

Министерство природных ресурсов и экологии РФ
(Минприроды России)
Федеральное агентство по недропользованию (РОСНЕДРА)
Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова
Межрегиональный центр по геологической картографии (Геокарт)

Д.Ю. Пущаровский

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

*Рекомендовано
Ученым советом Геологического факультета МГУ
в качестве учебника для геологических специальностей
высших учебных заведений*

Москва
ГЕОКАРТ : ГЕОС
2020

УДК Д 33
ББК 26.323
П 88

Ответственный редактор
Н.В. Межеловский

Рецензенты:
член-корреспондент РАН *Н.Н. Еремин* (МГУ)
профессор *А.Р. Оганов* (Сколтех)

П 88 Минералогическая кристаллография / Д.Ю. Пушаровский / Мин-во природных ресурсов и экологии РФ: Роснедра: Межрегион. центр по геол. Картографии (ГЕОКАРТ) [Отв. ред. Н.В. Межеловский]. – М.: ГЕОКАРТ; ГЕОС, 2020. 342 с.

ISBN 978-5-6041576-1-9 ГЕОКАРТ
ISBN 978-5-89118-812-9 ГЕОС

В учебнике рассмотрены актуальные проблемы современной минералогической кристаллографии, которые составляют основное содержание университетских лекционных курсов и разрабатываются во многих российских и зарубежных научных центрах. 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.

Для студентов и аспирантов геологических вузов, а также для специалистов в области кристаллографии, минералогии, петрологии, седиментологии и смежных дисциплин.

Серия «Учебники и учебно-методические пособия»
Главный редактор серии *А.Ф. Морозов*

© Д.Ю. Пушаровский, 2020
© МГУ им. М.В. Ломоносова, 2020
© Геокарт, 2020

Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation
(Minprirody of Russia)

The Federal Subsoil Resources Management Agency (ROSNEFRA)

Lomonosov Moscow State University

Interregional Centre for Geological Cartography (Geokart)

D.Yu. Pushcharovsky

MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY

Moscow
GEOKART: GEOS
2020

UDC Д 33
BBK 26.323
П 88

Responsible editor
N.V. Mezhelovsky

Reviewers:
Corresponding member of RAS *N.N. Eremin* (Lomonosov MSU)
Professor *A.R. Oganov* (Skoltech)

П 88 Mineralogical Crystallography / D.Yu. Pushcharovsky / Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation, Rosnedra, GEOKART. [Responsible editor N.V. Mezhelovsky]. – Moscow: GEOKART: GEOS, 2020. 342 p.

ISBN 978-5-6041576-1-9 GEOKART
ISBN 978-5-89118-812-9 GEOS

The most urgent problems and highlights of mineralogical crystallography which are in the focus of the university lecture courses and which are elaborated in many scientific centers all over the world are considered in the present text-book. It is shown that the use of the updated physicochemical methods extends the scientific ideas about the real crystal structures of minerals and their synthetic analogues, the structure-property correlations, the forms of concentrations of chemical elements in the deep-seated geospheres, the crystal growth processes and the possible transformations of minerals within the mantle and the core. A special attention is paid to the modern concepts which reveal the relationships between different structure types and contribute to their interpretation.

For the undergraduate and Ph. D students in geology, as well as for the researchers in crystallography, mineralogy, petrology, sedimentology and related sciences.

Series «Text-books and methodical appliances»
Editor *A.F. Morozov*

© D.Yu. Pushcharovsky, 2020
© Lomonosov MSU, 2020
© Geokart, 2020

ВВЕДЕНИЕ

*Любопытный отыскивает редкости только затем,
чтобы ими удивляться; любознательный же затем,
чтобы узнать их и перестать удивляться.*

Рене Декарт (1596–1650) – французский философ,
математик, механик, физик и физиолог

Полувековой опыт преподавания привел меня к мысли о существовании двух основных типов учебных курсов. Первый из них связан с фундаментальными основами того или иного предмета, которые закладывались во многих случаях на протяжении столетий. Курсы второго типа предполагают обобщение большого массива непрерывно растущей научной информации в конкретной области знаний в сочетании с поиском ее взаимосвязей с другими дисциплинами. Представляется, что лекционный курс «Рентгенография минералов», читаемый студентам II курса геохимической специальности на Геологическом факультете МГУ, относится ко второму типу. Он состоит из двух тесно связанных между собой частей: во-первых, методики рентгеновских исследований и, во-вторых, результатов структурного изучения минералов, а также их использования для расширения представлений о составе, строении и геологической истории Земли. Этот второй раздел, который полностью соответствует названию «Минералогическая кристаллография», охватывает постоянно увеличивающийся информационный материал, требующий чрезвычайно глубокого осмысления. Как и во всем естествознании, у этой науки есть две грани: описание и объяснение. Первая охватывает теперь уже почти столетний период, начало которого связано с именами Гольдшмидта, Брэгга, Полинга, Ферсмана и других исследователей. Представления, относящиеся ко второй грани, целью которой является понимание, почему в конкретных геологических условиях возникает определенная структура и как она трансформируется при изменении температуры, давления и состава минералообразующей среды, недостаточно разработаны. Это – активно развивающаяся область исследований, и соответственно из года в год дополняется и изменяется содержание каждой лекции. С этим связана задача обобщения новых данных, что и составило главную цель написания настоящего учебника.

