиция	x	y	z	$U_{\text{эКВ}}$	Q	s.o.f.	BVS
A(1)	0.74349(15)	0.48751(15)	0.24774(8)	0.0164(6)	2	Na _{0.613(13)} Ca _{0.387(13)}	1.44
A(2)*	0.31375(15)	0.69733(14)	0.51769(8)	0.0374(3)	2	K _{0.90} Na _{0.07} Pb _{0.03}	0.94
A(3)	0.0	0.0	0.5	0.0185(9)	1	Na _{0.720(18)} Ca _{0.280(18)}	1.28
A(4)	0.5	0.0	0.0	0.0230(10)	1	Na _{0.808(19)} Ca _{0.192(19)}	1.30
A(5)*	0.84173(18)	0.68828(19)	0.03522(9)	0.0465(4)	2	K _{0.69} Na _{0.28} Pb _{0.03}	1.11
A(6)*	0.0727(2)	0.80671(18)	0.27360(9)	0.0540(4)	2	K _{0.90} Na _{0.07} Pb _{0.03}	0.92
A(7)	0.42652(8)	0.18785(8)	0.23443(4)	0.0261(3)	2	K _{0.8457(15)} Pb _{0.1543(15)}	1.36
M(1)	0.12017(10)	0.36790(10)	0.37236(6)	0.0131(3)	2	Mg _{0.555(5)} Cu _{0.445(5)}	2.24
M(2)	-0.14364(11)	0.10406(10)	0.11773(6)	0.0153(3)	2	Mg _{0.596(5)} Cu _{0.404(5)}	2.02
M(3)*	0.34873(11)	0.60822(11)	0.11890(6)	0.0132(2)	2	Fe _{0.42} Al _{0.40} Mg _{0.18}	2.93
M(4)*	0.61708(12)	0.86883(12)	0.37359(7)	0.0127(2)	2	Mg _{0.43} Al _{0.35} Zn _{0.22}	2.55
S(1)	0.16333(13)	-0.09426(14)	0.09410(8)	0.0172(3)	2	S _{1.00}	6.16
S(2)	0.62506(13)	0.83870(13)	0.17200(7)	0.0128(2)	2	S _{1.00}	6.13
S(3)	0.58310(13)	0.34871(13)	0.07630(7)	0.0129(2)	2	S _{1.00}	6.04
S(4)	0.89258(13)	0.63800(12)	0.41843(7)	0.0123(2)	2	S _{1.00}	6.04
S(5)	0.84717(13)	0.13263(12)	0.32682(7)	0.0128(2)	2	S _{1.00}	6.07
S(6)	0.34000(13)	0.09189(12)	0.42164(7)	0.0125(2)	2	S _{1.00}	6.18
S(7)	0.07582(14)	0.38707(14)	0.15826(8)	0.0183(3)	2	S _{1.00}	6.14
S(8)	0.39482(15)	0.58341(14)	0.32308(8)	0.0204(3)	2	S _{1.00}	6.27
O(1)	0.2675(4)	0.5354(4)	0.3672(2)	0.0249(8)	2	O _{1.00}	2.21
O(2)	0.4510(4)	0.7185(4)	0.3671(2)	0.0258(8)	2	O _{1.00}	2.15
O(3)	0.1768(4)	-0.2561(4)	0.1085(2)	0.0242(8)	2	O _{1.00}	2.14
O(4)	0.0138(4)	0.2602(4)	0.1059(3)	0.0277(9)	2	O _{1.00}	2.08
O(5)	-0.0360(5)	0.5013(4)	0.1690(3)	0.0310(9)	2	O _{1.00}	2.00
O(6)	-0.0006(4)	-0.0653(4)	0.0920(2)	0.0258(8)	2	O _{1.00}	2.12
O(7)	0.5085(5)	0.4723(5)	0.3146(3)	0.0326(10)	2	O _{1.00}	2.04
O(8)	0.2029(4)	0.4435(4)	0.1139(3)	0.0318(10)	2	O _{1.00}	2.20
O(9)	0.3311(5)	0.6276(5)	0.2390(3)	0.0345(10)	2	O _{1.00}	2.03
O(10)	0.2405(5)	-0.0126(5)	0.1633(3)	0.0424(11)	2	O _{1.00}	2.00
O(11)	0.2256(5)	-0.0633(5)	0.0155(3)	0.0401(11)	2	O _{1.00}	1.94
O(12)	0.1354(6)	0.3353(5)	0.2393(3)	0.0444(12)	2	O _{1.00}	1.93
O(13)	0.1587(4)	0.4189(4)	0.5054(2)	0.0247(8)	2	O _{1.00}	1.96
O(14)	0.4746(4)	0.0394(4)	0.3825(2)	0.0256(9)	2	O _{1.00}	2.18
O(15)	0.9005(4)	0.0710(4)	0.2498(2)	0.0259(8)	2	O _{1.00}	1.96
O(16)	0.7436(4)	0.7290(4)	0.1846(2)	0.0271(9)	2	O _{1.00}	2.09
O(17)	0.5821(4)	0.9012(4)	0.2517(2)	0.0216(8)	2	O _{1.00}	2.07
O(18)	0.2296(4)	-0.0252(4)	0.4275(3)	0.0317(10)	2	O _{1.00}	1.99
O(19)	0.4626(4)	0.2438(4)	0.0498(2)	0.0195(7)	2	O _{1.00}	2.01
O(20)	0.6099(5)	0.8472(5)	0.4946(2)	0.0343(10)	2	O _{1.00}	2.01
O(21)	0.6749(4)	0.9597(4)	0.1215(2)	0.0242(8)	2	O _{1.00}	2.11

Таблица 2. Окончание

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{эқв}}$	<i>Q</i>	s.o.f.	BVS
O(22)	0.7635(4)	0.7003(4)	0.3659(2)	0.0221(8)	2	O _{1.00}	2.02
O(23)	0.7022(4)	0.2769(4)	0.1302(2)	0.0218(8)	2	O _{1.00}	2.00
O(24)	0.7272(4)	0.2404(4)	0.3103(2)	0.0213(8)	2	O _{1.00}	2.03
O(25)	0.7935(4)	0.0120(4)	0.3783(2)	0.0226(8)	2	O _{1.00}	2.02
O(26)	0.0113(4)	0.7486(4)	0.4354(2)	0.0214(8)	2	O _{1.00}	2.04
O(27)	-0.0544(4)	0.5134(4)	0.3651(2)	0.0222(8)	2	O _{1.00}	2.05
O(28)	0.5242(4)	0.4698(4)	0.1301(2)	0.0201(7)	2	O _{1.00}	2.08
O(29)	-0.0271(4)	0.2018(4)	0.3802(2)	0.0234(8)	2	O _{1.00}	2.07
O(30)	0.2827(4)	0.2158(4)	0.3718(2)	0.0233(8)	2	O _{1.00}	2.22
O(31)	0.4899(4)	0.7740(4)	0.1244(2)	0.0211(8)	2	O _{1.00}	2.06
O(32)	0.6507(4)	0.4162(4)	0.0065(2)	0.0187(7)	2	O _{1.00}	2.02

*Заселенность позиций получена на основании уточнения электронного содержания позиций, анализа межатомных расстояний, расчета баланса валентных усилий и с учетом данных химического состава.

характерного для октаэдров, центрированных Cu^{2+} . Самый малообъемный октаэдр $M(3)\text{O}_6$ заселен в основном катионами Fe^{3+} и Al приблизительно в равных количествах; в нем также зафиксирована незначительная примесь Mg . В позиции $M(4)$ находятся Mg (преобладает), Al и Zn .

Октаэдры $M(1-4)\text{O}_6$ и тетраэдры SO_4 , объединяясь между собой по кислородным вершинам, формируют в структуре филоксенита гетерополиэдрический каркас ранее неизвестного типа (рис. 2). Все октаэдры в этом каркасе одиночные, изолированные друг от друга, и у каждого из них все шесть вершин поделены с сульфатными

тетраэдрами с образованием кислородных мостиков $M-O-S$. У каждого из тетраэдров SO_4 три O-вершины поделены с M -октаэдрами, а четвертая является “висячей”, будучи координированной только крупными катионами A . Таким образом, основу структуры филоксенита составляет отрицательно заряженный разорванный гетерополиэдрический (тетраэдрически-октаэдрический) каркас $[M_4(\text{SO}_4)_8]^{7-}$. Этот каркас является микропористым: его пронизывает трехмерная система достаточно широких (приблизительно 4.5 Å в поперечнике) каналов. Каналы, протягивающиеся вдоль направлений $[101]$, $[011]$ и $[110]$, показаны на рис. 2а, 2б и 2в соответственно.

В этих каналах каркаса располагаются крупные катионы A (рис. 1). Три из семи A -позиций – $A(1)$, $A(3)$ и $A(4)$ – Na-доминантные с ощутимой примесью Ca . Оставшиеся четыре A -позиции являются K-доминантными, причем в позиции $A(2)$, $A(5)$ и $A(6)$ входят небольшие примеси Na и Pb , а в позиции $A(7)$ K замещается только Pb .

Кристаллохимическая формула филоксенита выглядит следующим образом ($Z = 1$):
 $A^{(2,6)}(\text{K}_{0.90}\text{Na}_{0.07}\text{Pb}_{0.03})_4 A^{(5)}(\text{K}_{0.69}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.03})_2 A^{(7)}(\text{K}_{0.85}\text{Pb}_{0.15})_2$
 $A^{(1)}(\text{Na}_{0.61}\text{Ca}_{0.39})_2 A^{(3)}(\text{Na}_{0.72}\text{Ca}_{0.28}) A^{(4)}(\text{Na}_{0.81}\text{Ca}_{0.19})$
 $M^{(2)}(\text{Mg}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})_2 M^{(1)}(\text{Mg}_{0.56}\text{Cu}_{0.44})_2 M^{(4)}(\text{Mg}_{0.43}\text{Al}_{0.35}\text{Zn}_{0.22})_2$
 $M^{(3)}(\text{Fe}_{0.42}^{3+}\text{Al}_{0.40}\text{Mg}_{0.18})_2 (\text{SO}_4)_{16}$.

Поскольку в основе структуры филоксенита лежит микропористый гетерополиэдрический каркас с трехмерной системой достаточно широких каналов, можно предположить наличие полезных свойств у этого минерала и гипотетических структурно родственных ему сульфатов. Например, если в A -позициях возникают

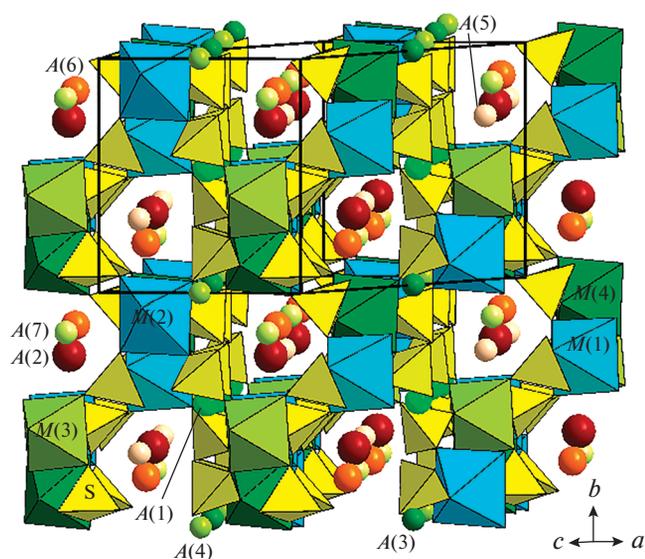


Рис. 1. Кристаллическая структура филоксенита. Обозначения позиций соответствуют табл. 2.

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в структуре филоксенита

<i>M</i> (1)–O(30)	1.987(4)	<i>M</i> (3)–O(31)	1.938(4)	S(1)–O(10)	1.443(4)
–O(29)	1.994(4)	–O(3)	1.953(4)	–O(11)	1.460(4)
–O(1)	1.998(4)	–O(8)	1.958(4)	–O(6)	1.471(4)
–O(27)	2.025(4)	–O(9)	1.964(4)	–O(3)	1.485(4)
–O(12)	2.179(5)	–O(28)	1.992(4)	⟨S(1)–O⟩	1.465
–O(13)	2.186(4)	–O(32)	2.035(4)	S(2)–O(16)	1.448(4)
<i>M</i> (2)–O(4)	2.000(4)	<i>M</i> (4)–O(20)	1.981(4)	–O(17)	1.467(4)
–O(6)	2.035(4)	–O(2)	1.988(4)	–O(21)	1.471(4)
–O(21)	2.068(4)	–O(14)	1.996(4)	–O(31)	1.478(4)
–O(23)	2.085(4)	–O(22)	2.003(4)	⟨S(1)–O⟩	1.466
–O(15)	2.173(4)	–O(17)	2.005(4)	S(3)–O(19)	1.451(4)
–O(11)	2.239(5)	–O(25)	2.017(4)	–O(32)	1.467(3)
<i>A</i> (1)–O(5)	2.417(4)	<i>A</i> (5)–O(16)	2.647(4)	–O(23)	1.478(4)
–O(7)	2.423(4)	–O(8)	2.653(5)	–O(28)	1.492(4)
–O(16)	2.432(4)	–O(6)	2.712(4)	⟨S(1)–O⟩	1.472
–O(24)	2.482(4)	–O(4)	2.756(4)	S(4)–O(26)	1.449(4)
–O(27)	2.508(4)	–O(5)	2.928(5)	–O(13)	1.456(4)
–O(28)	2.609(4)	–O(32)	2.974(4)	–O(22)	1.490(4)
–O(23)	2.643(4)	–O(19)	2.998(4)	–O(27)	1.491(4)
–O(22)	2.656(4)	–O(3)	3.135(4)	⟨S(1)–O⟩	1.472
<i>A</i> (2)–O(1)	2.798(4)	–O(21)	3.194(4)	S(5)–O(24)	1.454(3)
–O(2)	2.818(4)	<i>A</i> (6)–O(26)	2.783(4)	–O(15)	1.460(4)
–O(13)	2.846(4)	–O(15)	2.847(4)	–O(29)	1.476(4)
–O(24)	2.872(4)	–O(9)	2.879(5)	–O(25)	1.489(4)
–O(26)	2.936(4)	–O(3)	2.932(4)	⟨S(1)–O⟩	1.470
–O(20)	2.998(5)	–O(10)	2.938(5)	S(6)–O(18)	1.445(4)
–O(18)	3.000(4)	–O(18)	3.100(5)	–O(14)	1.463(4)
–O(25)	3.246(4)	–O(16)	3.208(4)	–O(30)	1.466(4)
–O(29)	3.248(4)	–O(6)	3.211(4)	–O(20)	1.479(4)
–O(14)	3.312(4)	–O(5)	3.280(5)	⟨S(1)–O⟩	1.463
<i>A</i> (3)–O(18)	2.431(4) × 2	–O(27)	3.306(4)	S(7)–O(5)	1.443(4)
–O(26)	2.465(4) × 2	–O(1)	3.328(4)	–O(12)	1.465(4)
–O(25)	2.583(4) × 2	–O(22)	3.370(4)	–O(4)	1.477(4)
–O(29)	2.699(4) × 2	<i>A</i> (7)–O(10)	2.614(4)	–O(8)	1.478(4)
<i>A</i> (4)–O(19)	2.345(3) × 2	–O(30)	2.652(4)	⟨S(1)–O⟩	1.466
–O(21)	2.441(4) × 2	–O(14)	2.787(4)	S(8)–O(7)	1.430(4)
–O(11)	2.524(4) × 2	–O(24)	2.871(4)	–O(1)	1.452(4)
–O(31)	2.915(4) × 2	–O(7)	2.895(4)	–O(2)	1.455(4)
		–O(12)	2.904(5)	–O(9)	1.498(4)
		–O(17)	2.936(4)	⟨S(1)–O⟩	1.459
		–O(19)	3.088(4)		
		–O(23)	3.187(4)		
		–O(28)	3.247(4)		

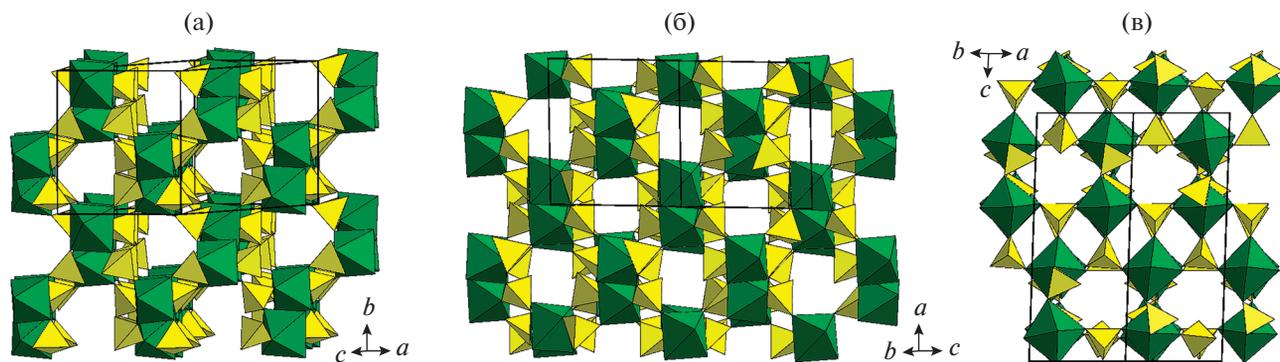


Рис. 2. Гетерополиэдрический разорванный каркас в структуре филоксенита, показанный в трех проекциях: [101] (а), [011] (б) и [110] (в), демонстрирующих трехмерную систему широких каналов. Октаэдры MO_6 показаны без разделения на $M(1-4)$.

вакансионные дефекты, то такой кристалл может быть перспективен с точки зрения ионной проводимости.

Структуру филоксенита можно также описать как построенную из зигзагообразных “цепочек”, состоящих из октаэдров MO_6 и тетраэдров SO_4 . Цепочки, протягивающиеся в разных направлениях, включают в себя разные комбинации октаэдров $M(1)$, $M(2)$, $M(3)$ и $M(4)$. В качестве примера на рис. 3а приведена цепочка, вытянутая вдоль [101], в которой принимают участие M -октаэдры всех четырех сортов.

Топологически схожие металл-сульфатные полиэдрические цепочки, в которых, однако, принимают участие не октаэдры, а пентагональные бипирамиды UO_7 , зафиксированы в ритвельдите $Fe(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)_5$ [10] (рис. 3б), бобкуките $Na(H_2O)_2Al(H_2O)_6[(UO_2)_2(SO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 8H_2O$ [11], оппенгеймерите $Na_2(H_2O)_2[(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)]$ [12], сворностите $K_2Mg[(UO_2)(SO_4)_2]_2 \cdot 8H_2O$ [13], а также в ряде синтетических соединений.

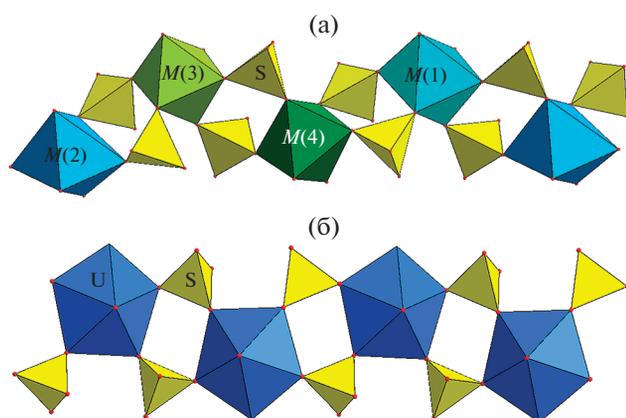


Рис. 3. Гетерополиэдрические цепочки в структурах филоксенита (а) и ритвельдита (по данным [10]) (б).

Филоксенит имеет некоторое структурное родство с кубическим (пр. гр. $P2_13$) сульфатом лангбейнитом $K_2Mg_2(SO_4)_3$ [14]: мотивы расположения катионов Me у этих минералов схожи (рис. 4). Вместе с тем структура лангбейнита содержит каркас, в котором все кислородные вершины являются мостиковыми. В отличие от нее в структуре филоксенита присутствует разорванный каркас, содержащий, в том числе, концевые (“висячие”) О-вершины. Формализованная структурная формула филоксенита, согласно [15], должна быть представлена в виде $A_{12}^{[8,9,10,12]3} \infty [M^c S_2^t O_8]_8$, где в в первых квадратных скобках даны координационные числа A -катионов, 3 обозначает наличие трехмерного каркаса, в котором принимают участие октаэдрически координированные M -катионы (M^c), тетраэдрически координированные S-атомы (S^t)

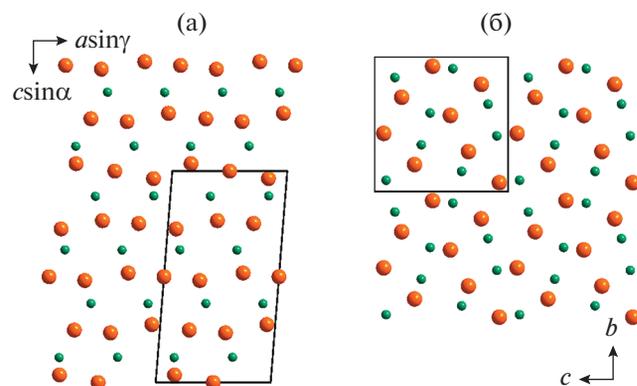


Рис. 4. Распределение катионов Me в структуре филоксенита (а) и лангбейнита (по данным [14]) (б). Положения катионов A в филоксените и K в лангбейните показаны крупными шариками, позиции катионов M в филоксените и Mg в лангбейните — мелкими шариками.

и атомы кислорода, заключенные во вторые квадратные скобки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пуцаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
2. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 227.
3. Chukanov N.V., Pekov I.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57: Micro- and mesoporous mineral phases / Eds. Ferraris G., Merlino S. P. 105.
4. Krivovichev S.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57: Micro- and mesoporous mineral phases / Eds. Ferraris G., Merlino S. P. 17.
5. Pekov I.V., Zubkova N.V., Chaikovskiy I.I. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 4. P. 301.
6. Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V. et al. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2020. № 4 (в печати).
7. Agilent Technologies, CrysAlisPro Software system, version 1.171.37.35, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK (2014).
8. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
9. Brese N.E., O'Keeffe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
10. Kampf A.R., Sejkora J., Witzke T. et al. // J. Geosci. 2017. V. 62. P. 107.
11. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J. // Mineral. Mag. 2015. V. 79. P. 695.
12. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V. et al. // Mineral. Mag. 2015. V. 79. P. 1123.
13. Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A.V. et al. // J. Geosci. 2015. V. 60. P. 113.
14. Mereiter K. // Neues Jb. Mineral. Mt. 1979. P. 182.
15. Pushcharovsky D.Y., Lima-de-Faria J., Rastsvetaeva R.K. // Z. Kristallogr. Cryst. Mat. 1998. B. 213. S. 141.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736(470.55)

КРИСТАЛЛОХИМИЯ “МАЛАХОВИТА” – ТЕХНОГЕННОГО АНАЛОГА
ХЕСИНИТА ИЗ ГОРЕЛЫХ ОТВАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО
БАСЕЙНА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2021 г. А. А. Золотарев^{1,*}, С. В. Кривовичев^{1,2}, М. С. Авдонцева¹, Е. С. Житова³,
Н. В. Щипалкина⁴, И. В. Пеков⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

² ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

³ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: a.zolotarev@spbu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 28.07.2020 г.

Методами электронно-зондового микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурного анализа монокристаллов исследован “малаховит” – техногенный силикооксид из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10.555(4)$, $b = 10.928(3)$, $c = 9.059(3)$ Å, $\alpha = 106.338(12)^\circ$, $\beta = 95.87(7)^\circ$, $\gamma = 124.40(2)^\circ$, $V = 781.0(5)$ Å³, $Z = 1$, $R_1 = 0.0378$). Эмпирическая формула: $\text{Ca}_4(\text{Fe}_{8.56}^{3+}\text{Mg}_{1.72}\text{Ca}_{0.82}\text{Fe}_{0.55}^{2+}\text{Mn}_{0.22}\text{Ti}_{0.13})_{\Sigma 12.00}(\text{Fe}_{6.48}^{3+}\text{Al}_{2.82}\text{Si}_{2.71})_{\Sigma 12.01}\text{O}_{40}$. Показано, что “малаховит” является не только химическим, но и кристаллохимическим техногенным аналогом минерала хесинита $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$. Обсуждаются соотношения “малаховита” с минералами ряда доррит–хесинит группы ренита в надгруппе сапфирина.

DOI: 10.31857/S0023476121010227

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена изучению кристаллохимии “малаховита” – техногенного силикооксида состава $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ca})_6(\text{Fe}^{3+}, \text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{20}$ из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (Южный Урал, Россия). Продукты спонтанных пожаров, часто возникающих на угледобывающих предприятиях, привлекают внимание исследователей во многом благодаря большому разнообразию минеральных фаз. Детальное изучение именно этих образований в свое время помогло минералогии техногенеза оформиться в самостоятельное научное направление. Так, только в хорошо изученных объектах данного типа – горелых отвалах бурогоугольных шахт и разрезов Челябинского угольного бассейна (ЧУБ) – в 1980–2000 гг. описано более 120 кристаллических соединений, включая 53 техногенные минералоподобные фазы, которые не имели аналогов среди известных на тот период минералов [1, 2]. Однако только восемь из них были одобрены Международной минералогической ассоциацией (ММА) в качестве “полноправных” минеральных видов –

это баженовит, годовиковит, дмиштейнбергит, ефремовит, рорисит, святославит, серебродольскит и флюорэллестадит [3, 4]. Их описания опубликованы в период 1985–1990 гг., а немного позже ММА приняла решение впредь не считать минералами вещества техногенные, т.е. такие, которые образовались в ходе химических процессов, инициированных человеком.

Многие фазы, впервые найденные в горелых отвалах ЧУБ [1–3, 5–9], были позднее обнаружены в естественной среде и по результатам исследования этого природного материала утверждены ММА как новые минеральные виды [4, 10–16]. Некоторые из них сохранили в минералогическом лексиконе названия, присвоенные техногенным фазам, а другие были переименованы. Отметим, что в настоящее время в соответствии с принятыми в 2019 г. рекомендациями ММА минералы горелых угольных отвалов снова могут рассматриваться как “полноправные” минеральные виды, если имеются доказательства того, что “...пожар произошел в результате природных явлений (самовозгорание или молния) и минералы,

Таблица 1. Техногенные кальциевые ферриты и силикооксиды из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна и их природные аналоги

Формула	Техногенная фаза	Минерал		Литература
		Название	Первоначальное местонахождение	
CaFe_2O_4	Ацикулит	Хармунит	Пирометаморфические породы комплекса Хатрурим (Палестина)	[13] [6]
CaFe_4O_7	Грандиферрит	–	–	[33]
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Сребродольскит	Сребродольскит	Копейск, Челябинский угольный бассейн (Россия)	[34]
$\text{CaFe}_6\text{O}_{10}$	Суперферрит	–	–	[33]
$\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4$	Малаховит	Хесинит	Пирометаморфические породы (паралавы) комплекса Хатрурим (Израиль)	[22]
$\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$				НР
$\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_9^{3+}\text{O}_4\text{Si}_3\text{Al}_8\text{Fe}^{3+}\text{O}_{36}$	Доррит	Доррит	Пирометаморфические породы (паралавы) Дарем Ранч (Вайоминг, США)	[35] [18]
$\text{Ca}_{18}\text{Fe}_{15}\text{AlSi}_4\text{O}_{47}\text{Cl}_6$	Демидовскит	–	–	[36]
$\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Cl}$	Торбаковаит	–	–	[7]

Примечание. НР – настоящая работа.

без тени сомнения, не имели антропогенного (техногенного) происхождения...” [17].

Одним из таких соединений, впервые открытых в техногенных образованиях – продуктах угольных пожаров в отвалах ЧУБ, является и “малаховит”. Б.В. Чесноков и соавторы в 1993 г. дали первую характеристику этой фазы и определили ее как новый минерал – алюмосиликоферрит кальция [3, 18], принадлежащий к структурному типу энигматита [19–21]. Было отмечено, что “малаховит” – типичный продукт процессов, происходящих при высоких температурах (1000–1200°C) на границе базальтоподобного расплава и железосодержащих карбонатных пород [3, 18].

Двумя десятилетиями позже очень близкий к “малаховиту” силикооксид был обнаружен в природе, детально изучен и в 2014 г. утвержден ММА как новый минерал под названием хесинит с идеализированной формулой $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$ [22]. Он относится к группе рёнита – подразделению надгруппы сапфирина [19, 23, 24]. Этот минерал был обнаружен И.О. Галускиной и соавторы в тонких жилах паралав в мелкозернистых геленитовых породах (роговиках) пирометаморфического комплекса Хатрурим, пустыня Негев, Израиль [22]. Отметим также, что в 2011 г. Э.В. Сокол и соавторы кратко описали без названия минерал, близкий к хесиниту, в геленитовых роговиках комплекса Наби Муса той же формации Хатрурим [25].

Хесинит – не единственный минерал, являющийся природным аналогом техногенных высоко-

котемпературных фаз, описанных из горелых отвалов ЧУБ. В пирометаморфических породах Израиля, Палестины и Иордании и в термально метаморфизованных глинистых и карбонатных ксенолитах в базальтовых лавах палеовулканического района Айфель (Германия) найден целый ряд таких минералов. Это обусловлено схожестью условий образования: высокие температуры, атмосферное давление и близкий химический состав системы. Так, И.О. Галускина и соавторы указывают, что хесинит кристаллизовался в паралавах (это, по сути, природный аналог существенно силикатных расплавов, возникающих в горящих угольных отвалах) из расплава при температуре не ниже 1200°C [22].

По кристаллической структуре хесинит близок к хорошо известным синтетическим соединениям семейства SFCA–SFCAM (*silico-ferrite of calcium and aluminium (and magnesium)*). К ним относится и “малаховит”. Аббревиатура SFCA, обозначающая силикоферриты кальция и алюминия, была предложена для веществ, которые образуются в процессе спекания железной руды [26]. Позднее в ряде работ этот термин был использован для описания нескольких структурно близких между собой силикоферритов кальция и алюминия [27–32]. Краткая информация о кальциевых ферритах и силикооксидах, описанных в горелых отвалах ЧУБ, и о соответствующих им минералах собрана в табл. 1.

Кристаллическая структура “малаховита” (техногенного силикооксида) и его кристаллохи-

мические особенности до сих пор не были изучены. Этому и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Изученный образец “малаховита” (рис. 1) является частью голотипа. Он был отобран из коллекции Б.В. Чеснокова (№ 0107-103), хранящейся в настоящее время в Естественно-научном музее Ильменского государственного заповедника (Миасс, Россия). Этот материал происходит из переплавленных карбонатно-глинистых углевещающих пород в горелых отвалах разреза Коркинский, г. Коркино, Челябинская область [3, 18]. Кристаллы “малаховита” размером до 1 мм имеют уплощенно-призматическую (иногда таблитчатую) форму, железно-черный цвет и металловидный блеск.

Электронно-зондовый микроанализ. Исследование химического состава “малаховита” (табл. 2) выполнено в Ресурсном центре “Геомодель” Научного парка СПбГУ с использованием растрового электронного микроскопа Jeol 5900LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350, при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока зонда 2.0 нА, диаметре зонда 5 мкм. Использованные эталоны перечислены в табл. 2. Состав исследован на полированных срезах кристаллов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния света (КР) “малаховита” получены в Ресурсном центре “Геомодель” Научного парка СПбГУ с использованием спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (лазер Ag^+ , $\lambda = 514.5$ нм, 50-кратное увеличение объектива). Калибровку прибора осуществляли по Si-эталону (520.7 см^{-1}). Образец располагался на предметном стекле без заданной ориентации. КР-спектры регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $100\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$, максимальная мощность 50 мВт, мощность на образце 8 мВт. Время накопления данных от 2 до 10 с.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристалльную съемку “малаховита” проводили в Ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ на дифрактометре Bruker Каппа APEX DUO, работающем при 45 кВ и 0.6 мА и оснащенном плоским детектором рентгеновских лучей типа CCD. Исследование проводили с помощью мономатического излучения MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 [37]. Также была введена полуэмпирическая поправка на поглощение, рассчитанная по интенсивностям эквивалентных отражений [38]. Параметры элементарной ячейки преобразованы в стандартные для минералов группы рёнита: $a = 10.555(4)$, $b =$

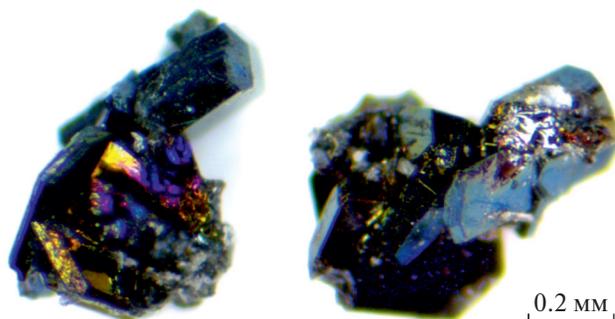


Рис. 1. Сrostки кристаллов “малаховита” железно-черного цвета с побежалостью.

$= 10.928(3)$, $c = 9.059(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.338(12)^\circ$, $\beta = 95.87(7)^\circ$, $\gamma = 124.40(2)^\circ$, $V = 781.0(5) \text{ \AA}^3$. Структура решена и уточнена с помощью программного пакета ShelX [39], инкорпорированного в оболочку Olex2 [40], до $R_1 = 0.038$ для 6537 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Заселенности катионных позиций рассчитывали по экспериментальным структурным данным с учетом результатов электронно-зондового анализа. Обозначение позиций и принципиальная схема их заселенности соответствуют данным для хесинита [22]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 3. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов, заселенности позиций и суммы валентных усилий приведены в табл. 4, а основные межатомные расстояния – в табл. 5. Исследованные кристаллы “малаховита” являются немероздрическими двойниками (компоненты двойника связаны осью второго порядка, проходящей по направлению [110], закон двойникования $(0\ 1\ -0.5, 1\ 0\ -0.5, 0\ 0\ -1)$), что весьма характерно для структурного типа энигматита [20, 22, 42, 43]. Учет двойникования в структурном уточнении был выполнен при помощи программы Bruker Cell Now [37].

Таблица 2. Химический состав (мас. %) “малаховита”

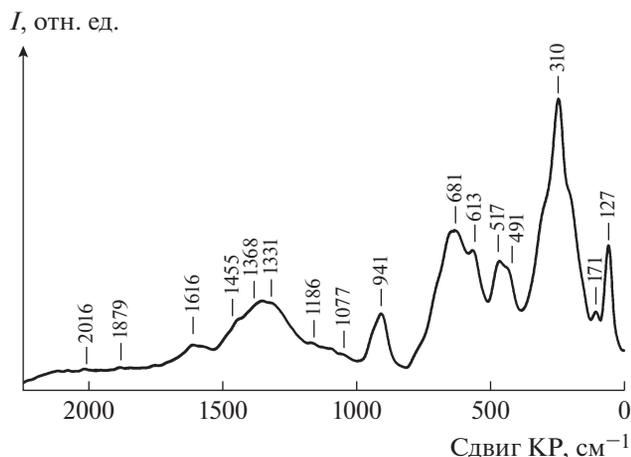
Компонент	Среднее	Пределы	Эталон
CaO	14.02	13.78–14.21	CaSO ₄
MgO	3.59	3.31–3.83	MgO
MnO	0.80	0.70–0.86	Mn
Al ₂ O ₃	7.45	7.38–7.68	Al ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	64.57	63.87–65.46	FeS ₂
TiO ₂	0.54	0.49–0.57	Ti
SiO ₂	8.46	7.89–8.84	SiO ₂
Сумма	99.43		

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры “малаховита”

Формула	$\text{Ca}_{5.03}\text{Fe}_{16.54}\text{Mg}_{1.47}\text{Si}_{3.24}\text{Al}_{1.73}\text{O}_{40}$
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}$, 1
$a, b, c, \text{Å}$	10.554(4), 10.928(3), 9.059(3)
α, β, γ , град	106.338(12), 95.873(7), 124.40(2)
$V, \text{Å}^3$	781.0(5)
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	4.122
ρ , мм ⁻¹	8.599
$F(000)$	936.0
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α : 0.71073
Пределы 2θ , град	4.31–71.704
Пределы h, k, l	$0 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14$
Число отражений: измеренных (N_1), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N_2)$	31 128, 0.033/6537
R_{sigma}	0.054
Количество уточняемых параметров	319
R_1/wR_2 по N_1	0.0601/0.0979
R_1/wR_2 по N_2	0.0376/0.0889
S	1.036
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-1.33/1.09

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав. Химический состав “малаховита”, усредненный по шести анализам трех зерен, представлен в табл. 2. Эмпирические формулы этого и родственных силикооксидов (табл. 6) рассчитывали на сумму $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Fe} +$

**Рис. 2.** Спектр комбинационного рассеяния света “малаховита”.

+ Ti + Si, равную 28 атомам на формулу. Железо считали трехвалентным, учитывая резко окислительные условия образования, а также по аналогии с хесинитом [22]. Двухвалентное железо в небольшом количестве введено в формулу для соблюдения условия электронейтральности. В результате получена эмпирическая химическая формула $\text{Ca}_4(\text{Fe}_{8.56}^{3+}\text{Mg}_{1.72}\text{Ca}_{0.82}\text{Fe}_{0.55}^{2+}\text{Mn}_{0.22}\text{Ti}_{0.13})_{\Sigma 12.00}(\text{Fe}_{6.48}^{3+}\text{Al}_{2.82}\text{Si}_{2.71})_{\Sigma 12.01}\text{O}_{40}$, которая достаточно хорошо согласуется с идеальной формулой хесинита $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$ [22].

КР-спектроскопия. КР-спектр “малаховита” (рис. 2) практически идентичен спектру хесинита [22]. Наиболее интенсивная полоса при 310 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям связи Fe–O в тетраэдре FeO₄. Слабую полосу с максимумом 517 см⁻¹ и плечом при 491 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям связей O–Si(Fe)–O и валентным колебаниям Fe–O [(Fe³⁺O₄)⁵⁻, (Fe³⁺O₆)⁹⁻] [22, 45]. Полосы с максимумами 941 и 681 см⁻¹ соответствуют симметричным валентным колебаниям в тетраэдрах Si(Fe)O₄ и FeO₄. Полоса при 613 см⁻¹, по всей видимости, относится к валентным колебаниям связей Fe–O в октаэдрах FeO₆. Низкочастотная область спектра с максимумами 171 и 127 см⁻¹ связана с колебаниями решетки. Наблюдаются также полосы слабой интенсивности в высокочастотной области (более 1000 см⁻¹), но их интерпретация является весьма затруднительной; возможно, это обертоны.

Кристаллическая структура. В ходе настоящего исследования установлено, что “малаховит” не только химически (в части упрощенной формулы), но и кристаллохимически идентичен (изоструктурен и характеризуется таким же набором видообразующих компонентов) хесиниту – минералу из группы рёнита с идеализированной формулой $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$ [22]. Общая формула минералов группы рёнита может быть представлена в следующем виде: $\text{Ca}_4M_{12}T_{12}\text{O}_{40}$, где катионы M (Fe³⁺, Mg, Ti, Ca и другие) занимают октаэдрические позиции, а T (Al, Si, Fe³⁺, Be, B) – тетраэдрические [19, 20]. Особенностью хесинита, отличающей его от других членов группы, является то, что Fe³⁺ доминирует как в M -, так и в T -позициях. Таким образом, этот минерал является Si-содержащим ферритом, т.е. силикооксидом, а не алюмосиликатом, как большинство представителей надгруппы сапфирина, и не силикоалюминатом, как близкородственный ему доррит (табл. 7), с которым хесинит образует непрерывный изоморфный ряд [44].

Основу кристаллической структуры “малаховита”, как и других минералов группы рёнита, со-

Таблица 4. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}), заселенность позиций и суммы валентных усилий (СВУ, в валентных единицах) в структуре “малаховита”

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	Заселенность	СВУ*
M1	0	0	0.5	0.0076(1)	Fe	2.82
M2	0	0.5	0	0.0074(1)	Fe	2.87
M3	0.30814(9)	0.85059(7)	0.17027(8)	0.0072(1)	Fe	2.82
M4	0.78009(9)	0.82916(8)	0.15131(8)	0.0083(1)	Fe	2.85
M5	0.9570(18)	0.9396(1)	0.0545(1)	0.0069(3)	Mg _{0.60} Ca _{0.40}	2.17
M6	0.5955(1)	0.94351(9)	0.05872(9)	0.0066(2)	Fe _{0.75} Mg _{0.25}	2.54
M7	0.99714(8)	0.74281(7)	0.25803(7)	0.00717(9)	Fe	2.82
Ca1	0.2060(1)	0.6252(1)	0.3877(1)	0.0094(2)	Ca	2.03
Ca2	0.6632(1)	0.6147(1)	0.3739(1)	0.0088(2)	Ca	2.03
T1	0.4702(1)	0.2356(1)	0.3357(1)	0.0087(3)	Al _{0.34} Si _{0.34} Fe _{0.32}	3.27
T2	0.9697(1)	0.2284(1)	0.3489(1)	0.0069(2)	Fe _{0.52} Al _{0.48}	3.15
T3	0.7835(1)	0.34880(9)	0.23707(9)	0.0067(2)	Fe _{0.73} Al _{0.27}	3.08
T4	0.2686(2)	0.3388(1)	0.2280(1)	0.0080(3)	Si _{0.93} Fe _{0.07}	3.71
T5	0.63999(7)	0.94827(6)	0.43430(6)	0.0071(1)	Fe _{0.96} Al _{0.04}	2.96
T6	0.36470(7)	0.56575(6)	0.04792(6)	0.0075(1)	Fe _{0.94} Al _{0.06}	2.99
O1	0.3478(5)	0.0554(4)	0.1582(4)	0.0109(6)	O	2.03
O2	0.8329(5)	0.0465(4)	0.1640(4)	0.0117(7)	O	1.99
O3	0.5389(4)	0.9600(4)	0.2644(4)	0.0100(6)	O	1.86
O4	0.0173(4)	0.9408(4)	0.2709(4)	0.0087(6)	O	1.75
O5	0.2398(4)	0.8610(4)	0.3732(4)	0.0069(6)	O	1.91
O6	0.7630(4)	0.8768(4)	0.3762(4)	0.0075(6)	O	1.96
O7	0.5138(4)	0.2112(4)	0.5088(4)	0.0119(6)	O	2.07
O8	0.9564(4)	0.7869(4)	0.4752(4)	0.0088(6)	O	2.02
O9	0.8797(5)	0.3237(4)	0.3906(4)	0.0135(7)	O	2.03
O10	0.3710(5)	0.3247(4)	0.3661(4)	0.0130(7)	O	2.04
O11	0.6423(4)	0.1587(4)	0.0511(4)	0.0095(6)	O	1.89
O12	0.1537(5)	0.1700(4)	0.0582(4)	0.0126(7)	O	2.05
O13	0.5557(4)	0.7347(4)	0.0390(4)	0.0095(6)	O	1.84
O14	0.0650(4)	0.7269(4)	0.0596(4)	0.0084(6)	O	1.81
O15	0.2386(4)	0.6247(4)	0.1209(4)	0.0073(6)	O	1.94
O16	0.7552(4)	0.6277(4)	0.1416(4)	0.0082(6)	O	1.94
O17	0.4091(4)	0.4999(4)	0.2027(4)	0.0105(6)	O	2.06
O18	0.9510(4)	0.5254(4)	0.2126(4)	0.0088(6)	O	2.03
O19	0.1516(5)	0.3707(4)	0.3092(4)	0.0151(7)	O	2.02
O20	0.6592(5)	0.3898(4)	0.3322(4)	0.0156(7)	O	2.03

* Для расчетов использованы параметры из [41].

Таблица 5. Межатомные расстояния (Å) в структуре “малаховита”

M1–O4	2.053(3) × 2	Ca1–O5	2.439(3)
–O6	2.025(3) × 2	–O7	2.310(4)
–O8	2.040(3) × 2	–O9	2.340(4)
⟨M1–O⟩	2.039	–O15	2.475(3)
M2–O14	2.039(3) × 2	–O18	2.406(4)
–O15	2.029(4) × 2	–O19	2.359(3)
–O18	2.029(3) × 2	–O20	2.871(4)
⟨M2–O⟩	2.033	⟨Ca1–O⟩	2.388
M3–O1	2.070(3)	Ca2–O6	2.422(3)
–O3	1.949(4)	–O8	2.414(4)
–O5	2.039(3)	–O10	2.385(3)
–O11	2.114(3)	–O10	2.889(4)
–O14	2.052(4)	–O16	2.413(3)
–O15	2.024(3)	–O17	2.329(4)
⟨M3–O⟩	2.042	–O20	2.354(4)
M4–O2	2.074(3)	⟨Ca2–O⟩	2.386
–O4	2.045(4)	T1–O1	1.747(4)
–O6	2.010(3)	–O7	1.723(3)
–O12	2.089(4)	–O10	1.783(4)
–O13	1.965(4)	–O20	1.751(4)
–O16	2.039(3)	⟨T1–O⟩	1.751
⟨M4–O⟩	2.037	T2–O2	1.798(4)
M5–O1	2.140(4)	–O8	1.794(3)
–O2	2.203(4)	–O9	1.761(4)
–O4	2.205(4)	–O19	1.821(4)
–O12	2.146(4)	⟨T2–O⟩	1.793
–O12	2.218(4)	T3–O9	1.811(4)
–O14	2.174(3)	–O11	1.842(3)
⟨M5–O⟩	2.181	–O18	1.835(3)
M6–O16	2.113(4)	–O20	1.828(4)
–O28	2.043(4)	⟨T3–O⟩	1.829
–O3	2.005(3)	T4–O10	1.666(4)
–O116	2.057(4)	–O12	1.653(4)
–O118	2.137(3)	–O17	1.642(4)
–O13	2.022(3)	–O19	1.648(4)
⟨M6–O⟩	2.063	⟨T4–O⟩	1.652
M7–O4	2.017(3)	T5–O3	1.858(3)
–O5	2.068(4)	–O5	1.873(3)
–O8	2.039(3)	–O6	1.905(3)
–O14	2.001(3)	–O7	1.848(4)
–O16	2.071(4)	⟨T5–O⟩	1.871
–O18	2.038(3)	T6–O13	1.842(4)
⟨M7–O⟩	2.039	–O15	1.879(3)
		–O16	1.873(3)
		–O17	1.876(3)
		⟨T6–O⟩	1.868

ставляют чередующиеся слои полиэдров двух типов (рис. 3). Слой первого типа (рис. 4) состоит из октаэдров катионов M3–M7 и семивершинников Ca1 и Ca2 (в некоторых работах, например [44, 46], позиции Ca1 и Ca2 обозначаются как M8 и M9 соответственно). Октаэдрические позиции M3, M4 и M7 полностью заселены катионами Fe³⁺, в то время как самая “крупная” по объему позиция M5 занята Mg и Ca в соотношении 0.6Mg + 0.4Ca; позиция M6 является смешанной с преобладанием в ней Fe³⁺ (табл. 4). Подобное распределение катионов по октаэдрическим позициям находит отражение в длинах связей: так, средние расстояния ⟨M3–O⟩, ⟨M4–O⟩ и ⟨M7–O⟩ находятся в пределах 2.039–2.042 Å, ⟨M6–O⟩ = 2.063 Å, а ⟨M5–O⟩ = 2.181 Å.

Слой второго типа – октаэдрически-тетраэдрический. Его можно рассматривать как слой, состоящий из двух модулей (рис. 5). Первый модуль (P – “пироксеновый”) представлен тетраэдрами T1O₄–T2O₄–T3O₄–T4O₄, объединенными в пироксеновые цепочки, вытянутые вдоль направления [100]. Позиции T1–T3 являются смешанными со следующим заполнением (в скобках указана средняя длина связи): T1 = 68% (Si + Al) + 32% Fe³⁺ (1.751 Å); T2 = 52% Fe³⁺ + 48% Al (1.793 Å); T3 = 73% Fe³⁺ + 27% Al (1.829 Å). Интересно, что позиция T4 практически чисто кремниевая: T4 = 93% Si + 7% Fe³⁺ (1.652 Å). Второй модуль (S – “шпинелевый”) состоит из тройных комплексов T5O₄–M1O₆–T5O₄ и T6O₄–M2O₆–T6O₄ [47, 48], где T5 и T6 – тетраэдрические позиции, а M1 и M2 – октаэдрические (рис. 5). Тетраэдрические и октаэдрические позиции практически полностью заселены Fe³⁺, что подтверждает анализ длин связей: ⟨M1,2–O⟩ = 2.033–2.039 Å; ⟨T5,6–O⟩ = 1.868–1.871 Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Таким образом, однозначно установлено, что “малаховит” – полный (как по составу и структуре, так и по распределению видообразующих катионов между позициями) техногенный аналог хесинита Ca₄Mg₂Fe₁₀³⁺O₄Fe₁₀³⁺Si₂O₃₆ – минерала, относящегося к группе рёнита в надгруппе сапфирина. Близким “родственником” хесинита является другой силикооксид из этой группы – доррит Ca₄Mg₃Fe₉³⁺O₄Si₃Al₈Fe₃³⁺O₃₆ [35], который, как и “малаховит”, известен в горелых отвалах ЧУБ, в Копейске и Коркино. Именно на образце из Копейска была впервые определена кристаллическая структура доррита [46]. Кристаллохимические особенности как техногенного, так и природного доррита и его соотношения с хесинитом и другими минералами группы рёнита обсуждаются в [44]. Доррит и “малаховит”/хесинит раз-

Таблица 6. Химический состав хесинита и его техногенного аналога “малаховита”

Компонент	“Малаховит” (Коркино, ЧУБ) настоящая работа	“Малаховит” (Коркино, ЧУБ) [3]	“Малаховит” (Копейск, ЧУБ) [44]		Хесинит, (Хатгурим, Израиль) [22]
мас. %					
CaO	14.02	13.70	12.77	13.76	14.21
MgO	3.59	2.67	4.84	3.54	3.41
MnO	0.8	–	1.16	1.02	0.57
Al ₂ O ₃	7.45	6.85	10.42	8.42	6.61
Fe ₂ O ₃	64.57	69.73	62.12	65.62	63.44
TiO ₂	0.54	0.39	0.18	0.54	1.39
SiO	8.46	8.13	9.85	7.03	8.29
FeO	–	–	–	–	0.36
NiO	–	–	–	–	0.84
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	0.52
Сумма	99.43	101.47	101.42	99.93	99.64
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму всех атомов металлов и Si = 28 атомов на формулу					
Ca					
Ca	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
T					
Fe ³⁺	6.48	6.62	5.19	6.58	6.827
Al	2.82	2.56	3.77	3.18	2.506
Si	2.71	2.58	3.03	2.24	2.667
ΣT	12.01	11.76	11.99	12.00	12.00
M					
Fe ³⁺	9.11	10.00	9.38	9.20	8.528
Mg	1.72	1.26	2.22	1.68	1.635
Ca	0.82	0.64	0.22	0.72	0.898
Ti	0.13	0.10	0.04	0.12	0.336
Mn	0.22	–	0.26	0.28	0.155
Fe ²⁺	–	–	–	–	0.098
Cr	–	–	–	–	0.132
Ni	–	–	–	–	0.217
ΣM	12.00	12.00	12.12	12.00	12.00

Таблица 7. Позиции, центрирующие октаэдры (*M1–M7*), семивершинники (*M8–M9 = Ca1–Ca2*) и тетраэдры (*T*) в структурах доррита, хесинита и “малаховита”

Позиция	Доррит (Копейск, ЧУБ) [46]		Доррит (Беллерберг, Айфель, Германия) [44]		Хесинит (Хатрурим, Израиль) [22]		“Малаховит” (Коркино, ЧУБ) настоящая работа	
	Заселенность	СДС	Заселенность	СДС	Заселенность	СДС	Заселенность	СДС
Идеализированная формула	$\text{Ca}_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_{10}\text{Mg}_2$ [[Al, Fe ³⁺ , Si] ₁₀ Si ₂ O ₄₀]		$\text{Ca}_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_{10}\text{Mg}_2$ [[Al, Fe ³⁺ , Si] ₁₀ Si ₂ O ₄₀]		$\text{Ca}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Mg}_2$ [(Fe ³⁺ , Al, Si) ₁₀ Si ₂ O ₄₀]		$\text{Ca}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Mg}_2$ [(Fe ³⁺ , Al, Si) ₁₀ Si ₂ O ₄₀]	
<i>M1</i>	Fe _{0.74} Mg _{0.26}	2.03	Fe	2.02	Fe	2.04	Fe	2.04
<i>M2</i>	Fe _{0.80} Mg _{0.20}	2.03	Fe	2.04	Fe	2.03	Fe	2.03
<i>M3</i>	Fe _{0.75} Mg _{0.25}	2.03	Fe _{0.82} Mg _{0.18}	2.03	Fe	2.04	Fe	2.04
<i>M4</i>	Fe _{0.72} Mg _{0.28}	2.04	Fe _{0.79} Mg _{0.21}	2.03	Fe	2.04	Fe	2.04
<i>M5</i>	Mg _{0.94} Fe _{0.06}	2.12	Mg _{0.93} Fe _{0.07}	2.13	Mg _{0.51} Ca _{0.45} Fe _{0.04}	2.18	Mg _{0.60} Ca _{0.40}	2.18
<i>M6</i>	Mg _{0.63} Fe _{0.37}	2.07	Fe _{0.50} Mg _{0.50}	2.06	Fe _{0.77} Mg _{0.23}	2.06	Fe _{0.75} Mg _{0.25}	2.06
<i>M7</i>	Fe _{0.83} Mg _{0.17}	2.03	Fe _{0.88} Mg _{0.12}	2.02	Fe _{0.95} Mg _{0.05}	2.04	Fe	2.04
Ca1_ <i>M8</i>	Ca	2.51	Ca	2.44	Ca	2.39	Ca	2.39
Ca2_ <i>M9</i>	Ca	2.52	Ca	2.45	Ca	2.39	Ca	2.39
<i>T1</i>	Al _{0.50} Si _{0.50}	1.70	Al _{0.75} Si _{0.20} Fe _{0.05}	1.72	Si _{0.75} Fe _{0.25}	1.75	Si _{0.34} Al _{0.34} Fe _{0.32}	1.75
<i>T2</i>	Al _{0.50} Si _{0.50}	1.71	Al _{0.77} Si _{0.20} Fe _{0.03}	1.73	Al _{0.51} Fe _{0.49}	1.79	Fe _{0.52} Al _{0.48}	1.79
<i>T3</i>	Al _{0.98} Fe _{0.02}	1.75	Al _{0.91} Fe _{0.09}	1.76	Fe _{0.71} Al _{0.29}	1.83	Fe _{0.73} Al _{0.27}	1.83
<i>T4</i>	Si	1.67	Si	1.66	Si _{0.94} Fe _{0.06}	1.65	Si _{0.93} Fe _{0.07}	1.65
<i>T5</i>	Al _{0.64} Fe _{0.36}	1.78	Fe _{0.60} Al _{0.40}	1.81	Fe _{0.96} Al _{0.04}	1.87	Fe _{0.96} Al _{0.04}	1.87
<i>T6</i>	Al _{0.64} Fe _{0.36}	1.78	Fe _{0.60} Al _{0.40}	1.83	Fe _{0.95} Al _{0.05}	1.87	Fe _{0.94} Al _{0.06}	1.87

Примечание. СДС – средняя длина связи (Å); железо везде трехвалентное.

личаются общим химическим составом и заполнением тетраэдрических позиций *T*: если у хесинита и “малаховита” в этих позициях в валовом отношении преобладает Fe³⁺, т.е. они являются ферритами, то у доррита здесь доминирует Al, а вторым по количеству является Si, т.е. это силикоалюминат [46]. В целом минералы ряда доррит–хесинит и их техногенные аналоги можно отнести скорее к силикооксидам, чем к силикатам, и в этом отношении они являются природ-

ными аналогами упоминавшихся выше синтетических фаз SFCA–SFCAM [27–32].

По валовому заселению октаэдрических *M*-позиций доррит и “малаховит”/хесинит являются Fe³⁺-доминантными. Единственное различие состоит в заполнении позиции *M6*, которая в доррите преимущественно занята Mg, а в “малаховите”–Fe. Кроме того, у “малаховита”/хесинита в позиции *M5* обнаруживается значительное количество примесного Ca в отличие от доррита [44,

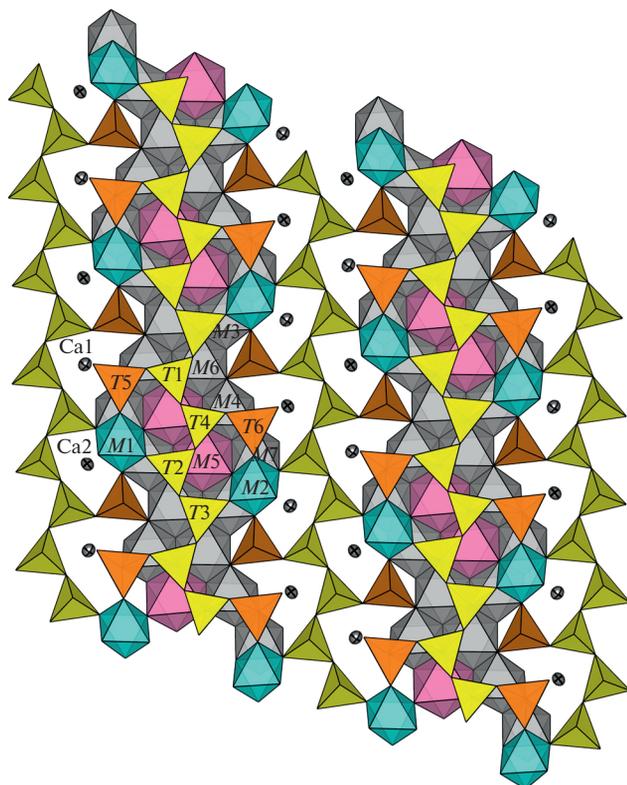


Рис. 3. Кристаллическая структура “малаховита”, проекция на плоскость (233). Обозначения на рисунке соответствуют обозначениям в тексте и табл. 4–6. Для ясности полиэдры Ca1–Ca2 опущены; атомы Ca1, Ca2 изображены в виде эллипсоидов.

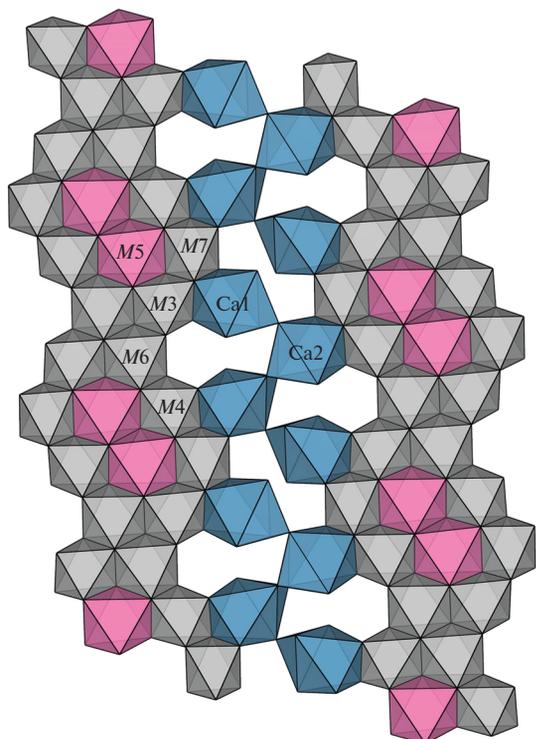


Рис. 4. Слой полиэдров в структуре “малаховита”, состоящий из катионов M3–M7 в октаэдрической координации и Ca1–Ca2 в семерной координации.

46]. Особенности заполнения октаэдрических (*M*) и тетраэдрических (*T*) позиций в доррите, хесините и “малаховите” представлены в табл. 7.

Подробный кристаллохимический анализ серии твердых растворов рёнит–доррит–хесинит приведен в работах И.О. Галускиной и соавт. [22] и Н.В. Щипалкиной и соавт. [44], которые указывают на существование непрерывной системы твердых растворов в этой группе между силикатами и оксидами, т.е. между минералами, в которых соотношение компонентов в тетраэдрических позициях подчиняется правилам $(Al + Fe^{3+}) < Si$ и $(Al + Fe^{3+}) > Si$ соответственно. Главной характеристикой “малаховита”/хесинита является преобладание Fe как в октаэдрических ($Fe^{3+} > Mg > Ca$), так и в тетраэдрических ($Fe^{3+} > Si + Al$) позициях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-05-00628) в части электронно-зондового микроанализа, КР-спектроскопии и кристаллохимического анализа и ведущих научных школ РФ (грант № НШ-2526.2020.5) в части рентгеноструктурного анализа. Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных цен-

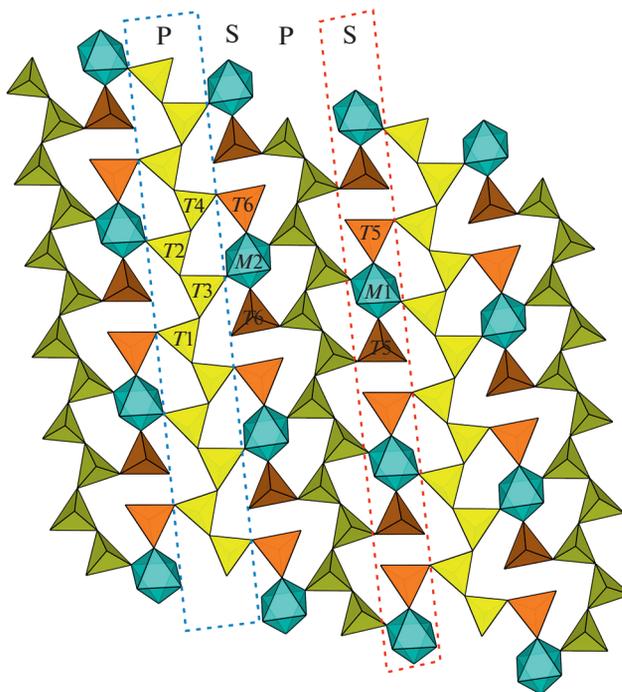


Рис. 5. Октаэдрически-тетраэдрический слой в структуре “малаховита”: P – “пироксеновый модуль”, состоящий из тетраэдров T1–T4 (выделен пунктирной линией); S – “шпинелевый модуль”, образованный тройными комплексами T5–M1–T5 и T6–M2–T6, где T5 и T6 – тетраэдрические позиции, а M1 и M2 – октаэдрические позиции (выделен пунктирной линией).

тров “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Геомодель” Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чесноков Б.В. // Уральский мин. сборник. 1997. Т. 7. С. 5.
2. Чесноков Б.В. // Уральский мин. сборник. 1999. Т. 9. С. 138.
3. Чесноков Б.В., Щербакоева Е.П., Нишанбаев Т.П. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. УрО РАН: Миасс, 2008. 139 с.
4. Zolotarev A.A., Zhitova E.S., Krzhizhanovskaya M.G. et al. // Minerals. 2019. V. 9. P. 486.
5. Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф. // Уральский мин. сборник. 1995. Т. 5. С. 3.
6. Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф. и др. // Новые данные по минералогии эндогенных месторождений и зон техногенеза Урала. Уральское отделение РАН, 1991. С. 5.
7. Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф. и др. // Уральский мин. сборник. 1993. Т. 1. С. 3.
8. Затеева С.Н., Сокол Э.В., Шарыгин В.В. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2007. Ч. 136. № 3. С. 19.
9. Kokh S.N., Sokol E.V., Sharigin V.V. // Coal Peat Fires: A Global Perspective. 2015. V. 3. P. 543.
10. Нигматулина Е.Н., Нигматулина Е.А. // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2009. № 1. С. 52.
11. Galuskin E.V., Kusz J., Armbruster T. et al. // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 707.
12. Galuskin E.V., Gfeller F., Armbruster T. et al. // Eur. J. Mineral. 2015. V. 27. P. 123.
13. Galuskina I.O., Vapnik Y., Lazic B. et al. // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 965.
14. Гобечия Е.Р., Ямнова Н.А., Задов А.Е., Газеев В.М. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 437.
15. Задов А.Е., Газеев В.М., Перцев Н.Н. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2008. Ч. 137. № 6. С. 46.
16. Środek D., Galuskina I., Dulski M. et al. // Mineral. Petrol. 2018. V. 112. P. 743.
17. Parafiniuk J., Hatert F. // Eur. J. Mineral. 2020. V. 32. P. 215.
18. Чесноков Б.В., Вилисов В.А., Баженова Л.Ф. и др. // Уральский мин. сборник. 1993. Т. 2. С. 3.
19. Grew E.S., Hålenius U., Pasero M., Barbier J. // Mineral. Mag. 2008. V. 72. P. 839.
20. Bonaccorsi E., Merlino S., Pasero M. // Eur. J. Mineral. 1990. V. 2. P. 203.
21. Cannillo E., Mazzi F., Fang J.H. et al. // Am. Mineral. 1971. V. 56. P. 427.
22. Galuskina I.O., Galuskin E.V., Pakhomova A.S. et al. // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 101.
23. Kunzmann T. // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 743.
24. Mills S.J., Hatert F., Nickel E.H., Ferraris G. // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 1073.
25. Sokol E.V., Gaskova O.L., Kokh S.N. et al. // Am. Mineral. 2011. V. 96. P. 659.
26. Hancart J., Leroy V., Bragard A. // CNRM Metall Rep. 1967. /DS 24/67. P. 3.
27. Mumme W.G. // Neues Jb. Mineral. Mh. 1988. V. 160. S. 359.
28. Mumme W.G. // Neues Jb. Mineral. Abh. 2003. B. 178. S. 307.
29. Mumme W.G., Clout J.M.F., Gable R.W. // Neues Jb. Mineral. Abh. 1998. B. 173. S. 93.
30. Hamilton J.D.G., Hoskins B.F., Mummne W.G. et al. // Neues Jb. Mineral. Abh. 1989. V. 161. P. 1.
31. Liles D.C., de Villiers J.P.R., Kahlenberg V. // Mineral. Petrol. 2016. V. 110. P. 141.
32. Sugiyama K., Monkawa A., Sugiyama T. // ISIJ Int. 2005. V. 45. P. 560.
33. Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Вилисов В.А., Крецер Ю.Л. // Минералы и минеральное сырье Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. С. 127.
34. Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1985. № 2. P. 195.
35. Cosca M.A., Rouse R.R., Essene E.J. // Am. Mineral. 1988. V. 73. P. 1440.
36. Чесноков Б.В., Рочев А.В., Баженова Л.Ф. // Уральский мин. сборник. 1996. С. 3.
37. Bruker-AXS. APEX2; Version 2014.11-0; Bruker-AXS: Madison, WI, USA, 2014.
38. Sheldrick G.M. SADABS; University of Goettingen: Goettingen, Germany, 2007.
39. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
40. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
41. Brese N.E., O’Keeffe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
42. Gasparik T., Parise J.B., Reeder R.J. et al. // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 257.
43. Merlino S. // Z. Kristallogr. 1972. B. 136. S. 81.
44. Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V. et al. // Mineral. Petrol. 2019. V. 113. P. 249.
45. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. // J. Geochem. Explor. 2012. V. 112. P. 1.
46. Shchipalkina N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N. // Neues Jb. Miner. Abh. 2016. B. 3. S. 275.
47. Zvyagin B.B. // EMU Notes in Mineralogy: Modular Aspects of Minerals / Ed. Merlino S. Budapest: Eötvös University Press, 1997. V. 1. P. 345.
48. Merlino S., Pasero M. // EMU Notes in Mineralogy: Modular Aspects of Minerals / Ed. Merlino S. Budapest: Eötvös University Press, 1997. V. 1. P. 297.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

ТИЕТТАИТ $K_4Na_{12}Fe_2^{3+}Si_{16}O_{41}(OH)_4 \cdot 2H_2O$ – МИНЕРАЛ С НОВЫМ ТИПОМ
МИКРОПОРИСТОГО ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКОГО КАРКАСА© 2021 г. Т. Л. Паниковский^{1,2,*}, И. В. Пеков^{3,4}, М. Г. Кржижановская², В. Н. Яковенчук¹,
С. Н. Бритвин^{1,2}, В. В. Гуржий², В. Н. Бочаров², В. О. Япаскурт³, С. В. Кривовичев^{1,2}¹ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия⁴ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*E-mail: t.panikorskii@ksc.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 30.08.2020 г.

Методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов и порошков, электронно-зондового микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) изучен микропористый силикат тьеттаит из Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов). Уточнена его химическая формула: $K_4Na_{12}Fe_2^{3+}Si_{16}O_{41}(OH)_4 \cdot 2H_2O$. КР-спектр тьеттаита содержит линии при 3650, 3450, 1097, 1066, 980, 920, 681, 635, 569, 499, 458, 404, 272, 144 и 78 cm^{-1} . Параметры ромбической элементарной ячейки: $a = 28.866(7)$, $b = 10.707(3)$, $c = 17.425(7)$ Å, $V = 5385(3)$ Å³, $Z = 4$, пр. гр. *Стет*. Кристаллическая структура тьеттаита расшифрована впервые на монокристалле и уточнена методом Ритвелда до итоговых факторов расходимости $R_{wp} = 2.47\%$ и $R_{Bragg} = 1.38\%$. Основу структуры составляет микропористый гетерополиэдрический каркас нового типа, образованный одномерными модулями $[Si_{28}Na_{16}Fe_4K_4O_{110}]^{76-}$, вытянутыми вдоль оси *c*. Отдельные модули состоят из сложных лент состава $[Si_{14}O_{39}]^{22-}$ и $[Fe_2K_2Na_6O_{32}]^{50-}$ и соединяются в каркас через общие вершины статистически заселенных кремнекислородных тетраэдров Si5 и Si6, образуя трехмерную систему пересекающихся каналов с эффективными сечениями 2.61×7.50 , 2.46×2.92 и 3.60×3.90 Å², тянущихся вдоль направлений [100], [010] и [001]. Наличие системы обширных каналов позволяет рассматривать тьеттаит в качестве перспективного ионита. По информационным параметрам сложности тьеттаит может быть отнесен к минералам с весьма сложной структурой.

DOI: 10.31857/S0023476121010148

ВВЕДЕНИЕ

Микропористые кристаллические материалы образуют обширное семейство, включающее в себя цеолиты, силикаты с гетерополиэдрическими каркасными и квазикаркасными мотивами, а также некоторые металлоорганические соединения. Они находят применение во многих областях народного хозяйства – в качестве сорбентов, ионных проводников, объектов доставки лекарственных препаратов, молекулярных сит и ионообменников, нелинейно-оптических материалов, фотокатализаторов. Особый интерес среди них представляют силикаты с микропористыми гетерополиэдрическими каркасами, как правило, состоящими из связанных вершинами тетраэдров SiO₄ и октаэдров, центрированных катионами переходных элементов с зарядами от +5 до +2 (Zr, Ti, Nb, Fe, Mn, Zn и др.). Такие каркасы очень

разнообразны по топологии, что обеспечивает широкий диапазон функциональных свойств этих соединений [1–6].

Интерес к природным микропористым силикатам с каркасами гетерополиэдрического строения во многом вызван открытием более чем десятка таких минералов, ярко проявляющих свойства ионитов и молекулярных сит в ультраагпаитовых пегматитах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов на Кольском полуострове: минералов группы зорита [7–9], ситинакита [10], минералов группы иванюкита [11], каменевита [12], линтисита [13], кукисумита [14], елисеевита [15], яковенчукита-(Y) [16] и целого ряда других титано-, ниобо- и цирконосиликатов [17]. Получены и успешно проведены технологические испытания синтетических аналогов некоторых из этих минералов: ETS-4, IONSIV IE-911, SIV, AM-2



Рис. 1. Трешиноватые призматические кристаллы тьеттаита (1) (образец Р-5991) в ассоциации с натролитом (2), эгирин-авгитом (3), виллиомитом (4) и шафрановским (5).

[18–22]. Исследования ионообменных свойств этих материалов показали высокую эффективность их использования в качестве сорбентов для извлечения Cs, Sr и Co из жидких радиоактивных отходов [23–25]. По оценкам национальной лаборатории Сандия (США) использование IONSIV IE-911 только в хранилищах Хэнфорда (Hanford), США, уже дало экономию более 300 млн USD [26].

Изученный в настоящей работе тьеттаит – минерал-эндемик Хибинского массива. Он был открыт А.П. Хомяковым и соавторами в 1993 г. в образцах из ультращелочных пегматитов на горах Коашва и Расвумчорр, его название происходит от саамского слова тьетта – наука, знание. Авторами оригинального исследования для него была предложена упрощенная формула $(Na,K)_{17}FeTiSi_{16}O_{29}(OH)_{30} \cdot 2H_2O$ и установлен дифракционный класс. Они предположили, что этот минерал кристаллизуется в пр. гр. *Стст*, *Стс2₁* или *С2ст* и определили параметры его ромбической элементарной ячейки: $a = 29.77(1)$, $b = 11.03(2)$, $c = 17.111(5)$ Å [27]. Однако кристаллическая структура тьеттаита не была решена.

Других находок этого минерала не было зафиксировано до 2017 г., когда он был обнаружен одним из авторов настоящей работы (И.В. Пековым) в свежескрытом подземной выработкой апатитовом руднике Расвумчорр на одноименной

горе в ультраапатитовом пегматите. Из этого материала удалось выделить монокристалл, на котором впервые получена модель кристаллической структуры тьеттаита, уточненная по порошковым рентгенодифракционным данным с помощью метода Ритвельда. В основе структуры этого минерала оказался микропористый гетерополиэдрический каркас нового, необычного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Изучен образец тьеттаита (Р-5991) из пегматита, получившего название Расвумчорр-2017. Главные минералы этого ультращелочного пегматита – микроклин, нефелин, содалит, щелочные пироксены, калийарфведсонит, лампрофиллит, эвдиалит и ломоносавит, в подчиненных количествах присутствуют пектолит, натролит, виллиомит, аннит, фторапатит, шербаковит, лобановит, тинаксит, ловозерит, джерфишерит, расвумит и др. Тьеттаит входит в состав позднегидротермального ультраапатитового парагенезиса и обычно тесно ассоциирует с виллиомитом, шафрановским, захаровитом и натролитом. Выделения минерала достигают 5 мм и представлены прозрачными бесцветными трешиноватыми (по плоскостям спайности) хрупкими призматическими кристаллами (рис. 1) длиной до 1 мм, нередко собранными в хаотические агрегаты. Кристаллы вытянуты вдоль оси *c*; на них зафиксированы грани пинакоидов {100} и {010}.

Химический состав тьеттаита из пегматита Расвумчорр-2017 изучен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA-Energy 350. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1 нА, диаметр зонда 5 мкм. Эталоны: альбит (Na), микроклин (K), анортит (Ca, Al, Si), диопсид (Mg), Mn (Mn), Fe (Fe) и $KTiO(PO_4)$ (Ti). Использование дисперсионного волнового метода в данном случае препятствует неустойчивость минерала под электронным пучком.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристалльные исследования проводили в Ресурсном центре рентгенодифракционных исследований Санкт-Петербургского государственного университета на дифрактометре Bruker Карра APEXDUO, оснащенный микрофокусным источником рентгеновского излучения (диаметр пучка 0.11 мм, 45 кВ и 0.6 мА) и CCD-детектором. Дифракционные данные были собраны в области обратного пространства, превышающей полусферу, с использованием MoK_{α} -излучения (шаг сканирования 1° , время экспозиции 80 с). Интенсивности скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 [28]. Поправка

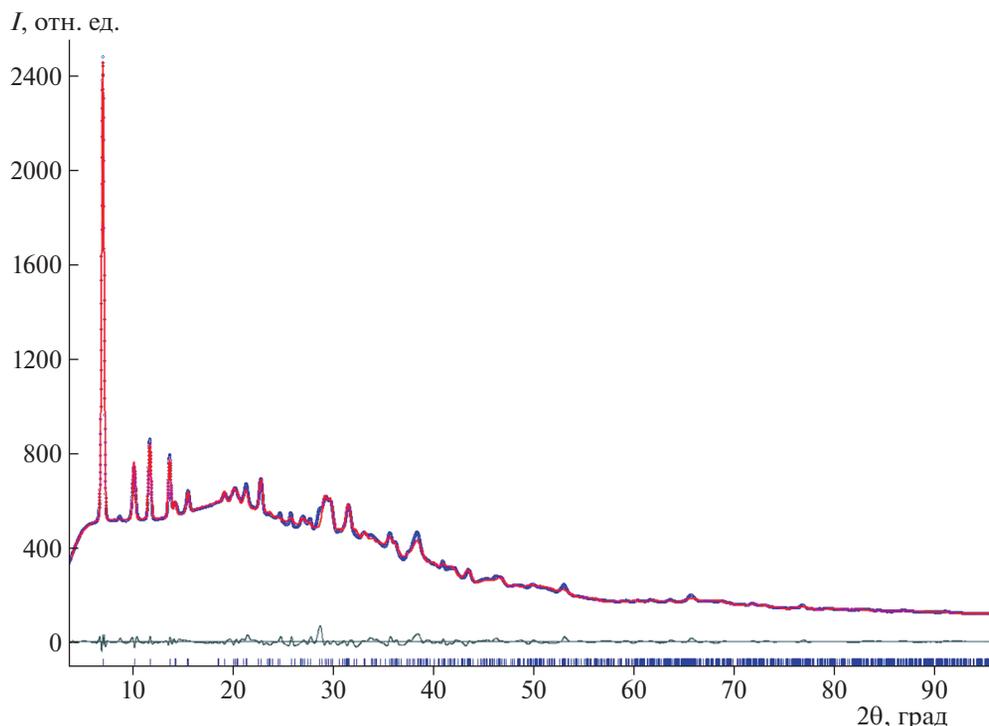


Рис. 2. Данные уточнения структуры тьеттаита методом Ритвельда: точки – экспериментальные дифракционные данные, линия – вычисленная дифрактограмма, линия в нижней части рисунка – разностная кривая. Положения пиков показаны вертикальными штрихами.

на поглощение введена полуэмпирически на основе интенсивностей эквивалентных отражений [29]. Параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов по 1420 рефлексам. Расшифровку структуры проводили с помощью комплекса программ SHELX [30]. Ввиду низкого качества кристаллов уточнение кристаллической структуры в пр. гр. *Сттт* привело к фактору сходимости $R_1 = 0.23$ для 606 независимых рефлексов с $(|F_o| > 4\sigma F)$. Для подтверждения правильности полученной модели было проведено уточнение кристаллической структуры по порошковым данным с помощью метода Ритвельда.

Полнопрофильный анализ с помощью метода Ритвельда. Дифрактограмма поликристаллического образца тьеттаита получена при помощи дифрактометра Rigaku R-AXIS RAPID II, оснащенного цилиндрическим CCD-детектором (CoK_α -излучение, $d = 127.4$ мм, геометрия Дебая–Шеррера, напряжение 40 кВ, ток 15 мА). Полученные данные были интегрированы при помощи программного пакета Osc2Tab/SQRay [31]. Порошковая дифрактограмма изученного образца практически идентична дифрактограмме голо типа тьеттаита [27]. Уточненные по порошковым данным параметры элементарной ячейки минерала: $a = 28.866(7)$, $b = 10.707(3)$, $c = 17.425(7)$ Å,

$V = 5385(3)$ Å³. Уточнение структуры методом Ритвельда проводили в программном комплексе Toras, версия 5.0 [32]. Перед началом уточнения порошковая дифрактограмма была проиндексирована в автоматическом режиме, в результате было получено единственное приемлемое решение по метрике ячейки, совпадающее с полученным ранее в ходе монокристалльного эксперимента. В процессе уточнения для длин и углов связей в кремнекислородных полиэдрах и октаэдре FeO_6 применяли нежесткие ограничения для стабилизации уточнения. Положения катионов натрия и калия уточняли с использованием функции ANTI-BUMP, не позволяющей другим атомам располагаться слишком близко от K и Na. Тепловые параметры уточняли в изотропном приближении. С целью стабилизации уточнения для атомов одного сорта, таких как Fe, K и Na, были использованы связанные уточняемые тепловые параметры; для атомов кремния и кислорода уточняли одно общее значение тепловых смещений. Экспериментальные данные в сравнении с итоговым вычисленным профилем приведены на рис. 2. Кристаллографические параметры и условия эксперимента представлены в табл. 1. Итоговые координаты атомов и параметры атомных смещений приведены в табл. 2, межатомные расстояния – в табл. 3.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры тьеттаита

Формула	$K_4Na_{12}Fe_2^{3+}Si_{16}O_{41}(OH)_4 \cdot 2H_2O$
Модель	в основе монокристалльные данные ($R_1 = 0.23$)
Сингония, пр. гр., Z	Ромбическая, <i>Cmcm</i> , 4
$a, b, c, \text{Å}$	28.866(7), 10.707(3), 17.425(7)
Объем ячейки, Å^3	5385(3)
$D_x, \text{г/см}^3$	2.224(1)
Излучение	$CoK_{\alpha 1+2}$
Диапазон 2θ , град	5–120
Число рефлексов	1379
$R_p, \%$	1.66
$R_{wp}, \%$	2.47
$R_{exp}, \%$	6.04
$R_{Bragg}, \%$	1.38
S	0.41

КР-спектроскопия. Спектр комбинационного рассеяния света (**КР**) получен с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (ресурсный центр “Геомодель” СПбГУ) с поверхности произвольно ориентированного кристалла тьеттаита при комнатной температуре и длине волны 514 нм в диапазоне от 4000 до 80 см^{-1} . Приведение к базовой линии осуществлено с помощью алгоритмов, имплементированных в программный комплекс OriginPro 8.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав изученного образца тьеттаита (мас. %) таков: Na_2O 22.72, K_2O 9.63, CaO 0.05, MgO 0.06, MnO 0.12, Al_2O_3 0.23, Fe_2O_3 8.16, TiO_2 0.12, SiO_2 54.80, $H_2O_{\text{выч}}$ 4.11, сумма 100.00. Железо принято за Fe^{3+} на основании структурных данных. Содержание воды, не определявшееся по причине малого количества чистого вещества, вычислено по дефициту суммы электронно-зондового анализа. Эмпирическая формула, рассчитанная на основе структурных данных, для $Si_{16}(O,OH)_{45}$: $(K_{3.59}Na_{12.86}Ca_{0.02})_{\Sigma 16.47}(Fe^{3+}_{1.79}Al_{0.08}Mn_{0.03}Mg_{0.03}Ti_{0.03})_{\Sigma 1.96}Si_{16}O_{41.34}(OH)_{3.66} \cdot 2.17H_2O$.

Кристаллическая структура. Тьеттаит представляет новый тип неорганических микропористых соединений, структурно близкий к квазислоистым гетерокаркасным постройкам [33]. Основной особенностью данной структуры является наличие сложных лент $[Si_{14}O_{39}]^{22-}$. Они вытянуты вдоль направления [001] и состоят из связанных вершинами тетраэдров SiO_4 , образующих

восьмичленные ксонолитовые и шестичленные амфиболовые кольца в последовательности... – 6–8–6–6–8–.... (рис. 3а). В тетраэдрических лентах (T) шестичленные кольца центрированы катионами Na^+ в семерной координации, что позволяет их в то же время рассматривать как гетерополиэдрические по аналогии с гетерофиллосиликатами [34]. Силикатные ленты объединены общими вершинами со сложными, условно октаэдрическими (O) лентами состава $[Fe_2K_2Na_6O_{32}]^{50-}$. В каждой ленте ряды октаэдров объединены в бесконечную последовательность –4–3–3–... В основе четверного ряда лежат димеры Fe^{3+} -центрированных октаэдров ($\langle Fe^{3+}-O \rangle = 1.997 \text{ Å}$, табл. 3) с экваториальными ребрами, общими с соседними октаэдрами Na . Две следующие октаэдрические триады идентичны и состоят из двух октаэдров Na и смежного полиэдра K в центре (рис. 3б). Отметим, что калий очень редко встречается в шестивершинниках, и средние длины связей $\langle K-O \rangle = 2.41 \text{ Å}$ также весьма коротки, что может быть связано с вхождением катионов Ca в данную позицию.

Аналогично гетерофиллосиликатам гофрированные T - и O -ленты в структуре тьеттаита слагают трехслойные TOT -модули (рис. 4). Бесконечные TOT -блоки расположены в структуре обсуждаемого минерала в шахматном порядке. Устойчивые модули объединяются в общий каркас через вершины кремнекислородных тетраэдров $Si5$ и $Si6$, характеризующихся заселенностью 50% (рис. 5).

Как и в случае зорита $Na_6Ti(Ti,Nb)_4(Si_6O_{17})_2(O,OH)_5 \cdot nH_2O$ ($n = 10-11$) [7], кристаллическая структура тьеттаита носит OD -характер (order–disorder). Заселенность позиции $Si4$ (0.5) обуславливает разорванный характер силикатных лент и существование четырех различных вариантов заполнения данных позиций (рис. 6а). Вкупе с аналогичной 50%-ной заселенностью позиций $Si5$ и $Si6$ это делает разнообразие локальных конфигураций довольно значительным; одна из них представлена на рис. 6б.

Гетерополиэдрический каркас тьеттаита характеризуется трехмерной системой пересекающихся каналов, идущих вдоль основных кристаллографических направлений ромбической ячейки (рис. 7). Канал **I**, проходящий вдоль [100], характеризуется восьмиугольным сечением и эффективным диаметром (для неизометричных каналов с эллиптическим сечением, согласно номенклатуре IUPAC, используются длины большой и малой осей минус сумма двух ионных радиусов кислорода 2.7 Å) [35], равным $2.46 \times 2.92 \text{ Å}^2$. Канал **II**, параллельный направлению [010], имеет десятиугольное сечение и эффективный диаметр $2.61 \times 7.50 \text{ Å}^2$. Вдоль направления [010] идет канал **III**, представляющий собой систему из двух

Таблица 2. Координаты атомов, кратность позиций (Q) и параметры атомных смещений (U) в структуре титтаита

Позиция	Q	x/a	y/b	z/c	Заселенность (к/ф)*	$U_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
Fe1	8	0.4502(14)	0	1/2	Fe ₂	0.0010(9)
K1	8	1/2	0.923(4)	0.664(2)	K ₂	0.0037(9)
K2	8	1/2	0.456(4)	0.646(3)	K ₂	0.0037(9)
Na1	8	1/2	1.266(7)	0.577(4)	Na ₂	0.0057(10)
Na2	16	0.3580(19)	0.924(5)	0.636(3)	Na ₄	0.0057(13)
Na3	8	0.339(3)	0	1/2	Na ₂	0.0057(13)
Na4	16	0.357(4)	0.464(9)	0.501(12)	Na ₂ □ ₂	0.0057(13)
Si1	8	0.445(3)	0.828(5)	1/4	Si ₂	0.0027(5)
Si2	16	0.3959(15)	0.771(4)	0.408(2)	Si ₄	0.0027(5)
Si3	16	0.449(2)	0.700(4)	0.545(3)	Si ₄	0.0027(5)
Si4	16	0.390(4)	0.601(7)	0.698(4)	Si ₂	0.0027(5)
Si5	16	0.291(3)	0.710(10)	0.341(4)	Si ₂	0.0027(5)
Si6	16	0.283(3)	0.412(9)	0.338(5)	Si ₂	0.0027(5)
O1	16	0.399(3)	0.918(8)	0.437(4)	O ₄	0.0027(5)
O2	16	0.450(3)	0.849(7)	0.566(4)	O ₄	0.0027(5)
O3	8	1/2	0.648(10)	0.536(6)	O ₂	0.0027(5)
O4	16	0.422(4)	0.622(6)	0.616(4)	O ₄	0.0027(5)
O5	16	0.422(3)	0.681(7)	0.466(5)	O ₄	0.0027(5)
O6	16	0.340(3)	0.722(8)	0.396(4)	O ₄	0.0027(5)
O7	16	0.419(2)	0.768(7)	0.329(4)	O ₄	0.0027(5)
O8	4	1/2	0.792(15)	1/4	O	0.0027(5)
O9	8	0.439(4)	0.984(7)	1/4	O ₂	0.0027(5)
O10	8	1/2	1.070(10)	0.565(6)	(OH) ₂	0.0027(5)
O11	8	1/2	0.699(12)	0.684(5)	(OH) ₂	0.0027(5)
O12	8	0.290(3)	0.984(9)	3/4	(OH) ₂	0.0027(5)
O13	8	0.390(3)	0.731(9)	3/4	O ₂	0.0027(5)
O14	8	0.413(7)	0.49(2)	3/4	O	0.0027(5)
O15	16	0.337(9)	0.567(12)	0.674(7)	O ₂	0.0027(5)
O16	16	0.332(16)	0.39(3)	0.382(18)	O	0.0027(5)
O17	8	0.290(9)	0.386(14)	1/4	O	0.0027(5)
O18	16	0.266(6)	0.567(17)	0.352(8)	O ₂	0.0027(5)
O19	8	0.303(5)	0.733(13)	1/4	(OH) _{1.5}	0.0027(5)
O20	16	0.255(5)	0.818(15)	0.371(9)	(OH) ₂	0.0027(5)
O21	16	0.27769	0.89356	0.40283	[H ₂ O] _{1.5} (OH) _{0.5}	0.0027(5)
O22	16	0.25469	1.09356	0.50883	[H ₂ O] _{0.8}	0.0027(5)

* Коэффициент в формуле.

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в структуре тьеттаита

Fe1–O10 ×2	1.97(8)	Na4–O5	2.92(19)
–O2 ×2	1.99(7)	–O4	3.0(2)
–O1 ×2	2.03(8)	–O15	3.0(3)
⟨Fe–O⟩	1.99	–O4	3.1(2)
K1–O11	2.40(11)	⟨Na4–O⟩	2.78
–O10	2.30(11)	Si1–O8	1.65(7)
–O2 ×2	2.33(8)	–O7 ×2	1.69(8)
–O9 ×2	2.55(9)	–O9	1.69(9)
⟨K1–O⟩	2.41	⟨Si1–O⟩	1.68
K2–O7 ×2	3.18(15)	Si2–O7	1.52(7)
–O4 ×2	2.95(9)	–O5	1.57(8)
–O11	2.85(12)	–O1	1.65(8)
–O3	2.84(11)	–O6	1.69(8)
–O8	3.19(11)	⟨Si2–O⟩	1.61
⟨K2–O⟩	3.02	Si3–O3	1.58(6)
Na1–O10	2.11(13)	–O5	1.59(9)
–O3	2.15(12)	–O2	1.65(8)
–O5 ×2	2.45(8)	–O4	1.67(9)
–O7 ×2	2.87(8)	⟨Si3–O⟩	1.58
–O8	3.07(7)	Si4–O15	1.6(2)
⟨Na1–O⟩	2.511	–O13	1.66(10)
Na2–O1	2.49(9)	–O14	1.68(17)
–O12	2.87(8)	–O4	1.72(11)
–O13	2.96(8)	⟨Si4–O⟩	1.665
–O2	3.06(10)	Si5–O20	1.61(16)
–O21	3.13(5)	–O19	1.65(7)
⟨Na2–O⟩	2.42	–O18	1.68(18)
Na3–O1 ×2	2.07(11)	–O6	1.75(10)
–O22 ×2	2.84(10)	⟨Si5–O⟩	1.67
–O21 ×2	2.85(7)	Si6–O17	1.56(9)
⟨Na3–O⟩	2.59	–O15	1.6(3)
Na4–O16 ×2	2.40(30)	–O20	1.60(16)
–O5	2.61(18)	–O16	1.7(4)
–O6	2.80(20)	⟨Si6–O⟩	1.62

небольших сообщающихся эквивалентных каналов, имеющую ∞-образную в сечении форму; каждый из этих “субканалов” характеризуется эффективным диаметром $3.60 \times 3.90 \text{ \AA}^2$. Общий отрицательный заряд каркаса компенсируется катионами в позициях K2 и Na4, находящихся в каналах I. Атомы Na и K расположены в крупных полиэдрах NaO_8 ($\langle Na-O \rangle = 2.779 \text{ \AA}$) и KO_9 ($\langle K-O \rangle = 3.020 \text{ \AA}$) соответственно и частично координированы молекулами H_2O . Наличие системы пересекающихся каналов, заполненных ионами калия и натрия, делают тьеттаит потенциальным иононом.

Таким образом, тьеттаит демонстрирует совершенно новый тип гетерополиэдрического каркаса, сочетающий в себе некоторые черты цеолитов и гетерофиллосиликатов. Для него неизвестно аналогов или сколь-либо близких “родственников” среди минералов и синтетических неорганических соединений.

Роли железа и титана. Для голотипного тьеттаита А.П. Хомяковым и соавторами приведена следующая эмпирическая формула: $(Na_{12.51}K_{4.25}Ca_{0.11})_{16.87}Fe_{1.02}Ti_{0.99}Si_{16}O_{29.10}(OH)_{29.80} \cdot 1.84H_2O$. Эти исследователи предполагали, что присутствующие в минерале в сопоставимых количествах титан и железо могут занимать разные кристаллографические позиции [27]. Однако настоящее структурное исследование показало, что в тьеттаите существует лишь одна кристаллографическая позиция, в которую входят и трехвалентное железо, и титан. Исследованный образец представлен низкотитанистой разновидностью тьеттаита, тогда как оба образца (с гор Коашва и Расвумчорр), охарактеризованных в [27], относятся к обогащенной титаном разновидности минерала. Однако во всех этих трех образцах Fe преобладает над Ti (в атомных количествах), таким образом, тьеттаит с полным основанием можно считать Fe-доминантным минералом. Он бесцветный, что косвенно говорит о присутствии только одной валентной формы железа, и структурные данные свидетельствуют о том, что это Fe^{3+} . Уточненную формулу минерала можно записать как $K_4Fe_2^{3+}[Na_{10}\square_2]_{12}Si_{16}O_{37}(OH)_{10} \cdot 2.3H_2O$. По результатам полученных данных и предыдущих исследований для тьеттаита можно предложить следующую идеализированную формулу (формулу конечного члена): $K_4Na_{12}Fe_2^{3+}Si_{16}O_{41}(OH)_4 \cdot 2H_2O$.

КР-спектроскопия. КР-спектр тьеттаита представлен на рис. 8. Полосы поглощения в области $1100-1000 \text{ см}^{-1}$ отнесены к асимметричным валентным колебаниям Si–O–Si, полоса при 920 см^{-1} – к симметричным колебаниям тех же связей [36–38]. Наиболее интенсивная полоса при 681 см^{-1} и ее плечо при 635 см^{-1} соответству-

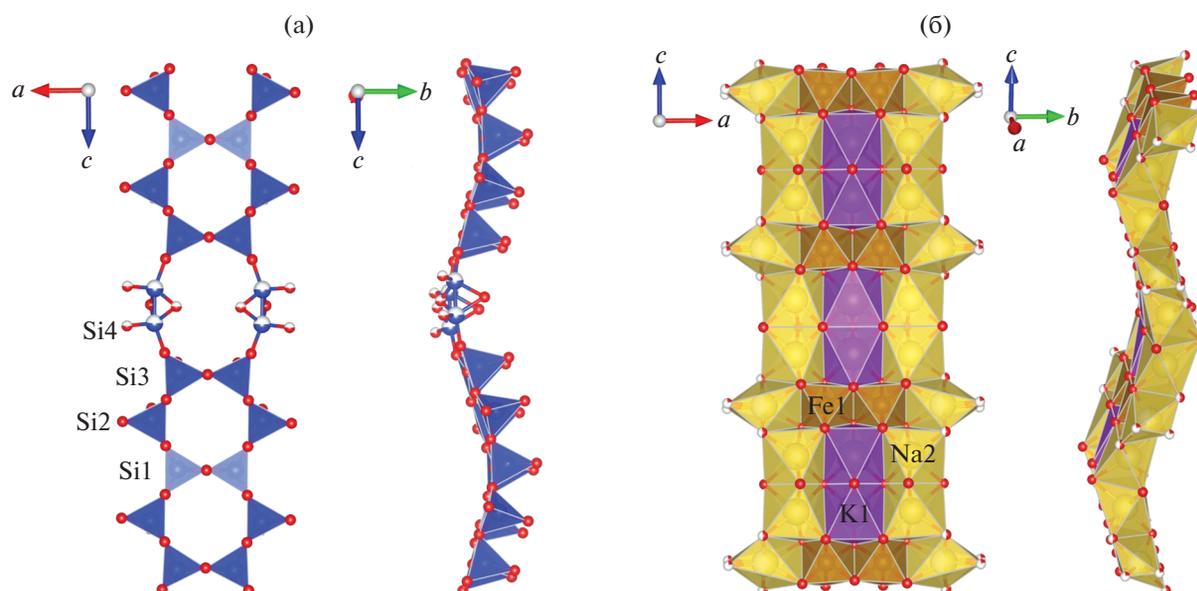


Рис. 3. Бесконечные одномерные силикатные ленты состава $[\text{Si}_{14}\text{O}_{39}]^{22-}$ в структуре тиктаита (а) и “октаэдрические” ленты $[\text{Fe}_2\text{K}_2\text{Na}_6\text{O}_{32}]^{50-}$ (б).

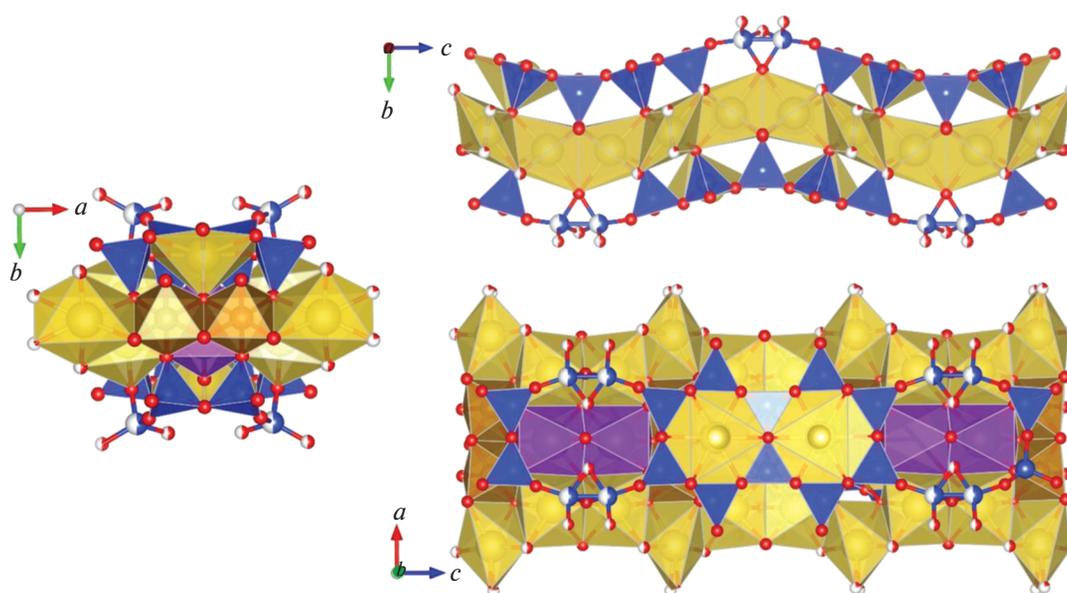


Рис. 4. Проекция на плоскости ab , bc и ac гофрированных одномерных гетерополиэдрических TOT -блоков, вытянутых вдоль направления $[001]$ в структуре тиктаита.

ют деформационным колебаниям Si–O-связей в тетраэдрах [35]. Узкие полосы средней интенсивности с максимумами при 569, 499, 458 и 404 см^{-1} также отвечают различным деформационным модам колебаний тетраэдрических групп [38]. Слабая полоса при 272 см^{-1} отнесена к деформационным колебаниям Fe–O в октаэдрах, а поло-

сы при 144 и 78 см^{-1} отвечают трансляционным колебаниям [39, 40].

В КР-спектре тиктаита также присутствуют полосы, соответствующие различным типам водородсодержащих групп. Наиболее вероятно, что широкая полоса при 3450 см^{-1} и узкая полоса при 3650 см^{-1} относятся к валентным колебаниям O–

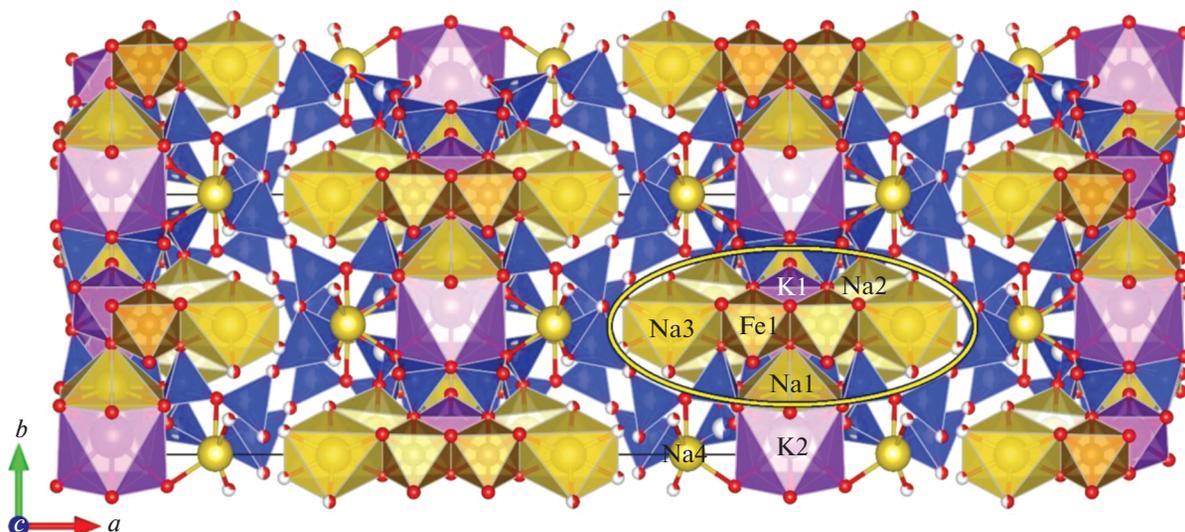


Рис. 5. Общий вид кристаллической структуры тьеттаита в проекции на плоскость ab . Расположение TOT -модуля выделено овалом.

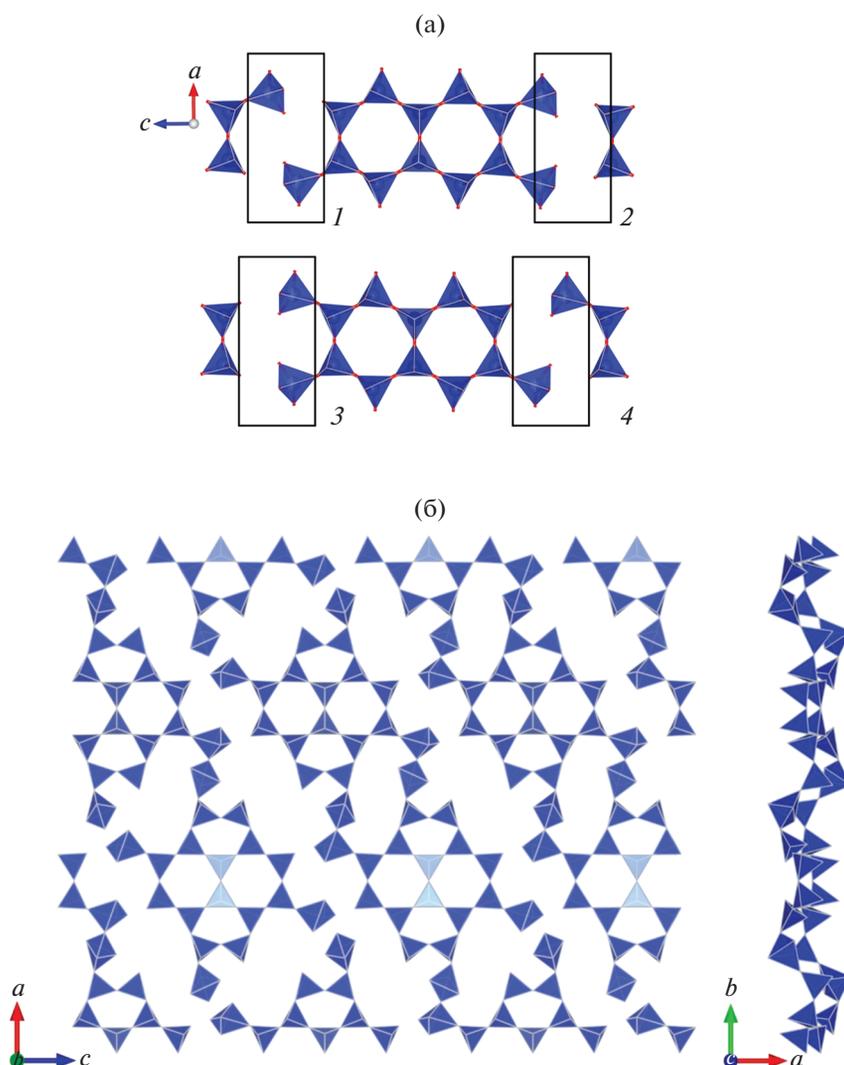


Рис. 6. Возможные варианты реального расположения кремнекислородных тетраэдров: позиции (Si4) в лентах состава $[Si_{14}O_{39}]^{22-}$ показаны цифрами 1–4, проекция на плоскость ac (а), в кремнекислородном слое с учетом статистической заселенности позиций Si4, Si5, Si6, проекции на плоскости ac и ab (б).

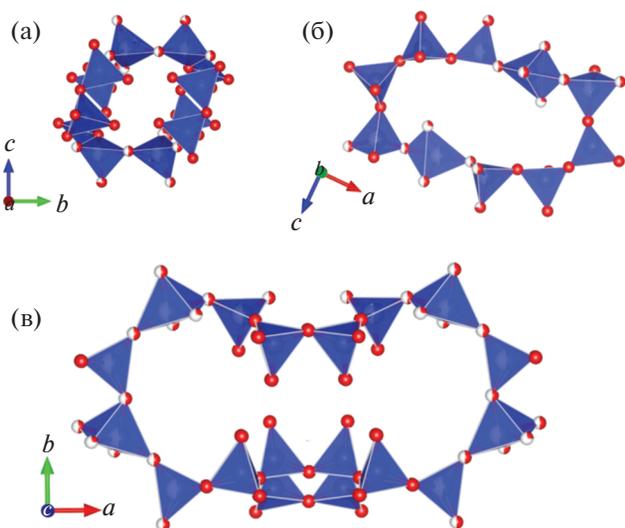


Рис. 7. Проекция каналов в структуре тьеттаита: восьмиугольный канал I, тянущийся вдоль [100], с эффективным сечением $2.46 \times 2.92 \text{ \AA}$ (а); десятиугольный канал II, параллельный направлению [010], с эффективной шириной $2.61 \times 7.50 \text{ \AA}$ (б); ∞ -образный канал III, состоящий из двух смежных “субканалов” с эффективной шириной $3.60 \times 3.90 \text{ \AA}$ (в).

H-связей, соответственно, молекул воды и гидроксильных групп [40, 41].

Сложность кристаллической структуры. Расчет информационных параметров сложности [42–44] кристаллической структуры тьеттаита без учета заселенностей, но с учетом мнимых атомов водорода [45] привел к следующим значениям: число атомов на приведенную ячейку $\nu = 266$, количество информации на атом и ячейку (I_G и $I_{G,\text{total}}$) – 5.371 и 1428.705 бит соответственно. Это позволяет отнести тьеттаит к весьма сложным минералам по структуре с количеством информации на ячейку, превышающим 1000 бит [43, 44]. Однако структурная сложность тьеттаита все же почти на порядок ниже сложности структуры недавно охарактеризованного ильмайтита $\text{Na}_{11}\text{KVaCe}_2\text{Ti}_{12}\text{Si}_{37.5}\text{O}_{94}(\text{OH})_{31} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ [46], который является третьим по сложности минералом, известным на 2020 г. (для него параметр $I_{G,\text{total}}$ составляет 12684.86 бит на ячейку).

ВЫВОДЫ

Исследование кристаллической структуры тьеттаита, впервые проведенное для этого минерала, показало его принадлежность к новой группе микропористых соединений. Уточнена формула минерала: $\text{K}_4\text{Na}_{12}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_{16}\text{O}_{41}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основу структуры тьеттаита составляют бесконечные одномерные модули состава $[\text{Si}_{28}\text{Na}_{16}\text{Fe}_4\text{K}_4\text{O}_{110}]^{76-}$, уложенные в шахматном порядке и объединен-

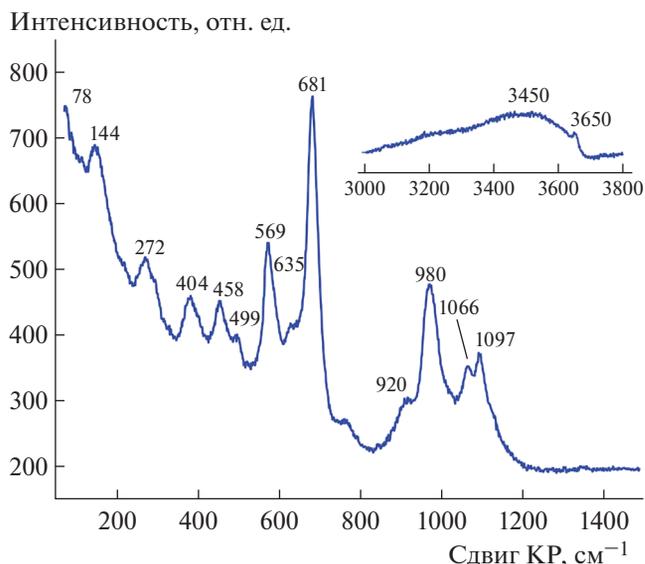


Рис. 8. КР-спектр тьеттаита.

ные в трехмерный каркас общими вершинами SiO_4 -тетраэдров. Присутствие в каркасе статистически заселенных позиций кремния позволяет отнести минерал к классу OD-структур и ставит его в один ряд с зоритом, каулситом, чароитом [47] и денисовитом [48]. Анализ трехмерной системы пересекающихся каналов, тянущихся вдоль направлений [100], [010] и [001] и обладающих эффективными сечениями 2.61×7.50 , 2.46×2.92 и $3.60 \times 3.90 \text{ \AA}^2$ соответственно, предполагает наличие у тьеттаита ионообменных свойств. Заполнение каналов катионами с высокой миграционной способностью (Na^+ , K^+) позволяет предположить, что способность тьеттаита к ионному обмену может быть сопоставима с ионообменными свойствами зорита, ситинакита и иванюкита – Na–T. По информационным параметрам сложности тьеттаит может быть отнесен к минералам с весьма сложной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-29-12039 – КР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и № 18-29-12007 – изучение химического состава тьеттаита).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chukanov N.V., Pekov I.V. // Rev. Mineral Geochem. 2005. V. 57. P. 105.
2. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 205.
3. Oleksienko O., Wolkersdorfer C., Sillanpaa M. // Chem. Eng. J. 2017. V. 317. P. 570.
4. Doustkhah E., Ide Y. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 9957. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06222J>

5. *Ferraris G.* // Minerals as Advanced Materials I. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. P. 236.
6. *Krivovichev S.V.* // Rev. Mineral Geochem. 2005. V. 57. P. 17.
7. *Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А. и др.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1973. Т. 102. № 1. С. 54.
8. *Сандомирский П.А., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 6. С. 1198.
9. *Men'shikov Yu.P., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A. et al.* // Am. Mineral. 2006. V. 91. P. 922.
10. *Меньшиков Ю.П., Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1992. Т. 121. № 1. С. 94.
11. *Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. et al.* // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1450.
12. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. et al.* // Eur. J. Miner. 2019. V. 31. P. 557.
13. *Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Мерлино С., Пазеро М.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1990. № 119. Вып. 3. С. 76.
14. *Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н.* // Минерал. журн. 1991. Т. 13. № 2. С. 63.
15. *Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Krivovichev S.V. et al.* // Am. Mineral. 2011. V. 96. P. 1624.
16. *Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu. et al.* // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 1525.
17. *Pekov I.V., Chukanov N.V.* // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 145.
18. *Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A. et al.* // Minerals as Advanced Materials II / Ed. Krivovichev S.V. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. P. 229.
19. *Doebelin N., Armbruster T.* // Mater. Res. Bull. 2007. V. 42. P. 113.
20. *Philippou A., Anderson M.W.* // Zeolites 1996. V. 16. P. 98.
21. *Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I.* // React. Funct. Polym. 2000. V. 43. P. 85.
22. *Dadachov M.S., Harrison W.T.A.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 134. № 2. P. 409.
23. *Anthony R.G., Dosch R.G., Gu D., Philip C.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. P. 2702.
24. *Xu H., Navrotsky A., Nyman N., Nenoff N.M.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2004. V. 72. P. 209.
25. *Armaroli T., Busca G., Milella F. et al.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1699.
26. *Miller J.E., Brown N.E.* // Technical Report of Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States). 1997. <https://doi.org/10.2172/469131>
27. *Хомяков А.П., Павлов В.П., Рогачев Д.Л. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1993. Т. 122. № 1. С. 121.
28. Bruker-AXS // APEX2. 2014. Version 2014.11-0. Madison, Wisconsin, USA.
29. *Blessing B.* // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 33.
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
31. *Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г.* // Записки Рос. минерал. о-ва. 2017. Т. 146. № 3. С. 104.
32. Bruker AXS. Topas V 5.0. 2014. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany.
33. *Ferraris G.* // Z. Kristallogr. 2008. B. 223. S. 76.
34. *Sokolova E., Cámara F.* // Mineral. Mag. 2017. V. 81. № 6. P. 1457.
35. *McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 58. P. 3.
36. *Sitarz M., Mozgawa W., Handke M.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 404. P. 193.
37. *Frost R.L., Bouzaid J.M., Martens W.N., Reddy B.J.* // J. Raman Spectr. 2007. V. 38. P. 135.
38. *Kirkpatrick R.J., Yarger J.L., McMilan P.F. et al.* // Adv. Cement Based Mater. 1997. V. 5. P. 93.
39. *Паникоровский Т.Л., Калашикова Г.О., Житова Е.С. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2017. Т. 146. № 2. С. 113.
40. *Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Ya.A. et al.* // Mineral. Petrol. 2018. V. 112. P. 111.
41. *Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Боровикова Е.Ю. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 209.
42. *Krivovichev S.* // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 393.
43. *Krivovichev S.V.* // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 275.
44. *Krivovichev S.V.* // Ang. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654.
45. *Pankova Ya.A., Gorelova L.A., Krivovichev S.V., Pekov I.V.* // Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. P. 277.
46. *Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Cámara F. et al.* // IUCrJ. 2020. V. 7. P. 121.
47. *Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Czank M. et al.* // Mineral. Mag. 2010. V. 74. P. 159.
48. *Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Schowalter M. et al.* // IUCrJ. 2017. V. 4. P. 223.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ Rb- И Ag-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ
ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА АМИЧИТА© 2021 г. О. Н. Кажева^{1,*}, Н. В. Чуканов^{1,2}, Н. А. Червонная¹, Д. А. Варламов^{1,3},
В. Н. Ермолаева³, Г. В. Шилов¹¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³ Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: koh@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 08.06.2020 г.

Принята к публикации 29.06.2020 г.

Изучены кристаллические структуры продуктов ионного обмена цеолита амичита из Хибинского щелочного массива с растворами солей серебра и рубидия. Изученные образцы моноклинные, пр. гр. $P2_1$ и $I2/a$, их кристаллохимические формулы ($Z = 1$) – $\text{Ag}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 10.6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.7}\text{Rb}_{6.9}(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$; параметры элементарных ячеек: $a = 9.272(2)$ и $10.043(2)$, $b = 9.997(2)$ и $9.748(2)$, $c = 10.380(3)$ и $10.265(2)$ Å, $\beta = 90.821(8)^\circ$ и $90.09(3)^\circ$, $V = 962.0(4)$ и $1005.0(3)$ Å³ соответственно. В структуре Ag-амичита локализованы 22 частично заселенные позиции внекаркасных компонентов (Ag, H₂O). В структуре Rb-амичита большая часть рубидия находится в двух позициях с заселенностями 0.414(6) и 0.389(5). Размеры поперечных сечений цеолитных каналов составляют 3.5×4.5 и 2.3×6.3 Å для Ag-амичита, 3.0×4.3 и 3.0×3.9 Å для Rb-амичита.

DOI: 10.31857/S0023476121010100

ВВЕДЕНИЕ

Среди цеолитов подгруппы жисмондина, объединяющей топологически идентичные минералы гарронит $\text{NaCa}_{2.5}(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [1], гоббинсит $\text{Na}_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2], жисмондин $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [3] и амичит $\text{K}_4\text{Na}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [1], последний наиболее редок. Впервые он был описан на материале из постмагматических гидротермалитов палеовулкана Хевенегг (Höwenegg paleovolcano, Hegau) в Германии [4]. Впоследствии амичит был найден в более значительных количествах в нескольких щелочных пегматитах Хибинского массива на Кольском полуострове [5, 6].

В тетраэдрических алюмосиликатных каркасах всех этих минералов можно выделить двойные волнообразно изогнутые цепочки (Al, Si)-тетраэдров (конфигурация типа коленчатого вала). Аналогично образованы структуры Ag- и Rb-замещенного амичита. В кристаллических структурах амичита и жисмондина Si и Al упорядочены, тогда как в тетраэдрических каркасах гарронита и гоббинсита эти атомы разупорядочены. Другие различия между минералами подгруппы жисмондина заключаются в содержании и распределении внекаркасных компонентов (круп-

ных катионов и молекул воды). Эти особенности кристаллических структур могут приводить к понижению симметрии от ромбической или тетрагональной (гоббинсит – пр. гр. $Pmn2_1$, параметры элементарной ячейки $a = 10.108(1)$, $b = 9.766(1)$, $c = 10.171(1)$ Å [2]; гарронит – пр. гр. $\bar{1}4m2$, $a = 9.9266(2)$, $c = 10.3031(3)$ Å [1]) до моноклинной (амичит – пр. гр. $I2$, параметры элементарной ячейки $a = 10.226(1)$, $b = 10.422(1)$, $c = 9.884(1)$ Å, $\beta = 88.19(1)^\circ$ [7]).

Ионообменные свойства жисмондина изучены для реакций с водными растворами солей Ag, Cs, Ba, Li, Na, K и Rb при температуре 368 К [8]. Однако попытки получить ионозамещенные формы жисмондина в виде монокристаллов, пригодных для структурных исследований, оказались неудачными: во всех экспериментах происходило диспергирование кристаллов вследствие механических напряжений на границах зон разного состава. Поэтому кристаллические структуры продуктов ионного обмена изучали по порошковому рентгенографическим данным методом Ритвельда. Также изучены ионообменные свойства цеолита MAP (синтетического чисто натриевого аналога амичита) и показано, что этот материал проявляет высокую селективность по отношению к

катионам ряда щелочных и щелочноземельных элементов [9, 10].

Ионообменные свойства амичита ранее не изучались. Имеются данные монокристалльного рентгеноструктурного исследования амичита с Кольского полуострова, проведенного в широком диапазоне температур для исходного цеолита $K_4Na_4(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 11H_2O$, частично дегидратированных производных — $K_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 4H_2O$ и $Na_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 2H_2O$, а также полностью дегидратированных фаз. Так, обнаружено, что выше $75^\circ C$ амичит частично дегидратируется в две индивидуальные, но сросшиеся фазы $K_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 4H_2O$ и $Na_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 2H_2O$, обе кристаллизуются в пр. гр. $I2/a$. При дальнейшем нагревании обе фазы теряют оставшуюся воду и становятся полностью безводными при 175 и $375^\circ C$ соответственно, не разлагаясь до $425^\circ C$ [11]. Также известны данные по дегидратации амичита из Хевенегга (Германия), свидетельствующие о высокой степени эластичности его каркаса [12]. В настоящей работе методами локального рентгеноспектрального анализа и рентгеноструктурного анализа монокристаллов впервые изучены продукты ионного обмена природного амичита с растворами солей серебра и рубидия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по ионному обмену использованы изометричные фрагменты кристаллов амичита из Хибинского массива размером 0.7–0.9 мм. Реакции проводили с растворами $AgNO_3$ и $RbNO_3$ концентрацией 0.1 М при 363 К в течение 24 ч. Затем продукты ионного обмена промывали дистиллированной водой и высушивали при 333 К.

Химический состав исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и с использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157–180 нм. Время накопления сигнала 100 с. Рабочее расстояние от образца до детектора — 25 мм. В качестве стандартов использовали: альбит для Na, санидин для K, Al_2O_3 для Al, SiO_2 для Si, металлическое серебро для Ag, Rb_2ReCl_6 для Rb. Содержание воды определяли по потере массы в результате прокалывания образцов до температуры 1070 К.

Эмпирические формулы изученных образцов:

Исходный амичит — $H_{20.20}Na_{3.62}K_{4.06}(Al_{7.71}Si_{8.29}O_{32})O_{10.09}$;

Rb-амичит — $H_{8.64}Na_{0.77}K_{0.44}Rb_{6.55}(Al_{7.86}Si_{8.14}O_{32})O_{4.27}$;

Ag-амичит — $H_{27.90}Ag_{8.00}(Al_{7.96}Si_{8.04}O_{32})O_{13.97}$.

Рентгеноструктурное исследование фрагментов кристаллов Ag-замещенного амичита (**1**) размером $0.24 \times 0.20 \times 0.18$ мм и Rb-замещенного амичита (**2**) размером $0.19 \times 0.17 \times 0.15$ мм проведено при 100 К на дифрактометре Xcalibur с использованием MoK_α -излучения. Экспериментальный набор для определения структуры получен в области, превышающей половину сферы обратного пространства. Обработка данных выполнена с использованием программы CrysAlis [13]. Кристаллические структуры **1** и **2** определены на основе прямых методов и уточнены с использованием комплекса программ SHELXT [14, 15]. Координаты атомов водорода не локализованы. К сожалению, недостаточно удовлетворительное качество кристалла Ag-амичита (микроблочное строение с незначительной разориентировкой блоков) не позволило прийти к низкому фактору расходимости: заключительная величина R составила 9.2% для 5380 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Удовлетворительные значения параметров тепловых смещений атомов и межатомных расстояний свидетельствуют об общей корректности структурной модели. Заключительным координатам атомов Ag-амичита соответствует кристаллохимическая формула соединения $Ag_8(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 10.6H_2O$, Rb-амичита — $K_{0.4}Na_{0.7}Rb_{6.9}(Al_8Si_8O_{32}) \cdot 4.5H_2O$. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур Ag-амичита и Rb-амичита приведены в табл. 1. Координаты атомов, эквивалентные параметры атомных смещений, коэффициенты заселенности позиций и состав позиций в структуре Ag-амичита приведены в табл. 2, в структуре Rb-амичита — в табл. 3. Полные кристаллографические данные для структур **1** и **2** депонированы в банк данных неорганических структур ICSD (депоненты № 2006215, 2006216).

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура Ag-амичита. Атомы Si и Al упорядочены и занимают общие тетраэдрические позиции. В кремнекислородных тетраэдрах межатомные расстояния Si—O находятся в пределах 1.61(1)–1.64(1) Å для Si1, 1.61(2)–1.64(1) Å для Si2, 1.55(2)–1.67(2) Å для Si3 и 1.59(1)–1.66(1) Å для Si4; межатомные расстояния Al—O находятся в диапазонах 1.71(1)–1.76(1) Å для Al1, 1.73(1)–1.75(1) Å для Al2, 1.73(2)–1.77(2) Å для Al3 и 1.71(2)–1.78(2) Å для Al4 (табл. 4).

Внекаркасные катионы Ag^+ занимают общие позиции и обладают высокой степенью разупорядоченности: локализовано 13 позиций, характеризующихся частичной заселенностью и находящихся на близких расстояниях друг от друга. Позиции Ag1 и Ag2 имеют наибольшую степень

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур Ag-амичита и Rb-амичита

Минерал	Ag-амичит	Rb-амичит
Формула	$\text{Ag}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 10.6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.7}\text{Rb}_{6.9}(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинный, $P2_1, 1$	Моноклинный, $I2/a, 1$
$a, b, c, \text{Å}$	9.272(2), 9.997(2), 10.380(3)	10.043(2), 9.748(2), 10.265(2)
β , град	90.821(8)	90.09(3)
$V, \text{Å}^3$	962.0(4)	1005.0(3)
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073	
D_x , г/см 3	3.454	2.735
μ , мм $^{-1}$	4.551	8.907
T , К	100	
Дифрактометр	Xcalibur EoS (CCD)	
Тип сканирования	ω	
Способ коррекции поглощения	Multi-scan (эмпирический метод, основанный на использовании сферических гармоник и алгоритма SCALE3 ABSPACK)	
θ_{max} , град	34.06	29.06
Пределы h, k, l	$-14 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$	$-13 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 13$ $-11 \leq l \leq 14$
Число отражений:		
измеренных	13108	4153
независимых (N_1)	7142	1343
$S I > 2\sigma(I)$ (N_2)	5380	860
R_{int}	0.0494	0.1165
Метод уточнения	МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	423	117
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0820P)^2 + 28.9787P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0805P)^2 + 7.6858P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Факторы достоверности:		
R_1, wR_2 по N_1	0.1228, 0.2399	0.1291, 0.1946
R_1, wR_2 по N_2	0.0917, 0.2156	0.0775, 0.1716
S	1.061	1.068
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e}/\text{Å}^3$	-3.111/2.299	-0.653/0.806
Программа	SHELXL-2018/3	

заселенности, 0.60(3) и 0.68(1) соответственно. Заселенности позиций близко расположенных атомов Ag4 и Ag5 (расстояние между ними составляет 0.549(6) Å), определенные на начальной стадии уточнения, в дальнейшем были зафиксированы как 0.52 и 0.48 соответственно, во избежание отрицательных значений тепловых колебаний, а также превышения их суммарной заселенности единица, что наблюдалось при уточнении без фиксации.

Учитывая данные о химическом составе, можно предположить, что в позициях Ag3, Ag8, Ag12 и Ag13 содержится также некоторое количество воды, вероятно, в преобладающем количестве. За-

селенность каждой из этих смешанных позиций получена путем пошагового варьирования составов с учетом минимального фактора расходимости и корректности тепловых поправок. Кроме смешанных локализовано еще девять позиций, находящихся на близких расстояниях друг от друга, заселенных молекулами воды с вероятностью от 20 до 60%.

Учитывая, что по данным рентгеноструктурного анализа выявлено почти на четыре молекулы воды меньше, чем найдено при гравиметрических измерениях, можно предположить, что нелокализованные молекулы воды частично рассеяны и по другим позициям Ag, а также по вне-

Таблица 2. Координаты атомов (x, y, z), эквивалентные параметры атомных смещений ($U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$), кратность (Q), коэффициенты заселенности позиций (s.o.f.) и состав позиций в структуре Ag-амичита

Позиция	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$	s.o.f., состав позиции	Q
Внекаркасные компоненты						
Ag1	0.7895(9)	0.4422(7)	-0.0700(6)	0.026(2)	0.60(3)	2
Ag2	0.7160(2)	0.7222(3)	0.0668(2)	0.0212(7)	0.68(1)	2
Ag3	0.7853(6)	0.4327(7)	0.5697(5)	0.0165(8)	Ag _{0.49} OW3* _{0.38}	2
Ag4	0.7244(4)	0.7160(4)	0.4468(3)	0.0170(6)	0.52*	2
Ag5	0.7102(6)	0.7561(5)	0.4129(5)	0.034(1)	0.48*	2
Ag6	0.7818(9)	0.5283(8)	0.017(1)	0.023(3)	0.172(9)	2
Ag7	0.6583(9)	0.7851(7)	0.1046(8)	0.014(2)	0.169(8)	2
Ag8	0.792(1)	0.437(1)	0.6018(6)	0.016(1)	Ag _{0.3} OW8* _{0.25}	2
Ag9	0.717(1)	0.6801(7)	-0.012(1)	0.028(3)	0.19(1)	2
Ag10	0.834(2)	0.4221(8)	-0.102(2)	0.023(3)	0.22(3)	2
Ag11	0.775(1)	0.489(2)	0.531(1)	0.019(4)	0.12(1)	2
Ag12	0.796(2)	0.582(2)	0.259(2)	0.036(4)	Ag _{0.04} OW12* _{0.68}	2
Ag13	0.713(2)	0.594(2)	-0.249(2)	0.029(4)	Ag _{0.01} OW13* _{0.75}	2
OW1	0.747(3)	0.887(2)	0.248(2)	0.025(7)	0.61(7)	2
OW2	0.780(3)	0.263(3)	0.757(3)	0.022(8)	0.52(7)	2
OW4	0.467(4)	0.867(4)	0.245(4)	0.04(1)	0.51(8)	2
OW5	0.536(6)	0.919(6)	0.286(6)	0.03(2)	0.30(8)	2
OW6	0.644(5)	0.351(5)	0.768(5)	0.03(1)	0.31(6)	2
OW7	0.624(7)	0.922(6)	0.222(5)	0.03(2)	0.27(7)	2
OW9	0.781(5)	0.445(5)	0.200(4)	0.02(1)	0.28*	2
OW10	1.120(9)	0.357(10)	-0.284(9)	0.03(2)	0.20*	2
OW11	0.703(4)	0.741(4)	-0.291(4)	0.01(1)	0.24*	2
Тетраэдрический каркас						
Si1	0.8866(6)	0.9361(5)	0.5952(5)	0.0159(9)	1	2
Si2	1.0519(6)	0.6638(6)	-0.0960(6)	0.0198(10)	1	2
Si3	0.6118(6)	0.2500(5)	0.4030(5)	0.0171(10)	1	2
Si4	0.4499(5)	0.5234(5)	0.0960(5)	0.0139(9)	1	2
Al1	0.4442(6)	0.5257(5)	0.3986(5)	0.0129(9)	1	2
Al2	0.8814(6)	0.9393(6)	-0.1029(5)	0.0150(10)	1	2
Al3	1.0566(7)	0.6601(6)	0.6017(6)	0.0188(11)	1	2
Al4	0.6185(7)	0.2465(6)	0.1018(6)	0.0176(11)	1	2
O1	0.4418(17)	0.5846(12)	0.2392(14)	0.018(3)	1	2
O2	0.6988(13)	0.9510(15)	-0.0652(13)	0.018(3)	1	2
O3	0.9222(15)	0.9898(14)	0.7413(13)	0.018(2)	1	2
O4	0.4895(17)	0.6478(13)	-0.0027(15)	0.017(2)	1	2
O5	0.9196(14)	0.7708(14)	-0.0811(15)	0.021(3)	1	2
O6	0.9176(16)	0.7782(14)	0.5826(14)	0.020(3)	1	2
O7	0.5819(16)	0.4156(12)	0.0790(14)	0.019(3)	1	2
O8	0.7161(13)	0.9519(12)	0.5625(13)	0.014(2)	1	2
O9	0.7744(17)	0.2316(16)	0.4337(17)	0.028(4)	1	2
O10	1.2043(16)	0.7335(16)	-0.0597(14)	0.023(3)	1	2
O11	1.0160(16)	0.5414(16)	0.0012(15)	0.022(3)	1	2
O12	1.0518(19)	0.605(2)	-0.2402(16)	0.030(4)	1	2
O13	1.0163(16)	0.5236(14)	0.5017(15)	0.020(3)	1	2
O14	0.4860(16)	0.6625(14)	0.4919(15)	0.018(2)	1	2
O15	0.5781(15)	0.4098(14)	0.4196(14)	0.019(3)	1	2
O16	0.5744(17)	0.1940(18)	0.2599(14)	0.027(3)	1	2

* Зафиксировано в процессе уточнения.

Таблица 3. Координаты атомов (x, y, z), эквивалентные параметры атомных смещений ($U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$), кратность (Q), коэффициенты заселенности позиций (s.o.f.) и состав позиций в структуре Rb-амичита

Позиция	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$	s.o.f., состав позиции	Q
Внекаркасные компоненты						
Rb1	0.9158(4)	0.0177(2)	0.0498(2)	0.045(1)	0.414(6)	8
Rb2	0.7930(3)	-0.2686(3)	-0.1623(4)	0.056(1)	0.389(5)	8
K1(Rb3)	0.75	-0.25	-0.25	0.030(3)	$\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.04}^*$	4
Rb4	0.783(2)	-0.281(2)	-0.077(2)	0.035(5)	0.04*	8
Na1	1	0	0	0.024(5)	$\text{Na}_{0.1}\text{OW}_{0.125}^*$	4
Na2	0.834(2)	0.039(2)	0.051(2)	0.026(4)	$\text{Na}_{0.035}\text{OW}_{0.25}^*$	8
OW7	0.648(5)	-0.032(5)	-0.109(6)	0.06(1)	0.15*	8
OW8	0.75	-0.269(7)	0	0.07(2)	0.2*	4
Тетраэдрический каркас						
Si1	0.92696(2)	0.15669(2)	0.3683(2)	0.0167(5)	1	8
Al1	0.8808(2)	0.0994(2)	0.66702(19)	0.0170(5)	1	8
O1	0.9328(5)	0.1829(5)	0.5250(5)	0.0228(11)	1	8
O2	0.7926(5)	0.0777(5)	0.3255(5)	0.0215(11)	1	8
O3	0.9403(5)	0.3070(5)	0.2988(5)	0.0219(11)	1	8
O4	1.0534(5)	0.0654(5)	0.3212(5)	0.0206(11)	1	8

* Зафиксировано в процессе уточнения.