В основу ранее написанного учебника (Д.Ю. Пущаровский, «Рентгенография минералов») положены материалы лекций по упомянутому выше первому разделу рассматриваемого курса. В ряде полученных после его публикации отзывов высокопрофессиональных коллег отмечалась доступная манера изложения порой очень сложного материала без его упрощения. По их мнению, это является обязательным

условием современного учебника по физическим методам исследования кристаллов, предназначенного для минералогов, химиков, материаловедов и представителей других специальностей, т.е. всех, кому надо знать структуру и электронное строение вещества для решения своих профессиональных задач. Этот же подход, необходимый для восприятия и усвоения междисциплинарных заключений, относящихся к минералогической кристаллографии, я пытался сохранить и сейчас.

Современная кристаллография, зародившаяся на стыке минералогии и математики, связана с решением широкого спектра проблем, а в фокусе ее исследований находятся совершенно разные объекты, от включений в глубинных алмазах до лекарственных веществ и белков. Минералогическая кристаллография следует этой траектории развития. Неслучайно Дж. Гиббс (1929–2015), один из известных кристаллографов недавнего прошлого, широко применявший квантово-механический подход для объяснения особенностей химических связей в минералах, на вопрос о том, «что такое современная минералогия», ответил, что «минералогия – это то, чем занимаются минералоги». Отмечая юмористический тон этой фразы, можно полностью согласиться, что таким ответом Гиббс хотел подчеркнуть широту задач, решаемых нашей наукой.

В первой главе учебника сделан обзор наиболее значимых достижений в минералогической кристаллографии последнего периода, а также обозначены новые ориентиры и траектории ее развития.

Вторая глава посвящена современным тенденциям работ, связанных с открытием, систематикой и эволюцией минералов – главных объектов исследований в минералогической кристаллографии. Показано, как изменились инструментальные методы, используемые для их характеристики. Приведена динамика роста числа минералов за последние десятилетия и дано объяснение их названий. Проанализировано современное состояние баз данных, способствующих открытию новых минералов. Рассмотрены различные подходы к систематике минералов, а также изменение минерального состава Земли во времени, т.е. эволюция минерального мира.

Содержание глав с третьей по одиннадцатую составляет анализ структурных особенностей десяти основных классов порообразующих минералов и компонентов минерального сырья – самородных элементов, интерметаллидов, галогенидов, оксидов, гидроксидов, сульфидов, силикатов, сульфатов, боратов и карбонатов. Особое внимание уделяется структурным трансформациям под воздействием высокой температуры и давлений в условиях, соответствующих глубинным оболочкам Земли, а также поиску структур с близким расположением важнейших фрагментов.

Нужно особо отметить, что со времени выхода краткого учебного пособия «Структурные типы минералов» (Пушаровский, Урусов, 1990) прошло 30 лет и за это время число открытых минералов практически удвоилось. И все же, признаюсь, что при написании этой книги у меня возникало немало сомнений. Хорошо известно, что в эпоху Интернета студенты реже обращаются к «твердым копиям» лекционных курсов. Проведенный опрос студентов-геологов показал, что в качестве используемых для подготовки к экзаменам материалов первыми идут электронные ресурсы и выставляемые в Интернете презентации лекций. Однако для профессионала совершенно ясно, что этого недостаточно для понимания логики развития современной науки, овладения ее языком, понимания новых идей и гипотез, дис-

пергированных по огромному количеству статей и других, ценных с точки зрения современной наукометрии источников. Размышления на эту тему убедили меня написать данный учебник.

Книга ориентирована на студентов геологических факультетов, которым интересно почувствовать связь между различными направлениями современной геологии и понять, что разделение по профилям подготовки в значительной степени условно. В конечном итоге представления о составе, строении и эволюции земных оболочек расширятся благодаря их изучению на самых разных уровнях и с использованием широкого спектра полевых и физико-химических методов.

Трудно рассчитывать, что студенты второго курса сразу воспримут всю современную информацию о строении минералов и их трансформации в ходе различных геологических процессов, протекающих в земной коре и глубинных геосферах. Однако, прослушав курс, они узнают о структурных особенностях основных минералогических классов и получают представление о многих научных проблемах, над решением которых работают российские ученые и их зарубежные коллеги. Поэтому к учебнику следует относиться как к площадке, с которой возможно дальнейшее движение к самостоятельным углубленным исследованиям в области минералогической кристаллографии и смежных дисциплин.

Большую помощь и поддержку при подготовке учебника оказал заместитель руководителя Федерального агентства по недропользованию – РОСНЕДРА А.Ф. Морозов. Автор благодарен первым читателям рукописи и очень внимательным рецензентам чл.-корр. РАН Н.Н. Еремину, профессорам А.Р. Оганову и Н.В. Межеловскому за чрезвычайно полезные критические замечания и советы. Прошу принять мою благодарность чл.-корр. РАН И.В. Пекова и профессора А.В. Боброва, которые помогли скорректировать отдельные разделы, а также докт. геол.-мин. наук Н.В. Зубкову за подготовку ряда рисунков, без которых невозможно правильное восприятие кристаллических структур.