каркасным позициям с низкой степенью заселенности.

Координационный полиэдр (КП) Ag1 представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (расстояния Ag—O варьируются от 2.34(5) до 2.54(3) Å), в одной из апикальных вершин которой находятся взаимоисключающие друг друга позиции атомов OW2 и OW6 с суммарной заселенностью 0.85. Степень заполнения этих позиций такова, что приходится на элементарную ячейку максимальное суммарное число молекул воды, координирующих Ag1, равно 4.6. Аналогичный КП образует позиция атома Ag8 (расстояния Ag—O варьируются от 2.33(2) до 2.74(2) Å). Максимальное суммарное число молекул воды, координирующих Ag8, равно 4.6.

Координационный полиэдр Ag2 представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду, в вершине которой находятся взаимоисключающие друг друга позиции атомов OW1 и OW7 с суммарной степенью заселенности 0.86. Общее число молекул воды, координирующих Ag2, максимально равно 4.54. Расстояния Ag—O изменяются в пределах от 2.33(1) до 2.70(8) Å.

Координационный полиэдр Ag3 является искаженной тетрагональной пирамидой с расстояниями Ag—O от 2.44(2) до 2.59(5) Å, в вершине которой находятся взаимоисключающие друг друга позиции атомов OW2 и OW6 с суммарной заселенностью 0.85. Максимальное суммарное коли-

чество молекул воды, координирующих Ag3, равно 4.6.

Координационный полиэдр Ag4 — искаженная тетрагональная пирамида (с расстояниями Ag—O в пределах 2.33(2)—2.68(2) Å), апикальная вершина которой содержит взаимоисключающие друг друга позиции атомов OW1 и OW10, суммарная заселенность которых равна 0.8. Суммарное количество молекул воды, координирующих Ag4, равно 4.48. Аналогичный КП образует позиция Ag7. В нем одна из вершин основания образована парой взаимоисключающих позиций атомов OW4 и OW5 с суммарной заселенностью 0.79, что соответствует максимальному количеству молекул воды, координирующих Ag7, равному 4.07. Расстояния Ag7—O варьируются от 1.97(2) до 2.87(2) Å.

Координационный полиэдр Ag5 — искаженная тетрагональная бипирамида, в которой две экваториальные вершины заняты парами взаимоисключающих позиций атомов OW5 и OW7, OW1 и OW10, суммарные заселенности которых равны 0.52 и 0.8 соответственно. Общее максимальное количество молекул воды, координирующих Ag5, равно 5.02. Расстояния Ag—O лежат в пределах 2.17(2)—2.70(8) Å.

Координационный полиэдр Ag6 представляет собой искаженную одношапочную тригональную призму ($KЧ = 7$) с расстояниями Ag6—O от 2.04(5) до 2.97(2) Å. Суммарное максимальное число молекул воды, координирующих Ag6, равно 5.71.

Таблица 4. Основные межатомные расстояния в структурах Ag-амичита и Rb-амичита (Å)

Ag-амичит							
<i>T</i> -тетраэдры	<i>d</i> , Å	<i>T</i> -тетраэдры	<i>d</i> , Å	Ag-полиэдры	<i>d</i> , Å	Ag-полиэдры	<i>d</i> , Å
Si1–O3	1.64(1)	Al3–O6	1.76(1)	–Ag13	2.58(2)	Ag7–O4	2.35(1)
–O6	1.61(1)	–O9	1.77(2)	–OW2	2.58(3)	–OW4	2.45(4)
–O8	1.61(1)	–O12	1.73(2)	–OW6	2.59(5)	–O2	2.45(1)
–O13	1.61(1)	–O13	1.75(1)	Ag4–O14	2.33(2)	–OW5	2.59(5)
Si2–O5	1.64(1)	Al4–O7	1.74(1)	–O6	2.35(1)	–Ag12	2.87(2)
–O10	1.61(2)	–O4	1.73(1)	–O8	2.65(1)	Ag8–Ag13	2.33(2)
–O11	1.62(2)	–O10	1.71(2)	–Ag12	2.46(2)	–OW2	2.37(3)
–O12	1.61(2)	–O16	1.78(2)	–OW1	2.68(2)	–OW6	2.38(5)
Si3–O9	1.55(2)	Ag-полиэдры	<i>d</i> , Å	–OW10	2.64(9)	–O13	2.49(2)
–O14	1.67(2)	Ag1–O11	2.43(2)	Ag5–OW1	2.17(2)	–O9	2.69(2)
–O15	1.64(2)	–O10	2.48(2)	–OW10	2.31(5)	–O15	2.74(2)
–O16	1.62(2)	–Ag13	2.49(2)	–O14	2.43(2)	Ag9–O2	2.76(2)
Si4–O2	1.59(1)	–O7	2.50(2)	–Ag12	2.49(2)	–O4	2.14(2)
–O1	1.61(1)	–OW2	2.54(3)	–O8	2.50(1)	–O5	2.21(2)
–O4	1.66(1)	–OW6	2.34(5)	–O6	2.60(1)	–Ag13	2.60(2)
–O7	1.64(1)	Ag2–O4	2.33(1)	–OW5	2.64(5)	Ag10–OW2	2.21(3)
Al1–O1	1.76(1)	–O2	2.67(1)	–OW7	2.70(8)	–OW6	2.32(5)
–O8	1.71(1)	–O5	2.50(2)	Ag6–OW9	2.04(5)	–O11	2.32(2)
–O14	1.71(1)	–OW1	2.51(3)	–O11	2.18(2)	–Ag13	2.54(2)
–O15	1.71(1)	–OW7	2.70(8)	–O4	2.97(2)	–O10	2.56(2)
Al2–O2	1.75(1)	–Ag12	2.54(2)	–O5	2.93(2)	Ag11–O9	2.77(2)
–O3	1.74(1)	Ag3–O13	2.44(2)	–O7	2.27(2)	–O13	2.28(2)
–O5	1.73(1)	–O9	2.46(2)	–Ag12	2.58(2)	–O15	2.29(2)
–O11	1.74(1)	–O15	2.47(1)	–Ag13	2.90(2)	–Ag13	2.58(2)
				Ag7–OW1	1.97(2)	–Ag12	2.98(3)
Rb-амичит							
<i>T</i> -тетраэдры	<i>d</i> , Å	Rb-полиэдры	<i>d</i> , Å	Rb-полиэдры	<i>d</i> , Å	K,Rb-полиэдры	<i>d</i> , Å
Si1–O2	1.614(5)	Rb1–O1	2.935(5)	Rb2–O4	2.905(5)	K1–O4	2.771(5) × 2
–O4	1.625(5)	–O3	2.953(5)	–O4	2.996(6)	–O3	3.200(5) × 2
–O1	1.629(5)	–O3	3.103(5)	–O2	3.016(6)	–O2	3.315(5) × 2
–O7	1.635(5)	–O4	3.142(5)	–O1	3.128(6)	Rb4–O1	2.92(2)
Al1–O3	1.737(5)	–O2	3.145(5)	–O3	3.048(6)	–O4	2.94(2)
–O4	1.741(5)	–O1	3.682(5)	–O3	3.639(6)	–O2	3.06(2)
–O1	1.750(5)	–Ow7	3.18(6)	–Ow7	2.78(6)	–O4	3.43(2)
–O2	1.757(5)	–Ow7	2.85(6)	–Ow7	3.10(6)	–O3	3.60(2)
		–Ow8	3.29(6)	–Ow8	3.51(6)	–O4	3.67(2)
		–Ow6	2.72(2)	–Ow6	3.46(3)	–O1	3.68(2)
		–Ow6	2.78(3)	–Ow6	3.74(3)	–O3	3.77(2)
				–Ow5	3.73(3)		

Примечание. Позиции Ag3, Ag8, Ag12, Ag13 включены в координационную сферу остальных позиций Ag ввиду предположения, что в этих позициях содержится значительное количество молекул H₂O. Для малозаселенных позиций K1 и Rb4 приведены только расстояния с атомами O, образующими каркас.

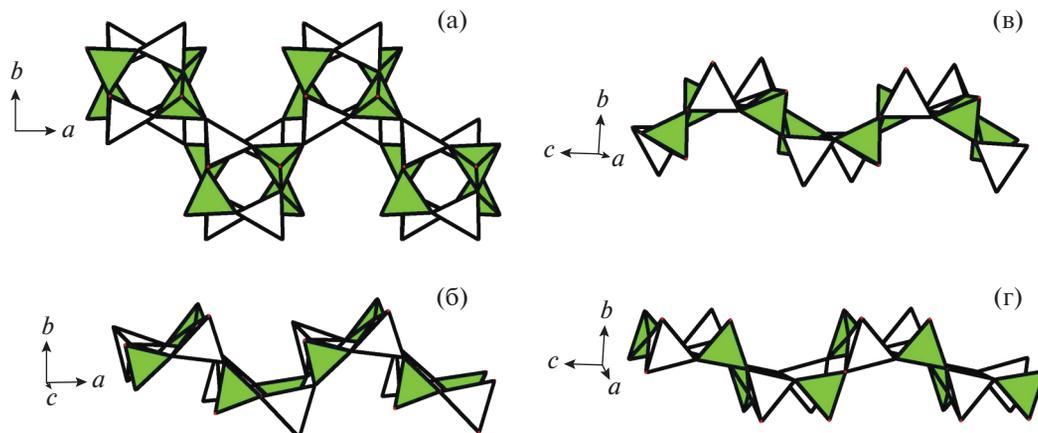


Рис. 1. Двойные цепочки (Al, Si)-тетраэдров: а, б – вдоль оси a в структурах Rb-амичита и Ag-амичита соответственно, в, г – вдоль оси c в тех же структурах. Залитые тетраэдры – SiO_4 , незалитые тетраэдры – AlO_4 .

Координационный полиэдр $\text{Ag}9$ – уплощенный тетраэдр (расстояния $\text{Ag}9\text{—O}$ варьируют от 2.14(2) до 2.76(2) Å); КП $\text{Ag}10$ – искаженный квадрат (с расстояниями $\text{Ag}10\text{—O}$ в диапазоне 2.21(3)–2.56(2)), в одной из вершин которого находятся взаимоисключающие друг друга позиции атомов $\text{OW}2$ и $\text{OW}6$, суммирование заселенностей которых дает 0.85. Общее максимальное количество молекул воды, координирующих катионы $\text{Ag}9$ и $\text{Ag}10$, равно 3.75 и 3.6 соответственно.

Координационный полиэдр $\text{Ag}11$ представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду с расстояниями $\text{Ag}11\text{—O}$ от 2.28(2) до 2.98(3) Å. Максимальное количество молекул воды, координирующих $\text{Ag}11$, равно 4.43.

Структура Rb-амичита. В структуре Rb-замещенного амичита атомы Si и Al полиэдрического каркаса упорядочены и занимают общие тетраэдрические позиции. В кремнекислородных тетраэдрах межатомные расстояния находятся в пределах от 1.614(5) до 1.635(5) Å; межатомные расстояния Al–O-каркаса находятся в диапазоне от 1.737(5) до 1.757(5) Å (табл. 4).

Внекаркасные катионы Rb^+ разупорядочены по двум основным общим позициям $\text{Rb}1$ и $\text{Rb}2$ с заселенностями 0.414(6) и 0.390(5) соответственно. Центр симметрии связывает эти позиции таким образом, что расстояния между ними равны $\text{Rb}1\text{—Rb}1' = 2.008(7)$ и $\text{Rb}2\text{—Rb}2' = 2.027(8)$ Å.

В результате уточнения выявлены две слабозаселенные позиции – частная centrosymmetric позиция $\text{K}1$ с координационным числом 6 и заселенностью $\text{K}_{0.10}\text{Rb}_{0.04}$ и общая позиция $\text{Rb}4$ с заселенностью $\text{Rb}_{0.04}$. Нахождение калия в позиции $\text{Rb}3$ согласуется с низким координационным числом этой позиции и расстояниями $\text{K}1\text{—O}$.

В структуре Rb-амичита локализованы четыре позиции (три общие и одна частная centrosymmetric), содержащие молекулы воды, с заселенностями от 0.125 до 0.25. С учетом данных о химическом составе две из этих позиций уточнены как смешанные с катионами Na^+ в соотношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}$, равных 0.25 : 0.035 (позиция $\text{Na}2\text{OW}6$) и 0.125 : 0.1 (частная позиция $\text{Na}1\text{OW}5$). На совместное заселение катионами Na^+ и молекулами воды этих двух позиций указывали заниженные значения их тепловых параметров. Заселенность каждой из этих смешанных позиций получена путем пошагового варьирования составов с учетом минимального фактора расходимости и корректности тепловых параметров.

Катионы $\text{Rb}1$ и $\text{Rb}2$ характеризуются КЧ 11 и 12 соответственно. Позиция $\text{Rb}1$ связана с шестью атомами O на расстояниях в диапазоне от 2.935(5) до 3.682(5) Å и с пятью молекулами воды на расстояниях от 2.72(2) до 3.29(6) Å. Степень заполнения этих позиций такова, что суммарное число молекул воды, координирующих $\text{Rb}1$, равно 7. Позиция $\text{Rb}2$ связана с шестью атомами O на расстояниях в диапазоне от 2.905(5) до 3.639(6) Å и с шестью молекулами воды на расстояниях от 2.78(6) до 3.74(3) Å. Суммарное число молекул воды, координирующих $\text{Rb}2$, равно 7.125.

Структуры Ag- и Rb-замещенных амичита в целом аналогичны структурам Ag- и Rb-жисмондина [8]: цепочки четырехчленных колец, развивающиеся вдоль осей a и c , образуют двумерную систему изогнутых цеолитных каналов (рис. 1).

В структуре Rb-замещенного амичита размеры поперечных сечений каналов, образованных восьмичленными кольцами, составляют 3.0×4.3 Å в проекции вдоль оси a и 3.0×3.9 Å в проекции вдоль оси c (измерения проведены через центр канала с учетом ионного радиуса кислорода, равного 1.35 Å) (рис. 2а, 2б).

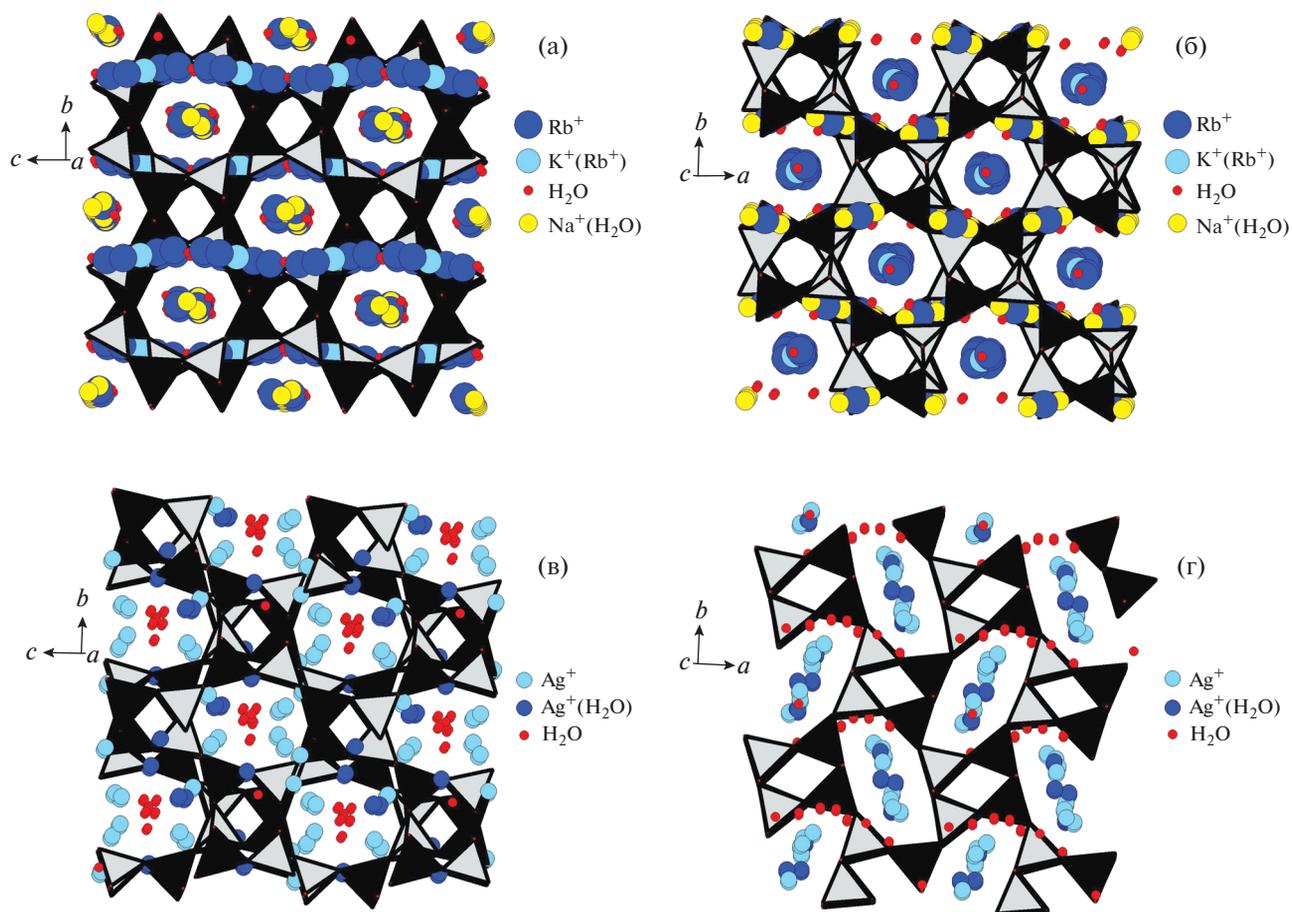


Рис. 2. Кристаллические структуры Rb-амичита (а, б) и Ag-амичита (в, г): а, в – в проекции вдоль [100] (а); б, г – в проекции вдоль [001] (с). Серые тетраэдры – SiO₄, черные тетраэдры – AlO₄.

В структуре Ag-замещенного амичита размеры поперечных сечений каналов, образованных восьмичленными кольцами, составляют $3.5 \times 4.5 \text{ \AA}$ в проекции вдоль оси *a* и $2.3 \times 6.3 \text{ \AA}$ в проекции вдоль оси *c* (рис. 2в, 2г). Среди исследованных производных амичита (К-, Cs- [16], Rb-, Ag-замещенных) форма каналов Ag-замещенного амичита характеризуется наибольшим соотношением большого и малого радиусов эллипсов, аппроксимирующих их просветы в проекции вдоль оси *c*. Аналогичная особенность наблюдалась в случае производных жисмондина [8].

ВЫВОДЫ

Исследование строения продуктов ионного обмена цеолита амичита из Хибинского щелочного массива с растворами солей серебра и рубидия показало, что их кристаллические структуры образованы подобно аналогичным производным жисмондина: тетраэдрические алюмосиликатные каркасы характеризуются наличием двойных волнообразно изогнутых цепочек (Al, Si)-тетра-

эдров. В тетраэдрах атомы Si и Al упорядочены, тогда как внекаркасные компоненты характеризуются значительной степенью разупорядочения: в структуре Ag-замещенного амичита локализованы 22, а в структуре Rb-замещенного амичита – восемь частично заселенных позиций катионов и молекул H₂O. Существенные вариации размеров поперечных сечений цеолитных каналов в зависимости от используемых при ионном обмене металлов свидетельствуют о высокой степени эластичности каркаса.

Работа в части рентгеноструктурного анализа выполнена по теме Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7. Определение химического состава и эксперименты по ионному обмену выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Artioli G. // Am. Mineral. 1992. V. 77. P. 189. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article->

- abstract/77/1-2/189/42585/The-crystal-structure-of-garronite?redirectedFrom=fulltext.
2. *McCusker L.B., Baerlocher C., Nawaz R.* // *Z. Kristallogr.* 1985. В. 171. С. 281.
https://rruff.info/doclib/zk/vol171/ZK171_281.pdf.
 3. *Fischer K., Schramm V.* // *Adv. Chem. Ser. In: Molecular Sieve Zeolites.* 1970. V. 101. P. 250.
 4. *Alberti A., Hentschel G., Vezzalini G.* // *Neues Jb. Mineral., Monatshefte.* 1979. P. 481.
 5. *Хомяков А.П., Черепивская Г.Е., Курова Т.А. и др.* // *Докл. АН СССР.* 1982. Т. 263. С. 978.
 6. *Pekov I.V., Podlesnyi A.S.* *Kukisvumchorr Deposit: Mineralogy of Alkaline Pegmatites and Hydrothermalites.* *Mineralogical Almanac: Ocean Pictures Ltd., Littleton,* 2004. V. 7. 140 p.
 7. *Alberti A., Vezzalini G.* // *Acta Cryst. B.* 1979. V. 35. P. 2866.
<https://doi.org/10.1107/S0567740879010852>
 8. *Bauer T., Baur W.* // *Eur. J. Mineral.* 1998. V. 10. P. 133.
<https://doi.org/10.1127/ejm/10/1/0133>
 9. *Adams C.J., Araya A., Carr S.W. et al.* // *Recent Progress and Discussions Studies in Surface Science and Catalysis / Eds. Karge H.G., Weitkamp J.* Elsevier sci., 1995. V. 98. P. 206.
 10. *Allen S., Carr S., Chapple A. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 2409.
<https://doi.org/10.1039/b111490p>
 11. *Pakhomova A.S., Danisi R.M., Armbruster T. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 182. P. 207.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.036>
 12. *Vezzalini G., Alberti A., Sani A., Triscari M.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 1999. V. 31. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00076-1)
 13. *Agilent Technologies.* *CrysAlisPro Software system, version 1.171.36.20,* Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK. 2012.
 14. *Sheldrick G.M.* // *Acta. Cryst. A.* 2008. V. 64. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
 15. *Sheldrick G.M.* // *Acta. Cryst. C.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
 16. *Chukanov N.V., Kazheva O.N., Chervonnaya N.A. et al.* // *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 2020. V. 39 (2).
<https://doi.org/10.20450/mjccce.2020.1984>

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

НОВЫЕ СИЛИКАТЫ СВИНЦА: СТРУКТУРЫ
И ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ© 2021 г. Е. Л. Белоконева^{1,*}, Т. А. Еремина¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 28.07.2020 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы нового сложного слоевого силиката-карбоната свинца $\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.7} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ и силиката-германата свинца $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_{2.74}(\text{OH})_{1.26}]$, родственного ганомалиту. Соединения кристаллизуются в пр. гр. $P31m$ и $P\bar{6}$ соответственно. Для новых соединений, как и для многих силикатов и силикатов-германатов свинца, характерны разупорядочение, широкий изоморфизм и дефекты в позициях, которые заселяют крупные катионы, а также изоморфизм замещений атомов Ge и Si в тетраэдрах. Сходство и различие новых соединений свинца с исследованными ранее выявлено в рамках традиционного кристаллохимического и тополого-симметричного анализа строения. Описаны структурные взаимосвязи плюмбонакрит–новый силикат-карбонат–синтетический борат-силикат свинца и апатит–назонит–ганомалит–синтетический силикат свинца. Выявлены политипный характер, гомологические ряды и предложена буквенная символика, передающая симметричные законы строения.

DOI: 10.31857/S0023476121010021

ВВЕДЕНИЕ

Строение силикатов, основных минералов земной коры, детально проанализировано в отношении комбинаций кремнекислородных тетраэдров от простейших изолированных группировок до сложнейших каркасов [1, 2]. Соединения данного класса многочисленны, разнообразны по составу и не только известны в природе, но и получены синтетическим путем. Высокая термическая устойчивость и механическая прочность, а также проявление кристаллами важных в приложении свойств вызывают большой интерес и делают их перспективными материалами.

Германий – аналог кремния, однако вследствие большего ионного радиуса демонстрирует не только тетраэдрическую, но и октаэдрическую координацию, которая для кремния, как правило, достижима лишь при высоких давлениях [1]. Исключением являются минералы группы этрингита, в структурах которых атомы кремния координированы в октаэдре гидроксильными группами. Они относятся к классам сульфатов-карбонатов (таумасит, $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), сульфатов (котгенгеймит, $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), и сульфатов-сульфитов (хильшерит, $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)(\text{SO}_3) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) [3]. Для пары элементов Si–Ge типичны изоморфные замеще-

ния в общей тетраэдрической позиции, такие соединения относятся к силикатам-германатам. Их число невелико по сравнению с силикатами, они повторяют их структуры, а также структуры фосфатов и арсенатов с тетраэдрическими группами. Известны, например, аналоги минералов санборнита, миларита, альбита, перриерита, фармакоцидирита, рихтерита, апатита, граната, сфена, а также разнообразных цеолитов согласно базе данных [3].

В последнее время получены и исследованы новые смешанные германаты-силикаты свинца с преобладанием кремния: представители структурного семейства $\text{Cs}_2\text{Pb}_2[(\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})_2\text{O}_7]$ [4], $\text{Rb}_2\text{Pb}_2[(\text{Si}_{0.67}\text{Ge}_{0.33})_2\text{O}_7]$, $\text{Li}_6\text{Pb}_2[(\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})\text{O}_4]_2(\text{OH})_2$ [5]; германат-силикатный аналог назонита $\text{Pb}_8\text{K}_{1.68}\text{Na}_{0.32}[(\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35})_2\text{O}_7]$ [6]; полярный германат-силикат с волластонитовой цепочкой и широким изоморфизмом замещений во многих позициях каркасной структуры $\text{K}_{1.46}\text{Pb}_{1.54}\text{Ca}[(\text{Si}_{0.77}\text{Ge}_{0.23})_3\text{O}_9](\text{OH})_{0.54} \cdot 0.46\text{H}_2\text{O}$ [7].

Силикаты свинца не столь многочисленны, к ним следует отнести: аламосит $\text{Pb}[\text{SiO}_3]$ [8] с двенадцатичленной витой цепочкой; синтетические $\text{Pb}_2[\text{SiO}_3]\text{O}$ с четверными кольцами [9, 10] и $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17} = \text{Pb}_{11}\text{O}_6[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]$ [11] с орто- и диорторадикалами; $\text{Pb}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, изоструктурный

барисилиту $Pb_8Mn[Si_2O_7]$ [12, 13]; плюмбофиллит $Pb_2[Si_4O_{10}]$ [14] со слоевым радикалом; синтетический $Pb_7Si_6O_{19} = Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ [15] со сложными изолированными силикатными группировками, а также новый кубический ортосиликат $\{Pb_4O(OH)_2\}[SiO_4]$ [16]. Весьма распространены соединения свинца с комплексными радикалами — алюмосиликаты, боросиликаты, имеющие дополнительные анионы и катионы. К ним можно отнести ортосиликат $Pb_4[SiO_4]Cl_4(Br_4)$ [17], карбонатный $Pb[Al_2Si_2O_8]$ [18], слоевые сложные структуры хиттшеита $Ba_2Ca_5Mn_2Fe_2Pb_{18}[Si_{30}O_{96}]Cl \cdot 6H_2O$ [19], синтетического $(Pb_{4.8}Na_{1.2})[Si_8(Si_{1.2}B_{0.8})O_{25}]$ [20], бритвинита $Pb_{15}Mg_9[Si_{10}O_{28}](CO_3)_2(BO_3)_4(OH)_{12}O_2$ [21], молибдофиллита $(Pb_4O)_2Mg_9[Si_{10}O_{28}](OH)_8(CO_3)_3 \cdot H_2O$ [22] и роймиллерита $Pb_{24}Mg_9[Si_9AlO_{28}][SiO_4](BO_3)(CO_3)_{10}(OH)_{14}O_4$ [23].

Представляло интерес продолжить поиск новых сложных силикатов и силикатов-германатов свинца, а также исследовать их структуры и перспективы дальнейших возможных применений. В настоящей работе приведены результаты синтеза и исследования нового сложного слоевого силиката-карбоната свинца и силиката-германата свинца, родственного ганомалиту. Проведен традиционный и тополого-симметричный кристаллохимический анализ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, состав и свойства кристаллов. Кристаллы $Pb_{19.4}Na_{1.9}[Si_{10}O_{25}](CO_3)_9(OH)_{12.7} \cdot 1.3H_2O$ (I) получены в гидротермальных условиях. Массовые соотношения оксидов в системе составляли $PbO : SiO_2 = 1 : 1$. Синтез проводили в высококонцентрированных растворах Na_2CO_3 (20 мас. %) в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³, футерованных фторопластом, при $T = 270–280^\circ C$ и $P = \sim 70–90$ атм. Нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний — возможностями аппаратуры. Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Время взаимодействия составляло 18–20 сут, что было необходимо для полного завершения реакции, после чего продукты эксперимента промыли водой. Кристаллы $Pb_{4.37}[(Ge_{0.7}Si_{0.3})_2O_7][(Ge_{0.6}Si_{0.4})O_3(OH)]$ (II) были получены в тех же условиях при массовых соотношениях оксидов в системе $PbO : SiO_2 : GeO_2 = 1 : 1 : 2$ в высококонцентрированных растворах Cs_2CO_3 (20 мас. %). В белой и светло-серой массе в первом опыте основную фазу (~60% выхода) представляли ограненные серые и бесцветные блестящие кристаллы в виде крупных сростков, оказавшиеся кристаллами синтетического церуссита $PbCO_3$ согласно параметрам ромбической ячейки. Кристаллы I были

второй морфологической разновидностью, их выход ~10%. Они представляли собой блестящие, плоские, тонкие (иногда слюдоподобные) пластинки гексагонального облика, прозрачные и бесцветные. Кристаллы II были бесцветные и слегка розоватые, прозрачные и полупрозрачные, в форме гексагональных призм и пластинок, их выход составлял ~20%.

Параметры решеток определяли на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. По параметрам соединение I близко к $Na_5Ti(PO_4)_3$ и другим представителям группы NASICON. Соединение II родственно минералу ганомалиту и его синтетическому аналогу $Pb_5[Si_2O_7][SiO_4]$ [3, 24]. Состав кристаллов был определен с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе на базе растворного электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Он показал присутствие в соединении I атомов Pb, Si, Na, а в соединении II — Pb, Si, Ge. Тест на генерацию второй оптической гармоники (ГВГ) [25] выявил слабый сигнал в случае соединения I и близкий к нулевому в случае II.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры ячейки фазы I сопоставляли с тригональным фосфатом и другими представителями NASICON, однако аналогия состава вызвала сомнения, в связи с чем была проведена структурная расшифровка. Для съемки выбран небольшой по размеру и наиболее совершенный прозрачный тонкий уплощенный монокристалл (табл. 1). Трехмерный экспериментальный набор для определения структуры получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Bruker SMART APEX DUO с CCD-детектором при температуре 100 К, использовали MoK_{α} -излучение и графитовый монохроматор. Обработка данных выполнена по программе Bruker APEX2 [26]. Структура расшифрована прямыми методами с помощью программы SHELXS [27] без предварительного знания химической формулы.

Предложенная пр. гр. $P\bar{3}$ противоречила наблюдаемому, хотя и небольшому, сигналу ГВГ. Анализ погасаний не выявил элементов симметрии решетки R, поэтому возможными были группы $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}$, $P321$, $P312$ по аналогии с NASICON, однако ни одна из них не давала удовлетворительного результата (исходная формула в расчетах была взята при замене сортов атомов). Наиболее низкосимметричная группа $P\bar{3}$ (с достоверным элементом симметрии) и увеличенное число атомов Pb в исходной формуле в расчете прямыми методами позволили получить позиции ряда тяжелых (Pb) и “полутяжелых” (Si) атомов. Их расположение в проекции на плоскость ab указывало на вероятное присутствие апофемальной зеркальной плоскости, и повторный расчет был вы-

полнен уже в группе $P31m$. В результате последовательных приближений найдены 11 позиций атомов Pb, четыре позиции атомов Si и ряд позиций атомов O при $R_{hkl} \sim 0.12$. Оценка поглощения показала, что оно существенно в образце. Была введена полуэмпирическая поправка по эквивалентам с использованием программы SADABS [28]. В двух позициях Pb9 и Pb11 тепловые смещения и межатомные расстояния были завышены. С учетом присутствия атомов Na в составе кристаллов в этих позициях были заданы атомы изоморфной примеси. Соотношение двух элементов определено путем пошагового варьирования и уточнения модели, включая параметры смещения. На картах разностных синтезов электронной плотности обнаружены три пика электронной плотности в треугольной координации атомов O (всего было найдено 18 атомов O) с расстояниями, характерными для связи C—O, что отвечало карбонатным группам. Заселенность позиции Pb7 существенно меньше единицы. Ее уточняли путем варьирования, контролируя параметры смещения атома свинца. Задать в данной позиции атомы другого сорта или исключить ее из модели было нельзя. Кроме того, она была расщеплена, как и позиция атомов Pb в зонтичной координации, что наблюдалось ранее [4]. Заключительное уточнение МНК позиционных параметров и тепловых смещений выполнено в анизотропном приближении для тяжелых атомов и атомов кремния и изотропном для атомов кислорода и углерода с использованием комплекса программ SHELXL [27]. Отметим, что наибольшие погрешности характерны для сильного базального рефлекса 002, что связано с анизотропией формы кристалла, поглощением и разупорядочением в структуре. Учет аномального рассеяния Mo-излучения и варьирование весовой схемы позволили снизить фактор расходимости до $R_{hkl} = 7.17\%$. Параметр Флэка составил 0.09(4), что указывало на правильно определенную абсолютную конфигурацию. Оцененный баланс валентных усилий указывал на то, что четыре позиции атомов соответствовали OH-группам, а одна была смешанной, в которой размещались и OH-группа, и молекула воды, поскольку она координировала лишь один атом Pb1. С учетом кратностей позиций пр. гр. $P31m$ и погрешностей определения коэффициентов заключительную электронейтральную формулу можно записать как $Pb_{19.4}Na_{1.9}[Si_{10}O_{25}](CO_3)_9(OH)_{12.7} \cdot 1.3H_2O$, $Z = 1$. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые смещения атомов — в табл. 2. Информация о структуре имеется в банке данных CCDC (CSD), номер депозита 2012459.

По параметрам ячейки фаза II аналогична силикату ганомалиту $Pb_9Ca_3Mn[Si_2O_7]_3[SiO_4]_3$ и

изоструктурному синтетическому германату $Pb_5[Ge_2O_7][GeO_4]$. Присутствие в составе образца и атомов Si, и атомов Ge вызывало интерес к структурному исследованию, а также к сопоставлению строения силикатов и германатов свинца в данном структурном типе. Для съемки был выбран небольшой по размерам и наиболее совершенный кристалл в форме тригональной призмы с пинакоидом (табл. 1). Трехмерный экспериментальный набор для определения структуры получен и обработан как в случае фазы I, но при другой температуре. Структура ганомалита была решена первоначально в пр. гр. $P\bar{6}$ и затем уточнена с использованием образца из того же месторождения с понижением симметрии — в пр. гр. $P3$, что, однако, не улучшило результаты уточнения проблемных заселенностей позиций и длин связей, как это проанализировано в [24]. Структуру синтетического германата свинца также определяли в пр. гр. $P\bar{6}$ и $P3$, для исследования использовали рентгено- и нейтрондифракционные методы, монокристаллы и порошки, метод Ритвельда [24].

Несмотря на явную структурную аналогию, первоначально расчет для фазы II был выполнен прямыми методами с использованием SHELXS в пр. гр. $P3$. Получены позиции катионов, соответствующие позициям в структуре ганомалита с учетом различия составов, структурные модели полностью совпали. Анализ расположения атомов с использованием программы WINATOM [29] показал, что имеется зеркальная плоскость m_c , и нет оснований для занижения симметрии. Дальнейшее уточнение структуры проводили в надгруппе $P\bar{6}$ ($P3/m$), переход к ней сопровождался изменением кратностей соответствующих позиций атомов. Тепловые смещения атомов и межатомные расстояния свидетельствовали о необходимости учета изоморфных замещений в тетраэдрах, занятых одномерными Si и Ge. Их соотношение подбирали описанным выше способом, анализируя фактор расходимости, тепловые смещения и межатомные расстояния. Пик вблизи атома Pb1 указывал на то, что данная позиция расщеплена. Заселенности основной и дополнительной позиций были найдены путем варьирования и уточнения, как и в предыдущем случае. В ряде позиций наблюдался дефицит атомов свинца (Pb2, Pb4 и особенно Pb6). Уточнение позиционных параметров и тепловых смещений всех атомов, кроме O1, O7 и Pb11, в анизотропном приближении выявило рацемическое двойникование, которое было введено в уточнение. Соотношение компонент двойника составило 0.528 : 0.472. В ходе уточнения варьировали весовую схему и вводили поправку на аномальное рассеяние. Оценка баланса валентных усилий показала, что неполное заселение позиций атомами

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур **I** и **II**

Химическая формула	$\text{Pb}_{19.4}\text{Na}_{1.9}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}](\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{12.5} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (I)	$\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_3(\text{OH})]$ (II)
<i>M</i>	5529.64	1254.00
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Тригональная, <i>P31m</i> , 1	Гексагональная, $\bar{P}6$, 3
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	9.149(1), 21.566(2)	10.079(3), 10.444(3)
<i>V</i> , Å ³	1563.4(3)	918.7(5)
<i>D_x</i> , г/см ³	5.765	6.800
Излучение		MoK _α , 0.71073
<i>μ</i> , мм ⁻¹	52.456	64.78
<i>T</i> , К	100	150
Размер образца, мм	0.275 × 0.125 × 0.025	0.075 × 0.075 × 0.15
Дифрактометр		Bruker APEX II
Тип сканирования		Ω
θ _{max}	30.56	28.59
Пределы <i>hkl</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Количество рефлексов измеренных/независимых/с <i>I</i> ≥ 1.96σ(<i>I</i>)/ <i>R</i> _{вер}	20367/3528/2894/0.144	10671/1600/1519/0.0811
Метод уточнения		МНК по <i>F</i> ² (<i>hkl</i>)
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.1264P)^2 + 38.1638P]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.1132P)^2 + 5.6749P]$, $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	131	92
<i>R</i> _{all}	0.0894	0.0642
<i>R</i> _{gt} , <i>R</i> _{wgt}	0.0717, 0.1874	0.0613, 0.1651
<i>S</i>	1.03	1.127
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	-3.63/9.75	-5.082/5.093
Программы		SHELX

Pb приводило к некоторому избыточному отрицательному заряду в формуле. По-видимому, вклад валентных усилий лишь (Ge,Si)2-тетраэдра с увеличенным расстоянием и Pb5-катиона в O2-позицию свидетельствовал, что она отвечает преимущественно (OH)-группе, что согласуется с условиями гидротермального синтеза кристаллов. Заключительная формула образца $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_{2.74}(\text{OH})_{1.26}]$, *Z* = 3. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, 2. Информация о структуре имеется в банке данных CCDC (CSD), номер депозита 2012462.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура нового силикаткарбоната **I** носит ярко выраженный слоистый характер (рис. 1). В ней можно выделить силикатные и карбонатные фрагменты. Силикатный радикал представлен двойным слоем, т.е. слоем из диортогрупп (средние расстояния Si—O в четырех

независимых тетраэдрах 1.57, 1.60, 1.52 и 1.61 Å), схожим со слоем в $(\text{Pb}_{4.8}\text{Na}_{1.2})[\text{Si}_8(\text{Si}_{1.2}\text{B}_{0.8})\text{O}_{25}]$, структура которого была определена в пр. гр. $R\bar{3}c$. Она состоит из силикатных слоев, обрамленных (Si,B)-тетраэдрами, вершины которых ориентированы вовне. Их треугольные основания представляют собой грани незанятого октаэдра внутри двойного слоя, что роднит данную структуру с барисилитом, где октаэдр занят атомом свинца. Симметрия блока из октаэдра и шести тетраэдров отвечает 32, в то время как в новом полярном соединении с пр. гр. *P31m* локальная симметрия слоя включает в себя зеркальную псевдоплоскость *m_z* помимо реальной оси 3 (*3/m* = $\bar{6}$). Позиция Pb11 внутри слоя координирована полуоктаэдром за счет нарушающих псевдосимметрию *3/m* двух тетраэдров Si3—Si4 (рис. 1в), в то время как остальные атомы ей подчиняются. Силикатный двухэтажный “слой”, в котором располагаются изолированные группировки из диортогрупп с одним объединяющим тетраэдром, был найден в структуре синтетического $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2$

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры для структур I и II

Атом	s.o.f.	Позиция и симметрия	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экр}}, \text{\AA}^2$
Фаза I						
Pb1	1	$3d, m$	0.3463(2)	0	0.24457(8)	0.0172(3)
Pb2	1	$3d, m$	0.3461(2)	0	0.45338(8)	0.0176(3)
Pb3	1	$1a, 3m$	0	0	0.5439(2)	0.0218(6)
Pb4	1	$1a, 3m$	0	0	0.1536(2)	0.0208(6)
Pb5	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.5676 (1)	0.0165(4)
Pb6	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.1300(1)	0.0164(4)
Pb7	0.18	$1a, 3m$	0	0	0.3463(11)	0.010(8)
Pb7'	0.12	$1a, 3m$	0	0	0.361(3)	0.026(10)
Pb8	1	$3c, m$	0.2382(2)	0	0.0202(1)	0.0310(2)
Pb9*	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.3495(4)	0.0152(4)
Pb10	1	$3c, m$	0	0.2381(2)	0.6777(1)	0.0311(4)
Pb11*	1	$1a, 3m$	0	0	-0.1515(6)	0.0424(2)
Si1	1	$2b, 3$	1/3	2/3	-0.0388(7)	0.019(3)
Si2	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.7360(7)	0.0019(3)
Si3	1	$3c, m$	0.6434(15)	0	-0.2222(6)	0.024(2)
Si4	1	$3c, m$	0	-0.3572(2)	-0.0801(6)	0.028(3)
O1	1	$6d, 1$	0.330(2)	-0.525(3)	0.268(1)	0.021(4)
O2(OH)	1	$6d, 1$	0.334(2)	-0.528(3)	0.439(1)	0.023(4)
O3	1	$6d, 1$	0.136(3)	-0.191(3)	0.122(1)	0.020(4)
O4	1	$3c, m$	0	-0.1883(1)	0.2693(9)	0.020(5)
O5	1	$3c, m$	0.531(4)	0	0.574(2)	0.032(7)
O6	1	$6d, 1$	0.671(2)	-0.140(3)	0.577(1)	0.018(4)
O7	1	$3c, m$	0	-0.472(3)	0.124(2)	0.025(6)
O8	1	$6d, 1$	0.473(6)	-0.16(26)	-0.230(2)	0.077(12)
O9	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.663(6)	0.14(5)
O10	1	$6d, 1$	0.145(7)	-0.391(8)	-0.056(2)	0.11(2)
O11(H ₂ O,OH)*	1	$3c, m$	0.296(6)	0	-0.165(3)	0.066(5)
O12	1	$3c, m$	0.773(4)	0	-0.264(2)	0.045(9)
O13	1	$2b, 3$	1/3	2/3	0.029(5)	0.12(4)
O14(OH)	1	$1a, 3m$	0	0	0.647(3)	0.028(1)
O15(OH)	1	$3c, m$	0.337(2)	0	0.352(2)	0.013(4)
O16(OH)	1	$1a, 3m$	0	0	0.052(3)	0.024(11)
O17	1	$3c, m$	0	-0.200(7)	-0.060(3)	0.082(15)
O18	1	$3c, m$	0	-0.303(8)	-0.160(3)	0.086(16)
C1	1	$6d, 1$	0.329(7)	-0.671(7)	0.270(3)	0.050(17)
C2	1	$3c, m$	0	-0.337(3)	0.1205(17)	0.008(6)
C3	1	$3c, m$	0.663(4)	0	0.579(2)	0.017(8)
Фаза II						
Pb1	0.9	$6h, 1$	0.2654(4)	0.2662(3)	0.1817(1)	0.0178(3)
Pb1'	0.1		0.294(5)	0.286(5)	0.186(4)	0.066(15)
Pb2	0.6	$2b, 3$	1/3	2/3	0.3429 (3)	0.0210(6)
Pb3	1	$2c, 3$	2/3	1/3	0.3226(2)	0.0219(5)
Pb4	0.6	$1b, 3$	1/3	2/3	0	0.0215(9)

Таблица 2. Окончание

Атом	s.o.f.	Позиция и симметрия	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2$
Pb5	1	3g, <i>m</i>	0.2488(2)	0.9969(2)	0.5	0.0217(4)
Pb6	0.3	1c, 3	2/3	1/3	0	0.019(2)
Ge1**3	1	6h, 1	0.0174(3)	0.3974(4)	0.1514(3)	0.0148(6)
Ge2**	1	3g, <i>m</i>	0.3935(5)	0.3881(5)	0.5	0.0152(9)
O1	1	3g, <i>m</i>	0.286(2)	0.475(2)	0.5	0.007(4)
O2**	1	3g, <i>m</i>	0.580(3)	0.506(3)	0.5	0.031(7)
O3	1	6h, 1	0.353(2)	0.270(2)	0.376(2)	0.024(4)
O4	1	6h, 1	-0.1735(2)	0.3265(2)	0.1593(2)	0.029(6)
O5	1	3g, <i>m</i>	0.069(3)	0.361(3)	0	0.024(6)
O6	1	6h, 1	0.124	0.5932(2)	0.1700(2)	0.029(6)
O7	1	6h, 1	0.088(2)	0.326(3)	0.258(2)	0.031(5)

Примечание. s.o.f. – заселенность позиции.

* Состав позиций (I): Pb9 = Na_{0.7}Pb_{0.3}; Pb11 = Pb_{0.54}Na_{0.46}; O11 = OH_{0.566}H₂O_{0.434}.

** Состав позиций (II): Ge1 = Ge_{0.7}Si_{0.3}; Ge2 = Ge_{0.6}Si_{0.4}; O2 = OH_{0.52}H₂O_{0.48}.

[Si₄O₁₃] [15] в сочетании со вторым одиночным тетраэдрическим “слоем”.

В ряде других силикатов со свинцом (бритвinit, молибдофиллит, роймиллерит) топология построек иная: октаэдрический слой окружен сверху и снизу одиночными тетраэдрическими силикатными слоями, образуются трехслойные пакеты [21–23]. Такая топология характерна также для семейства рудезита и титаносиликатных слюд. Во все эти структуры входят CO₃-группы, и все данные минералы относятся к силикатам-карбонатам. Для большинства из них характерно разупорядочение, особенно в карбонатных фрагментах. Сравнение показывает, что карбонатный фрагмент нового силиката-карбоната I имеет большое сходство с плумбонакритом [30]. Сопоставление фрагментов обеих структур в боковом ракурсе (рис. 1а, 1б) обнаруживает три карбонатных слоя, они показаны отдельно в проекции на плоскость *ab* (рис. 1в). В трех независимых треугольниках в структуре I средние расстояния C–O 1.30, 1.28 и 1.29 Å. Между двумя близко расположенными слоями L1 и L2 межслоевое пространство практически не занято катионами, и они лишь слегка смещены из плоскостей CO₃-слоев. Третий одиночный слой L3 расположен в новой структуре несколько дальше, чем в плумбонакрите, и межслоевое пространство заполнено в большей степени атомами Pb, в том числе с дефицитом. В новой структуре данный слоевой фрагмент, обозначенный C (carbon), чередуется со слоем силикатным S (silicon, рис. 1а), сходным с найденным ранее (рис. 1б). Можно сказать, что имеет место гибридная структура наподобие силиката-карбоната K₂Ca[Si₂O₅](CO₃) [31]. Расчет

формул слоев S = Pb_{6.5}Na_{0.46}(OH)₂[Si₁₀O₂₅] · 1.5H₂O и C = Pb_{12.9}Na_{1.4}(CO₃)₉(OH)₉ показывает, что они практически электронейтральны и подобны соответствующим фазам. Сопрежения и варианты возможны благодаря близости параметров *a*, *b* ячеек и симметрийного соответствия (условия соседства в OD-теории [32]). Данное семейство из трех структур есть гомологический ряд с двумя крайними членами. Рассмотрение локальной симметрии слоев S и C показывает, что присутствие зеркальной псевдоплоскости в S позволяет предсказать еще один структурный вариант, когда последовательность фрагментов отвечает не S, C, S, C..., а S, C, S, –C, т.е. слой S окружен и слоем C, и зеркально отраженным по оси *c* –C, что создает новую тройку. Разнообразие в последовательности троек приведет к более сложным длиннопериодическим структурам. Они могут быть описаны как C,S,C,S,–C,S,C,S,–C... или иной более сложной последовательностью, а с передачей симметрии – буквами pArAqArAqAq... [33]. Основой разнообразия здесь является более высокая локальная псевдосимметрия слоя S (A), нежели полярного C (p, q), что отражено в формуле Дорнбергер–Шифф $Z = N/F$ [32].

Атомы Pb, изобилующие в структуре, имеют “неправильные” полиэдры. До ближайших атомов O на расстояниях до 3 Å их координационные числа (КЧ) и расстояния равны: у Pb1 КЧ = 6 + 1, 2.80–2.32 Å; у Pb2 КЧ = 4 + 1, 2.72–2.18 Å; Pb3, Pb4, Pb5, Pb6 имеют одинаковые КЧ = 6 + 1, 2.72–2.05 Å; для малозаселенной позиции Pb7 КЧ = 3, 2.42 Å (зонтик, описанный ранее [15, 4]); у Pb8 КЧ = 4 + 1, 2.6–2.30 Å; для позиции Pb9, заполненной преимущественно атомами Na, КЧ = 6, октаэдр, 2.49 Å; у Pb10 КЧ = 4 + 1, 2.64–2.28 Å; у

тает в своем анионном радикале Si и Ge при его преобладании. Он представляет собой аналог природного силиката ганомалита $Pb_9Ca_5Mn[Si_2O_7]_3[SiO_4]_3$ и изоструктурного синтетического германата $Pb_5[Ge_2O_7][GeO_4]$, который обладает сегнето- и пирозлектрическими свойствами, а также оптически активен, поэтому его структуру исследовали неоднократно. В [24] подтверждена его ацентричность и полярность – пр. гр. $P3$. В то же время ганомалит и его безмарганцевый аналог вайнебурнамит $Pb_9Ca_6[Si_2O_7]_3[SiO_4]_3$ [34] кристаллизуются в пр. гр. $P\bar{6}$. Фаза II по своему строению ближе всего к высокотемпературной модификации германата свинца [35], пр. гр. $P\bar{6}$ (в настоящих опытах отмечено влияние минерализаторов, позволяющее получить высокотемпературные фазы при существенно более низких температурах), но отличается изоморфным вхождением в GeO_4 -тетраэдры атомов Si, что приближает ее к минералу. Во всех соединениях данного структурного типа наследуются координационные полиэдры крупных катионов Pb, Ca, Mn, характерные для ганомалита, которые заняты исключительно Pb, что определяется симметричными законами строения. Для ближайших атомов O на расстояниях до 3 Å их КЧ, расстояния и полиэдры: Pb1 3, 2.21–2.31 Å, зонтик; то же для расщепленной позиции Pb1'; Pb2 6, 2.40–2.59 Å, октаэдр; Pb3 3, 2.37 Å, зонтик; Pb4 6, 2.57 Å, призма; Pb5 6, 2.20–2.73 Å, октаэдр; Pb6 6, 2.34 Å, призма. Оба независимых тетраэдра слегка различаются количеством примеси Ge, что коррелирует со средними межатомными расстояниями 1.71 Å в диортогруппе и 1.67 Å в изолированном тетраэдре.

Силикат-германат $Pb_8K_{1.68}Na_{0.32}[(Ge_{0.65}Si_{0.35})_2O_7]$ [6] – аналог минерала назонита $Pb_6Ca_4[Si_2O_7]_3Cl_2$, в состав его тетраэдра также входят оба элемента, и реализуется несколько другое соотношение крупных катионов. Известно, что назонит – это “удвоенный” зеркальной плоскостью m_z апатит (основоположник структурного типа – фосфат кальция, известны многочисленные разновидности соединений среди силикатов и германатов разнообразных катионов), его анионный радикал из ортосиликата переходит в диортосиликат с двумя тетраэдрами, имеющими общую вершину, а параметр c удваивается. Ганомалит содержит в структуре и одиночные апатитовые, и двойные назонитовые тетраэдрические слои, что позволило рассмотреть три данные структуры как полисомы [24]. Представленный в работе метод с выделением слоев нагляден, использует буквенную символику и позволяет предложить ряд гипотетических структур, однако полезно, как и в случае рассмотренной ранее фазы I, выполнить тополого-симметричный анализ данного семейства.

В [24] рассмотрение начинается с выделения двух слоев, α и β , но это один и тот же слой α с локальной симметрией $3/m$ ($\bar{6}$), размноженный центром инверсии пр. гр. $P6_3/m$. Они не сочленяются друг с другом (апатит 2H, рис. 2а). Расположение α α (1H) отвечает трансляции t_z того же слоя. Предположена возможность сочленения тетраэдров вершинами в цепочку (подразумевается размножающая зеркальная плоскость m , в паре это будет диортогруппа назонита), однако она известна лишь для $CuGeO_3$. В силу этого вероятность реализации сложных сочетаний, рассмотренных в [24] с таким фрагментом, маловероятна. В случае апатита между слоями с одиночными тетраэдрами на тройных осях находится октаэдрическая катионная позиция, что отвечает центру инверсии, размножающему слои. Для следующего по сложности минерала назонита характерен слой, составленный из диортогрупп в результате сочленения двух апатитовых слоев зеркальной плоскостью m_z (без дальнейшего продолжения до цепочки) в той же пр. гр. $P6_3/m$, что и у апатита. Параметр c увеличен, координационный полиэдр внутри тетраэдрического слоя – уже призма (m_z), а между слоями, где расположены размножающие их центры инверсии, размещаются октаэдры (рис. 2б). Для ганомалита характерно сочетание обоих фрагментов, и данная структура периодическая в OD-терминологии [32], в то время как две первые представляют собой политипы с максимальной степенью порядка (MDO). Во всех трех структурах, как это характерно для политипов, одинаковые параметры a , b , и все разнообразие происходит за счет чередования вдоль оси c (одномерный полиморфизм). Симметрия обоих двумерных фрагментов (“слоев”), обозначенных на рис. 2 как A (apatite) и N (nasonite), отвечает $3m$, и в силу ее одинаковости симметрично обусловленных вариантов нет, а возможно только изменение последовательности чередования, что характерно, в частности, для высокотемпературных проводников и ряда других структурных семейств, например Но-боркарбидов [36]. Подобный случай принято характеризовать как полисоматический [24]. По существу здесь, как и в предыдущем семействе фазы I, имеется гомологический ряд с двумя крайними членами, апатитом и назонитом. В [24] детально проанализирована имеющаяся информация о разновидностях в данном структурном семействе и обсуждена возможность реализации сложных вариантов. Как это характерно для подобных структур, они обладают и порядком, и заметным беспорядком, т.е. носят OD-характер. Толщина двумерного слоя A ~ 3.55 Å, слоя N ~ 6.65 Å. Пара таких слоев отвечает параметру ганомалита, однако можно предвидеть структуры, в которых, например, будет чередование ANAAN... или

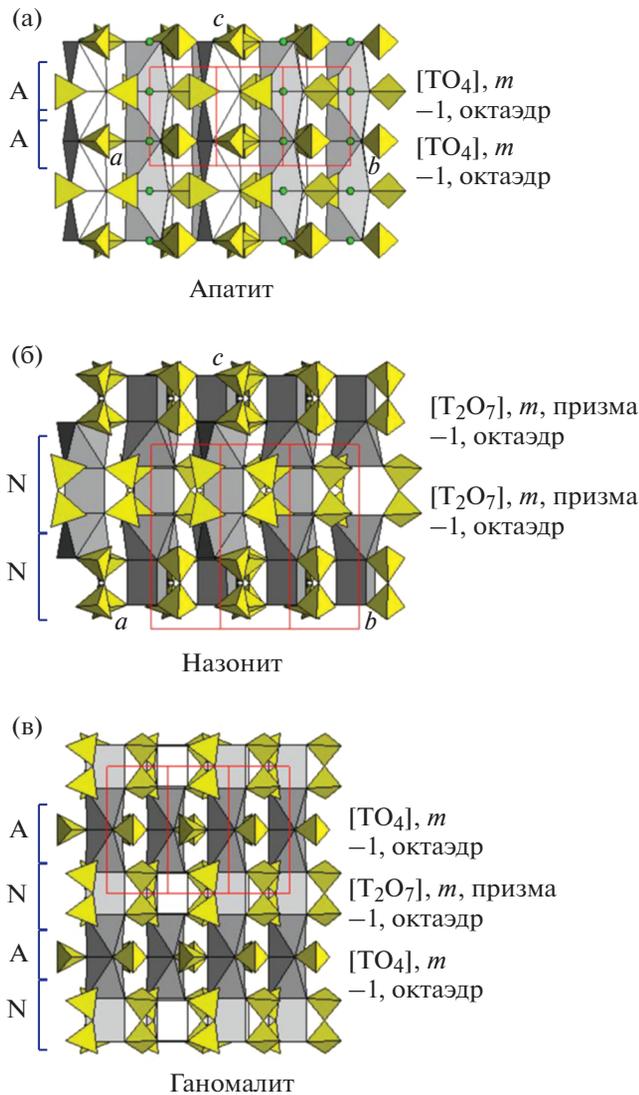


Рис. 2. Кристаллические структуры апатита (а), назонита (б) и ганомалита (в) (II) в боковой проекции: показаны SiO_4 -тетраэдры, призмы и октаэдры, обозначены фрагменты апатита А и назонита N, а также симметрия слоев и размножающие их элементы симметрии.

AANNA..., или наблюдается больший беспорядок — вплоть до разупорядочения вдоль направления чередования слоев. Если использовать буквы, отражающие симметрию слоев, то это могут быть, например, O и H [36].

Рассмотренный принцип строения встречается в достаточно сложных структурах, например в синтетическом $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ [15] (рис. 3), который, как упоминалось выше, имеет “двойной” слой, подобный слою в $(Pb_{4,8}Na_{1,2})[Si_8(Si_{1,2}B_{0,8})O_{25}]$. Сопоставляя две данные структуры, можно сказать, что первая построена из слоев двух типов — “апатитового”, “А”, и “назонитового”, “N”, а вторая — только из “N”. Апатитоподобный слой “А” (В в [15]), как и ранее,

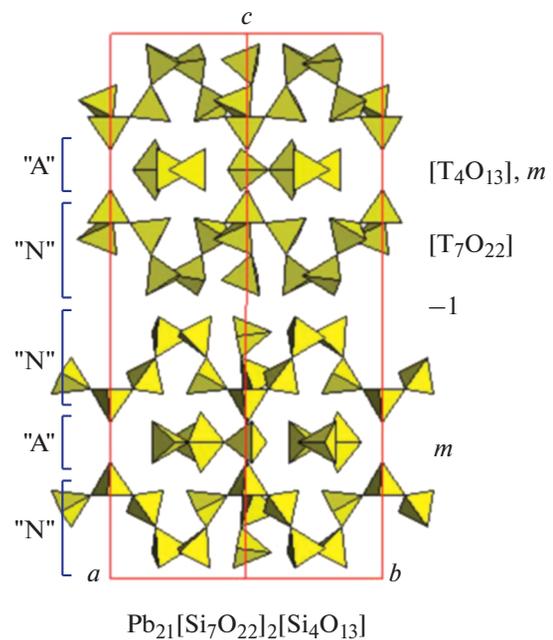


Рис. 3. Кристаллическая структура синтетического $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ в боковой проекции, показаны SiO_4 -тетраэдры, обозначены слои “А”, “N”, элементы симметрии слоев и размножающие слои.

обладает зеркальной плоскостью симметрии m_z (позиция Si5 занята наполовину, и имеются статистически заселенные два тетраэдра, связанные гранью). Второй двойной слой “N” (А в [15]) не обладает, как назонит, зеркальной симметрией, а лишь осью 3. Он повторяется в структуре, будучи размноженным зеркальной плоскостью “апатитового слоя”, создавая тройки слоев типа ганомалита. Буквенная симметрия для тройки будет PAq , однако в отличие от ганомалита тройки размножены центром инверсии $\bar{1}$, так что последовательность слоев “А”, “N” нарушена. Возможна более сложная последовательность их чередования: “N”, “А”, “N”, “N”, “А”, или $PAqBAd...$ Это отвечает увеличенному параметру структуры $c = 34.23 \text{ \AA}$ по сравнению с ганомалитом. Причина существования новой последовательности слоев лежит в отсутствии зеркальной плоскости в модифицированном “N”-слое, что снижает его симметрию по сравнению с “А”-слоем и приводит к новому варианту пар и троек слоев согласно OD-теории. Во второй структуре представлен один модифицированный “N”-слой (рис. 1б), также утративший m_z , однако сохраняющий двухэтажность. Каждый из слоев не равен в точности базовым слоям, однако сохраняет с ними сходство.

ВЫВОДЫ

Методом гидротермального синтеза получены и структурно изучены новый сложный силикат-карбонат свинца $Pb_{19,32}Na_{1,86}[Si_{10}O_{24,96}](CO_3)_9$

(OH)_{12.7} · 1.3H₂O (I) и силикат-германат свинца Pb_{4.37}[(Ge_{0.7}Si_{0.3})₂O₇][(Ge_{0.6}Si_{0.4})O_{2.74}(OH)_{1.26}] (II), родственный ганомалиту, относящийся к достаточно редкой группе силикатов-германатов. Для кристаллов характерны политипная природа строения и невысокое качество в силу их разупорядочения и дефектности. Показано, что новый силикат-карбонат представляет собой гибридную структуру, состоящую из карбонатного плюмбо-накритового и силикатного фрагмента, близкого к исследованному ранее Pb-боросиликату. Закон строения данных структур определен в рамках тополого-симметричного анализа. Для ряда апатит-назонит-ганомалит также выполнен тополого-симметричный анализ OD-теории, показано его применение для более сложных структур, в частности для Pb₂₁[Si₇O₂₂]₂[Si₄O₁₃]. Предложена нестандартная буквенная символика, отражающая симметрию слоев. Рассмотренные минералы образуются в природе в скарново-пегматитовых процессах, что близко к гидротермальным условиям получения кристаллов в ростовых экспериментах. Апатит, ганомалит, вайнебурнамит и назонит – все существенно кальциевые и свинцовые минералы, т.е. имеют общий генезис, что характерно для образования политипов и OD-структур.

Авторы выражают благодарность Ю.В. Нелюбиной и С.М. Аксенову за помощь в получении экспериментальных данных, ЮВН за введение поглощения для фазы I, С.Ю. Стефановичу за определение сигнала ГВГ и сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пущаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
2. Либав Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 412 с.
3. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe. 2011. I version.
4. Belokoneva E.L., Morozov I.A., Volkov A.S. et al. // Solid. State Sci. 2018. V. 78C. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.02.012>
5. Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Dimitrova O.V. et al. // Solid. State Sci. 2020. P. 106106. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106106>
6. Белоконева Е.Л., Морозов И.А., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 884. <https://doi.org/10.1134/s1063774518060044>
7. Белоконева Е.Л., Морозов И.А., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2019 Т. 64. № 2. С. 228. <https://doi.org/10.1134/s1063774519020068>
8. Boucher M.L., Peacor D.R. // Z. Krist. 1968. B. 126. S. 98.
9. Dent Glasser L.S., Howie R.A., Smert R.M. // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. P. 303.
10. Kato K. // Acta Cryst. B. 1980. V. 36. P. 2539.
11. Kato K. // Acta Cryst. B. 1982. V. 38. P. 57.
12. Petter W., Harnik A.B., Kepple I.U. // Z. Krist. 1971. B. 133. S. 445.
13. Lajzerovich J. // Acta Cryst. 1966. V. 20. P. 357.
14. Kampf A.R., Rossman G.R., Housley R.M. // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1198.
15. Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V. // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 817. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4723>
16. Еремина Т.А., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 375. <https://doi.org/10.1134/s1063774519030040>
17. Riebe H.J., Keller H.I. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. V. 574. P. 182.
18. Benna P., Tribaudino M., Bruno E. // Am. Mineral. 1996. V. 81. P. 1337.
19. Grew E.S., Peacor D.R., Rouse R.C. et al. // Am. Mineral. 1996. V. 81. P. 743.
20. Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 116. <https://doi.org/10.1134/s1063774511010056>
21. Якубович О.В., Масся В., Чуканов Н.В. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 233.
22. Kolitsch U., Merlino S., Holtstam D. // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 494. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.3.04>
23. Chukanov N.V., Jonsson E., Aksenov S.M. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2017. V. 44. P. 685. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0893-2>
24. Baikie T., Pramana S.S., Ferraris C. et al. // Acta Cryst. B. 2010. V. 66. P. 1. <https://doi.org/10.1107/s0108768109053981>
25. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798.
26. APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2009.
27. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
28. Programs SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc.: Madison, WI-53719, USA, 1999.
29. Dowty E. Atoms 3.2 – A computer program for displaying atomic structures. Kingpost, TN 37663, 1995.
30. Krivovichev S.V., Burns P.C. // Mineral. Mag. 2000. V. 64. P. 1069.
31. Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Volkov A.S., Dimitrova O.V. // Solid State Sci. 2016. V. 60. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.003>
32. Dornberger-Schiff K. Grundzüge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten. Berlin: Abh. Deutsch. Akad. Wiss., 1964. B. 3. S. 1.
33. Белоконева Е.Л. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 431. <https://doi.org/10.1134/s1063774508030061>
34. Kampf A.R., Housley R.M., Rossman G.R. // Am. Mineral. 2016. V. 101. P. 2423. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5844>
35. Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N.W. // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 378.
36. Belokoneva E.L., Mori T. // Cryst. Res. Technol. 2009. V. 44. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1002/crat.200800395>

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O – НОВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ СЕМЕЙСТВА
БОРАТОВ СО СЛЮДОПОДОБНЫМИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ© 2021 г. А. П. Топникова¹, Е. Л. Белоконева¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹,
Д. В. Дейнеко¹, Л. В. Зорина^{2,*}¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: nastya_zorina@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 01.09.2020 г.

Принята к публикации 01.09.2020 г.

Кристаллы нового бората KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O (пр. гр. $P\bar{3}1m$, $a = 4.5472(7)$, $c = 12.151(3)$ Å) получены в гидротермальных условиях при $T = 280^\circ\text{C}$ и $P = 100$ атм. В структуре выделяются пакеты из двух полярных слюдоподобных тетраэдрических слоев [B₄O₆(OH)₄]_{∞∞}, соединенных TmO₆-октаэдрами. Атомы К и молекулы воды статистически заполняют межпакетное пространство. Аналогичный слой есть в структурах пепроссиита, его синтетических аналогов NdAl_{2,07}[B₄O₁₀]O_{0,6} и KTa[B₄O₆(OH)₄](OH)₂ · 1.33H₂O (пр. гр. $P\bar{6}2m$), в которых координация тяжелого атома тригонально-призматическая. Проведено сопоставление с двумя другими структурами семейства – KGd[B₆O₁₀(OH)₂] и KHo[B₆O₁₀(OH)₂]. В новом члене семейства реализована комбинация из простых слюдяных слоев и октаэдров в одном пакете, неизвестная ранее. Для всех рассмотренных представителей характерны беспорядок и статистическая заселенность позиций, особенно в межпакетном пространстве. Кристаллы KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O демонстрируют интенсивную эмиссию в синей области видимого света за счет излучательных переходов $4f-4f$ катиона Tm³⁺. В спектрах излучения фотолюминесценции наиболее интенсивным является переход $^1D_2-^3F_4$ при 450 нм.

DOI: 10.31857/S0023476121010215

ВВЕДЕНИЕ

Для боратов характерно большое разнообразие анионных радикалов в связи со способностью бора присутствовать в двоякой координации (треугольной и тетраэдрической), что вызывает интерес к данному классу соединений точки зрения кристаллохимии и поиска новых фаз. Кристаллы боратов являются интересными объектами для материаловедения, поскольку обладают большим спектром химических и физических свойств, таких как лазерные, магнитные, люминесцентные, нелинейно-оптические, ионопроводящие. Наличие редкоземельных ионов в структурах боратов позволяет надеяться на получение кристаллов с люминесцентными свойствами.

Согласно базам данных [1, 2] среди класса боратов с Tm известны следующие соединения в соответствии с систематикой [3]: TmVO₃ [4], TmBa₃(VO₃)₃ [5] и Ca₄TmB₃O₁₀ [6] с изолированными VO₃-треугольниками [Δ], TmHВ₂O₅ с диборатными цепочками [T+Δ] [7], высокобарический TmB₃O₆ с гофрированными слоями из тет-

раэдров, соединенных в гексаборатные блоки 6[6T] [8], высокобарический Tm₃B₅O₁₂ с тетраэдрическими слоями [9], аналогичными силикатным в структуре синтетического H₂NaNd[Si₆O₁₅] · nH₂O [10].

Боратные кристаллические структуры активно используются как матрицы для введения люминесцирующих катионов благодаря высокой стабильности излучения [11, 12]. В ряду редкоземельных элементов (РЗЭ) эмиссия наблюдается за счет внутри конфигурационных $4f-4f$ и межкулирационных $5d^1-4f$ переходов и находит широкое применение в системах LED (Light-Emitting Diode) [13]. Катионы Tm³⁺ демонстрируют излучение в синей области видимого спектра за счет трехфотонного $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (~480 нм) [14, 15] и четырехфотонного $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (~450 нм) переходов. Схематическое представление процессов возбуждения и релаксации катионов Tm³⁺, возникающих при воздействии излучения с длиной волны 358 нм, представлена на рис. 1 [16]. В спектрах излучения также присутствуют переходы

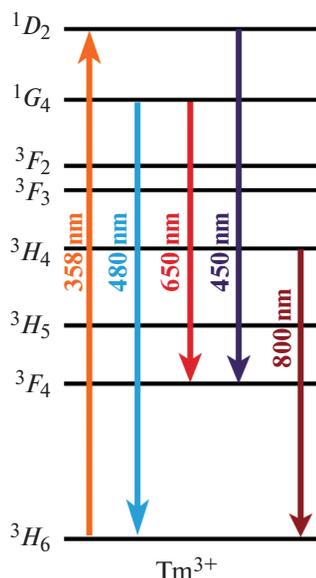


Рис. 1. Схема межуровневых переходов, возбуждения и излучения ионов Tm^{3+} .

$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (~650 нм) и $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (~750 нм) [17]. Так как $4f$ -электроны сильно экранированы $5s$ - и $5p$ -электронными оболочками [18], переходы $4f-4f$ являются узкими полосами в спектрах поглощения и излучения [19]. В зависимости от кристаллического окружения положение полос люминесценции может незначительно изменяться. Кроме того, в зависимости от температуры и давления может наблюдаться перераспределение интенсивностей переходов Tm^{3+} , что используется в методах оптической термометрии [20, 21].

В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза, исследования кристаллической структуры нового бората $KTm[B_4O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$, ее сравнительного кристаллохимического анализа с родственными структурами, а также исследования люминесцентных свойств кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства кристаллов. Кристаллы нового бората $KTm[B_4O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$ получены в гидротермальных условиях при температуре 280°C и давлении ~100 атм. в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³ с тефлоновым вкладышем. Нижний предел температуры был ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний — возможностями аппаратуры. Коэффициент заполнения автоклава выбран таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Массовое соотношение исходных компонентов Tm_2O_3 и B_2O_3 , взятых в количестве 1.0 г (0.003 моль) и 1.0 г (0.014 моль) соответственно, составляло 1 : 1.

Ионы K^+ , Cl^- и CO_3^{2-} были добавлены в раствор в качестве минерализаторов. Отношение твердой и жидкой фаз было 1 : 5. Время взаимодействия составляло 14 сут, что было необходимо для полного завершения реакции, после кристаллы промывали водой. Значение pH, измеренное после реакции, равно 10.

В общей тонкозернистой массе опыта обнаружены прозрачные и полупрозрачные тонкие слюдоподобные кристаллы с перламутровым блеском и их сростки. Выход кристаллов составлял около 10%. Оценочный тест на генерацию второй гармоники (ГВГ), выполненный с помощью импульсного ИАГ : Nd-лазера по схеме “на отражение” [22] для общей массы кристаллов, показал нулевой сигнал относительно кварцевого эталона, что свидетельствовало о centrosymmetrichности кристаллов новой фазы.

Состав кристаллов определен с помощью рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронном комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV и показал присутствие атомов Tm, K и O.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры новой фазы определены на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R с CCD-детектором на прозрачном монокристалле в виде маленькой тонкой пластинки размером 0.125 × 0.1 × 0.025 мм. Определялась гексагональная ячейка, для которой не было аналогов в базе данных неорганических соединений ICSD [1]. Параметры элементарных ячеек были близки параметрам решетки структур $KTa[B_4O_6(OH)_4](OH)_2 \cdot 1.33H_2O$ [23], $KGd[B_6O_{10}(OH)_2]$ и $KHo[B_6O_{10}(OH)_2]$ [24], что позволило предположить принадлежность новой структуры к данному семейству слоистых боратов. Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R с CCD-детектором. Обработка данных выполнена по программе CrysAlis [25]. Структура была решена прямыми методами с помощью программы SHELXS [26] комплекса WinGX [27]. В качестве вероятной для расшифровки предложена пр. гр. $P\bar{6}2m$, однако в силу centrosymmetrichности структуры, выявленной в результате теста на ГВГ, для расшифровки была выбрана пр. гр. $P\bar{3}1m$. Первыми были найдены позиции Tm, B, K, O1 и O2. Атом K статистически заселял свою позицию с вероятностью 0.5. Из разностного синтеза выявлены позиции атомов O3, O4 молекул воды. Их заселенности (0.28 и 0.22 соответственно) найдены путем пошагового изменения (шаг 0.02, приблизительно равный величине погрешности). При расчете остаточной электронной плотности обнаружены высокие пики вблизи позиции

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O

Химическая формула	KTm[B ₄ O ₆ (OH) ₄] · 3H ₂ O
<i>M</i>	469.35
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Тригональная, $P\bar{3}1m, 1$
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	4.5472(7), 12.151(3)
<i>V</i> , Å ³	217.58(8)
<i>D_x</i> , г/см ³	3.505
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073
μ, мм ⁻¹	10.754
<i>T</i> , К	293(2)
Размер образца, мм	0.125 × 0.1 × 0.025
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini R
Тип сканирования	Ω
θ _{max} , град	34.596
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−5 ≤ <i>h</i> ≤ 7, −7 ≤ <i>k</i> ≤ 6, −18 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Количество рефлексов измеренных/независимых/ <i>c I</i> ≥ 1.96σ(<i>I</i>)/ <i>R_{int}</i>	2142/363/239/0.2417
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F_o</i>) ² + (0.0794 <i>P</i>) ²], <i>P</i> = [max(<i>F_o</i>) ² + 2(<i>F_c</i>) ²]/3
Число параметров	32
<i>R_{all}</i>	0.1225
<i>R_{gr}</i> , <i>R_{wgr}</i>	0.0795, 0.1614
<i>S</i>	1.009
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−2.329/2.127
Программы	SHELX

атома Tm, отстоящие от основной позиции на расстояниях ~0.198–1.428 Å вдоль оси *c*, что говорило о разупорядочении атомов Tm вдоль данного направления. Добавление дополнительных слабозаселенных позиций Tm1–Tm4 (табл. 2) и пошаговое варьирование заселенностей с уточнением тепловых параметров позволили существенно понизить фактор расходимости до *R* = 0.0795. Расчет баланса валентных усилий по Полингу для полученной модели с учетом кратностей позиций атомов показал, что атом O1 является атомом кислорода O²⁻, а атом O2 – гидроксильной группой (OH)⁻. Выявить позиции атомов H было затруднительно из-за высокого разупорядочения структуры. Полученная структурная модель уточнена с использованием метода наименьших квадратов и программы SHELXL [28] комплекса WinGX [27] в анизотропном приближении смещений атомов Tm, B, K, O1 и O2 с уточнением весовой схемы. Заключительная кристаллохимическая формула исследованного бората – KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O, *Z* = 1.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты заключительного уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые параметры атомов – в табл. 2. Информация о структуре находится в базе данных CCDC(ICSD) [1], номер депозита 2022543. Рисунки построены с помощью программы ATOMS [29].

Исследование спектров люминесценции. Спектрально-люминесцентные свойства изучали с помощью спектрофлюориметра Agilent Cary Eclipse. Установка позволяет регистрировать спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов в диапазоне длин волн от 230–1000 нм. Источником возбуждающего излучения является

Таблица 2. Координаты базисных атомов, заселенность позиций (s.o.f.) и эквивалентные изотропные параметры в структуре KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O

Атом	Позиция Уайкова	s.o.f.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{эkv}</i> , Å ²
Tm	1 <i>a</i> , 1 <i>m</i>	0.532	0	0	0	0.026(6)
Tm1	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.15	0	0	0.984(4)	0.011(4)*
Tm2	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.054	0	0	0.926(3)	0.015(3)*
Tm3	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.018	0	0	0.883(6)	0.015(10)*
Tm4	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.012	0	0	0.810(7)	0.029(16)*
K	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.5	0	0	0.633(2)	0.084(6)
B	4 <i>h</i> , 3	1.0	0.6667	0.3333	0.8401(16)	0.026(3)
O1	6 <i>k</i> , <i>m</i>	1.0	0.605(2)	0	0.8803(9)	0.036(2)
O2(OH)	4 <i>h</i> , 3	1.0	0.6667	0.3333	0.7171(12)	0.050(3)
O3(Ow)	6 <i>k</i> , <i>m</i>	0.28	0.491(12)	0	0.550(3)	0.060(12)*
O4(Ow)	6 <i>k</i> , <i>m</i>	0.22	0.510(14)	0	0.655(4)	0.053(13)*

* Изотропные смещения атомов.

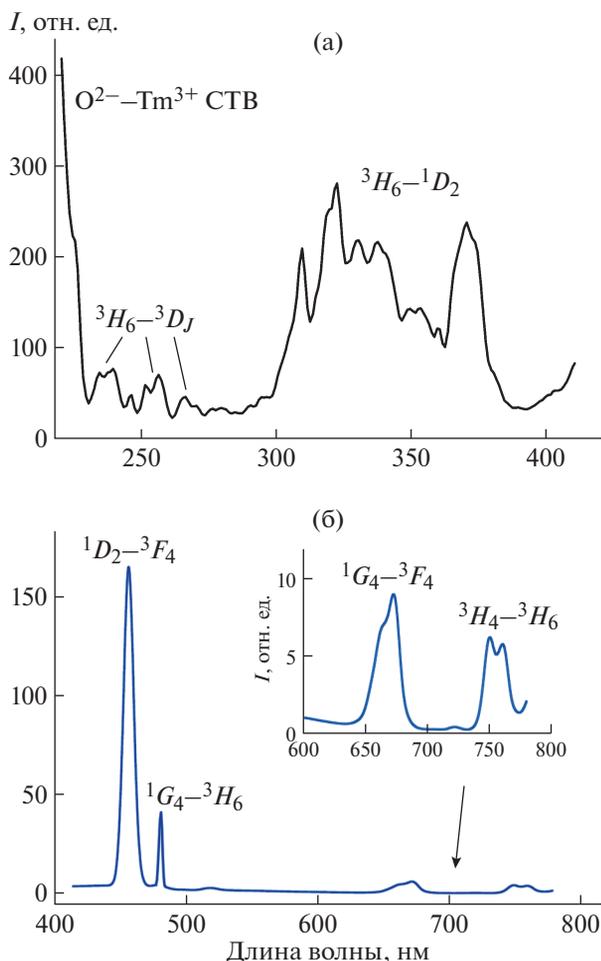


Рис. 2. Фотолюминесценция $\text{KTm}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: а – спектр возбуждения, $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм; б – спектр излучения, $\lambda_{\text{em}} = 350$ нм. СТВ – Charge Transfer Band (полоса с переносом заряда).

ксеноновая лампа (75 кВт), управление которой осуществляется с помощью программного обеспечения Agilent Cary Eclipse. Установка оборудована различными щелями шириной от 1 до 10 мм, позволяющими изменять интенсивность пучка, падающего на регистратор.

Спектр возбуждения фотолюминесценции для $\text{KTm}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представлен на рис. 2а. В спектре присутствуют переходы, относящиеся к переходу ${}^3\text{H}_6-{}^1\text{D}_2$ и высокоэнергетическим переходам ${}^3\text{H}_6-{}^3\text{P}_j$ со сравнительно малой интенсивностью. Пониженная симметрия для иона тулия в кристаллической структуре $\text{KTm}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P\bar{3}1m$) приводит к значительному расщеплению люминесцентного перехода ${}^3\text{H}_6-{}^1\text{D}_2$ (рис. 2а).

В спектрах фотолюминесценции наблюдается ряд переходов (рис. 2б): на уровень ${}^1\text{D}_2$ за счет возбуждения с последующей излучательной и безизлучательной релаксацией – переходы на уровни ${}^3\text{F}_4$ и ${}^1\text{G}_4$ соответственно. Наблюдается доминиро-

вание четырехфотонного перехода ${}^1\text{D}_2-{}^3\text{F}_4$ (450 нм) по сравнению с ${}^1\text{G}_4-{}^3\text{H}_6$ (475 нм) (рис. 2б). Распределение интенсивностей спектральных линий нетипично для катиона тулия, так как зачастую самый интенсивный – переход ${}^1\text{G}_4-{}^3\text{H}_6$ [30], однако ранее оно наблюдалось в фосфатных матрицах [31, 32]. Полоса, отвечающая переходу ${}^1\text{G}_4-{}^3\text{F}_4$ (645 нм), имеет низкую интенсивность и не вносит существенного вклада в результирующее излучение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание структуры. Структура нового бората $\text{KTm}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ состоит из полярных тетраэдрических слюдоподобных слоев $[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4]_{\infty}$, параллельных плоскости ab (рис. 3а, 3б), аналогичных силикатным $[\text{T}_4\text{O}_{10}]_{\infty}$. Концевые вершины тетраэдров представлены ОН-группами. $\text{VO}_3(\text{OH})$ -тетраэдр характеризуется следующими межатомными расстояниями: В–О1 ($\times 3$) 1.480(8), В–О2(ОН) 1.50(2) Å, и гидроксильная группа слегка удалена от атома В. Атом Тм в основной позиции окружен шестью атомами кислорода, образующими изолированные TmO_6 -октаэдры (симметрия $\bar{3}1m$) с расстояниями Тм–О1 ($\times 6$) 2.311(10) Å. Два полярных слоя с противоположной ориентацией вершин тетраэдров соединены TmO_6 -октаэдрами в centrosymmetric непольярные пакеты (рис. 3а). Межпакетное пространство статистически заселено атомами К и молекулами воды H_2O_3 и H_2O_4 (табл. 2). Атомы К координированы 11 атомами кислорода молекул воды, находящихся на расстоянии 2.25–2.52 Å. Кроме беспорядка и статистического заполнения позиций в межпакетном пространстве в структуре наблюдается разупорядочение позиции Тм, которая “размыта” вдоль оси c . По мере удаления от основной позиции Тм в центре октаэдра заселенности дополнительных позиций Тм1–Тм4 уменьшаются (табл. 2, рис. 3а), оставаясь незначительными.

Аналогичный слой присутствует в структурах $\text{KTa}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{OH})_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$ [23] (рис. 4), перрссииита и его синтетического аналога $\text{NdAl}_{2.07}[\text{B}_4\text{O}_{10}]\text{O}_{0.6}$ (табл. 3), где он был обнаружен впервые [33]. В этих структурах слои соединяются в пакеты тригональными призмами (симметрия $\bar{6}2m$), а не октаэдрами. Образование пакетов происходит за счет зеркальной плоскости m_2 , а не за счет центра инверсии, как в новом представителе, что и приводит к различию в пространственных группах и координационных полиэдрах. В К, Та-борате межслоевое пространство заполнено атомами К, ОН-группами и молекулами воды, в Nd, Al-борате – атомами Al и О. Данные позиции с вакансиями заселены статистически.

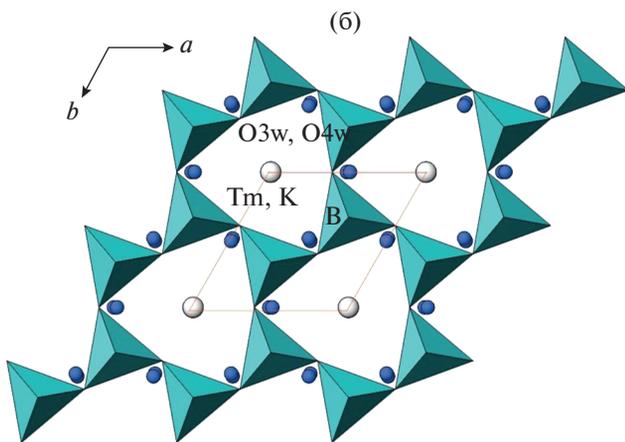
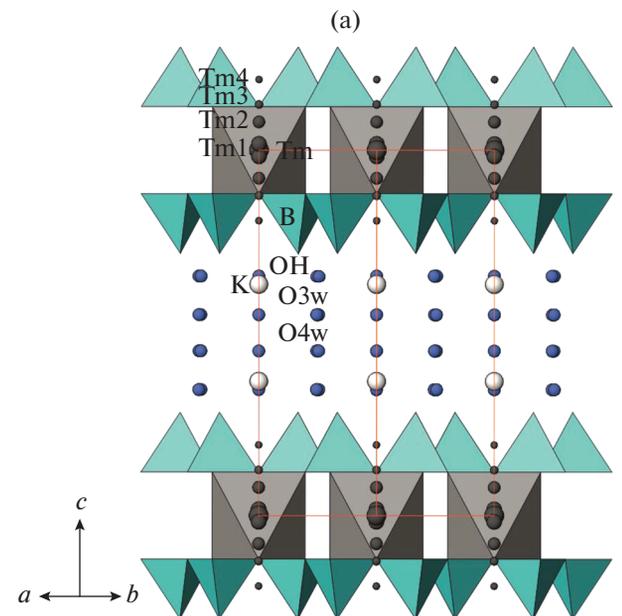


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{KTm[B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: а – боковая проекция, показаны TmO_6 -октаэдры и $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})$ -тетраэдры, статистически заселяющие позиции атомы Тм, атомы К и молекулы H_2O изображены шарами; б – борокислородный тетраэдрический слой в проекции на плоскость ab .

Новое соединение также родственно боратам $\text{KHo[B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (рис. 5а) и $\text{KGd[B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (рис. 5б, табл. 3) [24]. Отличие этих структур от нового К,Тм-бората заключается в том, что к полярным тетраэдрическим слоям присоединяются дополнительные $\text{BO}_2(\text{OH})$ -треугольники, и образуется полиборатный слой $[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_{\infty}^{4-}$ (рис. 5а, 5в). Структура $\text{KHo[B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ имеет ту же симметрию и аналогичный координационный полиэдр атома РЗЭ – HoO_6 -октаэдр (рис. 5а). В структуре $\text{KGd[B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (рис. 5б) реализуется ацентричный вариант с тригональной призмой, как в К,Та-борате, синтетическом Al,Nd-бо-

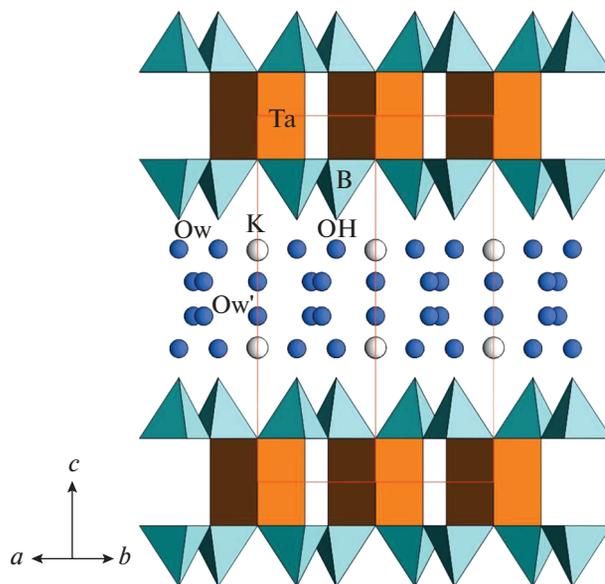


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{KTa[B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{OH})_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$ в боковой проекции: показаны TaO_6 -тригональные призмы и $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})$ -тетраэдры, атомы К и молекулы H_2O изображены шарами.

рате и пепроссиите (табл. 3). Октаэдрическая координация связана с меньшим ионным радиусом Тм и Ho конца ряда РЗЭ по сравнению с радиусом Gd середины ряда или крупным Та. Пространство между пакетами также заселено статистически крупными атомами К, атомами В2 и OH-группами (рис. 5а, 5б), в позициях есть вакансии. Были обнаружены нелинейно-оптические свойства кристаллов К,Gd-бората (сигнал ГВГ в 45 раз превышает сигнал в кварцевом образце) [24].

Таким образом, для кристаллов всех рассмотренных боратов характерны совершенная спайность и низкое качество, в структурах наблюдаются беспорядок и статистическое заселение позиций атомов в межпакетном пространстве. Пакет из октаэдров (призм) и двух слоев из В-тетраэдров является самой стабильной частью всех структур. Для нового К,Тм-бората помимо беспорядка в межпакетном пространстве характерно разупорядочение атомов Тм вдоль оси c структуры. Данный структурный вариант новый для семейства, поскольку в нем сочетаются октаэдрический “сердечник”, как в К,Ho-борате, и простые слюдяные слои без дополнительных треугольников, как в К,Та-борате и пепроссиите.

ВЫВОДЫ

Кристаллы нового бората $\text{KTm[B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ были получены в гидротермальных условиях при температуре 280°C и давлении 100 атм.

Таблица 3. Основные кристаллохимические характеристики структур семейства

Химическая формула, ссылка	$a, c, \text{Å}$	Пр. гр.	КП	Тип слоя и его формула
$\text{KTm}[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, [настоящая работа]	4.547, 12.151	$P\bar{3}1m$	Октаэдр	Тетраэдрический $[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4]_{\infty\infty}$
$\text{NdAl}_{2.07}[\text{V}_4\text{O}_{10}]_{\text{O}_{0.6}}$, [18]	4.588, 9.298	$P\bar{6}2m$	Тригональная призма	Тетраэдрический $[\text{V}_4\text{O}_{10}]_{\infty\infty}$
$\text{KTa}[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{OH})_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$, [11]	4.512, 12.057	$P\bar{6}2m$	Тригональная призма	Тетраэдрический $[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4]_{\infty\infty}$
$\text{KHo}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, [12]	4.508, 12.032	$P\bar{3}1m$	Октаэдр	Тетраэдрический, дополненный треугольниками $[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_{\infty\infty}$
$\text{KGd}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, [12]	4.524, 12.096	$P\bar{6}2m$	Тригональная призма	Тетраэдрический, дополненный треугольниками $[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_{\infty\infty}$

Примечание. КП – координационный полиэдр тяжелого атома.

Структура состоит из полярных слюдopodobных тетраэдрических слоев $[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4]_{\infty\infty}$, которые объединяются с TmO_6 -октаэдрами в неполярные пакеты. Межпакетное пространство заполнено атомами К и молекулами воды, заселяющими позиции с вакансиями статистически. Новый борат принадлежит семейству слоистых структур, таких

как $\text{KTa}[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{OH})_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$, пепроссиита и его синтетического аналога $\text{NdAl}_{2.07}[\text{V}_4\text{O}_{10}]_{\text{O}_{0.6}}$, а также синтетических фаз с усложненным слоем $\text{KHo}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ и $\text{KGd}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. В К, Тм-борате реализована новая комбинация простых слюдяных слоев с TmO_6 -октаэдрами. Самой стабильной частью всех структур является пакет из

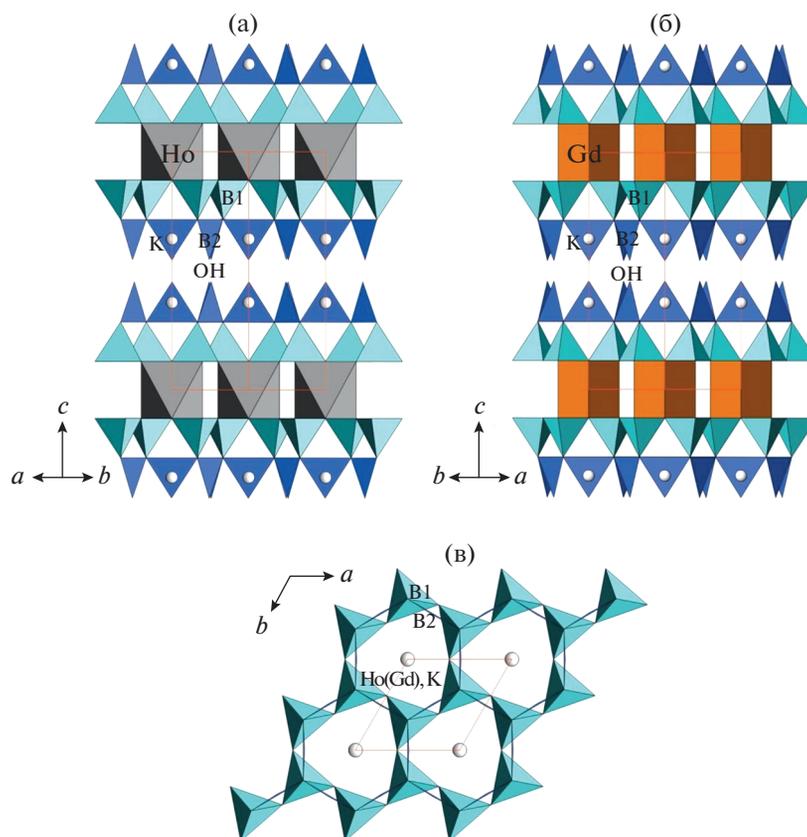


Рис. 5. Кристаллические структуры $\text{KHo}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (а) и $\text{KGd}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (б) в боковых проекциях (показаны HoO_6 -октаэдры и GdO_6 -тригональные призмы соответственно, VO_4 -тетраэдры и $\text{VO}_2(\text{OH})$ -треугольники, атомы К изображены шарами); борокислородный тетраэдрический слой структур в проекции на плоскость ab (в).

октаэдров (призм) и слоев из VO₄-тетраэдров. Совершенная спайность и плохое качество кристаллов связаны с их строением и характерным для них беспорядком в структурах, статистическим заселением позиций атомов в межпакетном пространстве. Для структуры K,Tm-бората также характерно разупорядочение атомов Tm в направлении оси с структуры, что объясняет несколько завышенный фактор расходимости при уточнении структуры.

Синтезированный борат демонстрирует интенсивную эмиссию в синей области видимого света за счет излучательных переходов 4f–4f катиона Tm³⁺. В спектрах излучения фотолюминесценции наиболее интенсивным является переход ¹D₂–³F₄ при 450 нм.

Авторы выражают благодарность С.Ю. Стефановичу за определение сигнала ГВГ и консультации, В.О. Япаскурту за определение состава кристаллов.

Работа выполнена частично в рамках госзадания ИФТТ РАН. Исследование люминесцентных свойств проведено при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-77-10013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/http://www.fiz-karlsruhe.de>
- Crystallography Open Database. crystallography.net/cod
- Christ C.L., Clark J.R. // Phys. Chem. Miner. 1977. V. 2. P. 59.
- Newnham R.E., Redman M.J., Santoro R.P. // J. Am. Ceram. Soc. 1963. V. 46. P. 253.
- Liu Y., Yu F., Wang Zh. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2014. V. 16. P. 7141.
- Илюхин А.Б., Джуринский Б.Ф. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. С. 1625.
- Белоконева Е.Л., Зорина А.П., Димитрова О.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 191.
- Moeller M.H., Schleid T., Emme H. et al. // Z. Natur. B. 2004. V. 59. P. 202.
- Emme H., Valldor M., Pöttgen R., Huppertz H. // Chem. Mater. 2005 V. 17. P. 2707.
- Лубай Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 410 с.
- Qiao X., Cheng Y., Qin L. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 617. P. 946.
- Du P., Yu J.S. // Mater. Res. Bull. 2016. V. 84. P. 303.
- Nikiforov I.V., Deyneko D.V., Spassky D.A. et al. // Mater. Res. Bull. 2020. V. 130. P. 110925.
- Xue Z., Yi Z., Li X. et al. // Biomaterials. 2017. V. 115. P. 90.
- Zhang H., Li Y., Lin Y. et al. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 963.
- Carnall W.T., Fields P.R., Rajak K. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 4424. <https://doi.org/10.1063/1.1669893>
- Tymiński A., Grzyb T. // J. Lumin. 2017. V. 181. P. 411.
- Gruber J. B., Conway J. G. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 4. P. 1178.
- Nadort A., Zhao J., Goldys E.M. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 13099.
- Transition Metal and Rare Earth Compounds Excited States, Transitions, Interactions I / Ed. Yersin H. New York: Springer, 2001. 187 p.
- Runowski M., Shyichuk A., Tymięski A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 20. P. 17269.
- Stefanovich S. Yu. // Extended Abstracts of Eur. Conf. on Lasers and ElectroOptics (CLEO Europe'94). Amsterdam, 1994. P. 249.
- Belokoneva E.L., Stefanovich S. Yu., Dimitrova O.V. // J. Solid State Chem. 2002. V. 195. P. 79.
- Belokoneva E.L., Topnikova A.P., Stefanovich S. Yu. et al. // Solid State Sci. 2015. V. 46. P. 43.
- Agilent (2014). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
- Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
- Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 849.
- Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Dowty E. ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, 2006.
- Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Goł S., Pajczkowska A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 5495.
- Meza-Rocha A.N., Speghini A., Lozada-Morales R., Caldiño U. // Opt. Mater. 2016. V. 58. P. 183.
- Que M., Ci Zh., Wang Yu. Et al. // J. Lumin. 2013. V. 144. P. 64.
- Пушаровский Д.Ю., Карпов О.Г., Леонюк Н.И., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. С. 91.

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ
ЭВДИАЛИТА. IX. БЛОЧНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ В КЛЮЧЕВЫХ ПОЗИЦИЯХ:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Fe-ДЕФИЦИТНОГО ЭВДИАЛИТА
ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА© 2021 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, Н. В. Чуканов^{2,3}, Д. В. Лисицин⁴¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия⁴ Музей Самоцветы Федерального агентства по недропользованию, Москва, Россия

*E-mail: rast@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 02.05.2020 г.

После доработки 10.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализа и ИК-спектроскопии исследованы кристаллическая структура и кристаллохимические особенности Fe-дефицитного высокомарганцевого эвдиалита из Хибинского массива (Кольский п-ов). Параметры элементарной тригональной ячейки минерала: $a = 14.199(1)$, $c = 30.305(1)$ Å, $V = 5291.2(2)$ Å³, пр. гр. $R3m$. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости $R = 4.46\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1937 рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Упрощенная кристаллохимическая формула минерала ($Z = 3$, римскими цифрами указаны координационные числа катионов в ключевых позициях): $M^{1-5}(Na, H_3O)_{15}^{V-X} M^1(Ca, Mn)_6^{VI} M^2(Fe^{IV}, Na^V, Na^V, Mn^{VII}, Mn^V)_3 M^3(Si^{IV}, Nb^{VI}) M^4Si^{IV} Z(Zr, Ti)_3^{VI} [Si_{24}O_{72}](OH, Cl, SO_4)_3 (H_2O, OH) \cdot 1.5H_2O$. Обсуждаются закономерности блочного изоморфизма в минералах группы эвдиалита.

DOI: 10.31857/S0023476121010173

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью минералов с микропористыми гетерополиэдрическими структурами является разнообразие реализующихся в них механизмов гомовалентного, гетеровалентного и блочного изоморфизма [1]. Наиболее ярко эта особенность проявляется в минералах группы эвдиалита (МГЭ), уникальных по сложности кристаллических структур и кристаллохимическому разнообразию входящих в эту группу минеральных видов и разновидностей [2].

Под блочным изоморфизмом понимается способность групп атомов или ионов, имеющих различные конфигурации, замещать друг друга в кристаллических структурах [3]. В МГЭ можно выделить три ключевые позиции, в окрестностях которых такой изоморфизм проявляется наиболее ярко. Прежде всего это позиция $M2$, которая находится между кольцами $M1_6O_{24}$, состоящими из связанных через общие ребра октаэдров $M1O_6$ ($M1 = Ca, Mn, Fe, Na, REE, Sr, Y$). Позицию $M2$ могут заселять катионы, имеющие различные ра-

диусы и координацию – от плоского квадрата до семивершинника: $(Fe^{2+})^{IV}$, $(Fe^{2+})^V$, $(Fe^{3+})^V$, $(Fe^{3+})^{VI}$, $(Mn^{2+})^V$, $(Mn^{2+})^{VI}$, Zr^{IV} , Ta^{IV} , Na^V , Na^{VI} , Na^{VII} (римскими цифрами указаны координационные числа). В основе координационных полиэдров $M2O_5$ и $M2O_7$ находится квадрат, образуемый четырьмя атомами кислорода (ребрами двух октаэдров соседних колец $M1_6O_{24}$). Его дополняют одна или несколько OH-групп, расположенных по одну или обе стороны квадрата. Пяти- или семивершинники, если они одновременно присутствуют в структуре, заполняются статистически.

Блочный изоморфизм в МГЭ реализуется также в микрообластях в окрестности позиций $M3$ и $M4$, располагающихся вблизи центров двух неэквивалентных девятичленных колец Si_9O_{27} . Эти микрообласти могут быть заполнены как тетраэдрами SiO_4 или (реже) AlO_4 , так и октаэдрами (чаще всего NbO_6 и TiO_6 , редко – WO_6 , MnO_6 , NaO_6). [2]. Таким образом, заряд катиона в этих позициях может варьироваться от +1 (Na) до +6 (W), что

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры

Идеализированная формула	$[\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{O})_3][\text{Ca}_5\text{Mn}_1]\text{Zr}_3[(\text{Fe},\text{Mn})_{1.7}\text{Na}_{1.3}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}](\text{OH},\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
$a, c, \text{Å}$	14.199(1), 30.305(1)
$V, \text{Å}^3$	5291.2(2)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R3m, 3$
Размеры кристалла, мм	$0.15 \times 0.12 \times 0.27$
Дифрактометр	Xcalibur Eos CCD Oxford Diffraction
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha; 0.71073$
Тип сканирования	ω
Пределы h, k, l	$0 \leq h \leq 19, 0 \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 48$
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	0.8
Общее количество/ число независимых отражений с $F > 3\sigma F$	29635/1937
Метод уточнения	МНК по F
$R, \%$	4.6
Программа	AREN [4]

возможно только при блочном изоморфизме. В настоящей работе изучен образец МГЭ с особенностями блочного изоморфизма в окрестности позиции $M2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный в настоящей работе МГЭ происходит из ультраапаитового пегматита, вскрытого подземными выработками рудника Олений Ручей. Минерал найден одним из авторов (Д.В. Лисицин) в отвалах рудника в двух различающихся по минеральному составу пегматитовых глыбах, представляющих, по всей видимости, разные зоны единого пегматитового тела. В одном случае МГЭ образует изометричные зерна коричневого и коричневатого-желтого цвета размером до 30 мм, реже – четкие блестящие кристаллы размером до 5 мм в мелких полостях в ассоциации с лампрофиллитом, виллиомитом, пектолитом, джерфшеритом, эгирином и микроклином. В другом случае он образует массивные каймы (толщиной до 1 см) темно-коричневого цвета вокруг зерен красного эвдиалита обычного (“классического”) состава в почти мономинеральной (с редкими включениями пластинчатых кристаллов лампрофиллита) эгириновой породе. Для рентгеноструктурного анализа (РСА) использован обломок кристалла первого типа. Минерал исследован с при-

менением комплекса методов – микрозондового анализа, ИК-спектроскопии и РСА.

Химический состав определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и с использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157–180 нм. Пределы содержания компонентов, отражающие неоднородность состава изученного образца, следующие (в расчете на сумму $\text{Si} + \text{Nb} = 26$ атомов на формулу): $\text{Na}_{11-13}\text{K}_{0.5-0.7}\text{Ln}_{0.1-0.3}\text{Ca}_{4.8-5.3}\text{Mn}_{1.3-1.7}\text{Fe}_{0.8-1.1}\text{Zr}_{2.3-2.7}\text{Ti}_{0.3-0.6}\text{Hf}_{0-0.05}\text{Nb}_{0.1-0.2}\text{Si}_{25.8-25.9}\text{Cl}_{0.5-0.6}\text{S}_{0.2-0.3}\text{O}_x \cdot n(\text{H}_3\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH})$.

Для сбора дифракционных данных на CCD-дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction ($\text{MoK}\alpha$ -излучение) использован фрагмент монокристалла изометричной формы. Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1. Параметры тригональной элементарной ячейки: $a = 14.199(1), c = 30.305(1) \text{ Å}, V = 5291.2(2) \text{ Å}^3$, пр. гр. $R3m$.

В качестве стартового набора использованы координаты атомов каркаса низкожелезистого эвдиалита [5]. Остальные позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Состав катионов в некоторых позициях уточняли с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [4]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 2–4.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Fe-ДЕФИЦИТНОГО ОБРАЗЦА

Основные особенности состава и строения изученного МГЭ отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 3$), которая хорошо согласуется с эмпирической: $^{N1-5}[(\text{Na}_{11.1}(\text{H}_3\text{O})_{2.4}\text{Ln}_{0.3})^{N6}[\text{K}_{0.5}]^{M1}[\text{Ca}_{4.9}(\text{Mn}_{1.1})]^{M2}[\text{Fe}_{0.9}^{\text{IV}}\text{Na}_{0.6}^{\text{VI}}\text{Na}_{0.6}^{\text{V}}\text{Mn}_{0.5}^{\text{VII}}(\text{Mn},\text{Fe})_{0.3}^{\text{V}}]^{M3,M4}[\text{Si}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}]^Z[\text{Zr}_{2.6}\text{Ti}_{0.4}][\text{Si}_{24}\text{O}_{72}][\text{SO}_4]_{0.25}(\text{OH})_{2.4}\text{Cl}_{0.5}(\text{H}_2\text{O},\text{OH}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, где квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры, а римскими цифрами обозначены координационные числа катионов. Идеализированная формула ($Z = 3$): $[\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{O})_3][\text{Ca}_5\text{Mn}_1]\text{Zr}_3[(\text{Fe}, \text{Mn})_{1.7}\text{Na}_{1.3}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}](\text{OH},\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллическая структура изученного образца хорошо согласуется с его ИК-спектром (рис. 1). Полоса при 3488 см^{-1} относится к O–H-валентным колебаниям молекул воды и OH-групп. Широкое плечо при 2950 см^{-1} свидетельствует о присутствии в минерале кислотных групп (предполо-

жительно, ионов H_3O^+). Полоса при 1648 см^{-1} относится к деформационным колебаниям молекул воды. Присутствие сульфатных анионов проявляется в виде слабо выраженного плеча при 1120 см^{-1} . Четкая полоса при 932 см^{-1} отражает высокое содержание кремния в позициях *M3* и *M4*. Полосы валентных колебаний полиэдров FeO_4 и $(\text{Mn,Fe})\text{O}_5$ (соответственно при 540 и 523 см^{-1}) имеют низкие интенсивности, что, очевидно, связано с низким содержанием этих полиэдров вследствие вхождения значительных количеств Na в позицию *M2*. Полосы ИК-спектра отмечены в соответствии с [2].

Особенностью химического состава изученного образца является пониженное содержание кальция, железа и циркония при высоком содержании кремния. Для построения шестичленного кольца необходимы шесть атомов кальция на формулу ($Z = 3$), и в данном случае при его недостатке (пять атомов) в позицию октаэдра статистически входит марганец. Центральная позиция расщеплена на две с расстояниями между ними $0.207(7)\text{ \AA}$. Са-подпозиция характеризуется расстояниями *M1a*–O в пределах $2.253(7)$ – $2.419(5)\text{ \AA}$. Для второй подпозиции с заселенностью 18% Mn расстояния *M1b*–O = $2.195(9)$ – $2.439(9)\text{ \AA}$. Расщепление позиции в октаэдре шестичленного кольца со смешанной заселенностью наблюдалось и ранее, но его уточнение выполнено впервые.

Параллельные ребра октаэдров, принадлежащих соседним шестичленным кольцам, образуют полиэдр, по своей конфигурации близкий к плоскому квадрату и координирующий ключевую позицию *M2a*. По обе стороны от квадрата локализовано 10 пиков на коротких расстояниях друг от друга, отвечающих катионам Fe, Mn и Na, а также OH- и H_2O -группам (рис. 2). Центр квадрата занят катионами Fe с расстояниями до атомов O квадрата в пределах *M2a*–O = $2.10(1)$ – $2.15(1)\text{ \AA}$. По одну сторону квадрата расположены две подпозиции, смещенные из его центра на расстояния *M2a*–*M2d* = $0.24(2)$ и *M2a*–*M2b* = $0.58(1)\text{ \AA}$, занятые атомами Na и Mn соответственно. Их координата на основе квадрата дополнена до шести со средним расстоянием 2.35 \AA и до пяти при среднем расстоянии 2.157 \AA соответственно. По другую сторону квадрата находятся также две подпозиции на расстояниях *M2a*–*M2c* = $0.57(1)$ и *M2a*–*M2e* = $1.29(1)\text{ \AA}$. Их координату также составляют атомы кислорода в квадрате, в первом случае дополненную до октаэдра (статистически – семивершинника за счет X-аниона на оси третьего порядка) со средним расстоянием *M2c*–O = 2.31 и во втором – до пятивершинника с расстоянием 2.54 \AA . Полиэдры заселены атомами Mn (с примесью Fe) и атомами Na соответственно. С учетом заселенности этих подпозиций преоб-

Таблица 2. Координаты, кратность позиций (Q) и эквивалентные параметры смещений ($B_{\text{экр}}$) атомов каркаса

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$B_{\text{экр}}, \text{ \AA}^2$
Z	0.3293(1)	0.1646(1)	0.1669(1)	9	1.48(2)
Si1	0.5259(2)	0.2630(1)	0.2509(1)	9	1.5(1)
Si2	–0.0071(1)	0.6036(1)	0.0970(1)	18	1.29(7)
Si3	0.2065(1)	0.4130(2)	0.0778(1)	9	1.4(1)
Si4	0.0866(2)	0.5433(2)	0.2592(1)	9	1.6(1)
Si5	0.0554(1)	0.3256(1)	0.2359(1)	18	1.24(7)
Si6	0.1411(2)	0.0705(1)	0.0821(1)	9	1.1(1)
O1	0.4709(7)	0.2355(5)	0.2015(2)	9	2.0(4)
O2	0.2617(6)	0.0299(6)	0.2058(2)	18	2.7(2)
O3	0.4074(6)	0.3034(6)	0.1274(2)	18	2.4(3)
O4	0.6054(3)	0.3946(3)	0.2518(3)	9	1.7(4)
O5	0.4391(8)	0.2191(6)	0.2884(2)	9	2.2(4)
O6	0.4086(5)	0.0349(5)	0.0454(1)	18	1.8(2)
O7	0.0958(6)	0.3767(7)	0.1081(2)	18	2.4(2)
O8	0.0200(8)	0.5100(5)	0.1111(2)	9	1.7(3)
O9	0.2728(5)	0.5456(7)	0.0657(4)	9	4.3(4)
O10	0.1814(4)	0.3629(6)	0.0282(3)	9	2.1(3)
O11	0.0247(7)	0.5123(5)	0.3025(3)	9	1.7(4)
O12	0.1750(4)	0.3509(6)	0.2161(2)	9	2.1(4)
O13	0.0385(6)	0.2962(6)	0.2870(2)	18	2.4(2)
O14	0.3882(6)	0.4390(5)	0.2262(2)	18	2.8(2)
O15	0.3936(4)	0.6064(4)	0.2540(4)	9	3.4(4)
O16	0.0634(4)	0.1269(6)	0.0756(3)	9	2.5(4)
O17	0.1891(9)	0.0945(6)	0.1297(3)	9	2.8(3)
O18	0.2242(7)	0.1121(5)	0.0417(3)	9	2.1(3)

Примечание. Заселенность позиций всех атомов равна единице.

ладающим катионом в *M2*-микрообласти является железо при его общем пониженном содержании (табл. 4).

Видообразующие позиции *M3* и *M4* располагаются на оси третьего порядка вблизи центров двух неэквивалентных девятичленных кремнекислородных колец Si_9O_{27} и расщеплены на три подпозиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга: *M3a*–*M3b* = $0.79(1)$, *M3a*–*M3c* = $1.35(1)$, *M3b*–*M3c* = $0.55(1)$, *M4a*–*M4b* = $0.49(2)$, *M4a*–*M4c* = $1.66(1)$, *M4b*–*M4c* = $1.16(2)\text{ \AA}$. Все подпозиции заселены статистически и содержат атомы кремния при небольшой примеси ниобия (табл. 5).

Крупные катионы распределяются по шести цеолитоподобным полостям каркаса, в которых *N*-позиции (кроме *N6*) расщепляются на две–четыре подпозиции (табл. 3, 4). В одной полости подпозиции отстоят друг от друга на расстояниях

Таблица 3. Координаты, кратность (Q) и заселенность (q) позиций и эквивалентные параметры смещений атомов ключевых и внекаркасных позиций

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв}/\text{изо}}, \text{Å}^2$
<i>M1a</i>	0.4094(1)	0.3352(1)	0.3332(1)	18	0.82(1)	0.74(2)
<i>M1b</i>	0.0041(7)	0.2731(5)	-0.0022(2)	18	0.18(1)	1.09(6)
<i>M2a</i>	-0.0097(8)	0.4952(5)	-0.0008(3)	9	0.30(1)	1.35(6)
<i>M2b</i>	0.4812(4)	0.5188(4)	-0.0003(3)	9	0.10(1)	0.4(1)
<i>M2c</i>	0.5281(3)	0.4719(3)	-0.0038(2)	9	0.19(1)	1.51(9)
<i>M2d</i>	0.166(1)	0.332(2)	0.3257(5)	9	0.21(2)	3.0(4)
<i>M2e</i>	0.557(1)	0.443(1)	-0.005(1)	9	0.20(5)	5.6(4)
<i>M3a</i>	0.3334	0.6667	0.2451(3)	3	0.49(2)	1.1(3)
<i>M3b</i>	0.3334	0.6667	0.2714(3)	3	0.42(2)	2.3(1)
<i>M3c</i>	0.3334	0.6667	0.2897(3)	3	0.09(1)	1.9(2)
<i>M4a</i>	0.3334	0.6667	0.0339(7)	3	0.11(1)	2.0(2)
<i>M4b</i>	0.3334	0.6667	0.0504(5)	3	0.53(3)	4.3(1)
<i>M4c</i>	0.3334	0.6667	0.0889(7)	3	0.36(3)	2.4(1)
S	0.6667	0.3334	0.047(1)	3	0.25(5)	7.2(3)
<i>N1a</i>	0.1091(5)	0.2176(8)	0.1545(3)	9	0.50(2)	2.4(3)
<i>N1b</i>	0.0958(9)	0.192(1)	0.1664(6)	9	0.49(3)	5.3(3)
<i>N2a</i>	0.5586(4)	0.4414(4)	0.1801(2)	9	0.49(1)	4.88(7)
<i>N2b</i>	0.5898(6)	0.1797(9)	0.1640(6)	9	0.30(1)	2.4(3)
<i>N2c</i>	0.546(1)	0.454(1)	0.188(1)	9	0.18(2)	3.8(4)
<i>N3a</i>	0.225(1)	0.1125(9)	0.2823(3)	9	0.48(2)	2.8(4)
<i>N3b</i>	0.191(1)	0.096(1)	0.2840(5)	9	0.34(2)	2.1(2)
<i>N3c</i>	0.224(4)	0.112(3)	0.271(1)	9	0.18(3)	2.8(5)
<i>N4a</i>	0.445(1)	0.2224(8)	0.0544(5)	9	0.45(3)	2.8(3)
<i>N4b</i>	0.475(1)	0.2373(9)	0.0388(5)	9	0.33(1)	1.3(2)
<i>N4c</i>	0.433(2)	0.216(1)	0.0498(9)	9	0.26(2)	2.6(3)
<i>N5a</i>	0.246(2)	0.491(3)	0.172(1)	9	0.1(1)	3.8(9)*
<i>N5b</i>	0.415(1)	0.585(1)	0.163(1)	9	0.2(1)	6.9(9)
<i>N5c</i>	0.258(1)	0.515(2)	0.181(1)	9	0.1(1)	4.9(5)*
<i>N5d</i>	0.194(3)	0.597(2)	0.148(2)	9	0.2(1)	7.7(5)
<i>N6</i>	0	0	0.0004(1)	3	0.5(1)	4.42(1)
<i>O_S1</i>	0.619(2)	0.238(2)	0.035(3)	9	0.23(4)	7.0(5)
<i>O_S2</i>	0.6667	0.3334	0.093(2)	3	0.24(6)	2.8(9)
<i>OH1</i>	0.3334	0.6667	0.3200(1)	3	0.4(5)	3(1)
<i>OH2</i>	0.3334	0.6667	0	3	0.4(5)	3(1)
<i>OH3</i>	0.3334	0.6667	0.1926(7)	3	0.51(4)	1(1)*
<i>OH4</i>	0.3334	0.6667	0.143(2)	3	0.5(1)	3.6(5)*
(H ₂ O,OH)1	0.147(6)	0.574(4)	0.006(1)	9	0.27(4)	6.2(4)
(H ₂ O,OH)2	0.208(5)	0.604(3)	0.002(1)	9	0.26(4)	5.2(4)
(H ₂ O,OH)3	0.281(3)	0.564(5)	0.325(3)	9	0.46(7)	3.8(5)*
<i>X1a</i>	0	0	0.2361(7)	3	0.49(4)	5.6(3)
<i>X1b</i>	0	0	0.262(1)	3	0.3(6)	5(1)
<i>X1c</i>	0	0	0.293(1)	3	0.21(6)	2.2(8)
<i>X2a</i>	0.6667	0.3334	0.109(1)	3	0.38(8)	4(1)*
<i>X2b</i>	0.6667	0.3334	0.136(2)	3	0.38(1)	3.9(8)*

Примечание. *X1a* = Cl; *X1b* = H₂O; *X1c* = H₂O; *X2a*, *X2b* = H₂O.

Таблица 4. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Мин.	Макс.	Среднее
<i>Z</i>	2.6Zr + 0.4Ti	6	2.032(7)	2.088(8)	2.054
<i>M1a</i>	4.9Ca	6	2.253(7)	2.419(5)	2.356
<i>M1b</i>	1.1Mn	6	2.195(9)	2.439(9)	2.338
<i>M2a</i>	0.9Fe	4	2.10(1)	2.15(1)	2.12
<i>M2b</i>	0.3Mn	5	2.090(9)	2.258(8)	2.157
<i>M2c</i>	0.5(Mn,Fe)	7	2.14(4)	2.53(4)	2.31
<i>M2d</i>	0.7Na	6	2.02(3)	2.74(7)	2.35
<i>M2e</i>	0.6Na	5	2.30(3)	2.90(2)	2.54
<i>M3a</i>	0.49Si	4	1.507(9)	1.58(2)	1.525
<i>M3b</i>	0.42Si	4	1.47(1)	1.574(5)	1.548
<i>M3c</i>	0.09Nb	6	1.7(1)	1.83(7)	1.77
<i>M4a</i>	0.01Nb	6	1.77(1)	1.82(5)	1.80
<i>M4b</i>	0.53Si	4	1.52(1)	1.56(1)	1.55
<i>M4c</i>	0.36Si	4	1.64(1)	1.64(5)	1.64
<i>N1a</i>	1.5Na	9	2.48(1)	2.74(1)	2.64
<i>N1b</i>	1.5Na	7	2.35(1)	2.86(2)	2.53
<i>N2a</i>	1.2Na + 0.3Ce	9	2.45(1)	2.96(3)	2.68
<i>N2b</i>	0.9Na	8	2.43(2)	3.00(2)	2.62
<i>N2c</i>	0.6Na	8	2.47(1)	2.79(1)	2.62
<i>N3a</i>	1.44Na	10	2.41(1)	2.88(4)	2.69
<i>N3b</i>	1.0Na	10	2.36(1)	2.90(1)	2.75
<i>N3c</i>	0.56H ₃ O	9	2.45(5)	2.95(4)	2.67
<i>N4a</i>	1.35Na	10	2.43(2)	2.96(3)	2.63
<i>N4b</i>	1.0Na	10	2.37(3)	2.87(2)	2.64
<i>N4c</i>	0.65Na	8	2.42(2)	2.76(2)	2.72
<i>N5a</i>	0.3H ₃ O	7	2.18(3)	2.97(3)	2.59
<i>N5b</i>	0.6H ₃ O	5	2.19(2)	2.80(3)	2.57
<i>N5c</i>	0.3H ₃ O	9	2.18(4)	2.91(2)	2.47
<i>N5d</i>	0.6H ₃ O	9	2.18(4)	2.96(5)	2.60
<i>N6</i>	0.5K	9	2.76(2)	3.02(1)	2.89
<i>S</i>	0.25S	4	1.22(3)	1.38(8)	1.26

Примечание. Расстояния для SiO₄-тетраэдров каркаса опущены в виду их стандартных значений.

N1a–*N1b* = 0.48(2) Å. В другой позиция расщепляется на три с расстояниями между ними *N2a*–*N2b* = 0.90(1), *N2a*–*N2c* = 0.38(2) и *N2b*–*N2c* = 1.28(2) Å. В третьей полости центральная позиция расщепляется на три, разнесенные на расстояния *N3a*–*N3b* = 0.41(2), *N3a*–*N3c* = 0.33(3) и *N3b*–*N3c* = 0.55(4) Å. Расстояния в четвертой полости *N4a*–*N4b*, *N4a*–*N4c* и *N4b*–*N4c* равны 0.59(2), 0.20(2) и 0.61(3) Å соответственно. Полость, ограниченная сверху и снизу кольцами Si₉O₂₇, содержит четыре подпозиции, разнесен-

ные на расстояния от 0.40 до 2.1 Å, а также OH-группы в апикальных вершинах SiO₄-тетраэдров, развернутых внутрь полости. Оксониевые группы в подпозициях *N1*–*N5* формируют пяти-, семи- и девятивершинные полиэдры, а атомы К находятся в центре шестерного кольца из *M1*-октаэдров в позиции *N6* с КЧ = 9 и заселенностью 0.5. Все *N*-подпозиции заняты атомами натрия и группами H₃O. В *N2a*-подпозицию входят в виде примеси атомы лантаноидов.

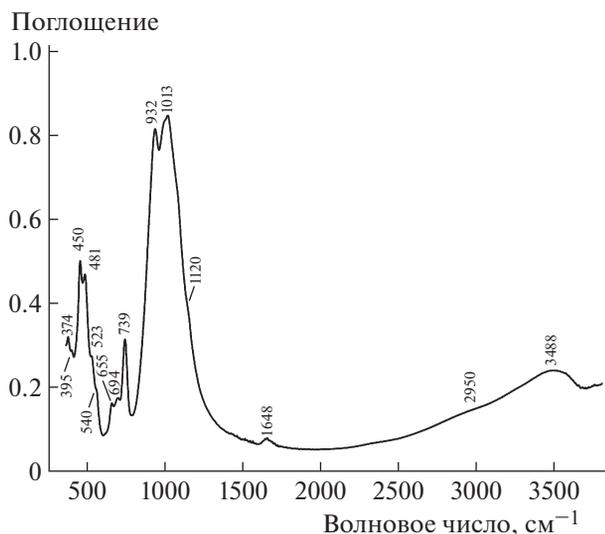


Рис. 1. ИК-спектр МГЭ из рудника Олений Ручей.

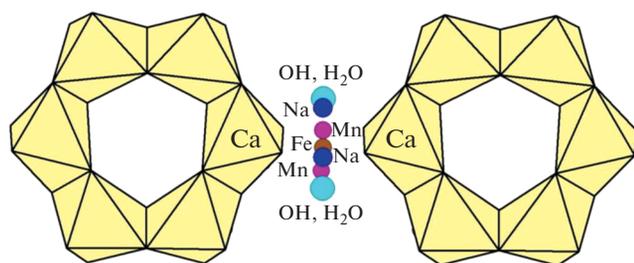


Рис. 2. Распределение катионов и OH(H₂O)-групп в M₂-микрообласти.

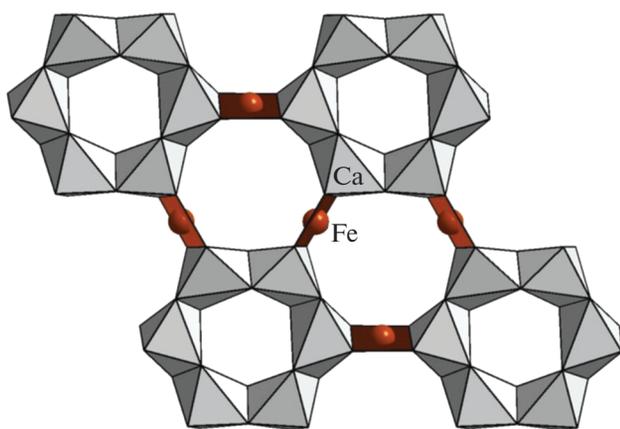


Рис. 3. Фрагмент слоя, образованного шестичленными кольцами октаэдров и ионами Fe²⁺ в координации плоского квадрата.

Анионная позиция X₁, расположенная на оси третьего порядка, расщеплена на три подпозиции. Атом хлора в X_{1a} находится на расстояниях X_{1a}–X_{1b} = 0.77(4), X_{1a}–X_{1c} = 1.71(4) Å от подпозиций, заселенных молекулами воды. Расстояние

между молекулами воды X_{1b}–X_{1c} = 0.93(5) Å. Все три подпозиции входят в окружение полиэдров N_{3a}, N_{3b} и N_{3c}. Позиция X₂ также расщеплена на три, находящиеся на расстояниях X_{2a}–X_{2b} = 0.83(8), X_{2a}–O_s = 0.49(8), X_{2b}–O_s = 1.32(9) Å друг от друга и статистически занятые атомом кислорода в вершине SO₄-тетраэдра и молекулами воды, входящими в полиэдры N_{2a}, N_{2b}, N_{4a} и N_{4b} (табл. 3, 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Катионы M₂-микрообласти располагаются в плоскости шестичленных колец, перпендикулярной оси третьего порядка. Их полиэдры объединяют M₁-октаэдры шестичленных колец и M₃(M₄)-октаэдры на осях 3. Позиция M₂ находится в центре квадрата (рис. 3), образованного ребрами октаэдров соседних шестичленных колец, и может расщепляться на две и больше подпозиций, которые формируют полиэдры нескольких типов на базе квадрата с добавлением OH-групп, принадлежащих осевым M₃(M₄)-октаэдрам. В высококремниевых образцах этот квадрат достраивается до M₂-полиэдров при добавлении OH-групп осевых тетраэдров SiO₃(OH) и/или молекул воды.

M₂-квадрат заполняется атомами Fe²⁺, реже – Na; в качестве подчиненных и примесных компонентов в этой позиции могут присутствовать также Zr, Hf и Ta. Двухвалентное железо в квадратной координации – “визитная карточка” эвдиалита *sensu stricto* [6], а аналогичная координация натрия – специфическая особенность структуры аллуайвита [7]. Элементы в центре квадрата различны по своей валентности и ионным радиусам, что влияет на размеры и форму квадратов. Наиболее крупный полиэдр – NaO₄ (среднее расстояние Na–O = 2.2 Å), самый маленький – FeO₄ (Fe–O = 2.0–2.1 Å), а форма этих полиэдров может трансформироваться – от квадрата до прямоугольника или трапеции [2]. Если атомы железа и натрия в квадратной координации не вызывают возражений, то вопрос о Zr и Ta относится к разряду дискуссионных. В соответствии с локальным балансом зарядов на анионах, образующих квадрат, для центрального катиона предпочтительнее заряд меньше +4, и тем более он не может быть выше. Однако в гиперциркониевых образцах избыток циркония входит в позицию в центре квадрата наряду с другими элементами. Методом РСА было зафиксировано присутствие в центре плоского квадрата (Zr + Hf) в гидратированном эвдиалите [8], а также Ta в высокотанталовом МГЭ [9]. Сильные связи, отвечающие самым коротким расстояниям 2.035(7) и 2.116(8) Å, осуществляются между атомами Ta и четырьмя атомами кислорода, координирующими Ta по квад-

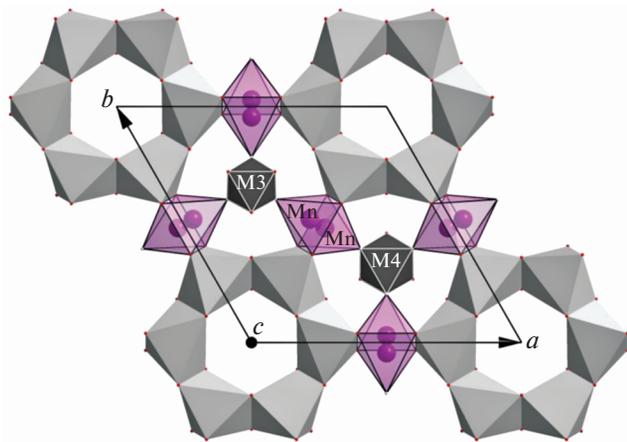


Рис. 4. $M2$ -пятивершинники, ориентированные в противоположные стороны, статистически замещаемые $M2$ -октаэдром в структуре манганозвдиалита.

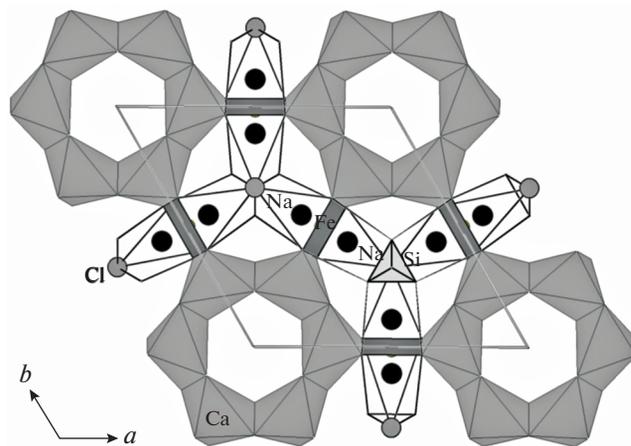


Рис. 5. Объединение шестичленных колец октаэдров полиэдрами FeO_4 и NaO_6Cl .

рату, и гораздо более слабые взаимодействия Ta с двумя другими лигандами (ОН-группами) на расстояниях 2.44(2) и 2.66(1) Å соответственно. В этом случае отклонение от локального баланса зарядов смягчается за счет дальнедействующих кулоновских взаимодействий с двумя атомами кислорода (с расстояниями Ta–O до 2.66 Å), формально дополняющими координационную сферу Ta до искаженного октаэдра.

$M2$ -полуоктаэдр, или квадратная пирамида, – пятивершинник, образующийся на базе квадрата с добавлением ОН-группы, принадлежащей $M3$ - или $M4$ -октаэдрам на осях третьего порядка (рис. 4). Этот полиэдр могут заселять ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Na^+ и Zr^{4+} . “Визитной карточкой” кентбруксита можно считать Mn-пятивершинник [10]. Замещение марганца железом в пятивершинниках установлено в близких по строению к кентбрукситу минералах – феррокентбруксита [11], георгансановите [12], тасеките [13], фекличевите [14], гольшевите [15] и ряде разновидностей МГЭ [2]. В этих минералах пятые вершины координационных полиэдров располагаются по одну сторону от плоскости квадрата, что подчеркивает ацентричный характер структуры (приводящий к стойкому проявлению пьезоэффекта в георгансановите) в отличие от близкой к centrosymmetric структуры звдиалита и его аналогов. В большинстве случаев в окрестности $M2$ статистически реализуются ориентированные различными образом пятивершинники [2].

$M2$ -октаэдр образуется, когда квадратная координация дополняется двумя ОН-группами осевых $M3$ ($M4$)-октаэдров либо молекулами воды (рис. 4). В эти полиэдры могут входить атомы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti, Hf, Zr, Mn, Na, Mg. Примерами минералов с $M2$ -октаэдрами являются манганозвдиалит (Mn) [16] и икранит (Fe) [17, 18]. Наиболее

крупные $M2$ -полиэдры – семершинники, построенные на основе квадрата и атомов кислорода каркаса. В них чаще всего располагаются атомы Na, а иногда Mn и Zr (рис. 5). Na-семершинники доминируют в структурах [5, 19], а также зафиксированы в структурах промежуточного члена изоморфного ряда манганозвдиалит–иллюхинит [20] и минерала ряда звдиалит–сергеванит [21] с расстояниями Na–O 2.23(4)–2.96(3) и 2.33(1)–3.01(1) Å соответственно. Чаще всего разнообразные полиэдры находятся в комбинации друг с другом и имеют общие с $M1$ -октаэдрами ребра, а с осевыми октаэдрами – вершины, в результате формируются локальные полиэдрические фрагменты пяти типов, которые заполняют статистически катионы с разными ионными радиусами и зарядами:

1. $M2^{IV} + M1^{VI} + M1^{VI}$;
2. $M2^V + M1^{VI} + M1^{VI} + M3^{VI}$;
3. $M2^V + M1^{VI} + M1^{VI} + M4^{VI}$;
4. $M2^{VI} + M1^{VI} + M1^{VI} + M3^{VI} + M4^{VI}$;
5. $M2^{VII} + M1^{VI} + M1^{VI} + M3^{VI} + M4^{VI}$.

В заполнении $M1^{VI}$ -октаэдра могут участвовать Ca, Mn, Fe, Na, REE, Sr, Y (в дуалите в одном модуле статистически присутствует вся эта группа элементов, кроме Y) [2]. В результате в каждом минерале реализуется определенная комбинация локальных составов для пар $M1$ - и $M2$ -полиэдров, отвечающая условиям локального баланса валентностей на атомах кислорода, общих для этих полиэдров. Общие вершины полиэдров $M2$ и $M3^{VI}$ ($M4^{VI}$) могут быть реализованы при всех вариантах их заселения. Например, в минералах ряда кентбруксит–феррокентбруксит и барсановите установлены комбинации Mn(Fe)-пятивершинников с NbO_6 -октаэдрами (в частности, Fe-пятивершинник в тасеките из Одихинча [22] об-

разует кластер [NbFe₃]), а в вольфрамсодержащих аналогах кентбруксита (хомяковит и манганхомяковит [23] и йонсенит-(Се) [24]) эти же пятивершинники сочетаются с WO₆-октаэдрами. Заряд в таких случаях регулируется за счет О или ОН-группы в общей вершине. Большая избирательность возможна при распределении катионов с учетом наличия общего ребра M₂-полиэдров и M₁-октаэдров. Для высококальциевых минералов (моговидит [25], фекличевит [14], голышевит [15], феррофекличевит [26]) возможно заселение M₂-полиэдров всех типов не только двухвалентными, но и четырех- и пятивалентными элементами. В других случаях реализуются комбинации одно-, двух- и трехвалентных элементов в M₁-октаэдре и элементов с зарядом от +1 до +5 в M₂-полиэдрах.

ВЫВОДЫ

Особенностью изученного образца является высокая структурная сепарация химических элементов в микрообласти M₂, приводящая к статистической реализации четырех типов полиэдров и пяти типов локальных полиэдрических фрагментов со статистическим заполнением их катионами Са, Fe, Mn и Na. Минерал представляет яркий пример блочного изоморфизма в окрестности позиции M₂. В изученном минерале локализована сульфатная группа в X-анионной части структуры и впервые установлено расщепление смешанной позиции в октаэдре шестичленного кольца.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки РФ (проект RFMEFI62119X0035) в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части рентгеноструктурного анализа и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12005) в части кристаллохимического анализа микропористых минералов группы эвдиалита. Исследования методом ИК-спектроскопии проведены в соответствии с темой Государственного задания (номер государственного учета ААА-А19-119092390076-7). Работы по анализу химического состава и диагностики ассоциирующих минералов выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007_мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chukanov N.V., Pekov I.V.* // Micro- and Mesoporous Mineral Phases. Series: Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds. Ferraris G., Merlino S. Washington: Mineralogical Society of America, 2005. V. 57. P. 105.

2. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
3. *Солодовников С.Ф.* Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии. Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2005. 114 с.
4. *Андрианов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
5. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // Докл. РАН. Химия. 1998. Т. 362. № 6. С. 784.
6. *Гольшев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 6. С. 1119.
7. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Андрианов В.И., Гусев А.И.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1379.
8. *Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P.* // Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. P. 875.
9. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Меккель Ш.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 250.
10. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 207.
11. *Johnsen O., Gault R.A., Grice J.D.* // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 55.
12. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Екименкова И.А., Расцветаева Р.К.* // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2005. № 6. С. 47.
13. *Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1010.
14. *Расцветаева Р.К., Екименкова И.А., Пеков И.В.* // Докл. РАН. 1999. Т. 368. № 5. С. 636.
15. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 590.
16. *Номура С.Ф., Атенцио Д., Чуканов Н.В. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2010. Т. 139. № 4. С. 35.
17. *Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 5. С. 625.
18. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 775.
19. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Верин И.А.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 446.
20. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Меккель Ш. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 32.
21. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Ван К.В.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 555.
22. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Зайцев В.А. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 392.
23. *Johnsen O., Gault R.A., Grice J.D., Ercit T.S.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 893.
24. *Grice J.D., Gault R.A.* // Can. Mineral. 2006. V. 44. P. 105.
25. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Докл. РАН. 2005. Т. 400. № 5. С. 640.
26. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Сипавина Л.В., Воронин М.В.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. (в печати).

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ
ЭВДИАЛИТА. X. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНОГО
ЧЛЕНА РЯДА РАСЛАКИТ–СЕРГЕВАНИТ© 2021 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, Н. В. Чуканов^{2,3}¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: rast@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 17.06.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2020 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализа и ИК-спектроскопии исследован промежуточный член ряда твердых растворов раслакиит–сергеванит. Параметры элементарной тригональной ячейки минерала: $a = 14.208(1)$, $c = 30.384(1)$ Å, $V = 5311.80(6)$ Å³, пр. гр. R3. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости $R = 4.59\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 3394 рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Упрощенная формула минерала ($Z = 3$): $[\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{O})_2][\text{Ca}_3(\text{Fe}_{1.5}\text{Mn}_{1.5})]\text{Zr}_3[\text{Na}_2\text{Zr}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}]\text{OH}_4$. Впервые установлено расщепление позиции шестичленного кольца октаэдров, преимущественно заселенной Fe и Mn. Обсуждаются проблемы генезиса низкокальциевых минералов группы эвдиалита.

DOI: 10.31857/S0023476121010185

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия минералы группы эвдиалита (МГЭ) привлекают внимание многих исследователей и технологов. Повышенный интерес к этим минералам вызван как совокупностью их кристаллохимических особенностей, так и тем фактом, что МГЭ являются концентраторами ряда редких элементов (Zr, Hf, Nb, лантаноидов Ln и других) и рассматриваются как потенциальное сырье – источник этих элементов.

Состав МГЭ с учетом кристаллохимических особенностей по рекомендациям Подкомитета по эвдиалитам при КНМНК ММА [1] может быть описан общей формулой $N(1)_3N(2)_3N(3)_3N(4)_3N(5)_3M(1)_6M(2)_{3-6}M(3)M(4)Z_3[\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]\text{O}'_{4-6}\text{X}_2$. Буквенные обозначения характеризуют набор элементов, а также их положение в структуре. При общем структурном мотиве, в основе которого лежит гетерополиэдрический каркас, состоящий из колец ^{IV}Si₃O₉, ^{IV}Si₉O₂₇ и ^{VI}M₁₆O₂₄ (M1 = Ca, Mn²⁺, Fe²⁺, Na, Ln; римскими цифрами обозначены координационные числа), соединенных между собой дополнительными катионами в позициях M2 и ^{VI}Z (M2 = Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zr, Ta, Na; Z = Zr, Ti, Nb), МГЭ характеризуются уникальным химическим и структурным разнообразием [2–4]. Координационное число (КЧ) позиции M2 может

варьироваться от 4 (плоский квадрат) до 7. Дополнительный вклад в кристаллохимическое разнообразие МГЭ вносят различные компоненты (Si, Nb, W, Al, Na и другие) в позициях M3 и M4, центрирующих кольца Si₉O₂₇ и имеющих заряд от +1 до +6 и КЧ = 4 или 6, а также вариации содержания внекаркасных катионов в позициях N1–N5 (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Y³⁺, Ln³⁺, H₃O⁺), дополнительных анионов в X-позициях (Cl⁻, F⁻, S²⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻) и молекул H₂O, расщепление и заселенность смешанных ключевых позиций и наличие в них вакансий. Обладая этими особенностями, МГЭ являются прекрасными моделями для исследования закономерностей гомовалентного, гетеровалентного и блочного изоморфизма в минералах с микропористыми гетерополиэдрическими структурами. Кристаллохимическое разнообразие МГЭ преимущественно определяется вариациями состава в окрестности позиций M1–M4, а также в X- и некоторых N-позициях. Эти позиции принято называть ключевыми, их заселенность положена в основу принципов выделения минеральных видов в группе эвдиалита.

МГЭ входят в состав специфических щелочных магматических горных пород – нефелиновых сиенитов агпаитового ряда, а также связанных с ними пегматитов и метасоматитов. Кристаллохи-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры

Упрощенная формула ($Z = 3$)	$[\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{O})_2][\text{Ca}_3(\text{Fe}_{1.5}\text{Mn}_{1.5})\text{Zr}_3[\text{Na}_2\text{Zr}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}]\text{OH}_4]$
$a, c, \text{Å}$	14.208(1), 30.384(1)
$V, \text{Å}^3$	5311.80(6)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}, 3$
Размеры кристалла, мм	0.19×0.20×0.30
Дифрактометр	Xcalibur Eos CCD Oxford Diffraction
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
Тип сканирования	ω
Пределы h, k, l	$-19 < h < 19, 0 < k < 22, 0 < l < 48$
$(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}, \text{Å}^{-1}$	0.8
Общее количество/число независимых отражений с $F > 3\sigma F, R_{\text{ср}}, \%$	35997/3394, 3.6
Метод уточнения	МНК по F
$R, \%$	4.59
Программы	AREN [14]

мические особенности МГЭ являются важным типоморфным признаком, отражающим условия минералообразования, в том числе активность некогерентных элементов, фугитивность летучих компонентов, температуру и окислительно-восстановительные условия кристаллизации.

Среди МГЭ выделяется совокупность низкокальциевых членов, в которых катионы разного радиуса упорядочены и чередуются через один в кольце связанных ребрами октаэдров ${}^{\text{VI}}\text{M1}_6\text{O}_{24}$, в результате позиция M1 распадается на две независимые позиции, M1.1 и M1.2, с потерей плоскости симметрии и понижением симметрии от $R\bar{3}m$ до $R\bar{3}$ (структурный тип онейллита [5]). Чаще всего в позиции M1.1 доминирует Ca, а в позиции M1.2 — Mn^{2+} или Fe^{2+} . К настоящему времени упорядочение в шестичленных кольцах установлено в онейллите [5], раслаките [6] и воронковите [7]. Недавно Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации был утвержден новый МГЭ, относящийся к структурному типу онейллита—сергеванит $\text{Na}_{15}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IMA № 2019-057). Кроме того, исследован ряд образцов промежуточного состава и потенциально новых минералов подгруппы онейллита [8–13]. Образованию подобных минералов способствует ультраагпаитовая обстановка, о чем свидетельствуют ассоциирующие с ними минералы —

индикаторы такой обстановки (вуоннемит, ломоносвит, стенструпин и другие).

В настоящей работе исследован еще один низкокальциевый представитель группы эвдиалита (образец № 7956).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный в настоящей работе МГЭ найден в отвалах рудника Карнасурт (гора Карнасурт, Ловозерский щелочной массив, Кольский полуостров). Он образует зерна оранжево-красного цвета размером до 1 см в щелочном пегматите, в ассоциации с микроклином, нефелином, эгирином, лампрофиллитом и казаковитом.

Химический состав изучен методом рентгено-спектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Среднее по пяти измерениям содержание определяемых микрозондом компонентов в изученном минерале: Na_2O 14.35, K_2O 0.51, CaO 6.36, MnO 2.72, FeO 2.92, Y_2O_3 1.33, La_2O_3 1.41, Ce_2O_3 1.82, Nd_2O_3 0.47, TiO_2 0.16, ZrO_2 12.87, HfO_2 0.23, Nb_2O_5 0.78, SiO_2 51.15, Cl 0.29, $-\text{O}=\text{Cl}-0.07$ мас. %, сумма 97.30 мас. %. Пределы содержания компонентов с учетом неоднородности зерен описываются следующей эмпирической формулой, рассчитанной на 25.85 атомов кремния (согласно данным рентгеноструктурного анализа $Z = 3$): $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Na}_{13.8-14.5}\text{K}_{0.3}\text{Ln}_{0.5-0.7}\text{Y}_{0.2-0.6}\text{Ca}_{3.4}\text{Mn}_{0.9-1.3}\text{Fe}_{1.1-1.3}\text{Zr}_{2.9-3.3}\text{Ti}_{0-0.1}\text{Nb}_{0.1-0.4}\text{Hf}_{0-0.05}\text{Si}_{25.85}\text{O}_{72}\text{Cl}_{0.25}(\text{OH}, \text{O}, \text{H}_2\text{O})_y$.

Минерал исследован методом рентгеноструктурного анализа. Для сбора дифракционных данных использован монокристалльный CCD-дифрактометр Xcalibur Oxford Diffraction ($\text{MoK}\alpha$ -излучение). Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1. Химический состав образца, изученного в настоящей работе, близок к составу Fe-содержащей разновидности сергеванита [8], поэтому координаты атомов его каркаса были использованы в качестве стартового набора. Внекаркасные позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Состав катионов в ряде позиций и подпозиций уточняли с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [14]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 2–4 соответственно.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные особенности состава и строения изученного МГЭ отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 3$), которая находится в хорошем согласии с эмпирической: $N^{1-5}[(Na_{11.2}(H_3O, H_2O)_2Ln_{0.5}Y_{0.3})]^{N6}[K_{0.3}]^{M1.1}Ca_3^{M1.2}[(Fe_{1.2}Mn_{1.2})Ca_{0.6}][Zr_3]^{M2}[Na_{2.4}^{IV}(Zr, Hf)_{0.6}^{VI}]^{M3, M4}[Si_{1.85}Nb_{0.1}Ti_{0.05}][Si_{24}O_{72}](OH)_{3.05}Cl_{0.2} \cdot H_2O$, где квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры, а римскими цифрами обозначены КЧ катионов. Упрощенная формула ($Z = 3$): $[Na_{12}(H_3O)_2][Ca_3(Fe_{1.5}Mn_{1.5})]Zr_3[Na_2Zr][Si_{26}O_{72}](OH)_4$.

Особенностью химического состава изученного образца являются низкое содержание кальция и присутствие железа и марганца в приблизительно равных количествах, которые восполняют недостающее количество Са в одном из двух независимых октаэдров шестичленного кольца. Октаэдр, заполненный Са, и октаэдр, содержащий (Mn, Fe) с небольшой примесью Са, чередуются в шестичленных кольцах. СаО₆-октаэдр характеризуется расстояниями M1.1–O в пределах 2.31(1)–2.387(7) Å. Позиция M1.2 во втором октаэдре расщеплена на две подпозиции с расстоянием 0.213(6) Å между ними. Подпозиция состава Fe_{0.4}Mn_{0.4}□_{0.2} находится в октаэдрес расстояниями M1.2a–O = 2.231(9)–2.39(1) Å, в то время как ионы кальция занимают октаэдр с расстояниями M1.2b–O = 2.17(1)–2.477(6) Å и заселенностью 20%.

Параллельные ребра октаэдров, принадлежащих соседним шестичленным кольцам, образуют полиэдр, по своей конфигурации близкий к плоскому квадрату и координирующий ключевую позицию M2. В данном образце эта позиция расщеплена на две, заполненные статистически, с расстоянием M2a–M2b = 0.748(6) Å. Центр квадрата занят катионами циркония (избыточного по отношению к трем атомам Zr на формулу в позиции Z) с расстояниями M2b–O = 2.084(6)–2.213(5) Å. Эта координация дополнена до октаэдра расположенными по обе стороны от квадрата OH-группами на расстояниях 2.45(4) и 2.71(3) Å от подпозиции M2b. Вторая подпозиция заселена атомами натрия с расстояниями до вершин квадрата M2a–O = 2.176(7)–2.22(1) Å (среднее 2.20 Å). Особенностью этой координации является ее односторонний характер, так как атом кислорода, дополняющий квадрат до пятивершинника, находится за пределами 3 Å. С учетом заселенности этих подпозиций преобладающим катионом в M2-микрообласти является натрий (табл. 3, 4).

Каждая из двух других видообразующих позиций, M3 и M4, располагающихся на оси третьего порядка вблизи центров двух неэквивалентных девятичленных кремнекислородных колец Si₉O₂₇,

Таблица 2. Координаты и эквивалентные параметры смещений атомов каркаса

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{Å}^2$
Z	0.3326(1)	0.1672(1)	0.1669(1)	1.52(2)
Si1	–0.0085(1)	0.3880(1)	0.0971(1)	1.18(8)
Si2	0.2697(1)	0.3259(1)	0.2366(1)	1.04(8)
Si3	0.5280(1)	0.2652(2)	0.2517(1)	1.38(8)
Si4	–0.0081(1)	0.6033(1)	0.0972(1)	1.15(8)
Si5	0.2069(1)	0.4133(2)	0.0765(1)	1.36(8)
Si6	0.0826(1)	0.5414(1)	0.2581(1)	1.31(7)
Si7	0.0556(1)	0.3254(1)	0.2366(1)	1.13(7)
Si8	0.1423(1)	0.0720(1)	0.0819(1)	1.06(7)
O1	0.4748(5)	0.2361(7)	0.2031(2)	2.4(3)
O2	0.2625(7)	0.0291(7)	0.2060(3)	3.1(3)
O3	0.4135(5)	0.3079(6)	0.1281(2)	2.0(3)
O4	0.6049(5)	0.3936(5)	0.2525(2)	2.1(3)
O5	0.4401(6)	0.2229(6)	0.2902(2)	2.5(3)
O6	0.4101(5)	0.0319(6)	0.0455(2)	2.1(3)
O7	0.0994(5)	0.3784(6)	0.1076(2)	1.9(3)
O8	0.0234(5)	0.5115(4)	0.1104(2)	1.4(3)
O9	0.2748(7)	0.5450(6)	0.0710(3)	3.0(3)
O10	0.1786(5)	0.3558(6)	0.0308(2)	1.8(3)
O11	0.0245(6)	0.5133(6)	0.3054(2)	2.1(3)
O12	0.1761(6)	0.3527(7)	0.2186(2)	2.4(3)
O13	0.0359(6)	0.2959(5)	0.2876(2)	2.2(3)
O14	0.3909(6)	0.4344(6)	0.2274(2)	2.2(3)
O15	0.3918(9)	0.6038(8)	0.2572(3)	3.4(3)
O16	0.0632(6)	0.1253(5)	0.0774(2)	2.1(3)
O17	0.1934(7)	0.0958(8)	0.1280(2)	2.9(3)
O18	0.2206(6)	0.1134(6)	0.0411(2)	2.4(3)
O19	0.4109(6)	0.1015(6)	0.1285(2)	2.2(3)
O20	0.6248(7)	0.0345(7)	0.0453(2)	2.3(3)
O21	0.2610(6)	0.2933(5)	0.2877(2)	2.1(3)
O22	0.2590(7)	0.2293(7)	0.2066(2)	2.7(3)
O23	0.2792(6)	0.3810(7)	0.1065(2)	2.6(3)
O24	0.0420(5)	0.4312(5)	0.2261(2)	1.6(3)

Примечание. Все атомы находятся в общих положениях, заселенность всех позиций равна единице.

расщеплена на три подпозиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга: M3a–M3b = 1.37(7), M3a–M3c = 0.489(8), M3b–M3c = 1.85(7), M4a–M4b = 0.89(2), M4a–M4c = 0.24(4), M4b–M4c = 1.60(4) Å. Подпозиции M3a, M3b и M3c заселены статистически и содержат 0.8Si, 0.1Si и 0.1Nb соответственно. Заселенности подпозиций M4a, M4b и M4c – 0.65Si, 0.35Si и 0.05Ti соответственно. Общее доминирование атомов Si в M3- и M4-позициях позволяет отнести изучен-

Таблица 3. Координаты, кратность (Q) и заселенность (q) позиций и эквивалентные параметры смещений атомов ключевых и внекаркасных позиций

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв./*изо}}, \text{Å}^2$
<i>M1.1</i>	0.2596(1)	-0.0003(1)	0.0001(1)	9	1.0	0.59(6)
<i>M1.2a</i>	0.2619(1)	0.2599(1)	0.0005(1)	9	0.78(1)	0.26(5)
<i>M1.2b</i>	0.3928(4)	0.3207(4)	0.3318(2)	9	0.25(1)	0.5(1)
<i>M2a</i>	0.0448(3)	0.5231(3)	0.0026(1)	9	0.79(1)	1.79(6)
<i>M2b</i>	0.5079(1)	0.4927(2)	0.0016(1)	9	0.20(1)	0.82(3)
<i>M3a</i>	0.3334	0.6667	0.2816(1)	3	0.79(2)	2.21(6)
<i>M3b</i>	0.3334	0.6667	0.236(2)	3	0.07(3)	6.3(5)
<i>M3c</i>	0.3334	0.6667	0.2977(2)	3	0.11(1)	1.1(1)
<i>M4a</i>	0.3333	0.6667	0.0468(3)	3	0.68(3)	2.08(9)
<i>M4b</i>	0.3334	0.6667	0.0915(7)	3	0.28(2)	3.5(2)
<i>M4c</i>	0.3334	0.6667	0.039(1)	3	0.05(1)	1.5(6)
<i>N1a</i>	0.1147(5)	0.2301(6)	0.1504(2)	9	0.67(2)	2.5(1)
<i>N1b</i>	0.078(2)	0.175(2)	0.1691(6)	9	0.25(1)	3.1(2)
<i>N1c</i>	0.098(2)	0.171(2)	0.1682(7)	9	0.12(1)	1.6(1)
<i>N2a</i>	0.5638(5)	0.4382(5)	0.1771(2)	9	0.71(1)	2.4(1)
<i>N2b</i>	0.592(2)	0.183(2)	0.1629(6)	9	0.21(1)	1.7(5)
<i>N2c</i>	0.546(2)	0.0939(7)	0.1826(3)	9	0.10(1)	3.4(1)
<i>N3a</i>	0.2009(6)	0.1013(4)	0.2872(2)	9	0.81(5)	1.1(2)
<i>N3b</i>	0.179(7)	0.086(8)	0.300(1)	9	0.25(2)	6.6(8)
<i>N4a</i>	0.4643(4)	0.2331(4)	0.0456(1)	9	0.51(1)	1.9(1)
<i>N4b</i>	0.433(2)	0.217(1)	0.0542(5)	9	0.20(1)	1.3(5)
<i>N4c</i>	0.496(2)	0.247(1)	0.0532(4)	9	0.32(1)	2.4(3)
<i>N5a</i>	0.281(6)	0.531(3)	0.180(2)	9	0.24(3)	5(1)
<i>N5b</i>	0.223(3)	0.657(3)	0.1650(6)	9	0.34(2)	3.7(5)
<i>N5c</i>	0.187(3)	0.591(3)	0.151(1)	9	0.23(2)	3(1)
<i>N6</i>	0	0	0	3	0.35(7)	4.1(2)*
<i>OH1</i>	0.3334	0.6667	0.336(1)	3	0.45(7)	7.1(4)
<i>OH2</i>	-0.0002(1)	0	0.330(1)	3	0.55(8)	7.0(6)
<i>OH3</i>	0.3334	0.6667	0.14	3	0.5(1)	2.00(1)*
<i>OH4</i>	0.3334	0.6667	0.18	3	0.3(1)	3.8(7)*
<i>OH5</i>	0.205(3)	0.603(3)	-0.001(1)	9	0.23(2)	2.5(6)
<i>OH6</i>	0.610(3)	0.215(3)	-0.004(1)	9	0.21(2)	2.2(6)
<i>X1</i>	-0.0004(2)	0	0.226(1)	3	0.19(2)	7.7(3)
<i>X2a</i>	0.6664	0.3334	0.0943(7)	3	0.70(4)	3.7(4)
<i>X2b</i>	0.6667	0.3334	0.128(3)	3	0.3(9)	3.3(6)*

Примечание. $X1 = Cl_{0.2}$, $X2a = (H_2O)_{0.7}$, $X2b = (H_2O)_{0.3}$.

ный минерал к высококремнистым представителям минералов со структурным типом онейллита (табл. 5).

Крупные катионы распределяются по шести цеолитоподобным полостям каркаса, в которых *N*-позиции (кроме *N6*) расщепляются на две-три подпозиции (табл. 3, 4). В одной полости подпозиции, отстоящие друг от друга на расстояниях

$N1a-N1b = 0.64$ (1), $N1a-N1c = 0.92$ (2) и $N1b-N1c = 0.31$ (4) Å, заняты атомами натрия. В другой полости единая позиция также расщепляется на три с расстояниями между ними $N2a-N2b = 0.82$ (1), $N2a-N2c = 0.42$ (1) и $N2b-N2c = 1.25$ (2) Å. Две из них заняты натрием, в то время как в *N2c* находятся 0.3 атома Y. В третьей полости центральная позиция расщепляется на две, разнесен-

Таблица 4. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
<i>Z</i>	3Zr	6	2.05(1)	2.12(1)	2.074
<i>M1.1</i>	3Ca	6	2.31(1)	2.387(7)	2.354
<i>M1.2a</i>	1.2Fe + 1.2Mn	6	2.231(9)	2.39(1)	2.319
<i>M1.2b</i>	0.6Ca	6	2.17(1)	2.477(6)	2.312
<i>M2a</i>	2.4Na	4	2.176(7)	2.22(1)	2.2
<i>M2b</i>	0.6(Zr, Hf)	6	2.084(6)	2.71(3)	2.290
<i>M3a</i>	0.8Si	4	1.64(3)	1.66(1)	1.655
<i>M3b</i>	0.1Si	4	1.61(2)	1.71(7)	1.63
<i>M3c</i>	0.1Nb	6	1.75(4)	1.937(7)	1.843
<i>M4a</i>	0.65Si	4	1.522(9)	1.66(1)	1.62
<i>M4b</i>	0.3Si	4	1.47	1.62(1)	1.58
<i>M4c</i>	0.05Ti	6	1.79(2)	1.97(5)	1.88
<i>N1a</i>	2.1Na	8	2.56(1)	2.73(1)	2.634
<i>N1b</i>	0.6Na	7	2.34(3)	2.85(2)	2.621
<i>N1c</i>	0.3Na	7	2.31(2)	2.82(2)	2.621
<i>N2a</i>	2.1Na	9	2.482(8)	2.95(4)	2.672
<i>N2b</i>	0.6Na	7	2.43(2)	3.00(2)	2.62
<i>N2c</i>	0.3Y	8	2.47(1)	2.79(1)	2.60
<i>N3a</i>	1.5Na + 0.9H ₃ O	8	2.41(1)	3.09(2)	2.782
<i>N3b</i>	0.6H ₃ O	6	2.20(1)	2.60(9)	2.41
<i>N4a</i>	0.9Na + 0.6Ce	10	2.49(1)	3.001(9)	2.75
<i>N4b</i>	0.6Na	6	2.44(2)	2.71(1)	2.60
<i>N4c</i>	0.9Na	8	2.44(2)	3.09(7)	2.76
<i>N5a</i>	0.6H ₃ O	5	2.20(1)	2.91(7)	2.55
<i>N5b</i>	0.9H ₃ O	5	2.87(2)	3.03(2)	2.94
<i>N5c</i>	0.6H ₃ O	6	2.30(1)	2.99(4)	2.74
<i>N6</i>	0.3K	9	2.811	2.988	2.892

Примечание. Расстояния для SiO₄-тетраэдров каркаса опущены ввиду их стандартных значений.

Таблица 5. Состав видообразующих ключевых позиций минералов со структурным типом онейллита (пр. гр. R3)

Минерал	<i>M1.1</i>	<i>M1.2</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>	Литература
Онейллит	Mn	Ca	Fe _{1.43} ^V	Nb	Si	[5]
Раслакит	Ca	Fe	Na _{1.5} ^V	Si	Si	[6]
Воронковит	Na	Mn	Fe _{1.5} ^{IV}	Si	Si	[7]
“Сергеванит”	Ca	Mn	Na _{1.8} ^{VII}	Si	Si	[8]
Образец 7956	Ca	[(Fe + Mn) _{0.8} + [Ca] _{0.2}	Na _{2.4} ^{IV}	Si	Si	настоящая работа

ные на расстояние *N3a–N3b* = 0.48(5) Å и занятые (1.5Na + 0.9H₃O) и 0.6H₃O соответственно. В четвертой полости расстояния *N4a–N4b*, *N4a–N4c* и *N4b–N4c* равны 0.46(1), 0.45(1) и 0.76(2) Å соответственно, причем подпозиции *N4b* и *N4c* заня-

ты атомами натрия с заселенностью 0.6 и 0.9 соответственно, а в подпозиции *N4a* с КЧ = 10 фиксируется смешанная заселенность (0.9Na + 0.6Ce). Полость, ограниченная сверху и снизу кольцами Si₉O₂₇, занята группами H₃O в подпозициях, раз-

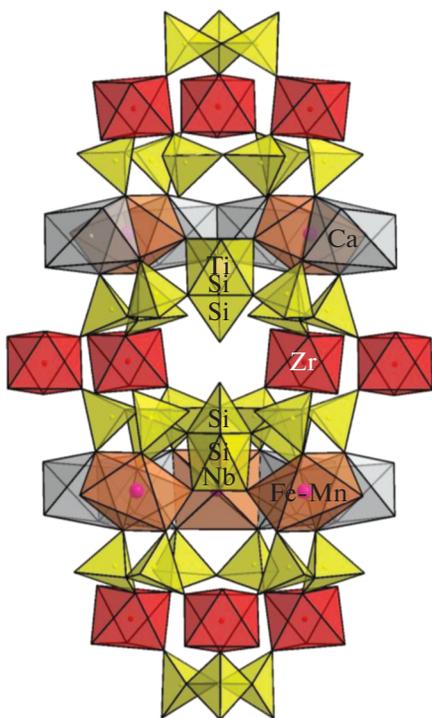


Рис. 1. Фрагмент структуры промежуточного члена твердого раствора раслакит–сергеванит (проекция на ось 3).

несенных на расстояния $N5a-N5b = 0.89(7)$, $N5a-N5c = 1.80(7)$ и $N5b-N5c = 0.92(5)$ Å, а также ОН-группами в апикальных вершинах SiO_4 -тетраэдров, развернутых внутрь полости. Атомы в подпозициях $N1-N5$ формируют пяти- и десяти-вершинные полиэдры, а атомы К находятся в центре шестерного кольца из $M1$ -октаэдров в позиции $N6$ с $KЧ = 9$ и заселенностью 0.3.

Анионные позиции $X1$ и $X2$, расположенные на оси третьего порядка, заняты атомом хлора и молекулами воды соответственно. Позиция хлора заполнена частично и статистически входит в окружение полиэдров $N1b$, $N1c$ и $N3a$. Позиция, занимаемая молекулами воды, расщеплена на две, находящиеся на расстоянии 1.02(9) Å друг от друга и входящие статистически в полиэдры $N2b$, $N3b$, а также $N4a$ и $N4c$ (табл. 3, 4).

Одной из особенностей минералов с микропористыми гетерополиэдрическими структурами, к которым относятся и МГЭ, является расщепление позиций с частичной заселенностью подпозиций. Современные экспериментальные и расчетные методы позволяют локализовать и уточнить эти подпозиции. Для минералов со структурным типом эвдиалита характерно расщепление всех позиций, кроме Z и позиций кольцевых кремнекислородных фрагментов каркаса. Другой кольцевой фрагмент каркаса – шестичленное кольцо ${}^{VI}M_6O_{24}$, состоящее из октаэдров

$M1O_6$, соединенных общими ребрами, – до недавнего времени считали также устойчивым к вариациям химического состава, а позицию $M1$ – не склонной к расщеплению. Хотя иногда в октаэдрах шестичленного кольца наблюдалось расщепление смешанных позиций, уточнение подпозиций выполнено впервые для минерала с пр. гр. $R3m$ [15]. В минерале, исследованном в настоящей работе, установлено не только упорядочение в шестичленном кольце, но и впервые зафиксировано расщепление позиции в одном из двух независимых октаэдров и проведено уточнение этих подпозиций в рамках пониженной симметрии (пр. гр. $R3$).

ВЫВОДЫ

Изученный минерал обладает рядом химических и структурных особенностей, касающихся кристаллохимических ключевых позиций. В частности, в $M1$ -позиции одного октаэдра шестичленного кольца кальций замещен атомами Fe и Mn в равных пропорциях с небольшой примесью Ca, что обуславливает его принадлежность к системе твердых растворов раслакит–сергеванит. Таким образом, с учетом полученных данных можно сделать вывод, что в системе твердых растворов МГЭ, относящихся к онейллитовому структурному типу, реализуется широкий изоморфизм Fe, Mn, Ca и Na в $M1$ -октаэдрах. В табл. 5 приведены доминирующие компоненты в ключевых позициях низкокальциевых МГЭ с низкой симметрией и упорядочением состава в октаэдрах шестичленного кольца.

Минерал отличается не только уникальным составом шестичленного кольца, но и расщеплением смешанной позиции в октаэдре, что позволяет относить к числу расщепляющихся позиций $M1$ -позицию каркаса. Новый представитель группы эвдиалита со структурным типом онейллита принадлежит к типоморфным компонентам специфических горных пород – наиболее высокоапатитовых разновидностей нефелиновых сиенитов и связанных с ними пегматитов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035) в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части рентгеноструктурного анализа и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12005) в части кристаллохимического анализа микропористых минералов группы эвдиалита. Работы по сбору минерала, анализа его химического состава и диагностики ассоциирующих минералов выполнены в соответствии с темой Государственного задания (№ AAA-A19-119092390076-7), а также при под-

держке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007_мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A. et al.* // *Can. Mineral.* 2003. V. 41. P. 785.
2. *Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
3. *Johnsen O., Grice J.D.* // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. № 4. P. 865.
4. *Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В.* // *Зап. Рос. минерал. о-ва.* 2011. Ч. 140. № 3. С. 25.
5. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 1111.
6. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др.* // *Зап. Всерос. минерал. о-ва.* 2003. № 5. С. 22.
7. *Расцветаетева Р.К., Хомяков А.П.* // *Кристаллография.* 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
8. *Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В., Ван К.В.* // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 4. С. 562.
9. *Расцветаетева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В.* // *Докл. РАН.* 2010. Т. 431. № 2. С. 201.
10. *Расцветаетева Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В.* // *Кристаллография.* 1999. Т. 44. № 5. С. 824.
11. *Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // *Докл. РАН.* 2006. Т. 409. № 6. С. 807.
12. *Расцветаетева Р.К., Розенберг К.А., Пеков И.В. и др.* // *Кристаллография.* 2006. Т. 51. № 2. С. 235.
13. *Расцветаетева Р.К., Хомяков А.П.* // *Кристаллография.* 2000. Т. 45. № 2. С. 251.
14. *Андрианов В.И.* // *Кристаллография.* 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
15. *Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В., Лисицин Д.В.* // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 1 (в печати).

УДК 548.5+546.161+541.12.012

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ КРЕМНЕЗЕМА

© 2021 г. Н. И. Сорокин¹, Р. В. Гайнутдинов¹, В. В. Воронов², Е. В. Чернова², П. П. Федоров^{2,*}¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия² Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН”, Москва, Россия

*E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.05.2020 г.

После доработки 08.09.2020 г.

Принята к публикации 09.09.2020 г.

Проведены исследования электропроводности природных образцов экзогенных силицитов. В интервале 515–700 К проводимость возрастает от 1.1×10^{-7} до 1.3×10^{-6} См/см, энтальпия активации электропереноса составляет $\Delta H_a = 0.48 \pm 0.04$ эВ. По-видимому, процесс электропроводности обусловлен миграцией протонов по механизму Гротгуса в водном растворе, находящемся в капиллярных каналах силицитов.

DOI: 10.31857/S0023476121010203

ВВЕДЕНИЕ

Предыдущие исследования показали, что скрытокристаллические формы кремнезема (силициты – осадочные образования, более чем наполовину состоящие из минералов группы кремнезема) представляют собой наноструктурированные композиты, состоящие из наночастиц SiO₂ размером 20–70 нм, которые образуют сложную, иерархически организованную структуру [1–4]. В капиллярных каналах силицитов содержится около 2% “связанной” (кристаллизационной, конституционной) воды, которая является необходимой составляющей композита.

Физико-химические свойства таких дисперсных систем в большей степени зависят от содержания, структурного состояния, взаимодействия с поверхностью твердой фазы и свойств удерживаемой ими связанной воды [5]. Наличие воды (точнее, водных растворов) в объеме минералов и горных пород (смесей минералов) должно приводить к заметной электропроводности.

Твердая фаза силицитов является полидисперсной системой с развитой поверхностью раздела фаз, содержащей “связанную” воду. Кремнезем относится к гидрофильным (хорошо смачиваемым водой) дисперсионным материалам. Основными активными центрами адсорбции на гидрофильной межфазной поверхности являются заряженные дефекты и полярные группы, способные к образованию водородных связей с молекулами H₂O. Под действием поверхностных сил адсорбционные слои воды приобретают

структуру – упорядоченную сетку межмолекулярных водородных связей, зависящую от топографии и природы активных центров.

Целью настоящей работы было исследование электрофизических свойств природных экзогенных силицитов. Изучение температурной зависимости электропроводности позволяет выявить особенности механизма электропереноса в природных минералах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов выбраны два природных объекта, исследованных ранее [4], а именно коричневый кремнезем из Подмоскovie (кремнезем – осадочная горная порода, состоящая из кремнезема, преимущественно гидратированного, и других механических примесей) и серый полупрозрачный халцедон из Люнебурга, Германия. Образцы соответствуют № 8 и 9 в таблице [4]. Из образцов были изготовлены полированные плоскопараллельные пластинки.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advanced (излучение CuK_α). Размеры области когерентного рассеяния оценивали по уравнению Селякова–Шеррера:

$$D = 0.9\lambda / B \cos \theta,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, B – интегральная ширина пика, θ – угол отражения. Поскольку измельчение данных материалов в сапфировой ступке приводит к ее порче, дифрактограммы снимали с пластин. Сравнение

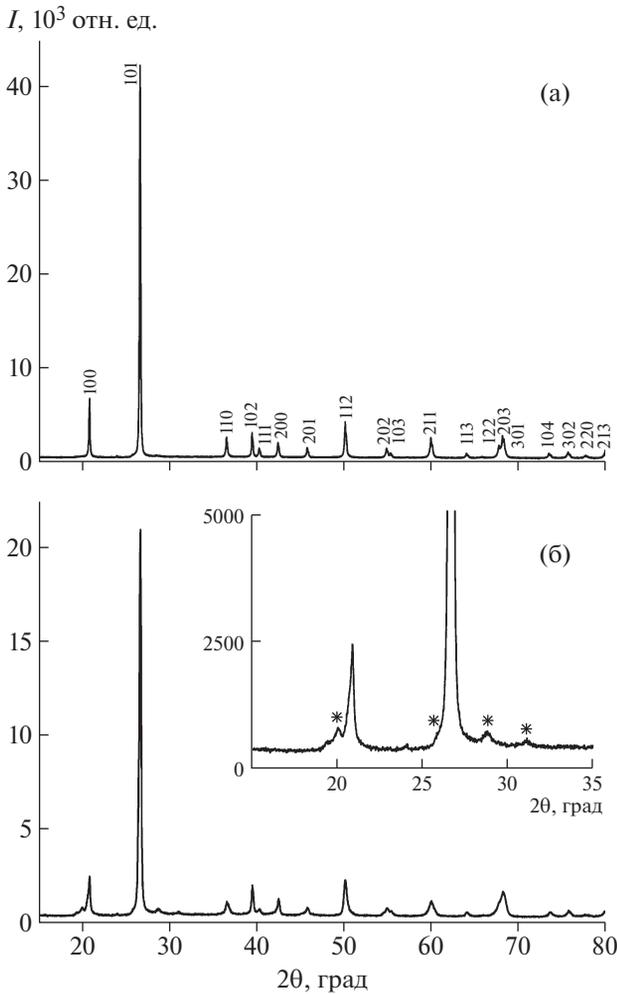


Рис. 1. Дифрактограммы исследованных образцов кремния (а) и халцедона (б). Звездочками отмечена фаза могонита.

дифрактограмм полированных пластин и образцов, измельченных в сапфировой ступке, показали их идентичность [4].

Атомно-силовую микроскопию (АСМ) проводили на свежем сколе с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) в контактном режиме с использованием кремниевых кантилверов HA_C, (Tipnano, Эстония), эксперименты проводили в контролируемых условиях измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05 (класс 5 ISO (100), влажность составляла 40 ± 1 отн. %, температура $-24 \pm 0.05^\circ\text{C}$).

При измерении электропроводности в качестве инертных электродов использовали графитовую пасту DAG-580, которую наносили на рабочие поверхности размером 7×7 мм. Электропроводность σ_{dc} на постоянном токе образцов определяли методом импедансной спектроско-

пии. Спектры импеданса минералов с графитовыми электродами регистрировали с помощью прибора Tesla VM-507 в диапазоне частот $5-5 \times 10^5$ Гц. Объемное сопротивление R_b находили из пересечения годографа импеданса с осью действительных сопротивлений. Относительная погрешность измерений сопротивлений R_b равна 5%.

Удельное сопротивление σ_{dc} определяли из выражения

$$\sigma_{dc} = h/(R_b S),$$

где h – толщина кристалла, S – площадь электрода. Проводимость $\sigma_{dc}(T)$ образцов измеряли в вакуумной электрофизической установке [6] в интервале температур 515–700 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА для кремния и халцедона приведены на рис. 1. Дифракционные картины образцов практически идентичны и соответствуют хорошо известной дифрактограмме α -кварца (гексагональная сингония; $a = 4.913$, $c = 5.405$ Å). На дифрактограмме халцедона присутствуют слабые отражения в диапазоне $2\theta = 19^\circ-32^\circ$. Часть из них соответствует могониту (моноклинно-искаженной модификации SiO_2 , JCPDS card 079-2403) [7]. Две слабые линии остались непроиндексированными (рис. 1б). Уширение линий на дифрактограммах свидетельствует о величине областей когерентного рассеяния ~ 20 нм для халцедона и ~ 60 нм для кремния [4].

Картина АСМ поверхности скола кремния представлена на рис. 2. Она типична для силицидов [4]. Наблюдается несколько иерархических уровней организации структуры образца. Наночастицы размером около 60 нм представляют собой пластинчатые образования с линейным размером около 1 мкм, которые слипаются в агломераты размером порядка 5 мкм, между которыми просматриваются каналы.

Интенсивности дифракционных рефлексов исследованных образцов отличались от стандартных данных для α -кварца. Наблюдается текстура. Согласно известным минералогическим критериям [2], на дифрактограммах кварца интенсивность рефлекса I_{110} выше интенсивности I_{102} , в случае халцедона соотношение обратное. На дифрактограммах кварца интенсивность I_{102} превышает интенсивность I_{111} в 1.6–2.1 раза, в случае халцедона в 3.5–5.2 раза [2]. Для исследованных образцов отношения интенсивностей I_{110}/I_{102} и I_{102}/I_{111} составляют 0.79 и 2.80 (образец № 8 [4]), 0.43 и 5.75 (образец № 4). Из этих данных следует, что с минералогической точки зрения образец № 9 представляет собой халцедон, а образец № 8 – минерал, переходную форму между кварцем и типичными халцедонами.

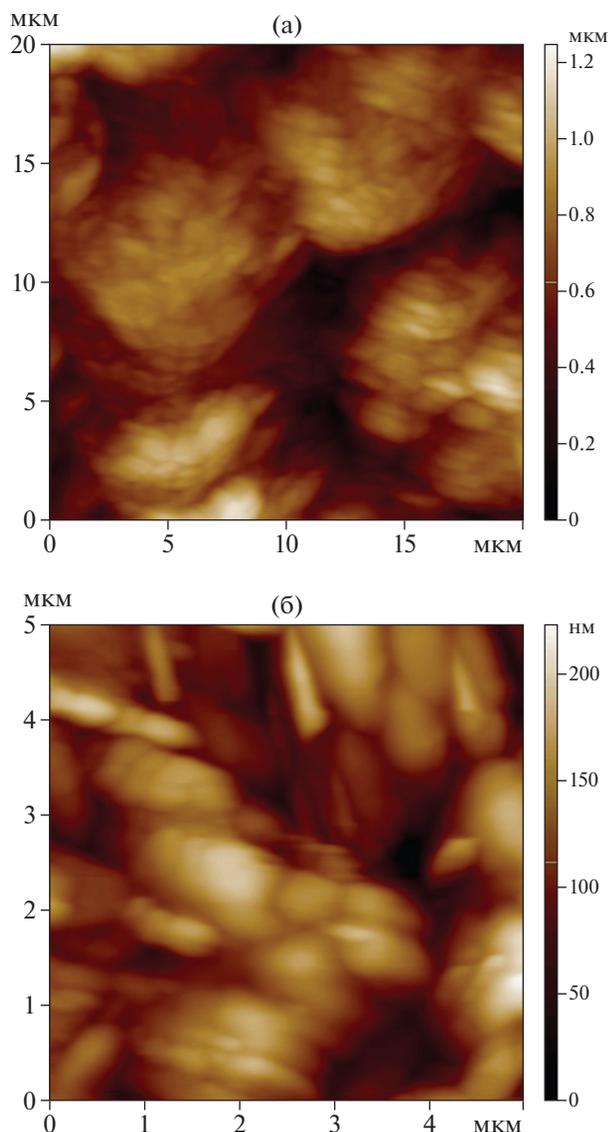


Рис. 2. АСМ-изображения исследованного образца при двух увеличениях.

Температурные измерения проводимости $\sigma_{dc}(T)$ образцов халцедона и кремня показаны на рис. 3. Значения σ_{dc} халцедона и кремня, близких в структурном отношении скрытокристаллических форм кремнезема, и поведение их температурных зависимостей $\sigma_{dc}(T)$ практически совпадают, поэтому результаты измерений для них будем обрабатывать совместно. В интервале 515–700 К проводимость возрастает от 1.1×10^{-7} до 1.3×10^{-6} См/см (в ~ 10 раз) и удовлетворяет уравнению Аррениуса–Френкеля (коэффициент корреляции $R^2 = 0.986$):

$$\sigma_{dc}T = \sigma_0 \exp(-\Delta H_a/kT),$$

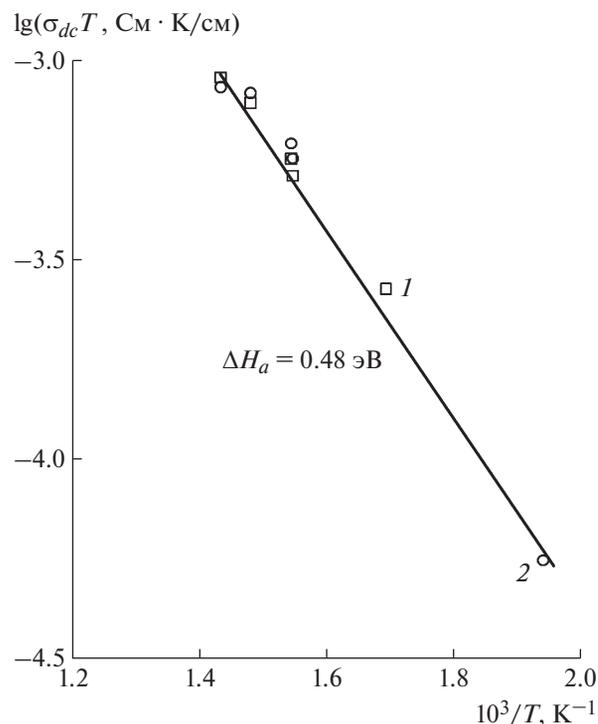


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ халцедона (1) и кремня (2).

где предэкспоненциальный множитель электропроводности $\sigma_0 = 2.8$ См · К/см и энтальпия активации электропереноса $\Delta H_a = 0.48 \pm 0.04$ эВ. Полученная величина ΔH_a соответствует энергии миграции протонов: $\sim 0.4\text{--}0.5$ эВ [8].

Характерной особенностью халцедона и кремня является наличие мелких нанокристаллических частиц кремнезема, образующих трехмерный каркас, в каналах которого содержится связанная вода [1–4]. Эти широко распространенные силициты относятся к области наноминералогии [5, 9, 10].

Кварц является важнейшим электроизоляционным материалом и обладает очень низкой электропроводностью ($\sigma_{dc} < 10^{-14}$ См/см при 500 К [11]). Можно полагать, что наличие связанной воды в капиллярных каналах обеспечивает наблюдаемую электропроводность исследованных образцов. Хорошо известно [5], что вода играет существенную роль в формировании удельного сопротивления горной породы: с ростом водонасыщения ее электропроводность повышается.

Каналы в кремнеземной матрице обладают гидрофильной поверхностью, которая оказывает большое влияние на сетку межмолекулярных водородных связей в граничных слоях “связанной” воды. Электрофизические свойства минералов зависят от количества “связанной” воды и от характера ее взаимодействия с твердой фазой. Наибольшее влияние на структуру воды оказывают

заряженные центры и полярные группы (поверхностные атомы кислорода, гидроксильные группы), способные к образованию водородных связей с молекулами H_2O . Гидрофильным дисперсным материалам присущи поверхностные и внутримолекулярные гидроксильные группы в структурно связанной воде [5].

Особенностью халцедонов является замещение части атомов кислорода в структуре SiO_2 ионами гидроксила [2]. Такое замещение вызывает появление активных центров (положительного электрического заряда) на гидрофильной поверхности частиц кремнезема, поскольку заряд иона гидроксила вдвое меньше, чем иона кислорода. Для компенсации заряда и обеспечения электронейтральности вода, находящаяся в капиллярных полостях кремней и халцедонов, должна содержать в граничных слоях избыточные анионы гидроксила OH^- и иметь щелочной характер. Так, по данным [12] в гидрате Na-фтормонтмориллонита около 60% межслоевой воды существует в виде ионов H_3O^+ и OH^- . Энтальпия активации электропереноса для этого гидрата равна 0.43 эВ, что близко к полученной в настоящей работе величине ΔH_a и к энтальпии активации проводимости льда [13, 14].

По-видимому, процесс электропроводности обусловлен миграцией протонов по механизму Гротгуса. Для этого механизма характерны небольшие значения предэкспоненциального множителя σ_0 в отличие от механизма “перевозчика” (*vehicles mechanism*) для протонного транспорта [15]. Действительно, полученные значения множителя $\sigma_0 = 2.8 \text{ СмК/см}$ и энтальпии активации $\Delta H_a = 0.48 \text{ эВ}$ для халцедона и кремня хорошо совпадают с параметрами переноса протонов в кристаллогидратах $\text{H}_2\text{UO}_2\text{XO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $X = \text{P, As}$ ($\sigma_0 = 1\text{--}5 \text{ СмК/см}$ и $\Delta H_a = 0.3\text{--}0.5 \text{ эВ}$ [8]), в которых реализуется механизм Гротгуса.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Госу-

дарственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и ФИЦ “Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов В.Т. Литология. М.: МГУ, 1992. 336 с.
2. Spiridonov E.M., Ladygin V.M., Yanakieva D.Ya. et al. Agates in Metavolcanics. Geological Conditions, Parameters and Time of Transformation of Volcanites into Mandelites with Agates. / Ed. Panchenko V.Ya. “MOLNET” Спец. выпуск журнала “Вестник РФФИ”. Москва, 2014. 72 с.
3. Fedorov P.P., Maslov V.A., Voronov V.V. et al. // Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. № 5. P. 603. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-603-608>
4. Гайнутдинов Р.В., Воронов В.В., Чернова Е.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2020. № 8. С. 10. <https://doi.org/10.31857/S1028096020070080>
5. Вода в дисперсных системах / Под ред. Дерягина Б.В. и др. М.: Химия, 1989. 286 с.
6. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
7. Mieke G., Graetsch H. // Eur. J. Mineral. 1992. V. 4. P. 693.
8. Иванов-Шиц А.К., Муринов И.В. Ионика твердого тела. СПб: Изд-во СПб ун-та, 2010. Т. 2. 1000 с.
9. Седлецкий И.Д. Коллоидно-дисперсная минералогия. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 114 с.
10. Юшкин Н.П., Асхабов А.М. Наноминералогия: ультра- и микродисперсное состояние минералов. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
11. Ворожцов Б.И. // Изв. Томского политех. ин-та. 1958. Т. 95. С. 314.
12. Hecht A.M., Geissler E. // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 34. P. 32.
13. Губкин А.Н. Электреты. М.: Наука, 1978. 190 с.
14. Freeman D.C., Stamires D.N. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 799.
15. Kreuer K.D., Rabenau A., Weppner W. // Ang. Chem. 1982. V. 21. № 3. P. 208.

УДК 621.039.73

ДИФРАКЦИЯ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИИ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ МУРАТАИТОВОГО ТИПА

© 2021 г. М. С. Никольский¹, С. В. Юдинцев^{1,*}

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

*E-mail: yudintsevsv@gmail.com

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 01.07.2020 г.

Принята к публикации 01.07.2020 г.

Метод дифракции отраженных электронов (ДОЭ) почти три десятилетия используется при анализе строения природных минералов и искусственных соединений. В последние годы он стал применяться в ядерной энергетике для изучения облученного ядерного топлива, а также матриц для иммобилизации радионуклидов. Рассмотрены возможности ДОЭ при исследовании структуры керамик, состоящих из фаз муратаитового типа, предлагаемых для иммобилизации актинидов. Особенность таких матриц – наличие нескольких структурно-родственных соединений (цирконолит, муратаит и их политипы, пирохлор), образующих зональные кристаллы. Совместное использование ДОЭ, сканирующей электронной микроскопии/энергодисперсионной спектроскопии и рентгенофазового анализа позволит надежнее определять структуру таких фаз.

DOI: 10.31857/S0023476121010112

ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях атомной энергетики образуется огромное количество высокорadioактивных материалов – отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и отходов его переработки, высокоактивных отходов (ВАО). К настоящему времени из реакторов выгружено около 370 000 т ОЯТ, треть этого объема переработана. Каждый год образуется еще 10–12 тыс. т ОЯТ, примерно пятая часть этого количества идет на переработку. Для этой цели используется экстракционный процесс ПУРЕКС, созданный около 70 лет назад в США для извлечения плутония и урана. При переработке одной тонны ОЯТ появляется от 13 до 31 м³ жидких ВАО – растворов азотной кислоты с высоким содержанием. В них имеются стабильные и радиоактивные изотопы продуктов деления (Cs, Ba, I, Sr, REE, Mo, Zr, Tc, Ru, Rh, Pd и др.); остаточные количества U и Pu; малые актиниды (Np, Am, Cm); продукты оболочек топлива (Zr, Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Al) и технологические примеси (Na, Fe, Al, S и др.). Эти отходы включаются в Na–B–Si (с 1978 г. во Франции, Великобритании, США, Бельгии и др.) или Na–Al–P (с 1987 г. в России) стекла. К настоящему времени изготовлено около 30 тыс. т боросиликатных матриц ВАО и 7 тыс. т алюмофосфатных стекол, и этот процесс продолжается. Значительные объемы жидких и твердых ВАО, особенно в России и США,

хранят на территории радиохимических заводов. Высокоактивные отходы представляют радиоэкологическую опасность и должны быть включены в устойчивую матрицу для последующего удаления в подземное хранилище.

Недостаток стекол – низкая загрузка отходами, от 3–5 мас. % у Na–Al–P до 15–20 мас. % у Na–B–Si-матриц. В результате при отверждении жидких ВАО от переработки 1 т ОЯТ образуется 1.5–1.8 т алюмофосфатной матрицы и 0.4 т боросиликатной. Это снижает эффективность использования пространства могильника ВАО, сооружение которого требует больших затрат времени и финансов. Другие недостатки стекломатриц – кристаллизация со снижением изоляционных свойств и образование при взаимодействии с подземной водой коллоидов радионуклидов, хорошо мигрирующих в геологической среде.

Решение проблемы обращения с ВАО заключается в их разделении на группы сходных по свойствам элементов для иммобилизации в оптимальных емких и устойчивых кристаллических матрицах. Разработаны технологии для выделения щелочных и щелочноземельных элементов, фракций актинидов или РЗЭ-актинидов (РЗЭ – редкоземельные элементы), технеция, переходных 4d-металлов продуктов деления и коррозии. Эти фракции могут быть включены в минералоподобные матрицы. Для РЗЭ-актинидов предло-

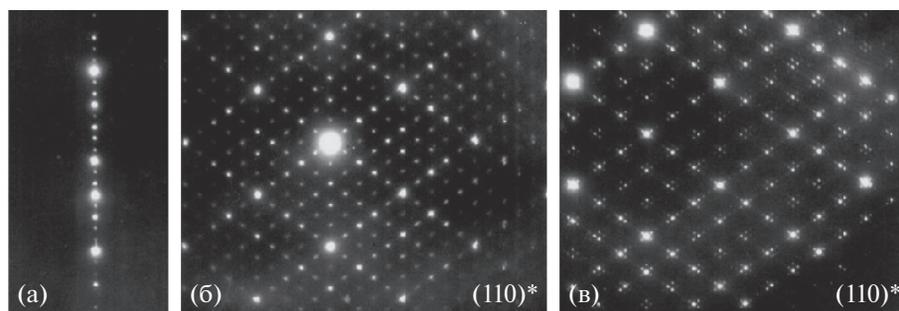


Рис. 1. Дифракционные картины разновидностей муратаита: а – 8С, б – 5С, в – 3С, данные ПЭМ.

жены фазы со структурой браннерита, перовскита, бритолита, монацита, граната и других минералов. Особую группу матриц образуют оксиды со структурой типа флюорита (оксид циркония, тажеранит) и производными от нее – пирохлор, цирконолит, муратаит. В зависимости от состава для них характерны разные структурные модификации, что осложняет их диагностику. У цирконолита известны пять политипов [1]: 2М, 4М, 3О, 3Т и 6Т, цифра – число слоев TiO_6 -октаэдров, буква – симметрия решетки, у муратаита имеются четыре модификации [2–5]: 3С, 5С, 7С и 8С (рис. 1), образующие полисоматическую серию с пирохлором. Все это – фазы кубической симметрии, но с различной кратностью параметра решетки (от трех до восьми у муратаитов и два – для пирохлора) относительно элементарной ячейки флюоритового типа. Теоретически возможны [6] модификации муратаита с еще более высоким параметром решетки, но их образование, вероятно, требует особых условий или состава.

Усложнение структуры фаз цирконолита и муратаита происходит при увеличении концентрации трехвалентных РЗЭ (La^{3+} , Nd^{3+} – имитаторы Am^{3+} и Cm^{3+}) и четырехвалентных U, Pu и Ce. При этом наблюдается переход от цирконолита 2М к фазам 4М, 3О и 3Т [1, 7–9] и от муратаита 3С к 5С или 8С [2–5]. Иногда цирконолит 3Т является промежуточным продуктом синтеза [10]. Сложные модификации фаз цирконолита и муратаита предпочтительны в качестве матрицы отходов, поскольку одно из ключевых требований к ней – высокая концентрация РЗЭ-актинидной/актинидной фракций.

Структурно-близкие фазы – цирконолит, пирохлор и муратаит в таких матрицах нередко находятся вместе. В образцах, полученных спеканием, они образуют отдельные зерна однородного строения и состава (рис. 2а, 2б). При синтезе плавлением они формируют зональные зерна, центр которых сложен цирконолитом, пирохлором или муратаитом с наибольшим размером ячейки из имеющихся в образце фаз этого типа (рис. 2в, 2г). Между цирконолитом и окружаю-

щим веществом границы четкие, в случае пирохлора или муратаита наблюдается плавный переход из центра зональных зерен к их краям. Из-за этого составы фаз в матрицах даже одного валового состава, но полученных разными способами, различаются (табл. 1).

Задача идентификации структуры различных частей зональных зерен является актуальной. Она обычно решается косвенным образом: проводится комплексное изучение образцов, полученных спеканием, с помощью сканирующей (СЭМ), просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Далее определяются структурный тип фазы, например муратаит 3С, 5С или 8С, и диапазон их рефлексов на рентгенограмме. Впоследствии эти данные используются как эталоны для определения типа фазы муратаита в других образцах. При такой диагностике существует вероятность ошибки, так как области отражений фаз на рентгенограммах перекрываются. Кроме того, из-за малого количества той или иной разновидности муратаита ее рефлексы могут быть не видны на дифракционных профилях.

Перспективным приемом изучения зональных зерен служит дифракция отраженных электронов (ДОЭ). В работе рассмотрены возможности этого метода при изучении плавленных керамик, состоящих из фаз со структурой муратаита и цирконолита.

Сначала обсудим имеющиеся данные об особенностях строения природных и искусственных фаз муратаитового типа.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МУРАТАИТА

Муратаит – редкий минерал, найденный в США и России в пегматитах, связанных со щелочными гранитами [11, 12]. По составу – это титанат Zn, Na, Fe и РЗЭ. Муратаит из Колорадо отличается высоким содержанием Nb и F, а в минерале из Прибайкалья они отсутствуют, но в нем имеется Ca. Общее содержание РЗЭ в них близ-

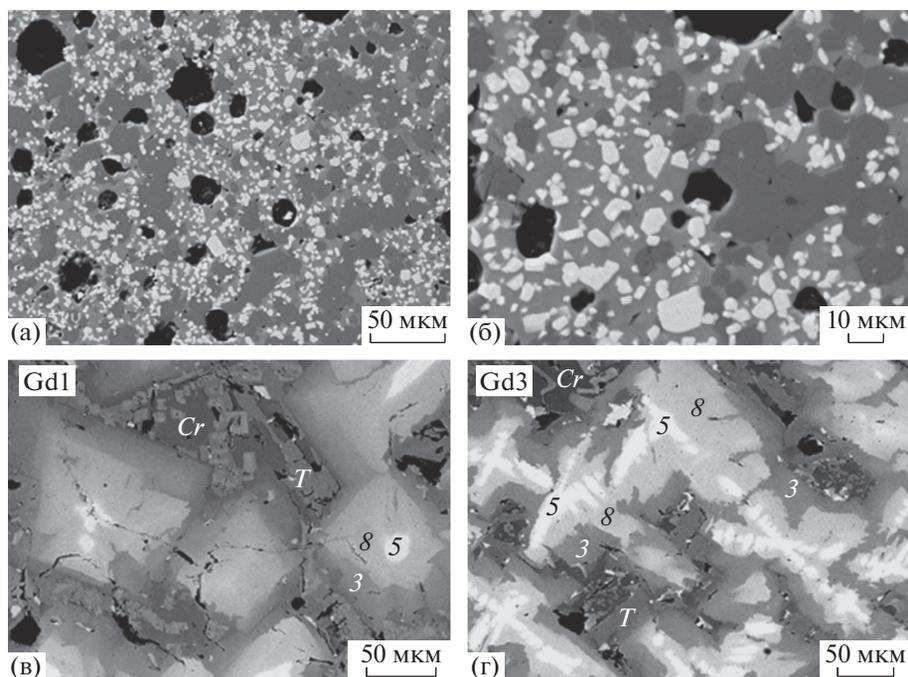


Рис. 2. СЭМ-изображение образца состава (мас. %): 5 Al₂O₃, 10 CaO, 55 TiO₂, 10 MnO, 5 Fe₂O₃, 5 ZrO₂, 10 Gd₂O₃, полученного спеканием в течение 1 ч при 1350°C (а, б) или плавлением в течение 1 (в) или 3 ч (г) при 1500°C и кристаллизацией. 3, 5, 8 – муратаит 3С, 5С или 8С; Cr – кричтонит; Т – титанат Mn и Fe со структурой пирофанита – ильменита [17, 18].

кое (21–22 мас. %), но разное по элементному составу: в первом Y и лантаниды имеются в равных количествах (табл. 2), а во втором Y преобладает. Структура муратаита определена как производная от решетки флюоритового типа с утроенным параметром элементарной ячейки. В [13] подтверждена кубическая решетка (пр. гр. $F\bar{4}3m$, $Z = 4$, $a = 14.89 \text{ \AA}$) и предложена формула $A_6B_{12}C_4TX_{40-x}$ ($A = Y, Na$; $B = Ti$; $C = Fe$; $T = Zn$; $X = O, F$) с че-

тырьмя катионными позициями: *A* – искаженный куб, *B* – октаэдр, *C* – пятивершинник и *T* – тетраэдр. В отличие от цирконолита и муратаит последний не содержит U и Th, поэтому не рассматривался как матрица для актинилов.

Искусственный аналог муратаита впервые найден в керамике Синрок с модельными ВАО военной промышленности в США [14], где он образует редкие зерна округлой формы размером в

Таблица 1. Составы (мас. %) фаз в образцах одного и того же состава, полученных спеканием/плавлением [17, 18]

Оксид	Спекание (рис. 2а, 2б)			Плавление – кристаллизация (рис. 2в, 2г)				
	5С	8С	Cr	3С	5С	8С	Cr	T
Al ₂ O ₃	2.9	6.1	6.9	7.3/7.4 ⁽¹⁾	1.6/1.8	3.7/3.6	4.5/4.3	0.6/1.2
CaO	7.2	9.4	4.9	9.4/8.9	7.6/7.5	9.3/8.9	5.0/5.1	0.6/0.4
TiO ₂	51.4	55.9	64.4	56.7/55.0	46.4/48.0	53.5/53.8	72.9/73.4	52.7/53.6
MnO	5.0	11.8	10.8	11.1/10.2	6.5/6.8	8.4/7.5	7.3/8.3	25.2/28.0
Fe ₂ O ₃	3.4	5.2	7.0	6.6/4.8	2.0/2.1	2.6/2.7	6.7/6.7	20.3/16.5 ⁽²⁾
ZrO ₂	10.4	3.7	1.8	3.3/4.7	16.9/16.2	8.4/9.9	0.8/–*	–/0.6
Gd ₂ O ₃	17.5	7.9	4.2	5.4/7.7	18.3/17.0	13.0/13.2		
Σ	97.8	100.0	100.0	99.8/98.7	99.3/99.4	98.9/99.6	97.2/97.8	99.4/100.3

⁽¹⁾ Длительность опыта 1 ч (числитель) и 3 ч (знаменатель).

⁽²⁾ В расчете на FeO. Cr – кричтонит; Т – титанат Mn и Fe.

* Ниже предела обнаружения (0.3–0.5 мас. %).

Таблица 2. Составы природных (1, 2) и синтетических (3, 4) муратаитов (мас. %)

Муратаит	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	ZnO	Y ₂ O ₃	Ln ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	UO ₂	F
1	5.8	н.о.	0.9	37.9	0.6	4.4	12.5	12.1	9.7	н.о.	10.0	н.о.	6.5
2	5.9	н.о.	6.7	48.2	н.о.	2.3	16.2	20.5	0.7	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
3	0.7	9.3	7.8	32.1	7.8	23.4	—	—	1.0	13.2	—	3.3	—
4-ц	—*	0.8	15.6	54.8	3.6	н.о.	—	—	6.0	5.7	—	11.9	—
4-кр	—	3.7	13.0	65.9	5.7	н.о.	—	—	2.7	3.8	—	0.8	—

Примечание. 1 – из США [11], 2 – из России [12]; синтетические фазы: 3 – в керамике из США [14], 4 – в образце из России для центра (ц) и краев (кр) зерен [17]. Ln₂O₃ – сумма лантанидов; н.о. – не обнаружен (менее 0.3–0.5 мас. %).

* Отсутствует.

единицы микрон. Спустя почти 15 лет муратаит был обнаружен в России в матрице с имитаторами отходов ПО “Маяк” [15, 16] состава (мас. %): 56.5 TiO₂, 14.7 ZrO₂, 8.2 CaO, 5.7 BaO, 4.0 Al₂O₃, 2.7 SiO₂, 2.3 MnO, 1.5 K₂O, 1.3 Ce₂O₃, 1.1 UO₂, 0.9 NiO, 0.6 Cr₂O₃, 0.3 Na₂O, 0.1 Fe₂O₃, 0.1 MgO. В отличие от керамики из США, изготовленной спеканием, образец с отходами ПО “Маяк” получен из расплава, что определило его особенности

Таблица 3. Составы фаз образца (мас. %), данные СЭМ/ЭДС (рис. 5а, 5б)

Оксид	Растр*	Z	M	Cr	P	R
Al ₂ O ₃	3.8	1.8	3.8	6.0	1.6	0.8
CaO	7.2	9.3	9.3	4.0	19.7	0.7
TiO ₂	59.4	48.2	53.3	64.6	50.3	88.8
MnO	7.6	4.3	8.9	10.4	2.0	0.6
Fe ₂ O ₃	4.3	2.3	4.1	6.7	1.3	0.7
ZrO ₂	8.1	21.2	9.6	2.5	н.о.	8.7
La ₂ O ₃	0.7	0.2	0.6	1.1	3.3	н.о.
Ce ₂ O ₃	2.2	2.1	2.6	1.6	6.4	н.о.
Pr ₂ O ₃	0.8	1.0	0.8	0.7	3.4	н.о.
Nd ₂ O ₃	2.8	4.5	3.1	1.5	9.2	н.о.
Sm ₂ O ₃	0.4	0.9	0.3	н.о.	1.1	н.о.
Eu ₂ O ₃	н.о.	0.4	0.2	н.о.	н.о.	н.о.
Gd ₂ O ₃	н.о.	0.4	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
UO ₂	0.8	1.8	1.4	н.о.	н.о.	н.о.
Сумма	98.1	98.4	98.0	99.1	98.3	100.3

Примечание. Z – цирконолит, M – муратаит, Cr – кричтонит, P – перовскит, R – рутил; н.о. – не обнаружен.

* Среднее для трех площадок квадратной формы размером 1 × 1 мм.

(рис. 3): более крупный размер (десятки микрон) и зональное строение зерен, центр которых обогащен тяжелыми элементами (PЗЭ, Zr, U); правильная форма зерен с треугольными и квадратными сечениями; позднее формирование и нахождение вместе с перовскитом, рутилом и стеклом в промежутках между зернами голландита и цирконолита; тесная связь с цирконолитом. В просвечивающем электронном микроскопе установлена его структура, производная от решетки флюоритового типа, но с трехкратным параметром ячейки. С учетом состава, определенного методом СЭМ/ЭДС, эта фаза диагностирована как искусственный аналог муратаита. В образце с отходами ПО “Маяк” на муратаит приходится половина всего урана, из чего сделан вывод о его перспективности как матрицы актиноидов.

В дальнейшем были обнаружены разновидности искусственного муратаита с пяти-, семи- и восьмикратным параметром ячейки [2–5, 17–23]. От муратаита 3С к 8С и 5С растет содержание актинидов (U, Th), PЗЭ и Zr, но снижается концентрация Al, Fe, Mn, Ti (табл. 1–4). Это является причиной разной окраски зерен фаз на снимках СЭМ/ЭДС (рис. 2, 3). В образце с имитаторами отходов ПО “Маяк” первоначально диагностирован муратаит 3С. Содержание UO₂ в пределах его зерен меняется от 0.8 на краях до 11.9 мас. % в центре (табл. 2). Судя по содержанию Zr, Ce и U в центре зерен, можно предположить, что он сложен фазой 5С, но проверить это не удалось из-за отсутствия подходящего метода.

Эталонная матрица ВАО – керамика Синрок [24] также состоит из фаз со структурой голландита, пирохлора, цирконолита и рутила, однако муратаита в ней не обнаружено. Это связано с особенностями ее состава – отсутствием марганца. Природный муратаит почти не содержит Mn, но попытки его синтеза из шихты без марганца по-

терпели неудачу [11]. Однако недавно удалось получить безмарганцевый муратаит 3С [25], что связано с близостью свойств ионов Fe и Mn одинакового заряда. Марганец, вероятно, необходим для разновидностей с большим размером ячейки. Матрицы актинидов на основе муратаита часто состоят из фаз со структурой пироклора, цирконолита и муратаита. Их точная диагностика требует одновременно определять состав и структуру, и для этой цели оптимальна комбинация методов СЭМ/ЭДС и ДОЭ-анализа.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА ДОЭ

В основе метода ДОЭ [26] лежит некогерентное рассеяние электронов с появлением в образце “точечного” источника вторичных электронов, которые затем когерентно рассеиваются на кристаллической решетке, образуя дифракционную картину. Часть электронов на выходе из образца регистрируют специальным детектором (CCD, CMOS-камерой). Картина ДОЭ – набор пересекающихся под разными углами светлых полос, ограниченных темными линиями. По имени исследователя, впервые описавшего этот эффект, они названы “полосы и линии Кикучи” [27]. Для их получения полированный образец с параллельными поверхностями помещают в растровый электронный микроскоп под углом около 70° относительно горизонтали для увеличения доли

Таблица 4. Составы фаз в мас. % оксидов и ат. % элементов ($\Sigma = 100\%$)

Компонент (мас. %/ат. %)	Муратаит 8С (1)	Муратаит 8С (2)	Цирконолит 3Т
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}^{3+}$	8.9/5.01	4.8/2.85	1.4/0.93
$\text{CaO}/\text{Ca}^{2+}$	9.0/4.61	10.6/5.78	10.5/6.32
$\text{TiO}_2/\text{Ti}^{4+}$	54.7/19.65	51.5/19.72	39.3/16.53
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}^{3+}$	11.2/4.54	8.9/3.84	3.9/1.86
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{3+}$	6.8/2.45	3.0/1.15	1.6/0.66
$\text{ZrO}_2/\text{Zr}^{4+}$	2.7/0.64	10.6/2.63	31.0/8.47
$\text{ThO}_2/\text{Th}^{4+}$	6.7/0.73	10.7/1.24	12.2/1.56
$-\text{O}^{2-}$	-/62.37	-/62.79	-/63.68

рассеянных от образца электронов и оптимизации контраста изображения (рис. 4). При выполнении условия Брэгга образуются конусы дифракции для каждого семейства плоскостей решетки кристалла. Дифракционные конусы можно зарегистрировать, поместив на их пути фосфоресцирующий экран, а за ним – цифровую камеру. Она располагается горизонтально, чтобы

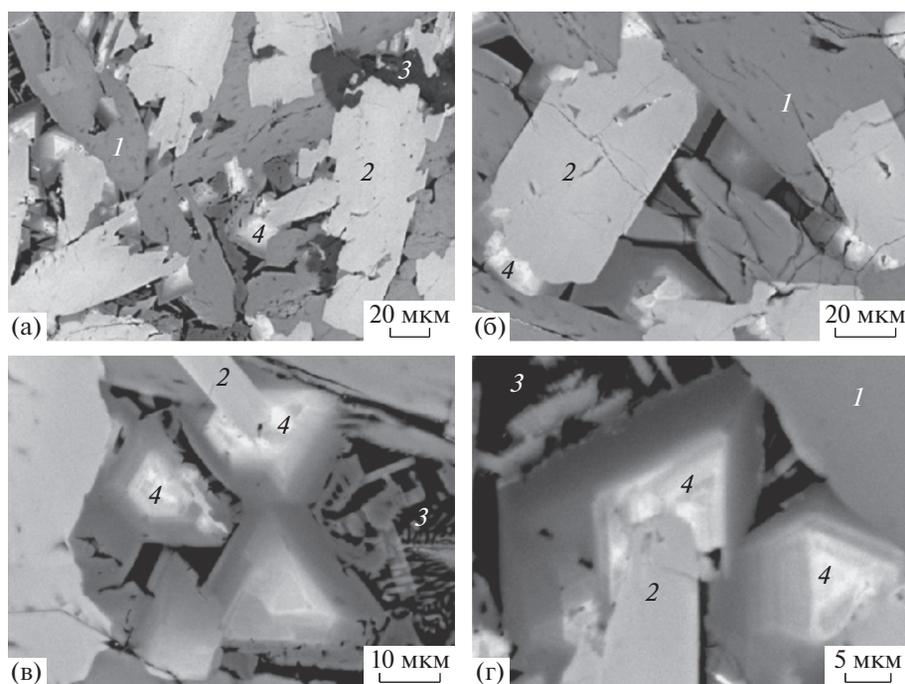


Рис. 3. СЭМ-изображение Синрок с модельными отходами ПО “Маяк” [15]: 1 – голландит, 2 – цирконолит, 3 – рутил и стекло, 4 – кристаллы муратаита.



Рис. 4. Схема получения картин ДОЭ (а) и их увеличенное изображение в камере (б). По данным [28].

экран находился ближе к образцу для более широкого угла захвата дифракционной картины.

Угловая ширина полос Кикучи равна удвоенному брэгговскому углу отражения (2θ) и обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию (d_{hkl}). Углы между полосами коррелируют с углами кристаллографических плоскостей, точки пересечения отвечают проекциям осей зон. Картины ДОЭ представляют собой гномоническую проекцию кристалла на плоскость детектора [28]. Метод ДОЭ позволяет определять ориентацию и размеры кристаллов на поверхности образца, их локальную текстуру, выявлять напряженное и деформированное состояние кристаллов, изучать межфазовые границы.

Дифракция отраженных электронов применяется для анализа минералов и искусственных веществ [29]. С помощью этого метода открыты новые минералы, например урановый гранат – эльбрусит [30]. Его редкие зерна имеют размер около 10 мкм, обнаружить данный минерал и установить его структуру другим методом проблематично. С недавнего времени ДОЭ используют в ядерной энергетике при анализе топлива (UO_2 , $U-Mo$) и его оболочек ($Zr-Nb$ -сплав) до и после облучения, а также для изучения влияния нагревания на свойства этих материалов [31, 32].

Несмотря на возможности метода ДОЭ, он почти не применяется при исследовании матриц радионуклидов и лишь в работах [33, 34] использовался как вспомогательный метод. Их изучение обычно проводят с помощью РФА, СЭМ и ПЭМ (в том числе высокого разрешения), реже – методами ИК-спектроскопии, спектроскопии Рамана, электронного парамагнитного резонанса и другими. Однако всех этих приемов иногда недостаточно для надежной идентификации фаз в случае их

близкой структуры. Цель данной работы заключается в демонстрации возможностей метода ДОЭ при исследовании муратаитовых матриц актинидных отходов.

ИЗУЧЕНИЕ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА МЕТОДОМ ДОЭ

Первые попытки изучения муратаитовой керамики методом ДОЭ были сделаны несколько лет назад [35]. Образец получен плавлением и содержит имитатор РЗЭ-актинидной фракции. Его строение изучали [18] в ИГЕМ РАН в сканирующем электронном микроскопе JSM-5610lv (JEOL) (табл. 3), ДОЭ-анализ выполнен в МИСИС на электронном микроскопе JSM-6700F (рис. 5, 6) с микроанализатором фирмы JEOL (Япония). Анализ дифракционных картин по имеющейся базе соединений подтвердил соответствие структуры двух из этих фаз цирконолиту (ICSD № 26324) и лверенгиту/кричтониту (ICSD № 76984) (рис. 5), что согласуется с данными [18, 36]. Однако из-за отсутствия муратаита в базе данных ДОЭ-картину муратаита в точке 3 (рис. 5а) ошибочно идентифицировали как цирконолит, кальциртит ($Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$) и даже Mn_2TiO_4 или оксид титана (рис. 6). Для точной диагностики фаз необходимо включить в набор эталонов все разновидности муратаита.

С появлением в ИГЕМ РАН приставки к электронному микроскопу ДОЭ-исследование продолжили на примере Th-содержащей муратаитовой керамики. Образец получен плавлением в течение 0.5 ч при $1500^\circ C$ в стеклоглеродном тигле смеси состава (мас. %): 5 Al_2O_3 , 10 CaO , 50 TiO_2 , 10 MnO , 5 Fe_2O_3 , 10 ZrO_2 , 10 ThO_2 . Часть образца растерли для РФА. Для анализа методом ДОЭ из-

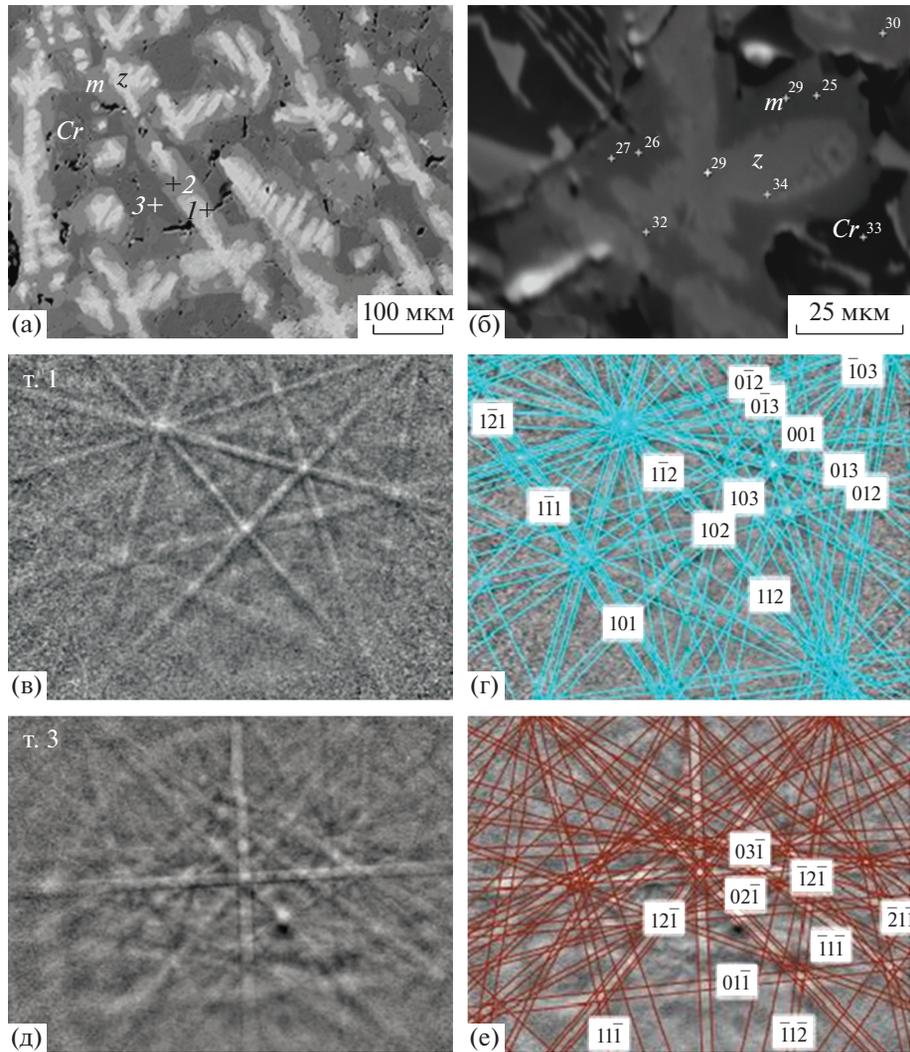


Рис. 5. СЭМ-изображение (а, б: z – цирконолит, m – муратаит, Cr – кричтонит) и картины ДОЭ с исходными (в, д) и проиндексированными полосами Кикучи цирконолита (г) и кричтонита (е) в образце с РЗЭ.

готовили “таблетку” с параллельными поверхностями с фрагментом керамики сечением 5×6 мм. Ее поверхность доводили до готовности шлифованием порошками, на заключительном этапе напыляли углерод. Анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Emprugian (Cu-излучение, 40 кВ, 35 мА, Ni-фильтр) и в сканирующем электронном микроскопе JSM-5610lv (JEOL) с ЭДС-приставкой X-Max 80, программным комплексом AZtec (Oxford instruments). Дифракция обратно-рассеянных электронов получена с использованием системы Symmetry (Oxford instruments) с CMOS-детектором. Определение фаз проводили на основе их состава по данным ЭДС и картин ДОЭ. База данных кристаллических структур AZtec дополнена характеристика-

ми цирконолита 3T и разновидностей муратаита 3C, 5C и 8C из [20–22, 37].

На порошковых картинах рентгеновской дифракции имеются рефлексы цирконолита и муратаита (рис. 7). Определение цирконолитового поли типа является сложной задачей, поскольку он может кристаллизоваться в модификациях 2M, 4M, 3O, 3T и 6T, имеющих близкие дифракционные характеристики. Кроме того, анализ затрудняет низкое содержание цирконолита в данном образце.

Расщепление основных рефлексов муратаита указывает на присутствие нескольких фаз с близкими параметрами. Все ранее изученные структурные модификации муратаита 3C, 5C, 8C кри-

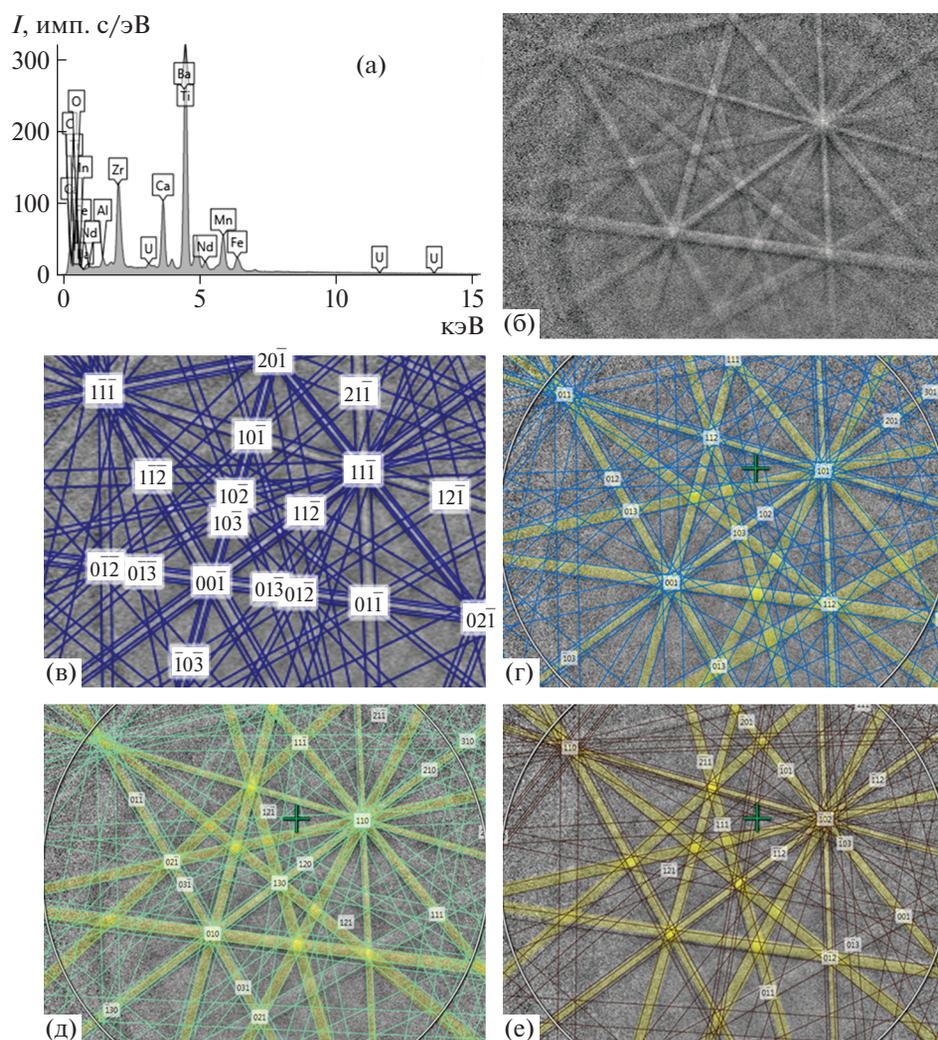


Рис. 6. ЭДС-спектр (а) и картины ДОЭ: исходная (б) и после индексации в расчете на Mn_2TiO_4 (в), оксид титана (г), кальцитит (д), цирконолит (е).

сталлизируются в пр. гр. $F\bar{4}3m$, формируя полисоматическую серию пироклор–муратаит [19]. Поэтому порошковые дифракционные картины модификаций 3С, 5С и 8С похожи (рис. 7). На дифракционной картине образца отсутствует рефлекс в области $2\theta \sim 21^\circ$, что исключает присутствие муратаита 3С, а отсутствие еще двух рефлексов для $2\theta \sim 30^\circ\text{--}31^\circ$ позволяет исключить наличие муратаита 5С. Можно утверждать, что образец сложен муратаитом 8С переменного состава. Проявление рефлексов слабой интенсивности зависит от типа изоморфных замещений, дефектности фаз и условий съемки. В области углов $2\theta \sim 30^\circ$ есть рефлексы цирконолита, они могут перекрываться с отражениями муратаита.

По данным СЭМ/ЭДС-изучения образец сложен тремя фазами (рис. 8), различающимися по окраске, т.е. по среднему атомному номеру. Основная масса сложена серыми зернами, сцементированными темно-серой фазой. В центре серых зерен расположены удлиненные кристаллы светлого цвета. По данным ЭДС-анализа они отвечают цирконолиту, а серая и темно-серая фаза — муратаиту. Состав цирконолита, мас. %: 1.8 Al_2O_3 , 10.2 CaO , 39.7 TiO_2 , 4.0 MnO , 1.4 Fe_2O_3 , 29.5 ZrO_2 , 13.3 ThO_2 пересчитан на химическую формулу: $\text{Ca}_{0.67}\text{Th}_{0.19}\text{Ti}_{1.84}\text{Zr}_{0.89}\text{Fe}_{0.07}\text{Mn}_{0.21}\text{Al}_{0.13}\text{O}_7$. Состав муратаита, мас. %: 4.2 Al_2O_3 , 10.5 CaO , 49.8 TiO_2 , 8.7 MnO , 2.8 Fe_2O_3 , 11.4 ZrO_2 , 12.5 ThO_2 для серых зерен (фаза 1) и 8.8 Al_2O_3 , 9.5 CaO , 54.7 TiO_2 , 11.0 MnO , 7.3 Fe_2O_3 , 2.1 ZrO_2 , 6.6 ThO_2 для темных

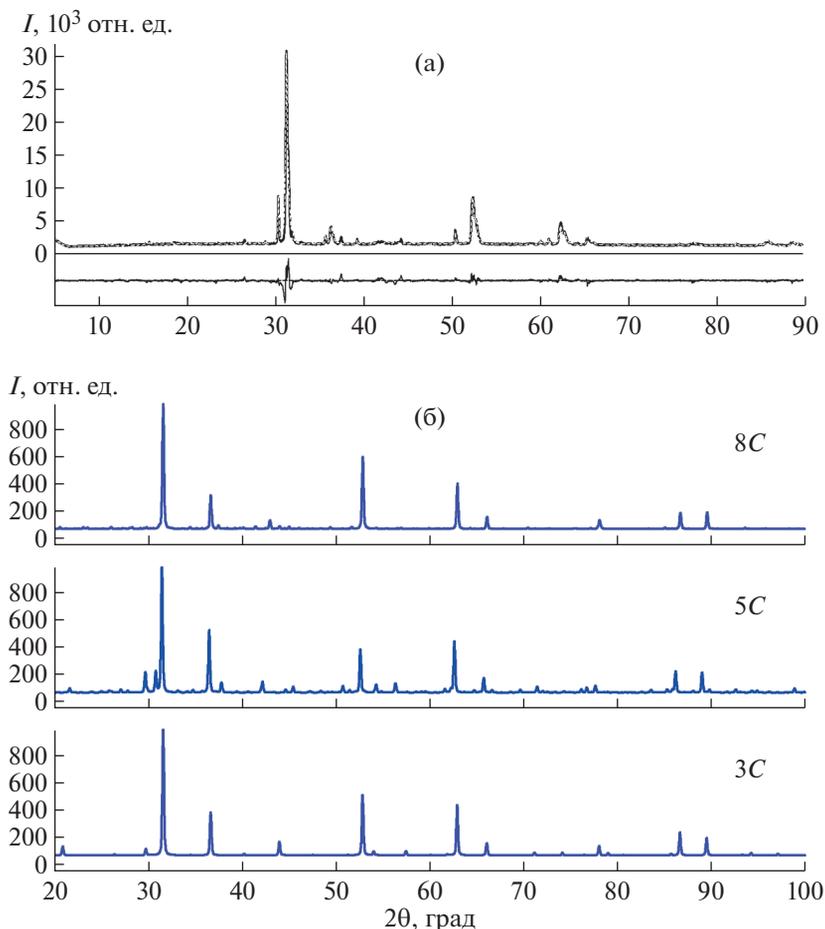


Рис. 7. Дифракционный профиль для Th-керамики (а). Пунктир – расчетный профиль. Пики на разностном профиле внизу отвечают рефлексам муратаита. Расчетные дифракционные профили для муратаитов 3С, 5С, 8С (б).

зерен (фаза 2). Они пересчитаны на формулы с 823 O^{2-} , как принято для муратаита 8С [22]: $\text{Ca}_{76.52}\text{Th}_{19.4}\text{Ti}_{254.73}\text{Zr}_{37.86}\text{Fe}_{14.54}\text{Mn}_{50.35}\text{Al}_{33.55}\text{O}_{823}$ (фаза 1) и $\text{Ca}_{65.04}\text{Th}_{9.53}\text{Ti}_{259.29}\text{Zr}_{6.31}\text{Fe}_{34.68}\text{Mn}_{58.8}\text{Al}_{65.04}\text{O}_{823}$ (фаза 2). Разный цвет зерен вызван разницей в составах, рост содержания Th и Zr компенсируется снижением содержания Fe и Al. Темно-серая фаза 2 образует внешние части кристаллов (рис. 8), что указывает на кристаллизацию фаз в данном образце в последовательности: цирконолит 3Т – муратаит 8С (1) – муратаит 8С (2). Обеднение внешних частей зерен муратаита тяжелыми элементами, такими как РЗЭ, U и Th, объясняется с кристаллохимических позиций [5, 19–22].

Результаты анализа методом ДОЭ уточняют данные РФА и СЭМ/ЭДС-изучения. Участок измерения и построения картин ДОЭ показан на рис. 8б, их обработку и индексацию кикучи-линий проводили в автоматическом режиме (рис. 8в–

8е). Анализ картин светлых удлинённых зерен позволил заключить, что это цирконолит 3Т (рис. 8), вариант цирконолит 2М подходит в меньшей степени. Оба типа зерен муратаита (серая и темная фазы на изображениях) определены как муратаит модификации 8С (рис. 8в).

Основу кристаллической структуры муратаита 8С составляет трехмерный октаэдрический каркас (рис. 9), который может быть описан как чередование модулей муратаита и пироклора, погруженных в переходную субструктуру из структур муратаита 3С и пироклора. Полученная модель подтверждает модулярную природу соединений пироклор-муратаитового ряда [22].

Принадлежность модификаций муратаита 3С, 5С и 8С к одной и той же пр. гр. $F\bar{4}3m$ [5, 19–22] создает трудности при анализе. На рис. 10 приведены геометрические модели картин ДОЭ для муратаитов модификаций 3С и 8С в направлении

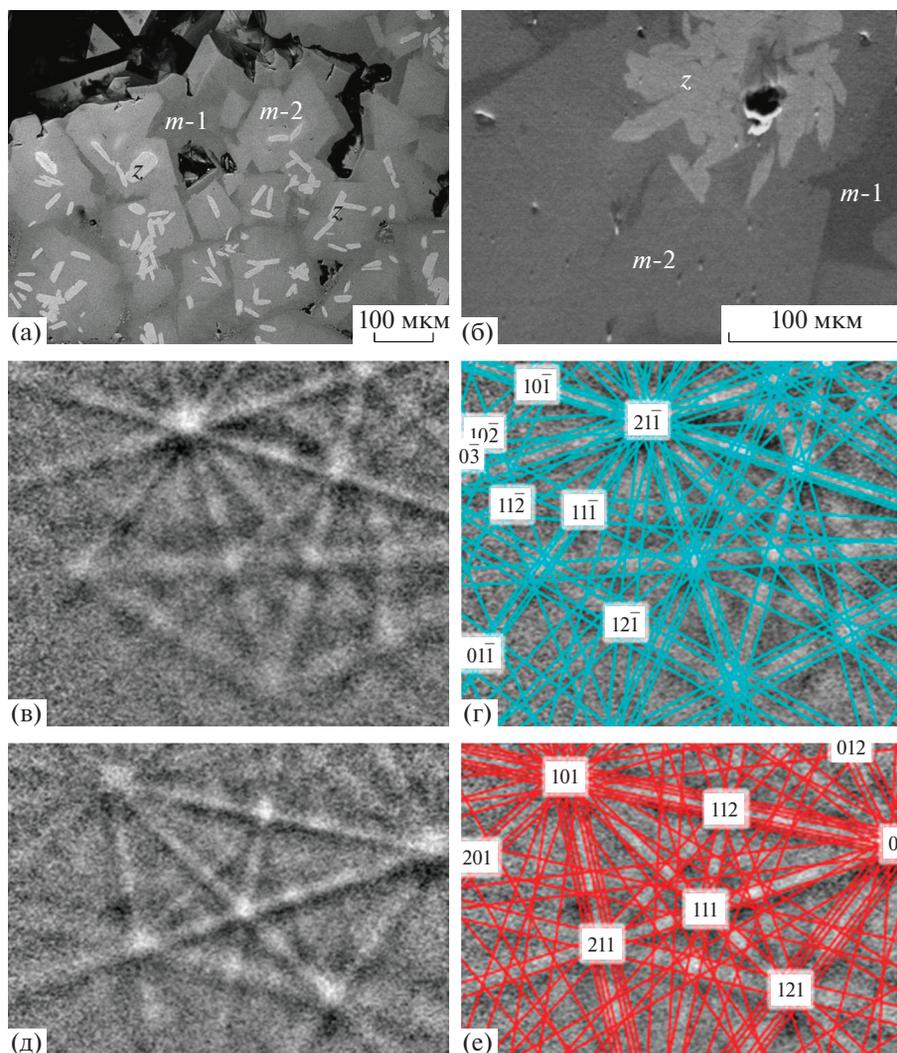


Рис. 8. СЭМ-изображение Th-керамики (а), участка ДОЭ-анализа (б) и ДОЭ-картины цирконолита (в, г) и муратаита (д, е) до и после индексирования; z – цирконолит, $m-1$ и $m-2$ – муратаит.

[111]. Общая схема расположения кикучи-линий одинакова, но в случае муратаита 8С их толщина существенно меньше. С учетом толщины линий и разницы в интенсивностях рефлексов муратаит в образце определен как 8С. Варианты 3С и 5С также рассматривались в списке возможных фаз при сравнении экспериментальных картин ДОЭ и эталонных данных, однако степень их соответствия была ниже.

ВЫВОДЫ

Определение модификации цирконолита или муратаита с помощью порошковой рентгеновской дифракции осложнено структурной близостью членов этих политипных и полисоматиче-

ских серий. С использованием ДОЭ-приставки к электронному микроскопу JEOL JSM-5610lv получены картины дифракции обратно-рассеянных электронов для ториевой муратаитовой матрицы. Типы модификаций фаз в ней определены как цирконолит 3Т и муратаит 8С, что согласуется с данными РФА. По данным СЭМ/ЭДС-анализа формула цирконолита – $\text{Ca}_{0.67}\text{Th}_{0.19}\text{Ti}_{1.84}\text{Zr}_{0.89}\text{Fe}_{0.07}\text{Mn}_{0.21}\text{Al}_{0.13}\text{O}_7$, а муратаитов: $\text{Ca}_{76.52}\text{Th}_{19.4}\text{Ti}_{254.73}\text{Zr}_{37.86}\text{Fe}_{14.54}\text{Mn}_{50.35}\text{Al}_{33.55}\text{O}_{823}$ (зерна серого цвета) и $\text{Ca}_{65.04}\text{Th}_{9.53}\text{Ti}_{259.29}\text{Zr}_{6.31}\text{Fe}_{34.68}\text{Mn}_{58.8}\text{Al}_{65.04}\text{O}_{823}$ (зерна темного цвета). Изучение кристаллов муратаита в керамиках, построение ориентационных карт и определение механизмов срастания зерен фаз будет продолжено.

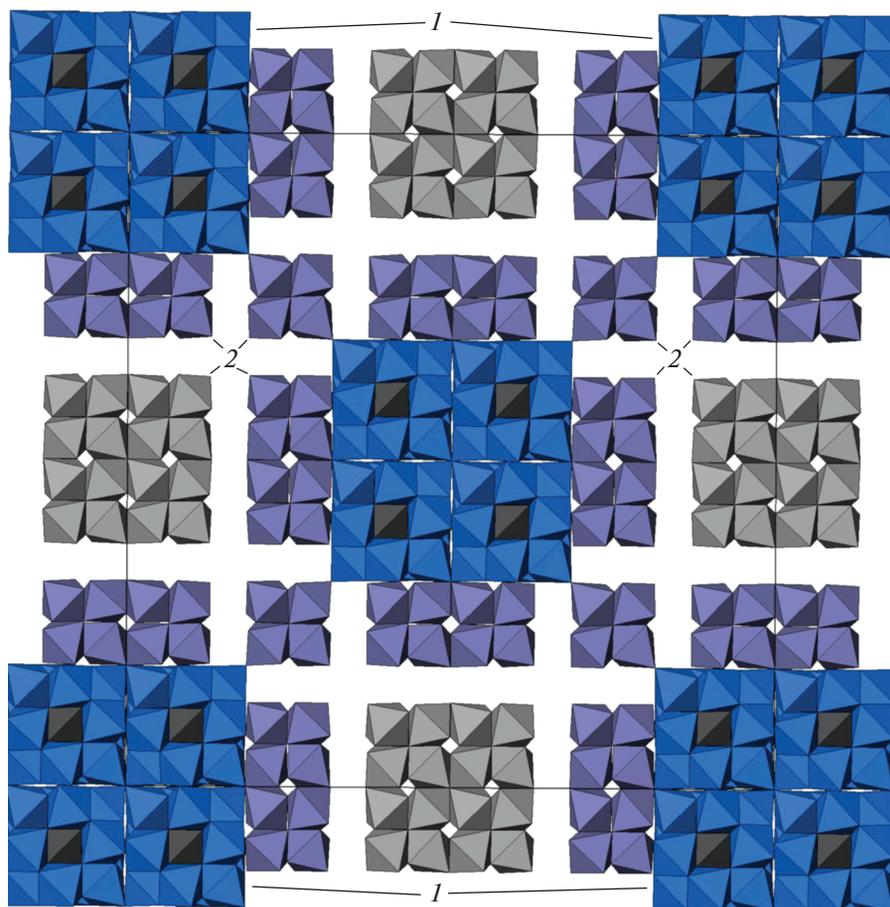


Рис. 9. Комбинация в структуре муратаита 8С муратаит-пирохлоровых модулей (1) и блоков пирохлорового типа (2) по данным [22].

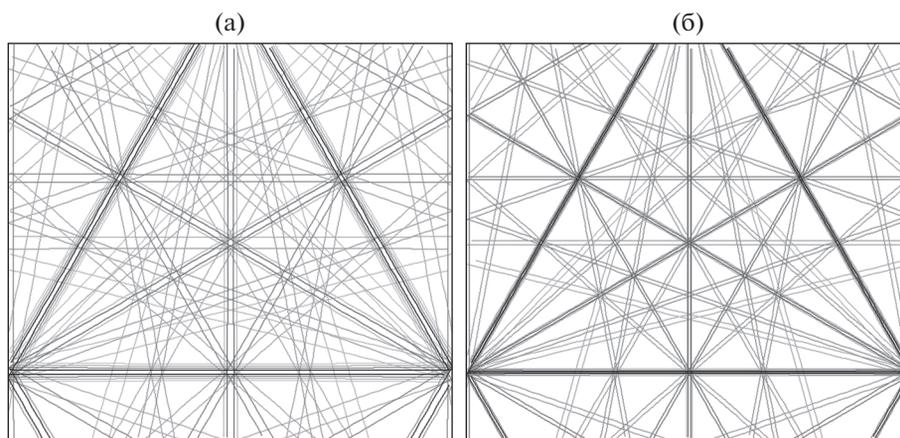


Рис. 10. Геометрические модели ДОЭ-картин муратаита 3С (а) и 8С (б).

Авторы выражают благодарность О.И. Стефановской за синтез муратаитовых керамик методами спекания и плавления, Б.С. Никонову за помощь при их изучении. Авторы благодарны ре-

цензенту за замечания, позволившие улучшить статью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

исследований (проект № 20-05-00058-а “Кристаллохимия матриц долгоживущих радионуклидов”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith K.L., Lumpkin G.R.* // Defects and processes in the solid state: Geoscience applications: The McLaren Volume. Eds. Boland J.N., Fitz Gerald J.D. Amsterdam: Elsevier, 1993. P. 401.
2. *Лаверов Н.П., Горшков А.И., Юдинцев С.В. и др.* // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 540.
3. *Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В. и др.* // Радиохимия. 2011. Т. 53. Вып. 3. С. 196.
4. *Лаверов Н.П., Урусов В.С., Кривовичев С.В. и др.* // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53. № 4. С. 307.
5. *Krivovichev S., Yudintsev S., Pakhomova A. et al.* // ICAM 2019 (14th International Congress for Applied Mineralogy) / Ed. Glagolev S. SPEES, Springer, 2019. P. 447.
6. *Никольский М.С.* Кристаллохимия соединений редкоземельных элементов со структурой пирохлора: автореферат дис. ... канд. геол.-мин. наук, М.: ИГЕМ РАН, 2018.
7. *Vance E.R., Lumpkin G.R., Carter M.L. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 7. P. 1853.
8. *Blackburn L.R., Sun S., Gardner L.J. et al.* // J. Nucl. Mater. 2020. V. 535. P. 152137.
9. *Shiyin J., Minhua S., Changzhong L. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 1463.
10. *Maddrell E.R., Paterson H.C., May S.E. et al.* // J. Nucl. Mater. 2017. V. 423. P. 380.
11. *Adams J.W., Botinelly T., Sharp W.N. et al.* // Am. Miner. 1974. V. 59. P. 172.
12. *Портнов А.М., Дубакина Л.С., Кривоконова Г.К.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 3. С. 741.
13. *Ercit T.S., Hawthorne F.C.* // Can. Mineral. 1995. V. 33. P. 1223.
14. *Morgan P.E.D., Ryerson F.J.* // J. Mater. Sci Lett. 1982. V. 1. P. 351.
15. *Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В. и др.* // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 39. № 3. С. 211.
16. *Лаверов Н.П., Соболев И.А., Стефановский С.В. и др.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 670.
17. *Laverov N.P., Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V. et al.* // Geology of Ore Deposits. 2006. V. 48. № 5. P. 335.
18. *Stefanovsky S., Yudintsev S., Nikonov B., Stefanovsky O.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2007. V. 985. 0985-NN04-10.
19. *Urusov V.S., Organova N.I., Karimova O.V. et al.* // Crystallography Reports. 2007. V. 52. № 1. P. 37.
20. *Krivovichev S.V., Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V. et al.* // Ang. Chem. 2010. V. 122. № 51. P. 10178.
21. *Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Yudintsev S.V. et al.* // Z. Kristallogr. – Crystalline Materials. 2013. V. 228. № 3. P. 151.
22. *Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Yudintsev S.V. et al.* // Eur. J. Mineralogy. 2016. V. 28. № 1. P. 205.
23. *Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Nikonov B.S. et al.* // J. Nucl. Mater. 2019. V. 517. P. 371.
24. *Ringwood A.E.* // Mineral. Mag. 1985. V. 49. P. 159.
25. *Maki R.S.S., Morgan P.E.D., Suzuki Y.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 698. P. 99.
26. *Venables J.A., Harland C.J.* // Philosophical Magazine. 1973. V. 27 (5). P. 1193.
27. *Kikuchi S.* // Proceedings of the Imperial Academy. 1928. V. 4. № 6. P. 271.
28. База данных по материаловедению. Материалы XXI века. Лекция 9. Метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) (адрес ресурса: <http://www.ism-data.misis.ru/index.php/lectures-rem/9-ebbsd>).
29. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении / Под ред. Шварца А. и др. (пер. с англ. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science / Eds. Schwartz A.J. et al. NY: Springer, 2009. 403 p). М.: Техноцфера, 2014. 559 с.
30. *Galuskina I.O., Galuskin E.V., Armbruster T. et al.* // Am. Mineral. 2010. V. 95. № 8–9. P. 1172.
31. *Jadernas D., Gan J., Keiser D. et al.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 509. P. 1.
32. *Iltis X., Zacharie-Aubrun I., Ryu H.J. et al.* // J. Nucl. Mater. 2017. V. 495. P. 249.
33. *Tumurugoti P., Clark B.M., Edwards D.J. et al.* // J. Solid State Chem. 2017. V. 246. P. 107.
34. *Peterson J.A., Crum J.V., Riley B.J. et al.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 510. P. 623.
35. *Юдинцев С.В., Мохов А.В., Никольский М.С. и др.* Матер. 19-й межд. конф. “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле”, Москва, 24–28 сентября 2018. М.: ИГЕМ РАН, С. 368.
36. *Стефановский С.В., Пташкин А.Г., Князев О.А. и др.* // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 4. С. 18.
37. *Grey I.E., Mumme W.G., Ness T.J. et al.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 174. № 2. P. 285.

КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА

© 2021 г. Ю. Н. Пальянов^{1,2,*}, А. Ф. Хохряков^{1,2}, И. Н. Куприянов¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*E-mail: palyanov@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Представлен аналитический обзор результатов экспериментальных исследований по кристаллизации и растворению алмаза в системах разного состава при мантийных P – T -параметрах. Показано, что морфология алмаза и набор дефектно-примесных центров в значительной степени зависят от состава среды кристаллизации. Выявлены специфические кристалломорфологические и кристаллохимические особенности алмаза, типичные для определенных условий. На основе экспериментально установленных закономерностей в системе “условия–свойства” обоснованы генетическая информативность ряда характеристик алмаза и возможность их использования в качестве индикаторов состава сред кристаллизации и растворения, а также фугитивности кислорода в процессах генезиса алмаза.

DOI: 10.31857/S0023476121010136

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Кристалломорфология алмаза как индикатор условий кристаллизации
 2. Индикаторное значение дефектно-примесных центров в алмазе
 3. Кристалломорфология алмаза как индикатор условий растворения
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Анализ данных по минералогии природного алмаза показывает, что кристаллы из различных месторождений весьма разнообразны по комплексу характеристик, включая морфологию, состав минеральных и флюидных включений, а также набор дефектно-примесных центров, что предполагает значительный диапазон условий их образования в природе. Комплексные исследования алмазов из различных регионов мира позволили определить основные алмазосодержащие парагенезисы, диапазон P – T -условий образования, возраст, ключевые характеристики дефектно-примесного состава алмазов, закономерности изотопного состава углерода и сформировать представления о генезисе алмаза [1–20]. Принципиально важны данные по составу микровключений в алмазах, поскольку именно они формируют

представления о составах алмазообразующих сред [12, 21–31]. Речь идет, прежде всего, о высокоплотных флюидах, содержащих карбонаты, силикаты, хлориды, воду и CO_2 , а также о флюидах системы C – O – H – N . Другим важным результатом являются находки в алмазах включений – индикаторов окислительно-восстановительных условий. Здесь установлены очень широкие вариации составов от сильно восстановленных (железо, муассанит, карбиды железа) [17, 32–36] до предельно-окисленных (CO_2 , карбонаты) [33, 37, 38]. Нет сомнения в том, что потенциальными источниками информации об условиях образования алмазов являются его кристалломорфологические и кристаллохимические особенности. Однако генетическая информативность этих особенностей обоснована к настоящему времени лишь в отдельных случаях. Основным методом установления индикаторных кристалломорфологических и кристаллохимических характеристик алмаза является экспериментальное моделирование природных процессов образования, растворения и термобарической обработки алмаза в максимально широком диапазоне составов и условий. Несмотря на активно развивающиеся в последние годы экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в системах, воспроизводящих природные алмазообразующие среды, данные о реальной структуре и свойствах алма-

Таблица 1. Формы роста алмаза в различных средах

Состав среды кристаллизации	Формы роста алмаза	Литература
Расплавы металлов (Fe, Ni, Co, Mn)	{111}, {100}, {110}, {311}, {511}, {711}	[44–46]
Расплавы сульфидов FeS, (Fe, Ni) ₉ S ₈	{111}	[50, 51]
Система “сера–углерод”	{100}, {111}, {411}, {944}	[47–49]
Расплав CaCO ₃	{533}, {955}, {755}, {211}, {322}	[53, 54]
Карбонат-силикатные (включая кимберлитовые) расплавы	{111}	[60–65]
Ультракалийевые карбонатные, карбонат-силикатные и карбонат-хлоридные расплавы	{111}, {100}	[55–59]
Флюидные среды системы С–О–Н	{111}	[71–74]
Водосодержащие силикатные расплавы	{111}	[75, 76]
Водосодержащие карбонатные и карбонат-силикатные среды	{111}	[57, 59, 77, 78]
Система Na ₂ CO ₃ –CO ₂ –С	{111}, {100}, {hkk}, {hhl}	[84]
Система “фосфор–углерод”	{111}, {310}, {911}	[66–68]
Система Mg–С	{100}	[69]
Система Mg–С + Si (≥2 мас. %)	{111}	[70]

зов, полученных в таких системах, пока ограничены.

В данном обзоре приведены результаты анализа экспериментальных работ по кристаллизации и растворению алмаза в различных по составу системах, направленных на выявление закономерностей кристалломорфологических особенностей алмаза, специфичных для конкретных условий роста и растворения. Проведен анализ закономерностей изменения дефектно-примесной структуры алмаза в зависимости от состава среды и условий кристаллизации. Оценены возможности использования выявленных закономерностей и специфических характеристик алмаза в качестве кристалломорфологических и кристаллохимических индикаторов условий образования алмазов в природных процессах.

1. КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ АЛМАЗА КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Морфология природных алмазов чрезвычайно разнообразна и специфична не только для контрастных по геодинамическим условиям образования кимберлитовых и метаморфогенных алмазов, но и для различных кимберлитовых трубок, а также для разных фракций из одного месторождения. Например, микроалмазы имеют существенные отличия по морфологии от макроалмазов [20, 39, 40]. При реконструкции условий формирования морфологически различных природных алмазов чаще всего рассматривают два фактора, влияющие на их морфологию: температуру и степень пересыщения среды углеродом. Отчетливая температурная зависимость изменения морфологии алмаза в ряду куб–кубооктаэдр–

октаэдр была установлена в ранних работах по синтезу алмаза в металл-углеродных системах [41, 42] и неоднократно подтверждалась в более поздних публикациях. Подобная зависимость также предполагалась для природных алмазов [2]. Рост морфологически различных природных алмазов с разной степенью совершенства кристаллов в зависимости от степени пересыщения среды кристаллизации углеродом описан в [43].

За последние десятилетия выполнен весьма значительный объем экспериментальных исследований кристаллизации алмаза в различных системах, включая моделирующие природные алмазообразующие среды (табл. 1). Представляют интерес анализ этих экспериментальных данных и выявление основных закономерностей изменения морфологии алмаза в зависимости от условий кристаллизации.

В наиболее изученных в плане синтеза алмаза металл-углеродных системах основными формами роста являются куб и октаэдр, в качестве дополнительных установлены грани ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдров {311}, {511} и {711} [44–46]. При повышении температуры габитус кристаллов алмаза постепенно изменяется от куба к октаэдру. При синтезе алмаза в системе S–C доминирующими являются грани куба, менее распространены грани {111}, незначительное развитие имеют тетрагонтриоктаэдры {411} и {944} (рис. 1а) [47–49]. В этой системе также установлено закономерное изменение морфологии алмаза в ряду куб–октаэдр с повышением температуры, но оно не так отчетливо, как в металл-углеродных системах. В расплавах сульфидов пирротинового и пентландитового составов алмаз кристаллизуется исключительно в форме октаэдра [50, 51]. Учитывая высокие *P–T*-параметры синтеза алма-

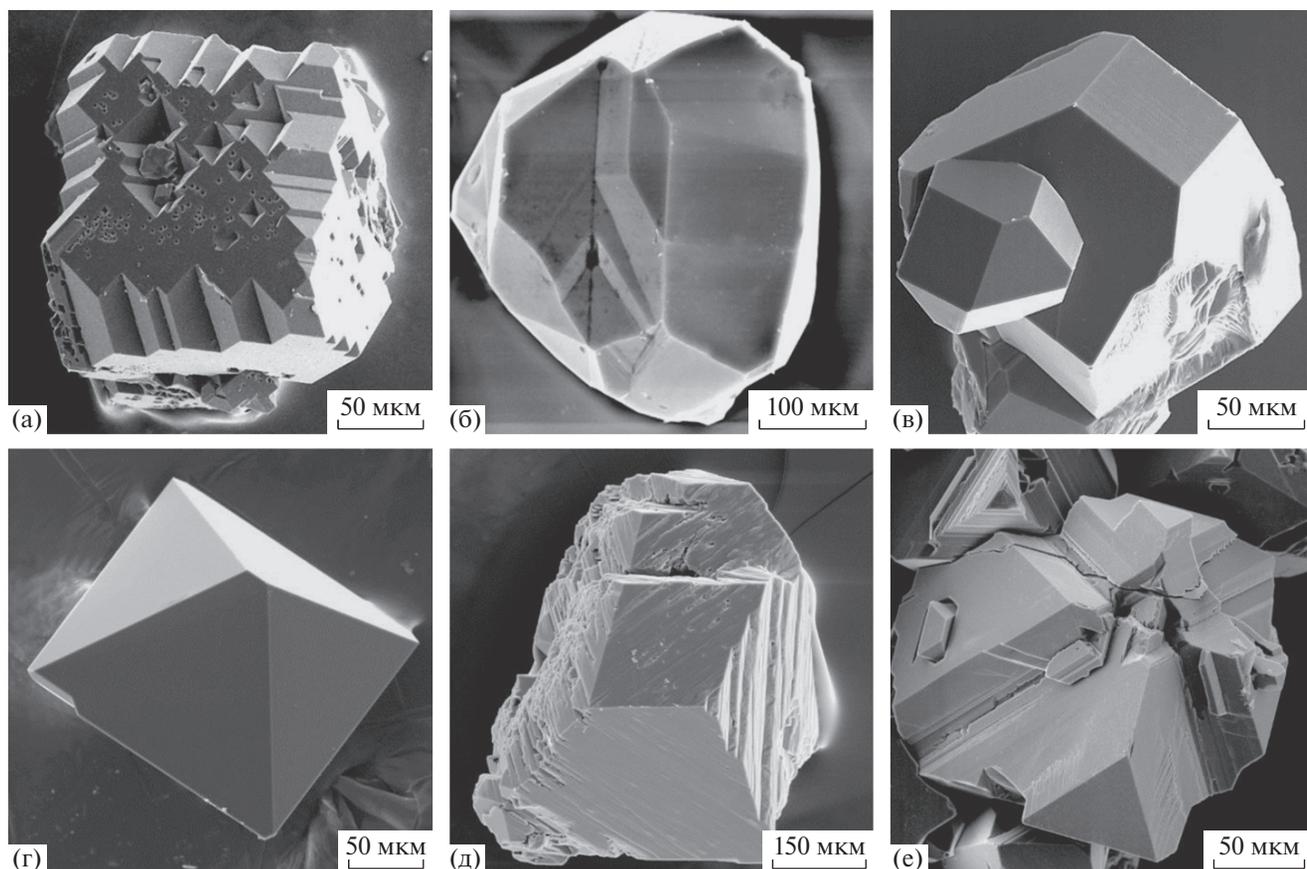


Рис. 1. Морфология кристаллов алмаза, полученных в различных системах: а – кристалл с доминирующими гранями $\{100\}$, система S–C; б – двойник кристаллов алмаза сложной комбинационной формы, система $\text{CaCO}_3\text{–C}$; в – кубооктаэдр, система $\text{K}_2\text{CO}_3\text{–KCl–C}$; г – октаэдр, система $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{–H}_2\text{O–C}$; д – ромбододекаэдрический кристалл алмаза, система $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{–H}_2\text{O–C}$; е – антискелетный кристалл алмаза, система $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{–H}_2\text{O–C}$.

за в сульфид-углеродных системах, можно было бы предположить, что октаэдрическая форма кристаллов алмаза контролируется температурным фактором. Однако добавление серы к металл-углеродному расплаву приводит к тому, что даже при относительно низких температурах (1400°C) формой роста алмаза из металл-сульфидного расплава является октаэдр [52]. При кристаллизации алмаза из раствора углерода в расплаве CaCO_3 основными формами роста являются грани серии тетрагонтриоктаэдров с индексами $\{533\}$, $\{955\}$, $\{755\}$, $\{211\}$ и $\{322\}$ (рис. 1б) [53, 54]. В ультракалиевых карбонатных, карбонатно-силикатных и карбонатно-хлоридных расплавах габитус алмаза определяется гранями $\{111\}$ и $\{100\}$ (рис. 1в) [55–59]. В карбонатно-силикатных расплавах, включая кимберлитовые, устойчивой формой роста алмаза является октаэдр (рис. 1г) [60–65].

Необычная для алмаза морфология установлена в системе фосфор–углерод: в качестве форм роста установлены грани октаэдра, тетрагонтриоктаэдра $\{911\}$ и тетрагексаэдра $\{310\}$ [66–68]. Отчетливое влияние примеси на морфологию алмаза можно проиллюстрировать на примере систе-

мы Mg–C, в которой алмаз кристаллизуется исключительно в форме кубов [69]. Однако даже при незначительной добавке кремния ($\text{Si} \geq 2$ мас. %) единственной формой роста становится плоскогранный октаэдр [70]. Таким образом, данные по кристаллизации алмаза в различных по составу безфлюидных расплавах показывают, что морфология алмаза в значительной степени зависит от состава среды кристаллизации и только в единичных случаях (расплавы металлов и серы) проявляются закономерные изменения габитуса кристаллов от температуры. Данные по кристаллизации алмаза во флюидных средах системы C–O–H свидетельствуют о стабильности в этих условиях только октаэдрической формы роста [71, 74]. Поскольку большинство современных моделей генезиса алмаза предполагает активную роль флюидов [2, 7–9, 16], представляется целесообразным оценить влияние флюидов системы C–O–H на морфологию алмаза. По существующим экспериментальным данным в водосодержащих силикатных [59, 75, 76], карбонат-силикатных [57, 59, 77, 78], карбонатных [55–57] и карбонат-хлоридных системах [57], моделирующих состав природных

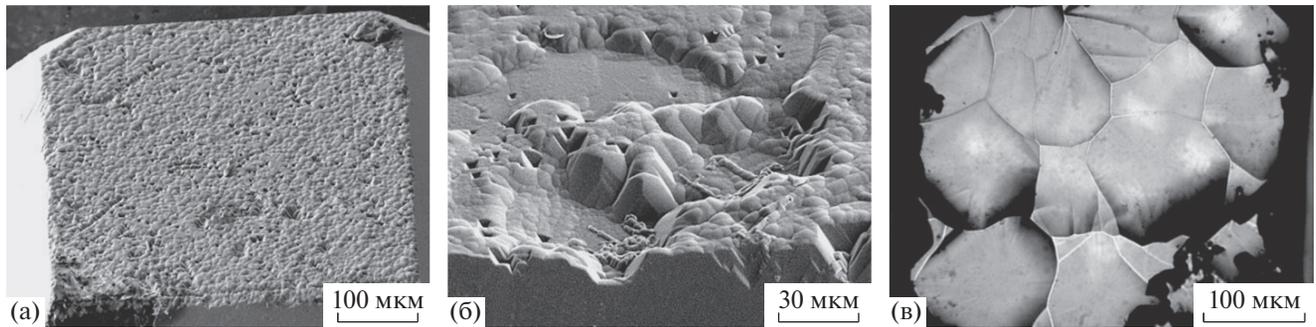


Рис. 2. Ячеистая структура граней $\{100\}$ кристаллов алмаза, полученных в щелочных карбонатных системах: а, б – система $\text{MgCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--SiO}_2\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$; в – система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2$.

высокоплотных алмазообразующих флюидов, устойчивой формой роста является октаэдр.

В природных условиях единственной плоскогранной формой алмаза также является октаэдр. Природные алмазы образуют либо правильные октаэдры, либо кристаллы, имеющие в различной степени выраженное пластинчато-ступенчатое строение с образованием комбинационных форм вплоть до кристаллов ромбододекаэдрического габитуса. Для системы металл–углерод с добавками H_2O экспериментально показано, что такие кристаллы алмаза являются результатом антискелетного роста граней $\{111\}$ в условиях адсорбции примесей [79, 80]. Морфология антискелетных многогранников алмаза определяется габитусом исходных кристаллов, строением боковых поверхностей пирамид роста граней $\{111\}$ и симметрией их развития (рис. 1г, 1д) [79, 80].

Природные кристаллы алмаза кубического габитуса не образуют плоскогранных форм. Для них характерно ячеистое строение граней, а также криволинейная зональность или волокнистая структура [81, 82]. В настоящее время условия, приводящие к формированию ячеистого роста граней $\{100\}$ природных алмазов кубического габитуса и образованию волокнистой структуры, остаются дискуссионными. Имеются единичные экспериментальные данные [83, 84] об их образовании в богатых CO_2 -флюидом карбонатно-силикатных ростовых средах (рис. 2). Ячеистая структура поверхности на гранях $\{100\}$ алмаза, сложенная округлыми бугорками, обнаружена на алмазах, выращенных в щелочной карбонатно-силикатной среде с водно-углекислым флюидом [83]. Кроме того, в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ были выращены кристаллы алмаза, у которых сектора роста граней $\{100\}$ имеют структуру, подобную волокнистому (фибрилярному) строению природных кубоидов алмаза [84]. Проведены эксперименты по росту алмаза в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ на природных додекаэдроидов, которые можно рассматривать как сферы. В результате регенерации додекаэдроидов установлено, что на начальных стадиях роста формируются грани ку-

ба, тетрагон-триоктаэдра, округлые грани октаэдра и шероховатые поверхности $\{110\}$. На финальной стадии образуются округлые многогранники октаэдрического габитуса с округлыми поверхностями, гранями тетрагонтриоктаэдров $\{hkk\}$, тригонтриоктаэдров $\{hhl\}$ и куба $\{100\}$ со специфическим вициальным рельефом [84].

Анализ представленных данных показывает, что морфология алмаза определяется главным образом составом среды кристаллизации. На примере кристаллизации алмаза в металл-углеродной системе с добавками азотсодержащих соединений также установлены закономерные изменения морфологии и кристаллического совершенства алмаза [85]. Увеличение содержания азота в среде кристаллизации приводит к закономерным изменениям в огранке кристаллов: $\{111\} > \{100\}$, $\{311\}$, $\{110\} \rightarrow \{111\} > \{100\}$, $\{311\} \rightarrow \{111\} \gg \{100\}$ при постоянных P – T -параметрах. Параллельно с изменениями в огранке кристаллов происходят существенные изменения в кристаллическом совершенстве алмазов в последовательности: монокристаллы \rightarrow блочные кристаллы с микродвойниками \rightarrow агрегаты блочных кристаллов и двойников. С увеличением содержания азота в среде кристаллизации в алмазах существенно увеличивается плотность дислокаций и двойниковых ламелей, усиливается аномальное двулучепреломление, обусловленное внутренними напряжениями и происходит интенсивный захват включений.

Многие работы, интерпретирующие условия образования морфологически различных природных алмазов, базируются на представлениях об определяющей роли пересыщения среды кристаллизации углеродом [43]. Экспериментальная реализация условий кристаллизации алмаза при различных контролируемых пересыщениях в условиях высоких P – T -параметров является весьма сложной задачей. Для выяснения влияния пересыщения на рост и морфологию алмаза использовали металл-углеродную систему, характеризующуюся максимальной растворимостью углерода [86]. Применение различных схем кристаллизации и методов роста позволило

реализовать кристаллизацию алмаза при различных пересыщениях с изменением линейной скорости роста алмаза в очень широком диапазоне от $\sim 10^{-1}$ до $\sim 10^4$ мкм/ч. Установлено, что при малых пересыщениях и низких скоростях роста морфология алмаза определяется гранями $\{110\}$, $\{111\}$, $\{100\}$ и $\{hkk\}$. С увеличением пересыщения и скорости роста огранка кристаллов определяется только гранями куба и октаэдра, соотношение которых в данной системе зависит от температуры. Установлена последовательность изменения внешнего вида кристаллов, связанная с увеличением пересыщения и скорости роста: игольчатые кристаллы \rightarrow объемные плоскогранные кристаллы, скелетные кристаллы \rightarrow дендриты \rightarrow агрегативные кристаллы \rightarrow поликристаллические агрегаты.

Анализ данных о морфологии алмазов, синтезированных в принципиально различных по составу системах в широком диапазоне условий кристаллизации, позволяет сформулировать следующие основные закономерности:

– основным фактором, влияющим на формы роста и кристаллическое совершенство алмаза, является состав среды кристаллизации;

– доминирующей формой роста алмаза в системах, моделирующих большинство природных алмазообразующих сред, является октаэдр;

– разнообразие морфологии алмаза октаэдрической формы роста обусловлено явлениями адсорбционного влияния примеси, приводящими к формированию антискелетных кристаллов;

– кристаллы, имеющие грани куба с ячеистыми или вицинальными поверхностями и волокнистой (фибрилярной) структурой секторов роста граней $\{100\}$, экспериментально получены только в специфических щелочных карбонатных и карбонат-силикатных системах, содержащих CO_2 -флюид. Кристаллы этого типа могут являться индикаторами щелочных карбонатсодержащих сред с доминирующим углекислым флюидом.

2. ИНДИКАТОРНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ

Одним из потенциальных источников информации о генетической истории алмаза является специфика его дефектно-примесной структуры. Как известно, природные алмазы характеризуются необычайно богатым спектром дефектно-примесных центров, что связано с широкими вариациями условий их образования и постростовой истории, включающей в себя мантийный отжиг и механические воздействия, приводящие к пластическим деформациям. К настоящему времени установлено достаточно большое количество примесей, способных изоморфно встраиваться в решетку алмаза. Как правило, в структуре алмаза даже на основе одного химического элемента мо-

жет образовываться большое количество дефектно-примесных центров. Например, азот как самая распространенная примесь в алмазе образует десятки различных центров. Основными структурными примесями в природных алмазах являются азот, водород и бор. Идентифицированы дефекты, обусловленные примесями никеля и кремния. Результаты исследований, проведенных в последние годы, указывают на возможное присутствие в природных алмазах дефектов, связанных с примесями кислорода [87] и титана [88]. В синтетических алмазах, полученных в различных ростовых системах, в дополнение к указанным выше примесям установлены примесные центры на основе фосфора, кобальта, германия, олова и предположительно железа [89] и кислорода [84]. Несомненно, особенности внутреннего строения природных алмазов и их дефектно-примесного состава представляют собой огромный массив информации, имеющей принципиальную важность для реконструкции условий образования алмаза. Однако для адекватной интерпретации этих данных необходимо наличие надежно установленных связей в системе “условия–свойства”. В этой связи особую актуальность представляют экспериментальные исследования по влиянию условий кристаллизации на образование дефектно-примесных центров в алмазе. Отметим, что работы в этом направлении имеют высокую значимость не только для наук о Земле, но и для междисциплинарных исследований в плане получения алмазов со специфическими свойствами для высокотехнологических применений.

Как отмечалось выше, основной структурной примесью как в природных, так и в синтетических алмазах является азот. Форма и концентрация азотных центров в значительной степени определяют многие физические свойства алмаза. Основными азотными центрами являются одиночные замещающие атомы азота (C -центры), пары атомов (A -центры) и более сложные агрегаты ($B1$ - и $B2$ -центры). Большинство синтетических алмазов, полученных с использованием традиционных металл-углеродных систем, содержат примесь азота преимущественно в форме C -центров (тип Ib). Подавляющее большинство природных алмазов (98–99%), напротив, содержат примесь азота в агрегированной форме (тип Ia). По общепринятой в настоящее время отжиговой модели образования сложных азотных центров в алмазе исходной формой вхождения примесного азота в решетку алмаза являются C -центры, из которых за счет термически активированной диффузии в процессе мантийного отжига формируются различные агрегатные формы дефектов, содержащие два (A -центры), три ($N3$ -центры), четыре ($B1$ -центры) и, возможно, более ($B2$ -центры, *voidites*) атомов азота [90]. Процесс агрегирования примесного азота качественно разделяется

на два этапа. На первом этапе образуются *A*-центры, из которых на втором этапе формируются более сложные дефекты, основными из которых являются *B1*-центры [91–96]. Экспериментальные исследования процессов образования *A*-, *B1*-, *B2*- и *N3*-дефектов, являющихся основными индикаторами воздействия высокотемпературного отжига, связаны прежде всего с работами, выполненными группой Треворы Эванса (University of Reading, UK) [91–94]. Установленные закономерности трансформации примесных азотных центров в алмазе при высокотемпературном отжиге положены в основу широко используемых в настоящее время методов оценки временных (геохронометр) и/или температурных (геотермометр) условий нахождения природных алмазов в мантии.

Существенные различия алмазов определяются не только формой, но и концентрацией дефектно-примесных центров, прежде всего азота. Природные алмазы характеризуются чрезвычайно широким диапазоном концентраций примесного азота. Известны как безазотные кристаллы ($\leq ca. 1$ ppm, тип Ia), так и алмазы с концентрацией азота на уровне 2000–3000 ppm [97, 98]. Рекордные значения концентрации примесного азота в природных алмазах до 5000 ppm установлены для Кокчетавских алмазов [99, 100]. Синтетические алмазы, полученные в металл-углеродных системах, обычно содержат примерно 100–300 ppm примесного азота [101]. Источником азота в этом случае являются примесь азота в исходных реагентах и атмосферный азот, содержащийся в порах материалов и деталей ячейки высокого давления. При добавлении азотсодержащих соединений (NaN_3 , Fe_3N , $CaCN_2$ и др.) в металл-углеродных системах получены кристаллы с максимальными концентрациями азота в диапазоне 1000–2000 ppm [85, 102, 103]. В [85] установлено, что с увеличением концентрации азота в ростовой системе (C_N) от 0.005 до 0.6 ат. % рост монокристаллов алмаза сменяется образованием агрегата блочных сдвойникованных кристаллов, а затем кристаллизацией метастабильного графита. На стадии роста монокристалла увеличение C_N приводит к росту концентрации азота в алмазе от 200 до 1080 ppm. Дальнейшее увеличение C_N приводит к образованию агрегата блочных кристаллов с концентрацией азота на уровне 120–300 ppm.

Особый интерес представляют результаты исследований, посвященных синтезу и характеристике алмаза в неметаллических системах, включая модельные системы, близкие по составу к природным мантийным алмазообразующим средам. Специфика неметаллических систем заключается в том, что для получения кристаллов с размерами, достаточными для проведения спектроскопических исследований, температура и/или

длительность ростовых экспериментов должны быть существенно выше, чем в случае металл-углеродных систем. Кроме того, в некоторых системах кристаллизация алмаза возможна только при относительно высоких температурах (~1700–1800°C). Следовательно, при интерпретации результатов необходимо учитывать тот факт, что в этом случае дефектно-примесная структура кристаллов алмаза формировалась при совместном воздействии ростовых процессов и процесса отжига.

Далее рассмотрим результаты изучения дефектно-примесного состава алмазов, полученных в карбонатных, карбонат-силикатных, хлоридных и сульфидных расплавах, а также во флюидных и флюидсодержащих системах [50, 83, 104–106]. Особо отметим, что все эксперименты проведены без добавления в среду кристаллизации азотсодержащих соединений. Для алмазов, полученных в системе $CaCO_3-C$ (7 ГПа, 1750°C), установлено [105], что концентрация примесного азота в кристаллах варьируется в диапазоне от 600 до 1500 ppm, что значительно превышает величины, характерные для алмазов из металл-углеродных систем (рис. 3). Доминирующей формой примесного азота являются пары атомов азота в соседних позициях замещения (*A*-центры), что очевидно является следствием сравнительно высокой температуры кристаллизации. Наряду с примесными азотными центрами в изученных кристаллах обнаружены дефекты, обусловленные примесью водорода (центр 3107 см^{-1}). Как известно, водород является второй по распространенности примесью в алмазе, а центр 3107 см^{-1} характерен для большинства природных алмазов типа Ia.

Алмазы, полученные при относительно высоких температурах ($\geq 1700^\circ\text{C}$), за счет кристаллизации из раствора углерода в расплавах карбонатов, хлоридов и сульфидов характеризуются в основном присутствием *A*-центров и водородсодержащих дефектов. Во всех случаях отмечена высокая концентрация азота в алмазах от 500 до 1500 ppm. При снижении температуры кристаллизации алмаза до 1400–1600°C в щелочных карбонатно-флюидных и карбонат-силикатных системах установлено образование *A*- и *C*-центров, а также выявлена тенденция существенного увеличения содержания примеси азота в алмазах при изменении состава среды кристаллизации от карбонатного до карбонат-силикатного. Добавление H_2O в карбонатные и карбонат-силикатные системы приводит к существенному уменьшению концентрации азота в алмазе, а в системе H_2O-C кристаллизуются алмазы с низким содержанием азота (< 100 ppm) (рис. 3). Отметим, что добавление H_2O в металл-углеродные системы также приводит к понижению концентрации азота в алмазах и

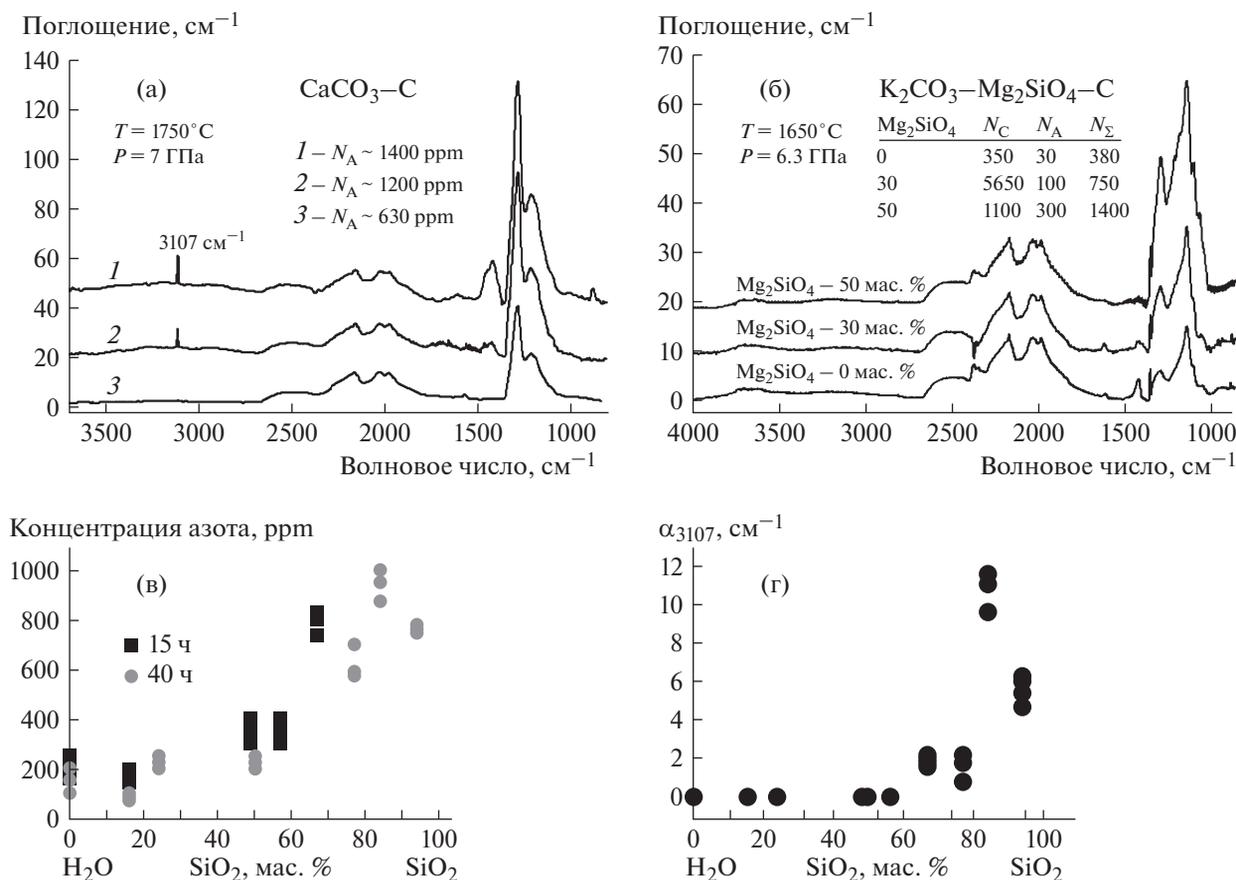


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения алмазов, полученных в системах CaCO₃-C (а) и K₂CO₃-Mg₂SiO₄-C (б) [105]. Концентрация азота в форме А-центров (N_A), С-центров (N_C) и суммарное содержание азота (N_Σ) приведены в атомарных миллионных долях (ppm). ИК-спектры смещены вдоль вертикальной оси для ясности. Зависимости концентрации примесного азота (в) и интенсивности поглощения пика 3107 см⁻¹ (г) от содержания SiO₂ в системе SiO₂-H₂O-C [106].

появлению в ИК-спектрах полос поглощения, связанных с углеводородными включениями [79, 80].

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают, что неметаллические алмазообразующие среды обеспечивают более благоприятные условия для вхождения примеси азота в структуру алмаза (~1000 ppm) по сравнению с металл-углеродными системами (~150 ppm). Кроме того, для широкого круга неметаллических растворителей, включая карбонаты, силикаты, хлориды и сульфиды, установлено вхождение в алмаз примеси водорода с образованием центров 3107 см⁻¹.

Большой интерес в плане возможных индикаторных свойств представляют структурные дефекты, связанные с примесью кремния. К настоящему времени надежно установлено, что оптически активный центр с бесфононной линией (БФЛ) 737 нм связан с примесью кремния, а его структура соответствует одиночному атому Si в позиции двойной полувакансии (SiV). Впервые этот центр был идентифицирован в алмазах, подвергнутых имплантации ионами кремния [107]. Впоследствии многочисленные исследования

показали, что SiV-центры являются характерной особенностью подавляющего большинства алмазных пленок, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [108, 109]. Считается, что источником кремния в этом случае являются кремниевые подложки и/или кварцевые окна и другие кремнийсодержащие детали реакционных камер, которые в процессе синтеза алмаза подвергаются плазменному травлению. Возможность легирования алмаза примесью кремния при росте в металл-углеродных системах при высоких P-T-параметрах продемонстрирована в [110]: установлено, что кристаллы алмаза, содержащие SiV-центры, могут быть получены в системе Fe-Ni-C при добавлении геттера азота (1-2% Ti, Zr) и сравнительно высокой концентрации добавки Si (~10 мас. %). Результаты недавних исследований показали, что высокой эффективностью в плане легирования алмаза кремнием обладают системы на основе магния [69, 70]. Установлено, что кристаллы алмаза, синтезированные в системе Mg-C, характеризуются интенсивной фотолюминесценцией, обусловленной SiV-центрами. Оценки содержа-

ния SiV-центров в полученных алмазах дают максимальные концентрации на уровне 150–200 ppb, что примерно соответствует типичным концентрациям SiV-центров в CVD-алмазах, легированных кремнием [111, 112]. Отметим, что основным источником кремния в экспериментах по синтезу алмаза в системе Mg–C была примесь Si в исходных реагентах с общей концентрацией на уровне 0.01–0.02 мас. %. По-видимому, крайне высокая эффективность легирования алмаза кремнием и образования SiV-центров в случае систем на основе магния связана прежде всего с их ультравосстановительными условиями при фугитивности кислорода (fO_2) ниже буфера железо–вюстит (IW). Этим, возможно, объясняется тот факт, что по литературным данным, SiV-центры имеют весьма ограниченную распространенность в природных алмазах. К настоящему времени опубликовано лишь несколько работ, в которых SiV-центры зафиксированы в спектрах фотолюминесценции небольшого количества природных мантийных алмазов [113, 114] и наноалмазов из метеоритов [115].

Интересные результаты получены при исследовании алмазов, синтезированных в системе $Na_2CO_3-CO_2-C$, соответствующей окислительным условиям с фугитивностью кислорода в интервале между кислородным буфером “графит(алмаз)–CO” (ССО) и значением на 0.5 лог. ед. ниже этого буфера (ССО–0.5) [84]. Установлено, что алмазы, полученные при относительно низких температурах (1300–1400°C), характеризуются необычными спектрами ИК-поглощения в примесной однофонной области (рис. 4). В спектрах доминирует полоса с максимумом около 1065 см^{-1} , которая предположительно отнесена к кислородсодержащим дефектам. При изучении таких кристаллов методом электронного парамагнитного резонанса установлены новые центры, которые также могут быть отнесены к дефектам, в структуру которых входит атом кислорода [116, 117]. В природных алмазах дефекты, обусловленные примесью кислорода, однозначно пока не идентифицированы. Отметим, что обнаруженная полоса 1065 см^{-1} находится в области частот, характерных для силикатных включений в алмазе, что может создавать определенные сложности в ее идентификации. Проблема кислородных дефектно-примесных центров в алмазе является в настоящее время предметом активных исследований [118–120].

Таким образом, можно сформулировать следующие основные выводы:

- высокие концентрации азота ($\geq 1000\text{ ppm}$) и водородсодержащие центры (3107 см^{-1}) являются индикаторами неметаллических алмазообразующих сред;

- низкие концентрации азота (50–200 ppm) и включения углеводородов характерны для алма-

зов, полученных в системах металл–углерод ($+H_2O$);

- SiV-центры в алмазах являются индикаторами восстановительных условий ($fO_2 \leq IW$) и безазотных сред;

- кислородсодержащие центры (1065 см^{-1}) являются индикаторами окислительных условий при fO_2 между ССО и ССО–0.5 лог. ед.

3. КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ АЛМАЗА КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ

Характерной особенностью кристаллов природного алмаза является их округлая форма. В настоящее время почти ни у кого не вызывает сомнения, что округлая форма природного алмаза является результатом растворения плоскогранных кристаллов алмаза в кимберлитовой магме на этапе ее подъема из мантии к поверхности Земли. Детальное кристаллографическое описание таких алмазов было дано в монографиях А.Е. Ферсмана [121], И.И. Шафрановского [122], А.А. Кухаренко [123] и Ю.Л. Орлова [124, 125]. Со строго кристаллографической точки зрения по наличию ребер и вершин эти алмазы являются округлыми тетрагексаэдрами или тетрагексаэдроидами [126, 127]. Многообразие тетрагексаэдроидов заключается в различной кривизне поверхностей и значении углов между соседними округлыми поверхностями. Количественная характеристика кривизны тетрагексаэдроидов проводится по методике, разработанной И.И. Шафрановским [122]. Им было предложено измерять угловые величины световых треугольников ABC , получаемых на фотогониометре от округлых поверхностей. Несомненно, особенности округлой формы кристаллов природного алмаза и детали микрорельефа их поверхностей отражают условия растворения алмаза и специфику реального строения кристаллов, что подтверждается экспериментальными исследованиями по моделированию процессов природного растворения алмаза.

За последние три десятилетия накоплен значительный объем экспериментальных данных по моделированию природного растворения алмаза. Однозначно доказано, что тетрагексаэдроиды алмаза образуются при растворении плоскогранных кристаллов алмаза в водосодержащих карбонатных, силикатных, карбонат-силикатных расплавах или флюидах в широком интервале температур и давлений (рис. 5а, 5б) [128–137]. Полное отсутствие воды в системе приводит к образованию или округлых специфических кристаллов в карбонатных расплавах (рис. 5в, 5г) [137], или тригон-триоктаэдроидов в силикатных расплавах [128]. Такие формы растворения крайне редко отмечаются среди природных алмазов. Экспериментально установлено, что растворение природного алмаза происходило в широком интервале

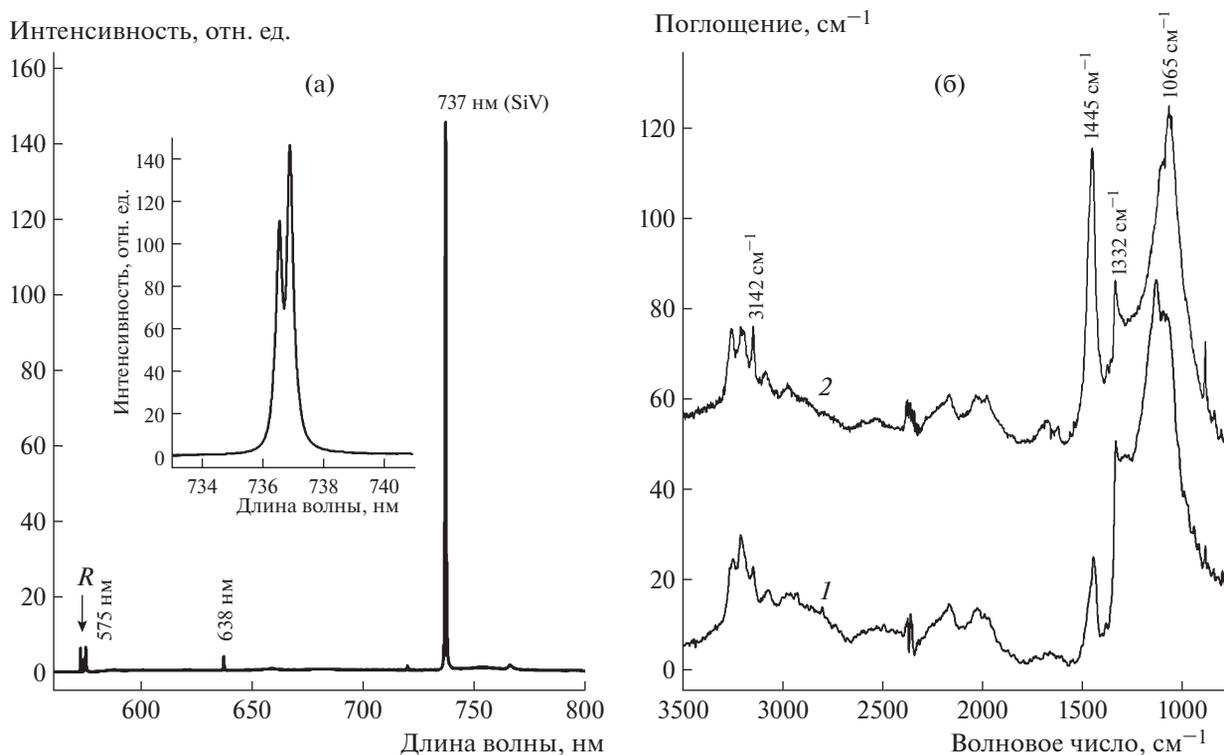


Рис. 4. Типичный спектр фотолуминесценции кристаллов алмаза, полученных в системе Mg–C (а) [69, 70]. *R* – пик комбинационного рассеяния света в алмазе. Типичные спектры ИК-поглощения алмазов, синтезированных в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ при температурах 1300–1400°C (б) [84]. ИК-спектры смещены вдоль вертикальной оси для ясности.

фугитивности кислорода от восстановительных условий, соответствующих буферу железо–вюстит [138], до окислительных условий вблизи буфера гематит–магнетит [139]. Данный интервал соответствует существующим оценкам возможной фугитивности кимберлитов [140]. В более восстановительных условиях при $f\text{O}_2$ на уровне буфера Ti–TiO₂ образуются тригон-триоктаэдрические формы (рис. 5д) [131]. Растворение алмаза в карбонатитовом расплаве в присутствии Fe³⁺ приводит к образованию коррозионных скульптур [139], характерных для поздних стадий резорбции природного алмаза (рис. 5е).

Экспериментально показано, что кривизна округлых поверхностей тетрагексаэдроидов связана с габитусом исходных плоскогранных кристаллов и является индикатором степени их растворения (степени сохранности) [130, 133]. Эволюция форм растворения исследована для трех основных габитусных типов кристаллов природного алмаза—октаэдра, ромбододекаэдра и куба (рис. 6). Установлено, что в процессе растворения кристаллы алмаза проходят три этапа эволюции. На первом этапе образуются переходные плоскогранно-кривогранные формы и на кристаллах еще сохраняются реликтовые грани ростовых форм. На втором этапе в зависимости от габитуса исходных кристаллов алмаза образуются тетрагексаэдроиды с округлыми поверхностями раз-

личной кривизны. По внешнему сходству с плоскогранными кристаллами они получили в литературе по природному алмазу соответствующие названия – октаэдроиды, додекаэдроиды и тетрагексаэдроиды (или кубоиды) [124]. На заключительном этапе растворения образуются тетрагексаэдроиды с постоянными значениями кривизны, равными $AB = 36^\circ 07'$, $CD = 13^\circ 15'$, $DD' = 13^\circ 15'$. На этом этапе кристаллы растворяются без существенных изменений морфологии, что свидетельствует о достижении ими стационарной формы растворения алмаза (рис. 6). В литературе по природным алмазам данный тип тетрагексаэдроидов получил название “додекаэдроид Уральского типа” или “додекаэдроид Бразильского типа” [123, 124]. Как следует из рис. 6, переход от первого ко второму этапу и формирование стационарной формы растворения происходят при разных степенях растворения для кристаллов разного исходного габитуса. Это различие связано со степенью отклонения исходной формы кристалла от стационарной формы растворения алмаза в исследуемых системах. Установленная зависимость морфологии кристаллов алмаза от потери их исходной массы (степени растворения) [130, 133] представляет интерес для решения практических задач, связанных с разработкой критериев алмазности коренных месторождений.

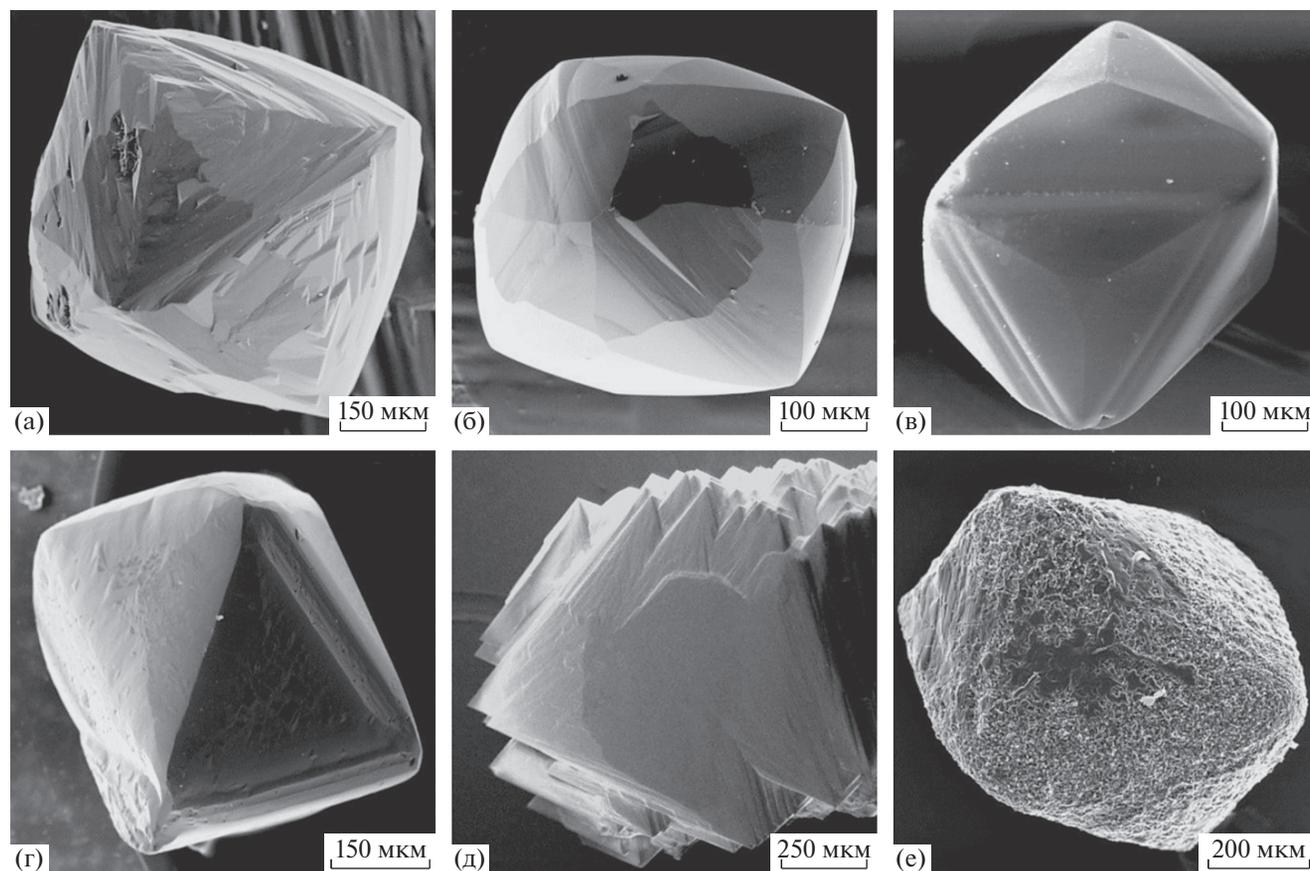


Рис. 5. Экспериментально полученные формы растворения октаэдрических кристаллов природного алмаза в различных средах: а, б – водосодержащие карбонатные и карбонатно-силикатные расплавы; в – расплав CaCO_3 ; г – карбонатные расплавы + CO_2 ; д – растворение во флюиде при $f\text{O}_2$ на уровне буфера Ti-TiO_2 ; е – карбонатитовый расплав + Fe_2O_3 .

Природные округлые алмазы также демонстрируют широкий спектр поверхностных скульптур. Обычно на поверхностях округлых алмазов присутствуют различные элементы микро-рельефа, в том числе тригональные или шестиугольные ямки, дитригональные и щитовидные слои, каплевидные бугорки, штриховка различной интенсивности и многие другие текстуры [123, 125, 127, 141, 142]. Некоторые кристаллы имеют макроскопически гладкие глянцевые поверхности. Вопрос о причинах многообразия скульптур на округлых природных алмазах остается недостаточно изученным. Так, в [143] показано, что сильные изменения поверхностного рельефа природных алмазов могут быть связаны с различной каталитической активностью ионов, участвующих в процессе природной резорбции. Исследования показали, что скульптуры на поверхности природного алмаза могут быть индикаторами как условий растворения, так и особенностей внутреннего строения кристаллов алмаза.

Одним из распространенных элементов рельефа плоскогранно-кривогранных форм природного алмаза являются дитригональные и щитовидные слои на реликтовых гранях $\{111\}$. Однозначно

установлено, что такие слои, как и тетрагексаэдрическая форма кристаллов в целом, являются надежным индикатором растворения алмаза в присутствии воды. Так, наличие в лампроитовом расплаве всего 0.38 мас. % воды приводит к растворению алмаза дитригональными слоями по граням $\{111\}$ [129]. Другим широко распространенным элементом рельефа на гранях $\{111\}$ являются треугольные ямки, обратно ориентированные относительно контура октаэдрической грани. В литературе по природным алмазам они получили название “отрицательные тригоны” [144]. Установлено, что треугольные ямки травления на гранях $\{111\}$ расположены на выходах дислокаций [145]. Иногда на кристаллах природного алмаза встречаются также шестиугольные ямки травления и положительно ориентированные треугольные ямки. Экспериментально при высоком давлении в газовых средах показано, что ориентация тригонов контролируется температурой и фугитивностью кислорода [146]. При этом положительные тригоны становятся стабильными при низкой температуре и более окислительных условиях. Однако экспериментальные исследования растворения алмаза в модельных флюидсо-

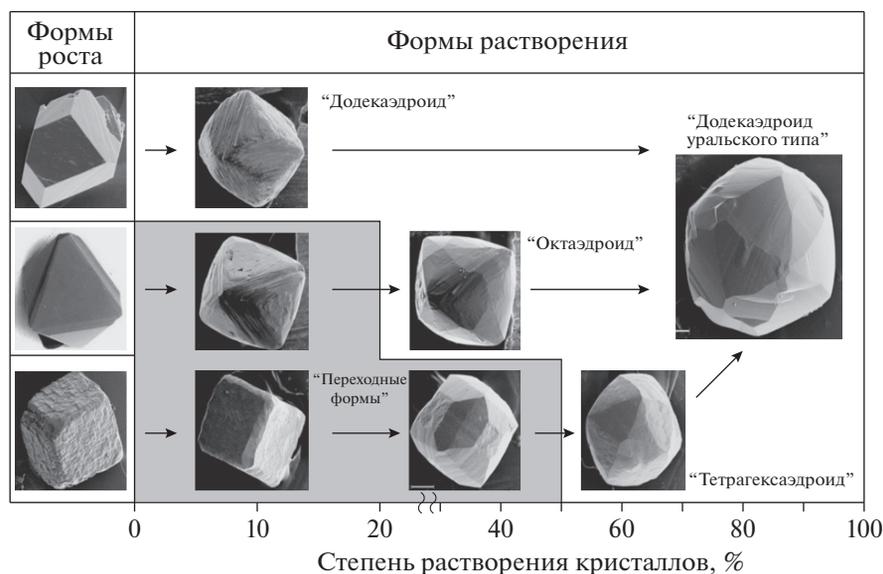


Рис. 6. Схема кристалломорфологической эволюции кристаллов алмаза при растворении в водосодержащих карбонатных и силикатных расплавах по данным [130, 133].

державших карбонатно-силикатных расплавах показали, что ориентация тригонов определяется содержанием CO_2 в составе летучих компонентов среды растворения и не зависит от температуры и $f\text{O}_2$ [131, 134, 138]. Изменение ориентации тригонов происходит в диапазоне соотношения $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ от 0.87 (образование положительных тригонов) до 0.81 (образование отрицательных тригонов) [134].

Как было отмечено, округлые поверхности тетрагексаэдров природного алмаза характеризуются большим разнообразием особенностей микрорельефа. Одним из распространенных элементов рельефа тетрагексаэдров природного алмаза являются каплевидные холмики. В зависимости от размера, формы и степени удлинения бугорков их скопления образуют шагреньевые, блочные или занозистые типы микрорельефа округлых поверхностей. Экспериментально установлено, что каплевидные холмики являются характерными формами микрорельефа поверхностей растворения мозаичных алмазов и связаны с областями сильных напряжений в кристаллах [135]. Таким образом, каплевидные холмики прежде всего отражают особенности реального строения кристаллов алмаза. К установленным индикаторам внутреннего строения кристаллов алмаза относятся также секущая штриховка на тетрагексаэдрах, которая связана с выходами на поверхность кристалла полос пластических деформаций в алмазе [127]. Секториальное и зональное строение кристаллов алмаза также проявляется на округлых поверхностях растворения в виде специфических положительных и отрицательных форм рельефа [147].

Экспериментально установлено, что рельефность округлых поверхностей тетрагексаэдров природного алмаза может являться также индикатором окислительно-восстановительных условий растворения природного алмаза в кимберлитовом расплаве. В экспериментах по растворению алмаза в модельных составах первичных кимберлитовых магм, которые находились в равновесии с литосферным перидотитом, показано, что в зависимости от фугитивности кислорода поверхности тетрагексаэдров существенно различаются [139, 148]. В умеренно окислительных условиях при $f\text{O}_2$, соответствующих значениям буфера $\text{Re}-\text{ReO}_2$, поверхности покрыты тонкой регулярной штриховкой. При более высоком $f\text{O}_2$, вблизи буфера магнетит–гематит, поверхности тетрагексаэдров более грубо скульптурированы и сформированы за счет чередования относительно гладких округлых поверхностей участков рельефа с неровными ступенями и очень удлиненными бугорков. Оба типа структур округлых поверхностей являются характерными для природных округлых алмазов и могут быть показателями $f\text{O}_2$ в кимберлитовой магме.

Подводя итог обзору экспериментальных исследований по моделированию природного растворения алмаза, можно сформулировать следующие основные выводы:

- формы растворения большинства природных алмазов (октаэдровиды, додекаэдровиды) являются индикаторами водосодержащих силикатных и карбонат-силикатных сред в процессах растворения;

- растворение природного алмаза происходит в широком интервале фугитивности кислорода от восстановительных условий, соответствующих

буферу железо–вюстит, до окислительных условий вблизи буфера гематит–магнетит;

– кривизна поверхностей округлых природных алмазов является индикатором степени их растворения и может быть использована для оценки сохранности алмаза и продуктивности коренных источников;

– особенности микрорельефа округлых поверхностей природного алмаза отражают условия растворения и специфику реального строения кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ результатов экспериментальных исследований показал, что ряд специфических кристалломорфологических и кристаллохимических характеристик алмазов типичен для определенных условий кристаллизации и растворения алмаза. Экспериментально установленные закономерности в системе “условия–свойства” позволяют с разной долей вероятности обосновать ряд характеристик алмаза в качестве индикаторов состава сред кристаллизации и растворения, а также фугитивности кислорода в процессах генезиса алмаза. Вполне вероятно, что некоторые качественные закономерности могут иметь исключения. Основные выводы, сформулированные после каждого раздела, базируются на существующих экспериментальных данных, надеемся, что они будут полезны специалистам, занимающимся минералогией алмаза и расшифровкой сложнейших вопросов природного алмазообразования. Систематические и целенаправленные исследования в области экспериментальной минералогии алмаза несомненно актуальны и в будущем позволят перейти к решению более широкого круга обратных задач – реконструкции условий образования различных природных алмазов на основании их индикаторных свойств.

Разделы 1 и 2 подготовлены при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-17-00075), раздел 3 выполнен по государственному заданию ИГМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
2. *Haggerty S.E.* // *Nature*. 1986. V. 320. P. 34.
3. *Meyer H.O.A.* // *Mantlexenoliths* / Ed. Nixon P.H. Wiley: Chichester, 1987. P. 501.
4. *Galimov E.M.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. № 6. P. 1697.
5. *Harris J.W.* // *The properties of natural and synthetic diamond* / Ed. Field J.E. London: Academic Press, 1992. P. 345.
6. *Bulanova G.P.* // *J. Geochem. Exploration*. 1995. V. 53. № 1–3. P. 1.
7. *Sobolev N.V., Shatsky V.S.* // *Nature*. 1990. V. 343. P. 742.
8. *Navon O.* // *Proceed. of the 7th Inter. Kimberlite Confer. Red Roof Designs, Cape Town, 1999*. P. 584.
9. *Stachel T., Harris J.W.* // *Ore Geology Reviews*. 2008. V. 34. № 1–2. P. 5.
10. *Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L. et al.* // *Lithos*. 1997. V. 39. P. 135.
11. *Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A. et al.* // *Lithos*. 2004. V. 77. № 1–4. P. 225.
12. *Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2019. V. 266. P. 197.
13. *Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N. et al.* // *Lithos*. 2004. V. 77. № 1–4. P. 57.
14. *Shatsky V., Ragozin A., Zedgenizov D., Mityukhin S.* // *Lithos*. 2008. V. 105. № 3–4. P. 289.
15. *Козарко Л.Н., Рябчиков И.Д.* // *Петрология*. 2013. Т. 21. № 4. P. 350.
16. *Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J. et al.* // *Rev. Mineral. Geochim.* 2013. V. 5. № 1. P. 355.
17. *Kaminsky F.V.* *The Earth's lower mantle: composition and structure*. Switzerland: Springer Geology, 2017. 331 p.
18. *Kaminsky F.V.* // *Earth-Science Rev.* 2012. V. 110. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.10.005>
19. *Гаранин В.К., Криулина Г.Ю., Гаранин К.В. и др.* Архангельские алмазы. Новые данные. М.: ИП Скоорохов В.А., 2018. 232 с.
20. *Квасница В.Н.* Мелкие алмазы. Киев: Наук. думка, 1985. 216 с.
21. *Schrauder M., Navon O.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. № 2. P. 761.
22. *Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.* // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 5807. P. 1.
23. *Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E. et al.* // *Lithos*. 2004. V. 77. № 1–4. P. 243.
24. *Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 723. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.10.008>
25. *Klein-BenDavid O., Pearson D.G., Nowell G.M. et al.* // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 289. № 1–2. P. 123.
26. *Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S. et al.* // *Mineral. Mag.* 2004. V. 68. № 1. P. 61.
27. *Ширяев А.А., Израэли Е.С., Хаури Э.Г. и др.* // *Геология и геофизика*. 2005. Т. 46. № 12. С. 1207.
28. *Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L. et al.* // *Lithos*. 2009. V. 112. P. 660.
29. *Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. и др.* // *Докл. РАН*. 2001. Т. 378. № 6. С. 802.
30. *Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А. и др.* // *Геология и геофизика*. 2011. Т. 52. № 11. С. 1634.
31. *Скузоватов С.Ю., Зедгенезов Д.А., Ракевич А.Л. и др.* // *Геология и геофизика*. 2015. № 1–2. С. 426. <https://doi.org/10.15372/GiG20150124>
32. *Соболев Н.В., Галимов Э.М., Смут К.Б. и др.* // *Геология и геофизика*. 1989. Т. 12. С. 3.
33. *Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.* // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 132. № 1. P. 34.
34. *Тутков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П. и др.* // *Докл. РАН*. 2006. Т. 410. № 2. С. 255.
35. *Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F. et al.* // *Science*. 2016. V. 354. P. 1403. <https://doi.org/10.1126/science.aal1303>

36. *Shatsky V.S., Ragozin A.L., Logvinova A.M. et al.* // *Lithos*. 2020. V. 364. P. 105514. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105514>
37. *Schrauder M., Navon O.* // *Nature*. 1993. V. 365. № 6441. P. 42.
38. *Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A. et al.* // *Earth Planet. Sci. Let.* 1996. V. 141. P. 293.
39. *Kvasnytsya V.* // *Diam. Relat. Mater.* 2013. V. 39. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.08.005>
40. *Haggerty S.E.* // *Geochem. Cosmochim. Acta*. 2019. V. 266. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.036>
41. *Bovenkerk H., Bundy F., Hall H. et al.* // *Nature*. 1959. V. 184. P. 1094. <https://doi.org/10.1038/1841094a0>
42. *Giardini A.A., Tydings J.E.* // *Am. Mineral.* 1962. V. 47. P. 1393.
43. *Sunagawa I.* // *Materials Science of the Earth's Interior* / Ed. Sunagawa I. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 1984. P. 303.
44. *Вишневецкий А.С., Суходольская О.В.* // *Минерал. сб. Львов. ун-та*. 1966. № 20. Вып. 4. С. 327.
45. *Strong H.M., Chrenko R.M.* // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. P. 1838.
46. *Burns R.C., Cvetkovic V., Dodge C.N. et al.* // *J. Cryst. Growth*. 1990. V. 104. P. 257.
47. *Sato K., Katsura T.* // *J. Cryst. Growth*. 2001. V. 223. P. 189. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)00610-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00610-8)
48. *Pal'yanov Yu., Borzdov Yu., Kupriyanov I. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2001. V. 10. P. 2145.
49. *Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Y.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2009. V. 9. P. 2922. <https://doi.org/10.1021/cg900265c>
50. *Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. et al.* // *EPSL*. 2006. V. 250. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.06.049>
51. *Shushkanova A.V., Litvin Yu.A.* // *Can. Mineral.* 2008. V. 46. № 4. P. 991. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.991>
52. *Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. et al.* // *CrystEngComm*. 2020. в печати. <https://doi.org/10.1039/d0ce00865f>
53. *Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М. и др.* // *Докл. РАН*. 1998. Т. 363. № 8. С. 1156.
54. *Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Пальянов Ю.Н. и др.* // *Зап. Всерос. минерал. о-ва*. 2003. № 2. С. 105.
55. *Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M. et al.* // *Nature*. 1999. V. 400. P. 417.
56. *Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M. et al.* // *Lithos*. 2002. V. 60. P. 145.
57. *Palyanov Y.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V. et al.* // *PNAS*. 2007. V. 104. P. 9122.
58. *Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г. и др.* // *Геология и геофизика*. 2002. Т. 43. № 10. С. 940.
59. *Palyanov Y.N., Sokol A.G.* // *Lithos*. 2009. V. 112S. P. 690.
60. *Arima M., Nakayama K., Akaishi M. et al.* // *Geology*. 1993. V. 21. P. 968.
61. *Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. и др.* // *Докл. РАН*. 1999. Т. 366. С. 530.
62. *Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Сокол А.Г. и др.* // *Докл. РАН*. 2001. Т. 380. № 5. С. 671.
63. *Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф. и др.* // *Геология и геофизика*. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 254. <https://doi.org/10.15372/GiG20150113>
64. *Brey G.P., Gurnis A.V., Bulatov V.K. et al.* // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. V. 170. P. 18. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1166-z>
65. *Litvin Y.A.* *Genesis of diamonds and associated phase*. Springer Mineralogy, 2017. 137 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-54543-1>
66. *Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S.* // *Science*. 1993. V. 259. P. 1592.
67. *Pal'yanov Yu., Kupriyanov I., Khokhryakov A. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2003. V. 12. P. 1510.
68. *Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. P. 2599. <https://doi.org/10.1021/cg2003468>
69. *Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N. et al.* // *CrystEngComm*. 2015. V. 17. P. 4928. <https://doi.org/10.1039/c5ce00897b>
70. *Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F. et al.* // *CrystEngComm*. 2017. V. 19. P. 4459.
71. *Yamaoka S., Akaishi M., Kanda H. et al.* // *J. Cryst. Growth*. 1992. V. 125. P. 375.
72. *Akaishi M., Kumar M.S.D., Kanda H. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2000. V. 9. P. 1945.
73. *Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф. и др.* // *Докл. РАН*. 2000. Т. 375. № 3. С. 384.
74. *Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N., Pal'yanova G.A. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2001. V. 10. P. 2131.
75. *Sokol A.G., Pal'yanov Y.N.* // *Lithos*. 2004. V. 73. № 1–2. P. S104.
76. *Fagan A.J., Luth R.W.* // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2011. V. 161. P. 229. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0528-9>
77. *Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В.* // *Геология и геофизика*. 2005. Т. 46. № 12. С. 1290.
78. *Bureau H., Langenhorst F., Auzende A.L. et al.* // *Geochem. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 77. P. 202.
79. *Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12. P. 5571. <https://doi.org/10.1021/cg301111g>
80. *Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2013. V. 13. P. 5411. <https://doi.org/10.1021/cg4013476>
81. *Moore M., Lang A.R.* // *Philos. Mag.* 1972. V. 26. P. 1313.
82. *Rondeau B., Fritsch E., Moore M.* // *J. Cryst. Growth*. 2007. V. 304. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.03.004>
83. *Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M. et al.* // *Am. Mineral.* 2002. V. 87. P. 1009.
84. *Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. et al.* // *Lithos*. 2016. V. 265. P. 339. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.05.021>
85. *Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2010. V. 10. P. 3169.
86. *Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М. и др.* // *Геология и геофизика*. 1997. Т. 38. № 5. С. 882.
87. *Shiryayev A.A., Wiedenbeck M., Hainschwang T.* // *J. Phys.: Cond. Matter*. 2010. V. 22. P. 045801.
88. *Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I. et al.* // *Eur. J. Mineral.* 2012. V. 24. P. 645.
89. *Borzdov Y., Pal'yanov Y., Kupriyanov I., Gusev V. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2002. V. 11. P. 1863.
90. *Evans T.* // *The properties of natural and synthetic diamond* / Ed. Fields J.E. London: Academic press, 1992. P. 259.
91. *Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M.* // *Nature*. 1977. V. 270. P. 141.

92. Brozel M.R., Evans T., Stephenson R.F. // Proc. R. Soc. London. A. 1978. V. 361. P. 109.
93. Allen B.P., Evans T. // Proc. R. Soc. London. A. 1981. V. 375. P. 93.
94. Evans T., Qi Z., Maguire J.J. // Phys. C. 1981. V. 14. P. L379.
95. Evans T., Qi Z. // Proc. R. Soc. London. A. 1982. V. 381. P. 159.
96. Клюев Ю.А., Налетов А.М., Ненуа В.И. и др. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 524.
97. Мейер Х.О.А., Милледж Х.Дж., Сазерленд Ф.Л. и др. // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 2. С. 289.
98. Kaminsky F.V., Khachatryan G.K. // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 1733.
99. De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 3765. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00266-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00266-X)
100. Cartigny P., De Corte K., Shatsky V.S. et al. // Chem. Geol. 2001. V. 176. P. 265.
101. Palyanov Y., Kupriyanov I., Khokhryakov A. et al. // Handbook of Crystal Growth / Ed. Rudolph P. Amsterdam: Elsevier, 2015. V. 2a. P. 671.
102. Liang Z.Z., Jai H., Kanda H. et al. // Carbon. 2006. V. 44. P. 913.
103. Zhang Y., Zang C., Ma H. et al. // Diam. Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 211.
104. Palyanov Yu.N., Bataleva Yu.V., Sokol A.G. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2013. V. 110. P. 20408.
105. Пальянов Ю.Н., Куприянов И.Н. // Тр. II Междунар. конф. “Кристаллогенезис и минералогия”, Санкт Петербург, 2007. С. 117.
106. Кузнецов И.Н., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г. и др. Тез. Междунар. симпоз. “Петрология литосферы и происхождение алмаза”, Новосибирск, 5–7 июня 2008. С. 48.
107. Zaitsev A.M., Vavilov V.S., Gippius A.A. // Sov. Phys. Lebedev Inst. Rep. 1981. V. 10. P. 15.
108. Collins A.T. // Diam. Relat. Mater. 1992. V. 1. P. 457.
109. Tallaire A., Achard J., Silva F. et al. // Comptes Rendus Physique. 2013. V. 14. P. 169.
110. Sittas G., Kanda H., Kiflawi I. et al. // Diam. Relat. Mater. 1996. V. 5. P. 866.
111. Edmonds A.M., Newton M.E., Martineau P.M. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 245205.
112. D’Haenens-Johansson U.F.S., Edmonds A.M., Green B.L. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 245208.
113. Breeding C.M., Wang W. // Diam. Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 1335.
114. Lai M.Y., Breeding C.M., Stachel T. et al. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 101. P. 107642.
115. Shiryayev A.A., Fisenko A.V., Vlasov I.I. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 3155.
116. Komarovskikh A., Nadolinny V., Palyanov Yu. et al. // Phys. Status Solidi A. 2013. V. 210. P. 2074.
117. Komarovskikh A., Nadolinny V., Palyanov Y. et al. // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 211. P. 2274.
118. Hainschwang T., Notari F., Fritsch E. et al. // Diam. Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 340.
119. Thiering G., Gali A. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 125202.
120. Titkov S.V., Mineeva R.M., Zudina N.N. et al. // Phys. Chem. Miner. 2014. V. 42. P. 131.
121. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 565 с.
122. Шафрановский И.И. Кристаллография округлых алмазов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1948. 132 с.
123. Кухаренко А.А. Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 515 с.
124. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 264 с.
125. Орлов Ю.Л. Морфология алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 234 с.
126. Moore M., Lang A.R. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 26. P. 133.
127. Robinson D.N. // Miner. Sci. Eng. 1978. V. 10. P. 55.
128. Чепуров А.И., Хохряков А.Ф., Сонин В.М. и др. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 212.
129. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н. // Минерал. журн. 1990. Т. 12. Вып. 1. С. 14.
130. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. // Докл. РАН. 2001. Т. 380. С. 1.
131. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 384. С. 670.
132. Kozai Y., Arima M. // Am. Mineral. 2005. V. 90. P. 1759. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1862>
133. Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N. // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 909. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2342>
134. Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N. // Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 1508. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3451>
135. Khokhryakov A.F., Palyanov Y.N. // Am. Mineral. 2015. V. 100. P. 1528. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5131>
136. Fedortchouk Y., Canil D., Semenets E. // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 1200. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2416>
137. Fedortchouk Y. // Earth-Science Rev. 2019. V. 193. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.02.013>
138. Arima M., Kozai Y. // Eur. J. Mineral. 2008. V. 20. P. 357. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1820>
139. Sokol A.G., Khokhryakov A.F., Palyanov Y.N. // Contrib. Mineral. Petrol. 2015. V. 170. P. 26. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1182-z>
140. Canil D., Bellis A.J. // J. Petrol. 2007. V. 48. P. 231. <https://doi.org/10.1093/petrology/egl067>
141. Бартошинский З.В., Квасница В.Н. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. Киев: Наук. думка, 1991. 172 с.
142. Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н. и др. Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000. 298 с.
143. Skvortsova V.L., Shiryayev A.A., Fedortchouk Y. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 104. P. 107764. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107764>
144. Frank F.C., Puttic K.E., Wilks E.M. // Philos. Mag. 1958. V. 3. P. 1262. <https://doi.org/10.1080/14786435808233308>
145. Lang A.R. // Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 278. P. 234.
146. Yamaoka S., Kanda H., Setaka N. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 332.
147. Khokhryakov A.F., Palyanov Y.N. // J. Cryst. Growth. 2018. V. 502. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.09.008>
148. Khokhryakov A.F., Nechaev D.V., Sokol A.G. // Crystals. 2020. V. 10. P. 233. <https://doi.org/10.3390/cryst10030233>

ЭФФЕКТ МИНИМАЛЬНОЙ ДИССИМЕТРИИ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

© 2021 г. В. И. Ракин^{1,*}

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

*E-mail: rakin@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 22.06.2020 г.

После доработки 15.07.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

Проявляющийся в рамках принципа Кюри эффект минимальной диссимметрии является следствием предельных принципов термодинамики – второго начала для замкнутой системы и минимума производства энтропии для открытой системы. Также обладая свойством предельного принципа, эффект минимальной диссимметрии позволяет ввести количественную характеристику диссимметрии в классический принцип Кюри. Показано, что диссимметрия динамической формы роста и растворения кристаллов природного алмаза обусловлена комплексным воздействием нескольких факторов разного масштабного уровня и различной силы.

DOI: 10.31857/S0023476121010161

ВВЕДЕНИЕ

Предложенный П. Кюри анализ явлений и причин, характеризующих определенную симметрией, позволяет говорить о принципе симметрии Кюри [1] как о разновидности принципа причинности [2]. Классический принцип Кюри формально справедлив для замкнутой системы. Только в ней он может выражать однозначную, детерминированную причинно-следственную связь симметрии физического окружения с симметрией явления, зафиксированную в категоричной формулировке – “Если определенные причины вызывают соответствующее следствие, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях. Если в каких-то явлениях обнаруживается определенная диссимметрия, то эта же диссимметрия должна проявляться в причинах их породивших” (статья П. Кюри “О симметрии в физических явлениях: симметрия электрического и магнитного полей”, опубликована в 1894 г.) [1]. Диссимметрия по П. Кюри означает потерю некоторых элементов симметрии как причины, так и следствия, приводящую к понижению их характеристических симметрий. Позже А.В. Шубников замечает, что элементы симметрии причины или явления всегда образуют группы в математическом смысле, а элементы диссимметрии групп не образуют [3]. А.В. Шубникову также принадлежит обобщение предельных групп Кюри с осями бесконечного порядка. Известно, что А.В. Шубников [3] и И.И. Шафрановский [4, 5] ограничивали действие принципа

Кюри, применяя его только к классическому понятию симметрии. Вопрос о применимости принципа симметрии для вариантов цветной или криволинейной симметрии, а также симметрии подобия или иной симметрии остается открытым.

В неравновесной термодинамике известен предложенный И. Пригожиным принцип симметрии, выражающий принцип Кюри в термодинамике: *макроскопические причины всегда обладают меньшим или равным числом элементов симметрии, чем действия, которые они вызывают* [6]. В данном случае рассматривается симметрия алгебраических уравнений, описывающих термодинамические явления, а не классическая кристаллографическая симметрия. Смысл принципа симметрии заключается в том, что при термодинамических расчетах можно сразу исключить сопряжение между некоторыми термодинамическими силами и потоками. Например, скалярная термодинамическая сила не может вызвать векторный поток. Но с другой стороны, скалярный поток в граничных условиях задачи может создавать векторную термодинамическую силу [7].

Важнейшая особенность принципа Кюри в классической сфере применения обусловлена тем обстоятельством, что он как принцип причинности с наибольшей наглядностью проявляется на макроскопическом масштабе размеров в замкнутой системе, в которой реализуется второе начало термодинамики, определяющее стрелу времени. Отметим, что симметричный принцип

был сформулирован в эпоху триумфа равновесной термодинамики. Принцип Кюри в его классической версии был детально проанализирован в кристаллографии применительно к форме макрокристалла [5, 8]. Даже если не уточнять, насколько далеко от равновесия находилась термодинамическая система, применение классического принципа Кюри всегда неявно подразумевает, что к этому моменту процесс естественным образом завершился.

Иная ситуация возникает в открытой термодинамической, кристаллообразующей системе, в которой протекает неравновесный процесс, и анизотропное физическое окружение оказывает непрерывное воздействие на растущий кристалл. В такой обстановке влияние окружения на симметрию формы макрокристалла не может быть точно и однозначно установлено в каждый момент времени. Этот факт связан с влиянием случайных процессов. Таким образом, становится понятно, что в открытой системе, где случайные процессы играют важнейшую роль, принцип симметрии–диссимметрии может проявить себя особым и не всегда однозначно предсказуемым образом.

ВКЛАД СИММЕТРИИ В ЭНТРОПИЮ МАКРОСИСТЕМЫ

Известно несколько основных определений энтропии. Р. Клаузиус в 1865 г. впервые сформулировал понятие энтропии с помощью “взгляда снаружи” через тепловое взаимодействие термодинамической системы с окружением [9]:

$$S - S_0 - \int \frac{dQ}{T} \geq 0,$$

где S_0 и S – энтропии начального и конечного состояний, dQ – обмен теплотой с окружением, T – температура. Интеграл рассчитывается по пути развития системы. Знак неравенства отражает второе начало термодинамики – изменение энтропии системы за счет самопроизвольных внутренних процессов всегда положительно или равно нулю. Энтропия здесь определена как макроскопическая термодинамическая переменная, функция состояния, являющаяся функцией полного объема, суммарной внутренней энергии и числа молей всех химических компонентов системы.

Л. Больцман десятью годами позже сформулировал идею, которая в начале XX века с помощью М. Планка обрела известную форму:

$$S = k_B \ln W. \quad (1)$$

Она связывает молекулярно-кинетические представления о веществе с макроскопическими, термодинамическими характеристиками [10]. Здесь W – количество перестановок микроскопических

частей системы, неразличимых с точки зрения наблюдателя, $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, также предложенная М. Планком.

Д. У. Гиббс в те же годы конца XIX века, не выходя за рамки классической термодинамики, уточнил понятие энтропии по Клаузиусу и выразил ее “изнутри” – представил функцию состояния системы посредством точки x в фазовом пространстве термодинамических переменных и использовал вероятность посещения системой данной точки [11]:

$$S = -k_B p_x \ln p_x.$$

Д. фон Нейман в 1932 г. через представление о волновых функциях физических объектов и матрицу плотности квантовых состояний предложил формулу для расчета энтропии статистического набора квантовых состояний, объединенных рядом измеримых макроскопических переменных. В ней также используются свойства функции логарифма. С помощью энтропии квантового состояния, как утверждает современная физика, удастся доказать существование стрелы времени в мире элементарных частиц [12].

Наконец, К. Шеннон, подбирая наиболее удачное математическое выражение для описания меры неопределенности появления символа из известного алфавита при передаче информации по системам связи, в 1948 г. пришел к формуле

$$H = -K \sum P_x \lg P_x,$$

которая по сходству с формулами энтропии Гиббса и фон Неймана была названа информационной энтропией [13]. Информационная энтропия обрела огромную популярность. Однако К. Шеннон ([13], статья “Бандвагон”) предостерегал исследователей от излишнего желания использовать информационную энтропию для описания любых явлений в окружающей действительности. Тем не менее информационная энтропия широко применяется в физических науках и с ее помощью делаются попытки обосновать стрелу времени в космологии [12].

Разнообразие формул энтропии и смысла, вкладываемого в них, говорит о многом. Во-первых, в понятии энтропии выделяется ее качественное содержание, связанное в макромире с фундаментальным законом Природы – вторым началом термодинамики. Второе начало определяет стрелу времени, которая должна проявляться и в мире элементарных частиц, и в масштабе Вселенной. Во-вторых, множество формул демонстрирует недостаток знаний о фундаментальном содержании энтропии и ее отображении в разных науках. Поэтому энтропия – не застывшее понятие и имеет потенциал развития. Широкое применение энтропии обусловлено удобством функции логарифма – конструкции, обоснован-

ной Л. Больцманом, использованной Д.У. Гиббсом, Д. фон Нейманом и позднее К. Шенноном.

Итак, между симметрией макроскопического тела и его энтропией существует связь, и она проявляется не только в симметричном принципе Пригожина. В первую очередь она заложена непосредственно в определении энтропии по Больцману (1), которая вычисляется как логарифм числа эквивалентных, с точки зрения наблюдателя, микросостояний, слагающих макросостояние системы [10].

Очевидно, что исследователю для определения положения частиц (атомов) в теле объекта и расчета числа сочетаний должен ввести пространственную систему координат. Известно, что одно из свойств группы элементов симметрии геометрического объекта – это число способов преобразований объекта таких, которые приводят объект к совмещению его с самим собой. Поэтому, переходя к макрообъекту и имея дело с кристалломногранником, обладающим естественной формой, наблюдатель не увидит никаких различий, если произведет все повороты, отражения и инверсии тела, свойственные группе симметрических преобразований данного полиэдра, являющейся подгруппой точечной группы кристалла. Следовательно, существует не одна, а несколько эквивалентных систем координат для расчета числа микросостояний.

Введем формально в расчет энтропии по Больцману помимо числа сочетаний W , рассчитанных в выбранной системе координат, кратность n симметричных операций, свойственных форме данного макроскопического тела:

$$S = k_B \ln(nW) = k_B \ln W + k_B \ln n = S_B + S_s. \quad (2)$$

Тогда энтропия приобретает слагаемое, связанное только с симметрией тела.

Непосредственное вычисление сочетаний для 2000 атомов, распределенных в объеме газа, разделенном на две части в выбранной системе координат, дает величину порядка 10^{600} . Логарифмирование по формуле (1) преобразует его в значение порядка $600k_B$. Для кристаллического тела число сочетаний будет естественно меньше, но в любом случае по сравнению с первым слагаемым в (2) добавка, обусловленная симметрией реального макроскопического тела S_s , в которой не используются бесконечные предельные группы симметрии, дает ничтожный вклад в энтропию, не превышающий для любого монокристалла величины $k_B \ln 48 = 3.87k_B$.

Отметим, что предлагаемая симметричная добавка в энтропию (2) может быть применима, только если форма многогранника в точности соответствует его идеальной симметрии. Естественно, нет никакой необходимости применять ее во всех без исключения случаях. Добавка позволяет

улучшить понимание эволюции формы кристаллов, что особенно важно при анализе принципа Кюри в открытых и закрытых термодинамических кристаллообразующих системах.

Заметим, что вклад симметрии в энтропию макроскопического тела S_s не зависит от размера тела, а определяется только его формой. Поэтому особенно важно то обстоятельство, что симметричное слагаемое энтропии обязано проявлять похожие свойства в равновесных и неравновесных термодинамических системах, несмотря на различие предельных принципов, применяемых к ним.

Приведем утверждение, выражающее “эффект минимальной диссимметрии” в термодинамической макросистеме:

Факторы диссимметрии, обусловленные физическим окружением термодинамической макросистемы, оказывают на физическое явление минимально возможное воздействие, уменьшающее энтропию наблюдаемой подсистемы при равновесии или увеличивающее ее производство в стационарном неравновесном процессе.

Под воздействием понимается изменение термодинамических переменных системы, включающих в себя симметричную добавку к больцмановской энтропии.

Ранее В.С. Урусовым [14] была сформулирована теорема о минимальной диссимметризации, представляющая уточнение принципа Кюри: “Когда несколько различных явлений природы складываются друг на друга, образуя одну систему, их диссимметрии складываются таким образом, чтобы сохранить максимальное количество тех элементов симметрии и/или тех частей пространства, которые являются общими для каждого явления, взятого отдельно”. Понятно, что “минимальная диссимметризация” по В.С. Урусову описывает правило суперпозиции двух или более равных по масштабу и силе воздействия факторов диссимметрии. Заметим также, что приведенное доказательство теоремы [14] основано на сопоставлении геометрических фигур, не затрагивающих сущность физических процессов.

Описываемый в данной работе эффект минимальной диссимметрии имеет иной смысл.

ЗАМКНУТАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

В состоянии термодинамического равновесия в замкнутой кристаллообразующей системе при наивысшем значении энтропии кристалла, находящегося в изотропном окружении, каждая простая кристаллографическая форма, представленная в равновесной форме многогранника согласно теореме Вульфа [15]:

$$(h_j/\gamma_j)_{j=1,\dots,m} = \text{const}, \quad (3)$$

обязана иметь одинаковые центральные расстояния до всех m симметрично-эквивалентных граней. Здесь γ_j – плотность поверхностной энергии грани.

Заметим, что принцип Гиббса–Кюри, следующий из фундаментального уравнения Гиббса [9, 11] и второго начала, записан в приближении нулевых дополнительных физических полей – гравитационного, электрического, магнитного и др. Поэтому теорема Вульфа, являющаяся следствием принципа Гиббса–Кюри, описывает форму равновесного кристалла, находящегося вместе со средой в изотропном пространстве, в отсутствие гравитации и других диссимметризирующих полей векторной или тензорной природы.

Следовательно, кристалл-многогранник, образованный кристаллографически простой формой, становится максимально симметричным, и вклад симметрии в энтропию ($S_s = k_B \ln n$) принимает наибольшее возможное значение в полном соответствии со вторым началом термодинамики. Теперь любое зафиксированное отклонение от равновесия, отраженное в изменении формы данного многогранника, очевидно, способно только понизить идеальную симметрию кристалла.

Введем в термодинамическую систему кристаллизации гравитационное поле и его производную – силу Архимеда – как диссимметризирующий фактор. После того, как все быстропротекающие химические процессы приблизились к равновесию, на конечном этапе при постоянных температуре и объеме кристалла из минимума свободной энергии Гельмгольца при термодинамическом равновесии можно записать условие, описывающее только форму кристалла:

$$\sum_i (\rho - \rho_0) V_i g z_i + \sum_j \gamma_j \Pi_j \rightarrow \min, \quad (4)$$

где первая сумма производится по всем микроскопическим объемам V_i кристалла, расположенным на высотах z_i относительно дна кристаллизатора, а вторая сумма рассчитывается по всем площадям Π_j граней кристалла. Здесь g – ускорение свободного падения в точке расположения кристалла, $(\rho - \rho_0) = \Delta\rho$ – разность плотностей кристалла и окружающей равновесной среды, γ_j – поверхностное натяжение грани. Неоднородность среды не будем учитывать.

Рассмотрим пример. Расположим идеальный кубический кристалл флюорита объемом 1 см^3 на дне кристаллизатора в окружении равновесного, однородного водного флюида, насыщенного условно фторидом кальция так, чтобы одна из четверных осей кристалла была ориентирована вертикально. Коэффициент поверхностного на-

тяжения граней $\{100\}$ флюорита составляет порядка 2.5 Дж/м^2 , а разность плотностей принимает значение 2200 кг/м^3 [16]. Тогда с учетом дополнительных условий: постоянной температуре и изотропном пространстве в любой горизонтальной плоскости, легко рассчитать, что минимум выражения (4) достигается в результате трансформации идеального гексаэдра флюорита в тетрагональную призму высотой 0.884 см и площадью основания $1.064 \times 1.064 \text{ см}^2$.

Основной вклад в изменение энтропии призматического кристалла по сравнению с энтропией куба флюорита, располагающегося в однородном изотропном равновесном растворе, дает понижение центра масс и увеличение площади поверхности кристалла. Свободная энергия Гельмгольца, связанная с формой кристалла, в отсутствие гравитационного фактора обусловлена только поверхностной энергией кристалла-гексаэдра флюорита – $1.50 \times 10^{-3} \text{ Дж}$. Но в поле силы тяжести энергия Гельмгольца кристалла складывается из потенциальной энергии, составляющей $0.954 \times 10^{-4} \text{ Дж}$, и поверхностной энергии призмы флюорита – $1.506 \times 10^{-3} \text{ Дж}$. Таким образом, действие диссимметризирующего фактора на наблюдаемое явление – равновесный кристалл, приводит к повышению свободной энергии Гельмгольца до величины $1.6012 \times 10^{-3} \text{ Дж}$. В итоге действие гравитации приводит к уменьшению энтропии кристалла по сравнению с недиссимметризованным контрольным кристаллом:

$$\Delta S = -\frac{\Delta F}{T} = -1.01 \times 10^{-7} \text{ Дж/К.}$$

Значение температуры принято равным 1000 К . В отсутствие диссимметризирующего фактора энтропия гетерогенной системы по Больцману должна стремиться к наивысшему значению, потому что число микросостояний будет наибольшим. Любой фактор, нарушающий симметрию окружения – наложенное поле физических сил понижает энтропию, уменьшая число микросостояний и увеличивая свободную энергию системы.

В слабо диссимметризованных условиях (при малых значениях $g\Delta\rho$) гравитационный фактор при разложении энтропии в ряд Тейлора в линейном приближении дает малую поправку в расчет энтропии. Эффект минимальной диссимметрии проявляется в величине поправки к величине энтропии, имеющей всегда отрицательное значение.

Аналогичным образом ведет себя симметричная добавка к энтропии. В отсутствие гравитации равновесная форма кристалла соответствует идеальному гексаэдру (минимальная группа симметрии 23), а в условиях гравитации группа симметрии формы кристалла понижается минимум до $4/m$ и тогда $\Delta S_s = k_B (\ln 8 - \ln 12) = -0.40 k_B$.

Теперь в полном соответствии с классическим принципом Кюри форма равновесного кристалла в замкнутой системе будет отражать ось гравитационной диссимметрии минимально возможным способом согласно условию минимума свободной энергии Гельмгольца (4).

Вместо гравитационного поля фактором диссимметрии может служить любое введенное в расчет фундаментального уравнения Гиббса [9] фиксированное поле, приводящее к аналогичному слагаемому в модифицированном принципе Гиббса–Кюри (4) и в конечном итоге изменяющее форму равновесного кристалла по сравнению со случаем теоремы Вульфа.

ОТКРЫТАЯ СИСТЕМА

Открытая макроскопическая система в стационарном состоянии подчиняется принципу минимума производства энтропии [6]. В [7] было показано, что в хорошо перемешиваемой, открытой, стационарной, неравновесной, кристаллообразующей системе предельная форма кристалла описывается уравнением

$$(h_j/v_j)_{j=1,\dots,m} = t, \quad (5)$$

где h_j – центральные расстояния до граней кристалла, v_j – стационарная скорость роста грани, m – число граней, t – время процесса. Полученное выражение является аналогом теоремы Вульфа (3), но для растущего кристалла в открытой стационарной, хорошо перемешиваемой системе и тоже без учета диссимметризирующих полей.

Если физическое окружение кристалла обладает предельной группой симметрии Кюри $\infty\infty m$ (симметрия изотропного пространства), то скорости роста симметрично-эквивалентных граней будут равны, и кристалл кубической симметрии (алмаз), ограниченный поверхностями простой кристаллографической формы $\{111\}$, согласно (5) будет стремиться к форме идеального октаэдра Платона. Данная фигура является предельно симметричной и ее форма благодаря точечной группе симметрии многогранника, составляющей не менее чем $m\bar{3}$ (или 432), увеличит значение энтропии кристалла (2) за счет неотличимых друг от друга поворотов и отражений на величину $S_s = k_B \ln 24 = 3.18k_B$. Точечная группа симметрии кристалла алмаза $m\bar{3}m$ при этом является надгруппой группы идеальной симметрии октаэдра. Кристалл остается динамической, неравновесной и открытой системой.

Представим фактор диссимметрии в открытой неравновесной системе как новую дополнительную фиксированную термодинамическую силу, приводящую к образованию соответствующего термодинамического потока. Докажем, что вве-

дение новой термодинамической силы увеличивает стационарное производство энтропии в открытой системе.

Пусть в открытой макросистеме реализуются два термодинамических процесса. Производство энтропии выражается интегралом

$$\mathcal{P} \equiv \frac{d_i S}{dt} = \int (F_1 J_1 + F_2 J_2) dV, \quad (6)$$

где F – термодинамические силы, J – термодинамические потоки. Пусть первая сила зафиксирована внешними условиями, например, в системе кристаллизации введем пересыщение как скалярную термодинамическую силу, а вторая сила свободна. В линейном приближении Онзагера [9] можем записать

$$J_1 = L_{11}F_1 + L_{12}F_2,$$

$$J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2.$$

Справедливы соотношения взаимности для коэффициентов проводимости: $L_{12} = L_{21}$. Подставив выражения для потоков в (6), получим

$$\mathcal{P} = \int (L_{11}F_1^2 + 2L_{12}F_1F_2 + L_{22}F_2^2) dV.$$

Найдем экстремум полученного интеграла, взяв производную по свободной термодинамической силе и приравняв ее к нулю:

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial F_2} = \int (2L_{12}F_1 + 2L_{22}F_2) dV = 0.$$

Очевидно, что экстремум достигается при равенстве нулю потока J_2 . Тогда производство энтропии (6) станет минимально и будет вычисляться по формуле, в которой представлена только одна зафиксированная термодинамическая сила и соответствующий ей ненулевой термодинамический поток:

$$\mathcal{P} = \int F_1 J_1 dV.$$

Вторая, свободная термодинамическая сила флуктуирует вблизи такого значения, при котором термодинамический поток J_2 в среднем обращается в ноль.

Теперь введем в открытую систему фактор диссимметрии в форме третьей, новой, тоже фиксированной термодинамической силы F_3 . Проведя аналогичные преобразования в линейном приближении Онзагера при единственной свободной силе F_2 , получим новое выражение для производства энтропии:

$$\mathcal{P}' = \int (L_{11}F_1^2 + 2L_{12}F_1F_2 + 2L_{13}F_1F_3 + 2L_{23}F_2F_3 + L_{22}F_2^2 + L_{33}F_3^2) dV, \quad (7)$$

в котором некоторые слагаемые могут быть равны нулю согласно принципу симметрии Пригожина.

В стационарном линейном режиме при единственной свободной силе F_2 экстремум удовлетворяет решению уравнения

$$\frac{\partial \mathcal{P}'}{\partial F_2} = \int 2(L_{12}F_1 + L_{22}F_2 + L_{23}F_3)dV = 0.$$

Выражение в скобках представляет собой термодинамический поток J_2 при наличии трех термодинамических сил в открытой системе. В точке экстремума в стационарном процессе данный поток должен быть равен нулю и тогда производство энтропии достигает минимального значения:

$$\mathcal{P}' = \int (F_1J_1 + F_3J_3)dV = \mathcal{P} + \int F_3J_3dV. \quad (8)$$

Поскольку производство энтропии всегда представляет собой положительную квадратичную форму [6], то под действием диссимметризирующего фактора F_3 производство энтропии согласно (8) неизбежно увеличивается. При этом одновременно и независимо все слагаемые в правой части (8) обязаны стремиться к минимуму при приближении к стационарному режиму и в том числе

$$\int F_3J_3dV \rightarrow \min. \quad (9)$$

Таким образом, диссимметризирующий фактор должен минимальным образом увеличивать производство энтропии в неравновесной диссимметризованной стационарной системе.

В случае описанного выше диссимметризирующего гравитационного поля для растущего кристалла термодинамической силой можно считать –

$$F_3 = \frac{g\Delta\rho}{T}, \text{ а термодинамическим потоком –}$$

$J_3 = \frac{dz}{dt}$. Тогда дополнительный вклад в производство энтропии растущим кристаллом, находящимся в условиях гравитационного поля, составит

$$\frac{d_i S_g}{dt} = \int F_3 J_3 dV = \int \frac{g\Delta\rho}{T} \frac{dz}{dt} dV.$$

В данном выражении термодинамическая сила и термодинамический поток представляют собой два вектора, а производство энтропии – их скалярное произведение. Интеграл берется по объему кристаллического вещества, нарастающего за единицу времени на грань площадью Π_0 .

Пусть нормаль к растущей грани ориентирована под углом β к вектору силы тяжести, определяющему одну из осей лабораторной системы координат. Для удобства интегрирования перейдем в систему координат, связанную с гранью кристалла. В такой системе термодинамический поток можно выразить через скорость стационарного

роста грани: $\frac{dz}{dt} = v \cos \beta$. С другой стороны, грань, растущая по направлению вектора нормали, в единицу времени наращивает объем кристаллического вещества в направлении под углом β к вектору силы тяжести. Соответственно, проекция термодинамической силы на вектор нормали к грани составит $F_3 = \frac{g\Delta\rho}{T} \cos \beta$.

Таким образом, после интегрирования в новой системе координат добавка к производству энтропии гранью кристалла площадью Π_0 под действием диссимметризирующего гравитационного фактора составит

$$\frac{d_i S_g}{dt} = \frac{g\Delta\rho \cos^2 \beta x}{T} v \Pi_0 = K_g v \Pi_0, \quad (10)$$

где K_g – гравитационный термодинамический коэффициент, $x = v \times t$ – толщина нарастающего за единицу времени слоя кристаллического вещества на грани. Можно показать, что формула (10) также справедлива при растворении грани кристалла.

Очевидно, влияние гравитационного фактора на производство энтропии вертикально ориентированной гранью растущего или растворяющегося кристалла будет равно нулю, а максимум дополнительного производства энтропии достигается для горизонтально ориентированных граней кристалла.

Для водорастворимых кристаллов нетрудно рассчитать вклад (10) в производство энтропии по сравнению с основным слагаемым, отвечающим за процесс роста кристалла [7]:

$$\frac{d_i S}{dt} = \rho R \ln(c_s/c_0) v \Pi_0,$$

где ρ – плотность кристалла, R – газовая постоянная, c_s, c_0 – концентрация раствора за пределами пограничного слоя и концентрация насыщенного раствора. Согласно расчетам основной процесс роста грани дает вклад в производство энтропии в 10^9 раз больше, чем гравитационный фактор при $\beta = 0$.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ СПЕКТР ДИНАМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛА

Отметим важное обстоятельство. В открытой неравновесной многокомпонентной кристаллообразующей системе как при изотропном окружении кристалла, так и при диссимметризованном благодаря существованию постоянных термодинамических флуктуаций происходит независимый рост граней кристалла. В такой обстановке предельный октаэдр Платона недостижим [17]. Установлено, что согласно эффекту полного ограничения [18] в стационарном режиме роста природного или искусственного кристалла

алмаза вместо октаэдра Платона наблюдаются пять морфотипов октаэдров с симметриями $\bar{4}3m$, $\bar{3}m$, $mm2$, m (рис. 1). Их кратности n_i принимают значения соответственно 24, 12, 4, 2. Для данных морфотипов известны предельные вероятности стационарного процесса в изотропном окружении [19]. Все морфологические разновидности многогранников связаны марковским процессом взаимных переходов. Для октаэдров полный спектр насчитывает 14 морфотипов [19]. Но в природных условиях встречается только полногранный класс полиэдров (рис. 1), вероятности которых рассчитываются по модели роста [20] и не зависят от коэффициента вариации центральных расстояний до граней. В таком режиме стационарный физический процесс, которым можно описать наблюдаемую картину, соответствует стационарному марковскому процессу. Поэтому отношения вероятностей переходов между парами морфотипов можно рассчитать по стационарным уравнениям Колмогорова—Чепмена (рис. 1).

Учитывая вероятности морфотипов (p_i), вклад симметрии всего спектра случайно и непрерывно сменяющихся многогранников в энтропию динамической формы растущего кристалла можно согласно (2) представить в виде

$$S_s = k_B \sum_i^N p_i \ln n_i. \quad (11)$$

Таким образом, в изотропных условиях в ходе стационарного процесса роста кристалла-октаэдра симметричный вклад в энтропию будет стремиться к величине $S_s = 1.94k_B$, что существенно меньше, чем вклад в энтропию октаэдра Платона.

Отметим, что случайные флуктуации роста, реализующиеся на микроуровне и благодаря которым осуществляется независимый рост граней кристалла, с полным основанием можно интерпретировать как фактор, диссимметризирующий термодинамическую систему на уровне термодинамических флуктуаций. И плата за влияние флуктуаций на простую кристаллографическую форму октаэдра в стационарном изотропном процессе роста в энтропийном исчислении составляет $\Delta S_s = (1.94 - 3.18)k_B = -1.24k_B$.

Одновременное действие микроскопического фактора термодинамических флуктуаций и макроскопического фактора диссимметрии питания, связанного с анизотропией внешнего окружения, увеличивает частоту встречаемости менее симметричных морфотипов и уменьшает вероятность многогранников с высокой симметрией теперь уже в полном согласии с принципом Кюри. Например, для искусственных алмазов, полученных по технологии НРТ-синтеза [20], симметричный вклад двух факторов в энтропию составляет

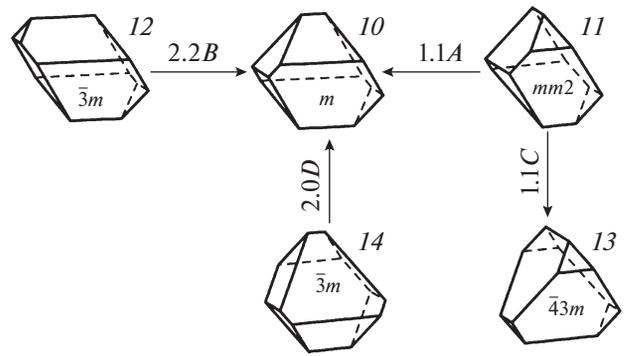


Рис. 1. Граф стационарных переходов между полногранными морфотипами октаэдров при коэффициенте вариации центральных расстояний до граней $k \leq 0.2$ при росте кристалла в изотропной обстановке. Стрелками показано наиболее вероятное направление перехода. Численный коэффициент соответствует отношению вероятностей перехода по направлению стрелки и обратно, рассчитанный по стационарным уравнениям Колмогорова—Чепмена [19]. Буквой обозначены нормировочные коэффициенты, необходимые для нахождения точных значений вероятностей переходов между состояниями динамической системы. На изображении многогранника приведена его группа симметрии.

$$S'_s = k_B(0.254 \ln 2 + 0.234 \ln 4 + (0.136 + 0.174) \ln 12 + 0.202 \ln 24) = 1.91k_B.$$

Таким образом, комплексный фактор флуктуаций и диссимметрии питания [20] в открытой динамической системе проявляется не только в появлении спектра многогранников, но и в изменении вероятностей морфотипов в соответствии с принципом Кюри.

Согласно эмпирическим вероятностям морфотипов октаэдрических алмазов трубки Заполярной [21] суммарный вклад в энтропию $S'_s = 1.73k_B$, а для алмазов трубки Мир — $S'_s = 1.88k_B$. Заметим, что изученные алмазы трубки Мир в среднем вдвое крупнее, а средний размер окружающих зерен минералов только в 1.5 раза больше. Поэтому можно дать достаточно простое объяснение эмпирических данных: согласно структуре мантийной породы [21], понижение энтропии в результате воздействия фактора диссимметрии питания для более мелких алмазов, добытых из трубки Заполярная, закономерно должно быть больше ($\Delta S_s = -0.21k_B$), чем для более крупных алмазов трубки Мир ($\Delta S_s = -0.06k_B$).

Таким образом, на растущие природные и искусственные алмазы воздействуют одновременно два разномасштабных диссимметризирующих фактора — микроскопические термодинамические флуктуации и анизотропия питания, проявляющаяся на макроуровне. Первый фактор — флуктуационный, является неустранимым. На фоне

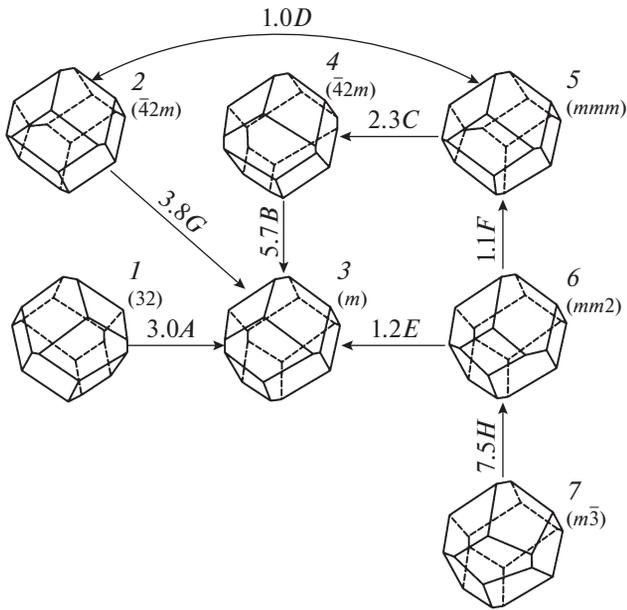


Рис. 2. Размеченный граф взаимных двухсторонних переходов морфотипов обобщенного тетрагексаэдра. В скобках указана идеальная симметрия полиэдра. Коэффициент вариации центральных расстояний — 0.04. Изотропные условия растворения.

первого второй макроскопический фактор анизотропии всегда оказывает менее значительное воздействие на изменение симметричного вклада в энтропию.

В некоторых случаях эффект полного ограничения [18] нарушается, и под влиянием анизотропии окружения меняется спектр морфотипов динамической формы кристаллов. Появляются новые морфологические комбинаторные разновидности многогранников, описываемые иными группами симметрии. Модельными расчетами можно показать, что во всех случаях, когда влияние макроскопической анизотропии приводит к понижению вклада симметрии в энтропию морфологического спектра, при расширении спектра многогранников в результате диссимметрии вклад в энтропию и далее понижается.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ФОРМА АЛМАЗА УРАЛЬСКОГО ТИПА

Спектр морфотипов многогранников динамической формы может обладать свойствами, способствующими повышению вклада симметрии в больцмановскую энтропию под влиянием макроскопического диссимметризирующего фактора. Примером такого объекта служит природный алмаз уральского типа [22].

При растворении и механическом истирании природный алмаз приобретает форму округлого тетрагексаэдроида (24-гранника) [23, 22], реальные

многогранники которого можно описать семью морфотипами обобщенного тетрагексаэдроида (12-гранника) (рис. 2). Первые шесть морфотипов комбинаторно соответствуют морфологическим разновидностям полногранного ромбододекаэдра. Алмаз уральского типа подвержен трем разнонаправленным диссимметризирующим факторам — термодинамическим флуктуациям, обеспечивающим независимое растворение элементарных поверхностей кристалла, анизотропии диффузионного поля, окружающего кристалл на начальном и конечном этапах эволюции формы, когда реализуется растворение кристалла, и пластическому течению структуры алмаза под действием движений мантийных пород в процессе формирования очага расплава на промежуточном этапе развития. Расплав в последующем выносит алмазы на земную поверхность. Согласно статистическим расчетам [22] основными действующими факторами можно считать первый и последний.

Отметим, что спектр полногранных морфотипов ромбододекаэдра отличается от спектра полногранного обобщенного тетрагексаэдра. Различие существует не только в седьмом морфотипе, но и в вероятностях многогранников (табл. 1). Отметим также, что точечные группы кристалла, в которых реализуется тетрагексаэдр — 432 или $\bar{4}3m$, обладают кратностью 24, а ромбододекаэдр реализуется в группе 23 кратностью 12. Поэтому без учета флуктуационных явлений максимальный вклад симметрии идеального тетрагексаэдра в энтропию кристалла составляет $S_s = 3.18k_B$, а для ромбододекаэдра $S_s = 2.48k_B$. Термодинамические флуктуации понижают вклад в больцмановскую энтропию для спектра морфотипов ромбододекаэдра на величину $\Delta S_s = -0.89k_B$, тогда как для обобщенного тетрагексаэдра при тех же изотропных условиях растворения вдвое больше — $\Delta S_s = -1.78k_B$. Причина заключается в том, что форма реального ромбододекаэдра зависит от 12 независимых случайных центральных расстояний до граней, распределенных по закону Эрланга [24], а форма тетрагексаэдра — от 24-х.

Третий макроскопический диссимметризирующий фактор — пластические течения структуры алмаза по 12 системам скольжения [25, 26] приводят к закономерной трансформации морфотипов обобщенного тетрагексаэдра, ведущей к росту вероятности 2-, 4- и 5-го морфотипов. Морфологический анализ округлых алмазов из различных месторождений Якутии показал (табл. 2), что в условиях эффекта полного ограничения диссимметризирующий фактор пластического течения структуры приводит к возрастанию симметричного вклада в больцмановскую энтропию кристалла. Данный феномен связан с высокой симметрией морфотипов, обладающих согласно принципу Кюри преимущественно в условиях пре-

Таблица 1. Вероятности полногранных морфологических разновидностей обобщенного тетрагексаэдра и ромбододекаэдра при растворении в изотропном диффузионном окружении

Симметрия	n	Тетрагексаэдр	Ромбододекаэдр
32	6	0.134 (0.011)	0.164 (0.008)
$\bar{4}2m$	8	0.097 (0.009)	0.193 (0.009)
m	2	0.384 (0.015)	0.309 (0.010)
$\bar{4}2m$	8	0.082 (0.009)	0.190 (0.008)
mmm	8	0.087 (0.009)	0.126 (0.007)
$mm2$	4	0.182 (0.012)	0.021 (0.003)
$\bar{3}m$	12	0.034 (0.005)	

Примечание. Коэффициент вариации центральных расстояний – 0.10.

дельной симметрии окружения – ∞/m (вращающийся цилиндр), проявляющейся в ходе вязкого течения мантийной породы и формирования очага расплава.

Таким образом, суммарный эффект влияния диссимметризирующих факторов на алмазы уральского типа из месторождений якутской провинции выражается в понижении симметричного вклада в энтропию среднестатистической динамической формы кристаллов-тетрагексаэдров с $3.18k_B$ до $1.51-1.71k_B$ (табл. 2), несмотря на то, что индивидуальный вклад пластического течения структуры в симметричное слагаемое энтропии кристалла положителен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для неравновесной кристаллообразующей системы свойственно комплексное воздействие нескольких факторов диссимметрии разного масштабного уровня и различной силы влияния на динамическую форму кристал-

ла. В отличие от правила теоремы Урусова [14] факторы диссимметрии не могут формально складываться. В замкнутой системе все факторы участвуют в расчете единого минимума свободной энергии. В открытой системе факторы диссимметрии проявляются только при расчете производства энтропии с участием перекрестных эффектов в рамках определенной модели.

Многие важные случаи, затронутые в работе, не подтверждены расчетами, но вместо этого использован альтернативный метод расчета симметричного вклада в энтропию, учитывая его схожие свойства для замкнутой и открытой систем. Показано, что для замкнутой системы симметричный вклад в энтропию диссимметризованной системы на много порядков меньше основного вклада фактора диссимметрии в энтропию, но характер изменений энтропии одного знака.

Описанный в работе эффект минимальной диссимметрии явления доказан в форме теорем и является следствием второго начала термодинамики для замкнутой и закрытой систем и минимума производства энтропии для открытой системы. На этом основании, также как и упомянутые законы термодинамики, эффект минимальной диссимметрии явления имеет смысл предельного принципа. Эффект минимальной диссимметрии дает основание ввести в принцип симметрии Кюри показатель диссимметрии [22], отражающий величину минимально возможного воздействия внешне-го диссимметризирующего фактора на происходящее явление в данной реальной физической обстановке. Поэтому принцип симметрии Кюри приобретает количественное содержание. Показатель предоставляет важную генетическую информацию о реальном кристаллообразовании, поскольку характеризует числом внешние условия неравновесного процесса кристаллизации – геологическую обстановку, борьбу разнонаправлен-

Таблица 2. Эмпирические вероятности морфотипов обобщенных тетрагексаэдров алмаза из месторождений Якутии [22]

Симметрия	N	Большая Куонамка,	Среднее Молодо	Биллях	Трубка Удачная
		S_s/k_B			
		1.54	1.71	1.71	1.62
32	6	0.12 (0.04)	0.09 (0.04)	0.08 (0.05)	0.13 (0.08)
$\bar{4}2m$	8	0.18 (0.05)	0.15 (0.05)	0.12 (0.06)	0.13 (0.08)
m	2	0.34 (0.06)	0.22 (0.06)	0.23 (0.08)	0.19 (0.10)
$\bar{4}2m$	8	0.19 (0.05)	0.13 (0.05)	0.15 (0.07)	0.06 (0.06)
mmm	8	0.10 (0.04)	0.33 (0.07)	0.23 (0.08)	0.25 (0.11)
$mm2$	4	0.05 (0.03)	0.09 (0.04)	0.19 (0.07)	0.25 (0.11)
$\bar{3}m$	12	0.02 (0.02)	0.00 (0.02)	0.04 (0.04)	0.00 (0.05)

Примечание. В скобках приведено стандартное отклонение.

ных и разномасштабных природных факторов диссимметрии.

При решающем значении случайных процессов, воздействующих на открытую динамическую систему, как в случае морфологии кристаллов, структура реализующегося случайного марковского процесса, точнее его разветвленность, является определяющим параметром при интерпретации принципа Кюри, приобретающего вероятностный характер. Для кристаллообразующей системы характерный марковский процесс является единым, неразложимым, непериодичным, возвратным и эргодичным, а граф такого марковского процесса является связным [18].

В кристалломорфологии в преобладающих классах морфологических разновидностей для текущих физических условий, а также для высокосимметричных морфотипов правило суперпозиции симметрий Кюри выполняется без исключений. Поэтому известные построения И.И. Шафрановского [4, 5] и Г.Г. Леммлейна [8] по диссимметрии отдельных, характерных морфологических разновидностей кристаллов минералов, входящих в преобладающий класс многогранников в природном процессе минералообразования, остаются верны (несмотря на то, что они интерпретированы авторами с равновесных позиций), но представляют лишь частный случай. В общем случае правило суперпозиции симметрий для некоторых динамических состояний, представленных малыми вероятностями, может нарушаться в пользу преобладающего подмножества состояний открытой динамической системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кюри П. Избранные труды. М.; Л.: Наука, 1966. 399 с.
2. Копчик В.А. // Проблемы современной кристаллографии. Сборник статей памяти академика А.В. Шубникова. М.: Наука, 1975. С. 42.
3. Шубников А.В. Избранные труды по кристаллографии М.: Наука, 1975. 556 с.
4. Шафрановский И.И. Очерки минералогической кристаллографии Л.: Недра, 1974. 152 с.
5. Шафрановский И.И. Симметрия в природе. Л.: Недра, 1968. 184 с.
6. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. 128 с.
7. Ракин В.И. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 6. P. 1051.
8. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 328 с.
9. Пригожин И., Конденуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
10. Больцман Л. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 590 с.
11. Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики. М.; Л.: ОГИЗ. Гос. изд-во. техн.-теорет. лит. 1946. 203 с.
12. Кэррол Ш. Вечность. В поисках окончательной теории времени. СПб.: Питер, 2016. 512 с.
13. Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 830 с.
14. Урусов В.С. Симметрия-диссимметрия в эволюции Мира: От рождения Вселенной до развития жизни на Земле. М.: Либроком, 2013. 258 с.
15. Вульф Г.В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.; Л.: Гостехтеориздат, 1952. 343 с.
16. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
17. Ракин В.И. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2015. № 2. С. 119.
18. Ракин В.И. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 161.
19. Ракин В.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 786.
20. Ракин В.И. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 488.
21. Ракин В.И., Помазанский Б.С., Ковальчук О.Е. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2016. № 4. С. 103.
22. Ракин В.И., Помазанский Б.С., Ковальчук О.Е. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2018. № 6. С. 104.
23. Ракин В.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 600.
24. Rakin V.I. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 7. P. 1187.
25. Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Современная кристаллография (в 4 томах). Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. Т. 4. 496 с.
26. Ракин В.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 600.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ГУМАНИТАРНЫХ НАУКАХ

УДК 7.032, 54.027, 550.43, 550.4.08, 551.7

ПРОИСХОЖДЕНИЕ СВИНЦА В СОСТАВЕ АНТИЧНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ
СКУЛЬПТУРЫ ИЗ КЕРЧЕНСКОЙ БУХТЫ

© 2021 г. П. К. Кашкаров^{1,2,3}, М. В. Ковальчук¹, Н. А. Макаров⁴, Е. Б. Яцишина¹,
Э. А. Грешников^{1,*}, А. А. Анциферова^{1,2}, П. А. Волков¹, Л. И. Говор¹, С. В. Ольховский⁴,
Н. Н. Преснякова¹, Р. Д. Светогоров¹

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Институт археологии РАН, Москва, Россия

*E-mail: levkon1963@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.08.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

При исследовании керамической скульптуры в виде головы бородатого мужчины, найденной в ходе подводных археологических раскопок Института археологии РАН в Керченской бухте, изучен элементный и изотопный состав свинцового напыла, сохранившегося на внутренней стороне объекта. В качестве наиболее вероятного источника происхождения свинца идентифицировано рудное месторождение Лаврион (Аттика). Впервые в результате исследований аналитическими методами подтверждено поступление в V веке до н.э. на Боспор (Крым) свинца из этого региона.

DOI: 10.31857/S0023476121010094

ВВЕДЕНИЕ

Представленная работа продолжает публикацию результатов аналитических исследований крупного фрагмента полый античной керамической скульптуры из материалов подводных археологических работ ИА РАН в Керченской бухте. Первоначально были реконструированы раскраска и технология лепки, получена радиоуглеродная калиброванная дата (V век до н.э.) смоляного покрытия изделия [1–3]. При осмотре находки были обнаружены металлические напылы на внутренней части терракоты, которые, по всей видимости, представляли собой следы заливки крепежа скульптуры (рис. 1). Перед передачей в музей археологами были отобраны образцы металла и переданы на исследование в НИЦ “Курчатовский институт”. При изучении скульптуры методом нейтронной томографии было предположено, что эти напылы состоят из свинца [2]. Позже это было подтверждено данными их элементного анализа. Для идентификации рудного источника был проведен анализ соотношений стабильных изотопов этого свинца и более подробно изучен элементный состав.

Значения изотопных соотношений зависят от геологического возраста породы и являются геомакерами региональных месторождений [4–6].

Совокупность этих данных и данных элементного состава материала позволила надежно установить регион происхождения материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для установления региона происхождения найденной терракоты провели элементный анализ примесей в свинце, а также изотопный анализ самого свинца. Кроме того, для учета взаимодействия с окружающей средой исследовали состав сопутствующих (находке) донных отложений и проб воды.

Отбор проб и предварительный осмотр напыла проводили в НИЦ “Курчатовский институт” с помощью оптического микроскопа Olympus SZX7 с камерой Leica DFC420C с увеличением в диапазоне $\times 8$ – 56 и рабочим расстоянием до 90 мм. Элементный состав примесей в свинце определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) на двухлучевом растровом электронном микроскопе Versa 3D Thermo Fisher Scientific, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (энергетическое разрешение 128 эВ), а также более подробно изучали методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с ин-



Рис. 1. Фотография керамической скульптуры в виде мужской бородатой головы в анфас (а) и профиль (б). Стрелка указывает на остатки свинцового напльва.

дуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) на приборах: АЭС-ИСП: iCAP6300 duo, Thermo и МС-ИСП: ELAND RC-e (II) Perkin Elmer. Чувствительность масс-спектрометрического метода позволяла проводить измерения с пределами обнаружения 1 ppb и ниже.

Образец (35 мг) растворяли в очищенной методом перегонки без кипения азотной кислоте в соотношении 1:3, в закрытой полипропиленовой пробирке при температуре 105°C. Далее материал разбавляли деионизованной водой до 50 г. Параллельно готовили контрольную пробу. Для градуировки использовали многоэлементные стандарты фирмы High purity standards ICP-AM-6 и ICP-MS-68. Для определения концентраций лития, бора, натрия, кремния, калия, кальция и титана применяли АЭС-ИСП, для остальных элементов – МС-ИСП.

Сопутствующие донные отложения (грунт двух типов: 1 – илистый, 2 – с чешуйчатой структурой) и морская вода изучены методом АЭС-ИСП на атомно-эмиссионном спектрометре Ultima-2. Морскую воду исследовали согласно методике [7]. Концентрации хлоридов определяли методом титриметрии [8], водородный показатель (рН) морской воды определяли методом потенциометрии на (рН)-метре HI 98127 [9].

Соотношение стабильных изотопов $^{206/204}\text{Pb}$, $^{207/204}\text{Pb}$, $^{208/204}\text{Pb}$, $^{207/206}\text{Pb}$, $^{208/206}\text{Pb}$ определяли методом МС-ИСП. Исследования выполняли на приборе: ELAND RC-e (II) Perkin Elmer. Пробу в количестве 245 мг растворяли в азотной кислоте и разбавляли до оптимального диапазона. Для ка-

либровки и контроля качества анализа использовали стандарт изотопного состава свинца: NIST Standard Reference Material 981 с содержанием изотопов: ^{204}Pb – 1.4255, ^{205}Pb – 24.1442, ^{207}Pb – 22.0833, ^{208}Pb – 52.3470%. Стандарт измеряли до и после каждого анализа исследуемой пробы с последующей нормализацией полученных значений на отклонение стандарта от сертифицированного значения.

Изотопный состав измеряли в аналоговом режиме работы детектора. Определяли оптимальные времена накопления сигнала для каждого изотопа. Условия проведения эксперимента: было выполнено три цикла измерений по 200 регистраций всего спектра масс изотопов свинца при трех точках измерений на каждый пик.

Время накопления сигнала изотопов: ^{204}Pb –100, ^{206}Pb –20, ^{207}Pb –20, ^{208}Pb –10 мс. Таким образом, накопление составило 1800 точек на каждый изотоп внутри измерения изотопных соотношений свинца одной пробы. Выбранные условия съемки позволили нивелировать влияние как случайной погрешности единичного чтения, так и дрейфы прибора во время измерения и добиться величин стандартного отклонения для отношений Pb–Pb не выше 0.044 (2SD). Проведение измерений с высокой точностью является необходимым условием для различения изотопных соотношений, близких по хронологии и условиям формирования, но географически отдаленных рудных источников (при общепринятой в тематических ис-

Таблица 1. Элементный состав донных отложений (содержание металлов)

Грунт 1 (илистый)													
Химические элементы и их концентрация (мг/кг)													
Ca	Fe	K	Mg	Al	Na	Ba	Mn	Ti	Sr	Si	B	Cr	Zn
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	220*
120000	3500	10000	13000	3600	5850	205	690	270	500	185	59	54	77
V	As	Co	Cu	Ni	Pb	Li	Sn	Cd	Sb	Se	Mo	Be	–
–	10*	–	130*	80*	130*	–	–	2*	–	–	–	–	–
54	10	9.3	31	43	26	30	46	1.5	0.63	2	0.15	0.47	–
Грунт 2 (с чешуйчатой структурой)													
Химические элементы и их концентрация (мг/кг)													
Ca	Fe	K	Mg	Al	Na	Ba	Mn	Ti	Sr	Si	B	Cr	Zn
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	220*
36000	34000	12000	14000	34000	8900	340	640	490	120	980	28	91	69
V	As	Co	Cu	Ni	Pb	Li	Sn	Cd	Sb	Se	Mo	Be	–
–	10*	–	130*	80*	130*	–	–	2*	–	–	–	–	–
65	72	15	29	91	12	25	48.5	1.35	1.25	0.021	<0.25	0.89	–

Примечание. Погрешность определения для металлов составляет 30%.

* Норматив нейтральных почв при pH KCl > 5.5 [10].

Таблица 2. Элементный состав (содержание металлов и хлорид-ионов) морской воды из района находки терракоты

Химические элементы и их концентрация (мг/дм ³)									
Хлорид ион	Ca	K	Mg	Na	As	Ba	Cd	Co	–
12000*	610*	390*	940*	7100*	0.01*	2*	0.01*	0.005*	–
11 500	200	250	390	89	<0.005	0.019	<0.0001	<0.001	–
(9)	(16)	(16)	(15)	(15)	(42)	(26)	(36)	(26)	–
Химические элементы и их концентрация (мг/дм ³)									
Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	–	–
–	0.005*	0.05*	0.05*	0.01*	0.01*	–	0.05*	–	–
<0.001	0.001	0.067	0.003	<0.001	0.001	<0.005	0.017	–	–
(26)	(42)	(24)	(32)	(42)	(42)	(26)	(34)	–	–

Примечание. Цифры в скобках означают погрешность измерения в процентах от полученных значений.

* Норматив качества морской воды согласно ПДК (предельно допустимые концентрации) (Приказ Минсельхоза России № 552 от 13.12.2016, морская вода). pH морской воды при отборе составляла 7.2 ед. при погрешности измерения 0.2 ед. pH.

следованиях средней аналитической погрешности <0.1%).

ниже нормативов, принятых для нейтральных почв и незагрязненных вод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные измерений элементного состава сопутствующих донных отложений и проб морской воды представлены в табл. 1, 2. Концентрации свинца в донных отложениях (табл. 1) и пробах морской воды (табл. 2) оказались значительно

При элементном анализе не было обнаружено признаков техногенного загрязнения свинцом места находки античной скульптуры (табл. 1, 2). Ранее опубликованные данные фазового состава донных отложений из слоя залегания терракоты не содержали свинец [1]. Обобщая результаты этих анализов, можно утверждать, что вероят-

Таблица 3. Элементный состав образца по данным ЭРМ

Химические элементы	Неочищенная поверхность, мас. %
O	5.3
Na	0.9
Al	0.5
Si	2.0
Cl	11.5
Ca	0.9
Fe	0.8
Pb	78

Примечание. На срезе пробы примесей не обнаружено; 100 мас. % Pb.

ность обмена свинцом между материалом образца и окружающей средой была невелика.

Очагов коррозии на свинце выявлено не было. Металл не крошился и сохранил пластичность. На срезе пробы при осмотре на электронном микроскопе наблюдалась однородная, не видоизмененная структура. Данные предварительного элементного анализа указывали на поверхностный характер загрязнения и окисления (табл. 3).

Присутствие хлора на неочищенной поверхности образца (табл. 3) объясняется высокой концентрацией хлорид-ионов в морской воде (табл. 2). На срезе пробы хлор не выявлен.

Итак, образец состоит из свинца, который не был разрушен коррозией. Результаты измерений и наблюдений определяют фактор внешних воздействий как невысокий. Это позволяет изучать элементный и изотопный состав образца, не опасаясь искажения результатов из-за влияния внешних условий.

Для определения возможного типа исходной руды был дополнительно определен элементный состав микропримесей в образце методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Результаты анализа

представлены в табл. 4. При анализе полученных данных учитывали особенности металлургии свинца в античную эпоху.

Часть античного свинца добывали при выплавке серебра. По свидетельству писателя I века н.э. Плиния – свинец – это “то, что остается в печах после выплавки из руды серебра” [11]. При купеляции серебра [12] образовывался литаргит (“каменное серебро” – греч.), неочищенный оксид свинца, который при отделении от серебра сохранял в микропримесях его остатки, а также часть олова (Sn), меди (Cu), железа (Fe), сурьмы (Sb), мышьяка (As), цинка (Zn) [13], меньшую часть висмута (Bi) [14] и загрязнители (Si, Ca, Mg, Al) из абсорбирующей купели. Литаргитовые спеки были найдены в древнегреческих металлургических центрах [15] и на местах древних кораблекрушений вместе со свинцовыми и свинцово-серебряными слитками [13], и очевидно, что он использовался для вторичной переработки. Было установлено, что свинец, полученный из продукта купеляции – литаргита, сохраняет в своем составе Cu, Sb и Sn среди прочих микропримесей [16]. Присутствие Ni (табл. 4) указывает на температуру нагрева руды выше 950°C [17].

В материале пробы присутствует медь (Cu) в высокой концентрации (табл. 4), что свидетельствует о ее содержании в исходной руде.

Малое содержание (<0.1 мг/кг) олова (Sn) (табл. 4) в металле образца можно интерпретировать как фактор отсутствия частых переработок. Повышенную концентрацию этого химического элемента (особенно выше 1000 мг/кг) в античном свинце принято считать диагностическим признаком переплавов [18–20].

Образец содержит мышьяк (As), сурьму (Sb) и цинк (Zn) (табл. 4). Исследователям древней металлургии известно, что Zn частично испарялся при первичной выплавке [21], а содержание As и Sb также существенно сокращалось при каждом литье, что предполагает более значительные кон-

Таблица 4. Элементный состав микропримесей образца свинца, определенный методами АЭС-ИСП и МС-ИСП

Химические элементы с концентрацией от 0.1 до 1000 мг/кг																
Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Y	Rh
400	260	77	180	95	670	5	11	280	1.2	27	650	2.3	4.5	12	1.2	15
Химические элементы с концентрацией от 0.1 до 1000 мг/кг																
Ag	Sb	Ba	Bi	Mo	Ce	B	Li	Sc	Zr	Te	V	Cr	La	Nd	Se	Hg
13	67	6.4	0.6	0.8	0.8	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5
Микроэлементы с концентрацией <0.1 мг/кг: Be, Ga, Ge, Rb, Nb, Ru, Pd, Cd, In, Sn, Cs, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Th, U																

Примечание. Погрешность определения содержания элементов в материале пробы составляет 15%.

Таблица 5. Соотношения изотопов Pb–Pb образца (с учетом погрешностей)

Изотопы Pb образца		SD ₁ , %	2SD ₁ , %	Нижняя граница	Верхняя граница
204	1.3432	0.0004	0.0009	1.3423	1.3441
206	25.350	0.013	0.026	25.324	25.376
207	21.092	0.025	0.050	21.042	21.142
208	52.214	0.025	0.050	52.164	52.264
Отношения изотопов Pb–Pb образца		SD ₂ , ед.	2SD ₂ , ед.	Нижняя граница	Верхняя граница
206/204	18.874	0.011	0.022	18.852	18.896
207/204	15.703	0.019	0.038	15.665	15.741
208/204	38.874	0.022	0.044	38.830	38.918
204/206	0.052984	0.000032	0.000064	0.052920	0.053048
207/206	0.83202	0.00110	0.00220	0.82982	0.83422
208/206	2.0597	0.0015	0.0030	2.0567	2.0627

Примечание. SD₁ – стандартное отклонение величины относительного содержания изотопа в образце (общее содержание изотопов свинца нормировано на 100%), SD₂ – стандартное отклонение величины изотопного соотношения Pb–Pb (рассчитано из SD₁ для отдельных изотопов); нижняя и верхняя границы – диапазон попадания истинного значения шириной 2SD₁, рассчитанный по 2σ критерию, для отдельных изотопов и 2SD₂ для отношения изотопов. В этом случае истинные значения попадают в указанный интервал с вероятностью >90%.

центрации этих химических элементов в исходной руде.

В составе образца отмечаются низкие концентрации серебра (Ag) и висмута (Bi) и почти отсутствует (<0.1 мг/кг) золото (Au) (табл. 4). Известно, что микроэлементы Ag, Bi могут переходить в выплавленный металл из галенита и сульфосолей [22], при этом Au и большая часть Bi оставались преимущественно с серебром, отделяясь от свинца и шлаков [14]. Это могло быть причиной их низких концентраций в исследуемом образце.

Специалистами по античному металлу низкий уровень серебра (меньше 50 мг/кг) в древнем свинце интерпретируется либо как результат выплавки первичных бедных (серебром) руд [23], либо как итог переработки шлаков [24] или купельяционного “литаргита” [15, 25]. Известны свинецсодержащие “бедные” руды Лавриона с концентрациями серебра – 140 мг/кг, шлаки – 50 мг/кг и антропогенный литаргит – 66 мг/кг [26]. Переработка шлаков в Аттике упоминается античным географом I века до н.э.–I века н.э. Страбоном [27]. Потери серебра при переплавке указанных видов сырья могли привести к значениям, близким к его установленным концентрациям в образце.

Заметные концентрации Sr и Ba в сочетании с высоким содержанием Ca и Mg (табл. 4) позволяют предположить участие перемолотых раковин (абсорбентов купели) в формировании микропримесей образца [28, 29], что допускает выплавку свинца образца из неочищенного литаргита.

Почти полное отсутствие золота и низкое содержание серебра можно объяснить происхождением свинца из обедненной этими примесями,

но насыщенной медью и цинком, сурьмой и никелем, а также мышьяком (табл. 4) смешанной полиметаллической руды, возможно, сросшейся с карбонатами или минералами типа окерманита (CaMgSi₂O). Не исключена выплавка из шлаков или полуфабриката – литаргита.

Данные элементного анализа образца хорошо соотносятся с составами свинца, выплавленного из руд и шлаков Лавриона (Греция). Аттические сереброносные руды определены как преимущественно бедные золотом, связанные пластинами карбонатзамещающих Pb–Zn–Ag-залежей. В минералогии месторождений преобладают сульфиды неблагородных металлов (галенит, сфалерит и т.д.) и сульфосоли Ag, Bi, Sn, Sb, As и Pb. Карбонаты срстаются с ранее образовавшимися сульфидами и сульфосолями. Содержание серебра в рудах колеблется в широких пределах [30].

Результаты измерений изотопных соотношений свинца в образце, которые использовались для сравнительного анализа, представлены в табл. 5. Идентификацию рудного источника для образца проводили по результатам рассмотрения тематических публикаций и специализированных электронных изотопных библиотек. На основании результатов элементного анализа образца рассматривали галенитовые и полиметаллические (свинецсодержащие) руды региональных горнодобывающих центров.

Результаты измерений образца свинцового напыления терракоты были сверены с данными тематических публикаций по регионам [31–57].

После анализа упомянутых работ изотопные соотношения образца были нанесены на двумер-

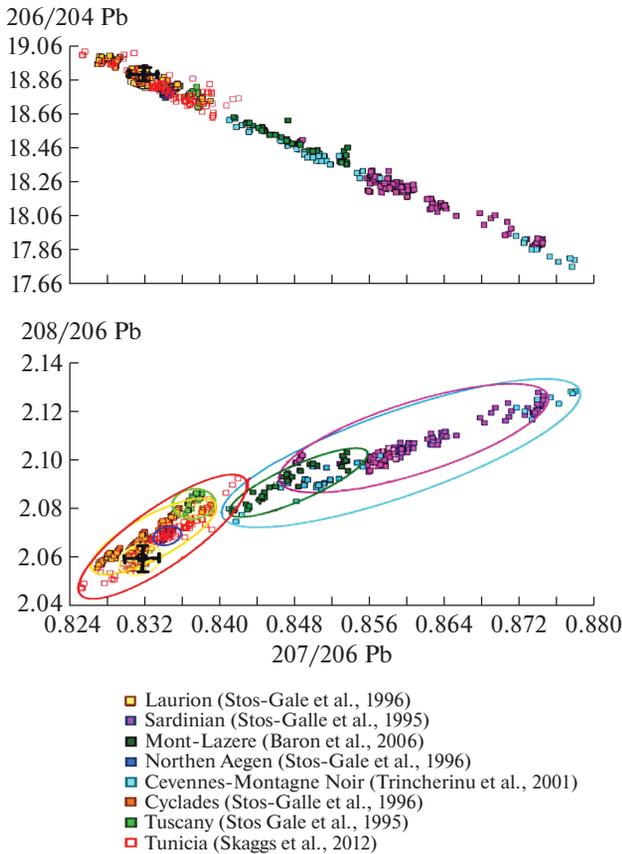


Рис. 2. Двумерные диаграммы изотопных полей рудных месторождений Средиземноморья по [59]. Изотопные соотношения Pb–Pb руд представлены в точечном виде. Изотопная метка образца нанесена (здесь и далее) перекрестьем с ограничительными линиями на торцах (обозначают величину стандартного отклонения – $2SD_2$). В нижней диаграмме используется метод “охватывающих эллипсов” (кластеров, объединяющих наиболее близкие руды).

ные диаграммы наиболее близких (по изотопным соотношениям Pb–Pb) рудных месторождений (рис. 2–5). Для представления результатов использовали методы “охватывающих эллипсов” и “двумерных диаграмм” [58].

После предварительной локализации¹ (рис. 2) вероятные рудные источники происхождения свинцового наплыва на терракоте определили в районе месторождений Аттики (материковая Греция), островов Эгейского моря и Киклад. На рис. 3 указанные горнодобывающие районы (в виде “охватывающих эллипсов”) представлены более подробно.

¹ Рудные источники Туниса были исключены из рассмотрения как маловероятные, поскольку опубликованные изотопные характеристики руд [61, 62] при ближайшем рассмотрении не показали необходимых трех совпадений с изотопными соотношениями Pb–Pb образца.

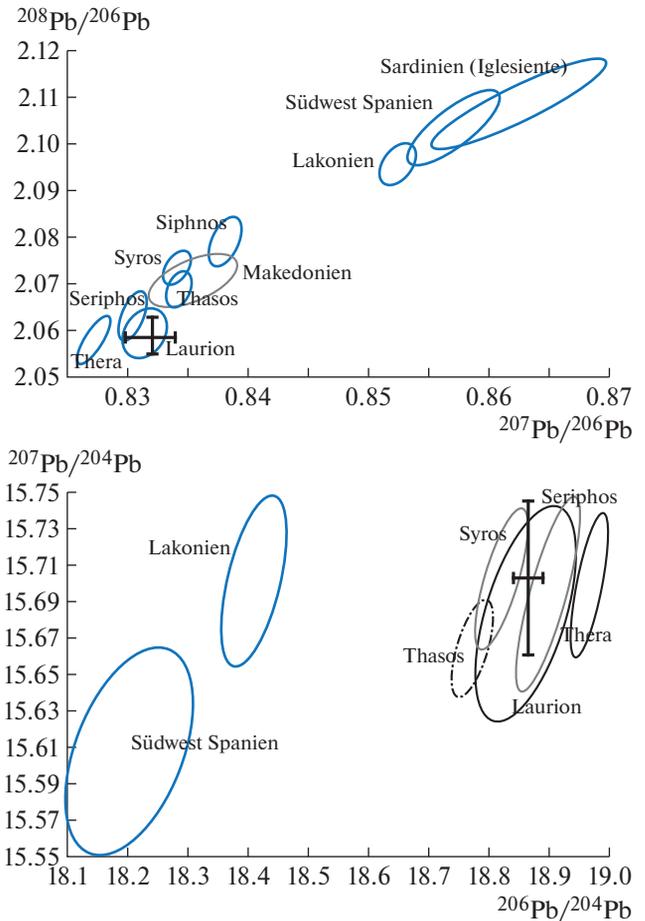


Рис. 3. Изотопные диаграммы Pb–Pb свинецсодержащих руд Эгеиды и Западного Средиземноморья эпохи железного века по [60] и образца.

На рис. 3 наблюдается частичное наложение “охватывающих эллипсов” месторождений островов Серифос, Фасос, Сирос (Киклады) и шахт Лавриона (Аттика, Греция). Однако изотопные метки образца свинца попадают в зону перекрытий (“эллипсов” месторождений островов Серифоса и Сироса) только один раз (рис. 3, нижняя диаграмма), во всех случаях оставаясь в центре рудного поля Лавриона.

Следующее горное месторождение, известное по публикациям как “Taurus 2B” [57], которое могло бы претендовать на роль источника свинца терракоты, располагалось в Центральной Турции². Однако при ближайшем рассмотрении только значения соотношений $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ образца попадают в область наложения “охватывающего эллипса” “Taurus 2B”, оста-

² Все остальные рудные источники Южного Причерноморья и Центральной Турции (29 месторождений см. [53]) заметно отличались по изотопным соотношениям Pb–Pb от данных образца.

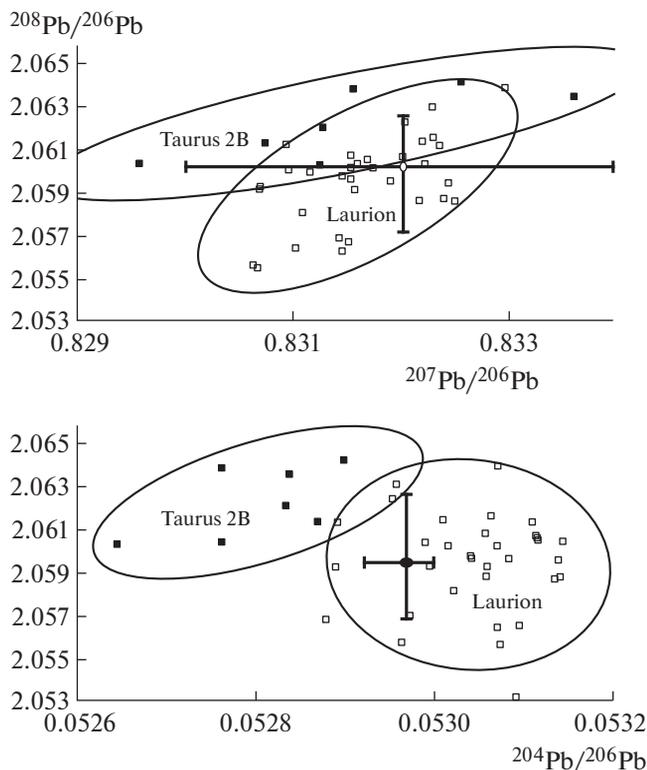


Рис. 4. “Охватывающие эллипсы” изотопных соотношений Pb–Pb руд “Taurus 2B” (Центральная Турция), Лавриона (Греция) и изотопная метка образца. Диаграммы приведены по [57].

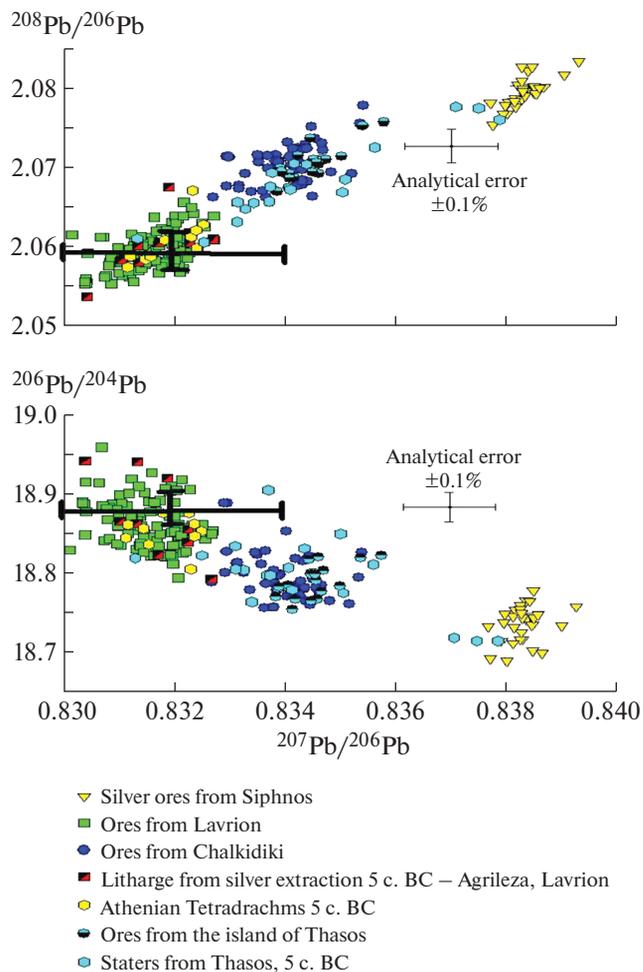
ваясь по-прежнему в центре изотопного поля Лавриона (рис. 4, верхняя диаграмма). Изотопные соотношения $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ фиксируют изотопные метки свинца терракоты только в пределах поля аттических рудников (рис. 4, нижняя диаграмма).

На финальных двухмерных диаграммах (рис. 5) при добавлении рудного поля полуострова Халкидики хорошо заметно, что изотопные соотношения Pb–Pb образца размещены преимущественно в центре изотопного поля Лавриона.

Помимо тематических публикаций для уточнения результатов использовали данные изотопной электронной Оксфордской библиотеки OXALID и электронной базы Brettscaife.net [63].

По результатам анализа электронных баз данных (OXALID, Brettscaife.net. [63]) возможная локализация источника свинца терракоты ограничена греческими месторождениями, включая острова Киклады и Эгеиды. Отобранный материал распределили по трем группам.

В группу 1 руд, совпадающих по трем изотопным соотношениям Pb–Pb с пределами стандартного отклонения измерений образца ($2SD_2$), попали по одному галениту с островов Полигос и Фасос, семь галенитовых фрагментов из шахт



- ▼ Silver ores from Siphnos
- Ores from Lavrion
- Ores from Chalkidiki
- Litharge from silver extraction 5 c. BC – Agrileza, Lavrion
- Athenian Tetradrachms 5 c. BC
- Ores from the island of Thasos
- Staters from Thasos, 5 c. BC

Рис. 5. Двумерные диаграммы изотопных соотношений Pb–Pb образца, руд из шахт Лавриона, п-ва Халкидики, островов Сифноса и Фасоса, а также афинских и фасосских серебряных монет и фрагментов продукта купелиции – литаргита V века до н.э. Представлены по публикациям [37, 39].

Халкидики, два минерала с острова Самос и около двух десятков фрагментов руды с островов Кеос и Серифос. Наиболее массовая выборка (около полусотни рудных минералов) этой группы принадлежит месторождению Лаврион.

В группу 2 по совпадением четырех изотопных соотношений с данными свинца терракоты были отобраны лишь два галенита с острова Кеос и один с острова Фасос, не считая многочисленных лаврионских образцов.

Группа 3 содержала только образцы из шахт Лавриона, показавшие совпадение по пяти изотопным соотношениям Pb–Pb с данными образца (табл. 6). Материалы группы 3 следует считать ближайшими к исходной руде образца.

Часть исследователей [16, 21, 38] и древние авторы отрицают наличие на Кеосе эксплуатируемых месторождений серебра и свинца. Таким об-

Таблица 6. Изотопные соотношения Pb–Pb образца свинца из галенитовых и полиметаллических руд Аттики, располагающиеся в пределах стандартного отклонения измерений образца (2SD₂)

Образец, место находки, тип руды	Соотношения свинцовых изотопов				
	Pb 207/206	Pb 206/204	Pb 207/204	Pb 208/204	Pb 208/206
Фрагмент свинцового напыла терракоты Лаврион, Аттика (материковая Греция)	0.83202	18.874	15.703	38.874	2.0597
К19, Лаврион, шахта Камареса, малахит, азурит	0.83196	18.868	15.697	38.848	2.05891
L4, Лаврион, шахта Камареса, кабрерит	0.83134	18.875	15.692	38.886	2.06020
TG60A-1, Лаврион, шахта Камареса, галенит	0.83127	18.865	15.682	38.837	2.05867
TG60A-2, Лаврион, шахта Камареса, церуссит	0.83104	18.895	15.703	38.899	2.05871
B5, Лаврион, шахта Плака, галенит	0.83127	18.882	15.696	38.888	2.05951
60-I-2, Лаврион, шахта Торикос, галенит	0.8314	18.86	15.68	38.85	2.060
60-I-3, Лаврион, шахта Торикос, галенит	0.8314	18.86	15.68	38.85	2.060

Примечание. Данные по рудам отобраны согласно публикации [63].

разом, на основании исследования опубликованных изотопных диаграмм (рис. 2–5), результатов анализа электронных библиотек (табл. 6) и тематических публикаций наибольшую корреляцию с изотопными соотношениями Pb–Pb образца и его элементным составом демонстрируют руды и шлаки Лавриона. Менее вероятно участие свинца, выплавленного из греческих руд Серифоса или Фасоса и Халкидики.

Лаврионские рудники на юге Аттики (одно из крупнейших известных месторождений свинцово-цинково-серебряных руд античного времени [26]) древние авторы, начиная с V в. до н. э., указывали как важнейшую статью доходов Афин [64–66].

По крайней мере, с эпохи бронзы свинец стал предметом торговли, что подтверждает его обнаружение среди груза затонувших судов [13].

Изотопный анализ свинцовых слитков, найденных в грузе судна 400–385 г. до н. э., затонувшего в Мессинском проливе вблизи Портичелло [67], показал, что они выплавлены из руды Лавриона [68].

Значение торговли свинцом для экономики Афин отметил Псевдо-Аристотель: в 318 г. до н. э. афинский гражданин Пифокл внес в народное собрание предложение о введении государственной монополии на продажу свинца [69].

Таким образом, несомненно, что лаврионский свинец в V–IV веках до н. э. экспортировали за пределы Аттики. Помимо самых разнообразных задач свинец широко применяли для закрепления мраморных статуй на постаментах (заливка крепежного паза), балансировки полых бронзовых и терракотовых статуй (утяжеление ног) [70], соединения деталей глиняных скульптур [70, 71], починки разбитых глиняных скульптур [72].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идентификация происхождения свинца, сохранившегося на внутренней поверхности терракотовой головы, с рудниками Лавриона косвенно подтверждает аутентичность изделия, поддержанную методом AMS-анализа древней смолы с его поверхности [3]. Исследование свинца из терракоты предлагается считать первым примером документирования афинского “немонетного” свинца на раннеантичном Боспоре, зафиксированным с помощью аналитических методов.

Так как терракотовая голова найдена в поврежденном культурном слое, происходящем из порта Пантикапея, сложно определить: была ли она разбита еще при перевозке на Боспор и сброшена в море при разгрузке корабля или она оказалась в Керченской бухте позднее, после полученных на суше повреждений.

Также остается неясным, был ли лаврионский свинец использован для прикрепления терракотовой головы к опоре еще в регионе ее производства или уже после ее доставки на Боспор.

Авторы выражают благодарность руководству Восточно-Крымского историко-культурного музея-заповедника за предоставленную возможность работы с музейным объектом и Т.И. Кузнецовой, начальнику лаборатории радиационного контроля и химических исследований (ЛРКиХИ) НИЦ “Курчатовский институт” за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-0001094 КОМФИ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грешников Э.А., Анциферова А.А., Дороватовский П.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 999.

2. Ковальчук М.В., Яцишина Е.Б., Макаров Н.А. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 832.
3. Внуков С.Ю., Ильина Т.А., Муратова М.Б. и др. // КСИА. 2020. Вып. 258. С. 7.
4. Faure G. Principles of isotope geology. New York: Wiley, 1986. 587 p.
5. Brill R.H., Wampler J.M. // Am. J. Archaeology. 1965. V. 69. P. 165.
6. Грешиников Э.А. // Проблемы истории, филологии, культуры. 2016. № 4. С. 379.
7. Количественный химический анализ вод // Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом Атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, ПНД Ф 14.1:2:4.135-98, Москва. 1998. 27 с.
8. Количественный химический анализ вод // Методика измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и сточных вод argentометрическим методом, ПНД Ф 14.1:2:3.96-97. Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, Москва, 2016. 22 с.
9. Количественный химический анализ вод // Методика выполнения измерений рН в водах потенциметрическим методом, Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97, Москва, 1997. 12 с.
10. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве // Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511-09, Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, Москва, 2009. 10 с.
11. Плиний Старший, Естествознание. Об искусстве. Пер. с латинского Тарояна Г.А. М.: Ладомир, Институт Всеобщей истории РАН, 1994. 941 с.
12. Tylecote R.F. History of Metallurgy // Institute of Materials. London: Maney Publishing, 1992. 207 p.
13. Brown H. A study of lead ingot cargoes from ancient Mediterranean shipwrecks // Doctoral dissertation, Texas A & M University, 2011. 328 p.
14. Craddock P.T. Early Metal Mining and Production. Edinburgh University Press, 1995. 363 p.
15. Rehren T., Vanhove D., Mussche H. et al. // L'antiquité classique. 1999. V. 68. P. 299.
16. Gale N.H., Stos-Gale Z. // Sci. American. 1981. V. 244. P. 142.
17. Pollard A.M., Bray P. // Archaeometallurgy in Global Perspective. New York: Springer, 2014. P. 217.
18. Wyttenbach A., Schubiger P. // Archaeometry. 1973. V. 15. P. 199.
19. Montero Ruiz I., Gener M., Hunt M. et al. // Revista d'Arqueologia Ponent. 2008. V. 18. P. 292.
20. Gener M., Montero-Ruiz I., Murillo-Barroso M. et al. // J. Archaeol. Sci. 2014. V. 44. P. 154.
21. Pernicka E. // Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz. 1987. V. 34. № 2. P. 607.
22. Skarpelis N., Argyraki A. // Resource Geology. 2009. V. 59. № 1. P. 1.
23. Rehren T., Prange M. Lead metal and patina: a comparison // Metallurgica antiqua. 1998. P. 183.
24. Tsaimou C., Tsakiridis P.E., Oustadakis P. // Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 2015. V. 15. № 2. P. 113.
25. Stos-Gale Z.A., Gale N. // J. Field Archaeology. 1982. V. 9. № 4. P. 467.
26. Conophagos C.E. Le Laurium antique et la technique Grecque de la production de l'argent. Athens, National Technical University, 1980. 341 p.
27. Страбон. География, пер. и комм. Стратановского Г.А. М.: Олма-Пресс Инвест, 2004. 639 с.
28. Turekian K.K., Armstrong R.L. // J. Maritime Res. 1960. V. 18. P. 133.
29. Mastandrea W. Cupellation at Kea: Investigating Potential Applications of the Minoan Conical Cup, 2016. P. 1.
30. Skarpelis N. // Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen. 2007. V. 183. № 3. P. 227.
31. Чернышев И.В., Викентьев И.В., Чугаев А.В. и др. // Докл. РАН. 2008. Т. 418. № 4. С. 530.
32. Меликсетян Х.Б., Перницца Е., Мелконян Р.Л. и др. Геохимия изотопов свинца главнейших эндогенных месторождений Армении // ՀՀԳԱԱՏԻՆԻԿԱԳԻՐ. ՓիտուրյուններԵրկրիմասիւն. 2003. Т. 56. 3. С. 3.
33. Barnes I.L., Shields W.R., Murphy T.J. et al. // Adv. Chem. Am. Chem. Soc. Washington. 1974. V. 138. P. 1.
34. Baron S., Carignan J., Laurent S. et al. // Appl. Geochem. 2006. V. 21. 2. P. 241.
35. Baron S., Tamasö C., Cauuet B. et al. // J. Archeological Sci. 2011. V. 38. № 5. P. 1090.
36. Gale N.H. Some aspects of lead and silver mining in the Aegean / Ed. Doumas C. Thera and the Aegean World II. Thera and the Aegean World, Papers and Proceedings of the Second International Scientific Congress, Santorini, Greece. London, 1980. P. 161.
37. Gale N.H., Gentner W., Wagner G.A. Mineralogical and Geographical Silver Sources of Archaic Greek Coinage / Ed. Metcalf D.M. // Roy. Num. Soc. Special Publication 1980. № 13. Metallurgy in Numismatics I, London, 3-50.
38. Gale N.H., Stos-Gale Z.A., Davis J.L. // Keos Hesperia: The Journal of the American School of Classical Studies at Athens. 1984. V. 53. № 4. P. 389.
39. Gale N.H., Picard O., Barrandon N. The archaic Thasian silver coinage / Eds. Wagner G.A., Weisgerber G. Antike Edel- und Buntmetallgewinnung auf Thasos. Der Anschnitt Beiheft 6, Deutschen Bergbau-Museums, Bochum, 1988. P. 212.
40. Gale N.H., Stos-Gale Z.A. // Advances in Archaeological Science / Ed. Pollard A.M. Proceedings of the British Academy, 1992. V. 77. P. 63.
41. Gale N.H., Stos-Gale Z.A., Maliotis G. et al. Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Database 4, ores from Cyprus. Archaeometry, 1997. V. 39. № 1. P. 237.
42. Gale N.H. // Metals in Antiquity, BAR International Series 792 / Eds. Young S.M.M. et al. Oxford: Archaeopress, 1999. P. 110.
43. Gale N.H. // Instrumentum. 2006. V. 23. P. 29.
44. Durali-Mueller S., Brey G.P., Wigg-Wolf D. et al. // J. Archaeological Sci. 2007. V. 34. № 10. P. 1555.

45. Kuleff R., Dlingova A., Alexandrova V. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 196. № 1. P. 65.
46. Marcoux E., Grancea L., Lupulescu M. et al. // Mineralium Deposita. 2002. V. 37. P. 173.
47. Marchev P., Moritz R. // Geologica Balcanica. 2006. V. 35. P. 49.
48. Meliksetian K., Pernicka E., Avetissyan P. et al. // Archaeometallurgy in Europe. 2003. V. 2. P. 311.
49. Monna F., Hamer K., Le've^que J. et al. // J. Geochemical Exploration. 2000. V. 68. P. 201.
50. Stos-Gale Z.A., Gale N.H., Annetts N. // Archaeometry. 1996. V. 38. № 2. P. 381.
51. Stos-Gale Z.A., Maliotis G., Gale N.H. et al. // Archaeometry. 1997. V. 39. № 1. P. 83.
52. Stos-Gale Z.A., Gale N.H., Annetts N. et al. // Archaeometry. 1998. V. 40. № 1. P. 217.
53. Sayre E.V., Yener K.A., Joel E.C. et al. // Archaeometry. 1992. V. 34. № 1. P. 73.
54. Sayre E.V., Joel E.C., Blackman M.J. et al. // Archaeometry. 2001. V. 43. № 1. P. 77.
55. Skaggs S., Norman N., Garrison E. et al. // J. Archaeological Science. 2012. V. 39. № 4. P. 970.
56. Trincherini P.R., Barbero P., Quarati P. et al. // Archaeometry. 2001. V. 43. № 3. P. 393.
57. Yener K.A., Sayre E.V., Joel E.C. et al. // J. Archaeological. Sci. 1991. V. 18. № 5. P. 541.
58. Baxter M.J., Buck C.E. // Chemical analysis. New York: Interscience then John Wiley, 2000. P. 681.
59. Gomes Susana Alves de Sousa e Silva *Análise Isotópica do Pb em Metais Arqueológicos por ICP-QMS // Mestrado em Química Dissertação Mestrado em Química Tecnológica Ramo de Química Tecnológica*. Universidade de Lisboa faculdade de ciencias departamento de chimica e bioquimica, 2012. 133 p.
60. Bartelheim M., Horejs B., Krauß R. Von Baden bis Troia; Ressourcennutzung, Metallurgie und Wissenstransfer; eine Jubiläumsschrift für Ernst Pernicka // hrsg. von Martin Bartelheim, Rahden // Westfalen: Leidorf, Oriental and European Archaeology, 2016. B. 3. 536 p.
61. Skaggs S. Lead isotope analysis of Roman Carthage curse tablets. Archaeological Chemistry: Analytical Techniques and Archaeological Interpretation, ASC, Washington DC, 2007. V. 968. P. 311.
62. Skaggs S., Norman N., Garrison E., et al. // J. Archaeological Science. 2012. V. 39. № 4. P. 970.
63. Lead isotope ratios for Mediterranean ores. 2020. Brettscaife.net. <https://brettscaife.net/lead/data/index.html>
64. Геродот. История в 9 книгах. Пер. Стратановского Г.А. Л.: Наука, 1972. 599 с.
65. Фукидид. История. Перевод Мищенко Ф.Г. М.: Академический проект, 2012. 557 с.
66. Павсаний. Описание Эллады. Перевод Кондратьева С.П. М.: Ладомир, 1994. Т. 1. 364 с.
67. Lawall M.L. // Int. J. Nautical Archaeology. 1998. V. 27. P. 16.
68. Eiseman C.J., Ridgway B.S. The Porticello Shipwreck: A Mediterranean Merchant Vessel of 415-385 B.C. // College Station, TX: Texas A&M University Press, 1987. P. 53.
69. Псевдо-Аристотель. Экономика. Пер. Тароняна Г.А. Вестник Древней Истории. 1969. № 3. С. 215.
70. Lulof P.S. The Ridge-Pole Statues from the Late Archaic Temple at Satricum. Amsterdam, 1996. P. 250.
71. Barletta B.A. Archaic and Classical Magna Graecia // Greek Sculpture: Function, Materials, and Techniques in the Archaic and Classical Periods. New York. 2006.
72. Weinberg S.S. // Hesperia. 1957. V. 26. № 4. P. 289.