В содержание основных глав включены результаты работ, проведенных по гранту РФФИ 18-05-00332. Автор будет признателен всем читателям, которые сочтут возможным прислать свои комментарии, замечания и исправления, связанные с материалом этой книги.

Известно, что минералы важны для экономики, а также как объект 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. Эту информацию дают структурные исследования, которые проводятся на все более сложных по составу и конституции кристаллах. Цель этих исследований, помимо получения собственно кристаллохимических данных, – 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 совершенно необходимы и 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, которые присутствуют в составе большинства строительных и конструкционных материалов, а также содержатся в отходах промышленных производств. Ряду полученных в последний период результатов, связанных с решением обозначенных проблем, посвящены материалы сборника статей *Highlights in mineralogical crystallography* (De Gruyter, 2015) и рецензия на него профессора Туринского университета Дж. Феррариса (Ferraris, 2016).

Практически сразу после открытия М. Лауэ в 1912 г. рентгеновской дифракции стало очевидно, что получаемые результаты связаны не только с геологией, но также с материаловедением, а со второй половины XX в. и с биологией. Неслучайно, что кристаллография непременно 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»



▲ **Рис. 1.1.** 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)

целиком был посвящен кристаллографии (*Fisica de' corpi ponderabili*, 4 volumi, Torino 1837–1841 → *англ.* *Physics of ponderable bodies (matter)*, 4 volumes) (рис. 1.1).

Глубокому анализу современных подходов к пониманию реальных структур минералов и природы усложняющих их явлений посвящен 19-й выпуск Минералогического сборника (*Mineralogical Crystallography*, 2017), регулярно издаваемого Европейским Минералогическим обществом, начиная с 1994 г. В статьях, представленных в нем, отражены результаты использования самых передовых физико-химических методов, расширяющих возможности изучения кристаллов мельчайших размеров, вплоть до наночастиц, слабо раскристаллизованных образцов, разупорядоченных и аперриодических структур и решения ряда других научных проблем. Несомненно, что многие из них получат дальнейшее развитие в будущих исследованиях, связанных с нашей наукой.

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. 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 (*Mineralogical Crystallography*, 2017).

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 же это число в модулированных структурах достигает 300 и более значений, а в структурах биологических кристаллов оно оказывается на три 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 (Krivovichev, 2012). 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 утверждением следует отметить концепцию анионо-центрированных комплексов, многие положения которой были разработаны исследователями всемирно известной кристаллографической школы Санкт-Петербургского университета (Krivovichev et al., 2013). Первоначально в основу этих заключений был положен детальный анализ кристаллохимии большой группы минералов, связанных с фумарольными эксгаляциями Большого трещинного Толбачинского извержения, произошедшего на Камчатке в 1974–1975 гг. В результате была выделена достаточно емкая серия Cu-содержащих минералов, в составе которых присутствуют «дополнительные» анионы O, не участвующие в традиционно-выделяемых тетраэдрических комплексах. Их тетраэдрическое окружение было образовано четырьмя атомами Cu, причем на более коротких расстояниях Cu–O по сравнению с обычными в других структурах. Далее оказалось, что тетраэдры $[OCu_4]$ могут объединяться с образованием топологически различных комплексов. Эти наблюдения позволили С.К. Филатову с соавторами обосновать вывод о роли тетраэдров $[OCu_4]$ в качестве основных транспортеров Cu из глубинного магматического очага к земной поверхности. Анионо-центрированные комплексы теперь установлены в различных по составу минералах и неорганических соединениях. При этом на основе их анализа проявляется структурная обусловленность физических свойств у многих кристаллов.

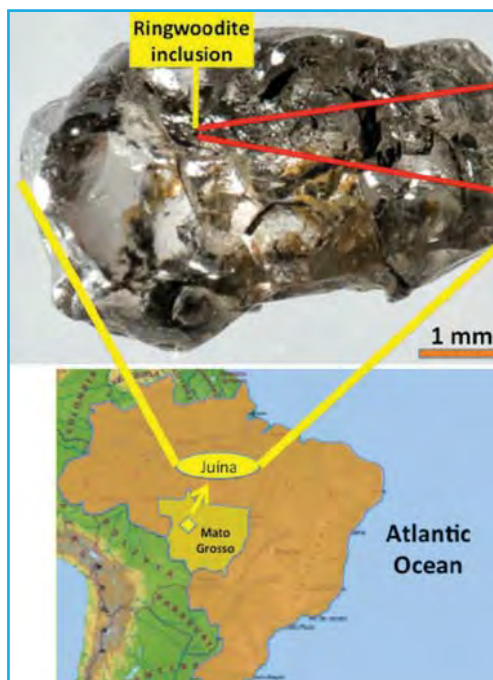
В современных науках о Земле особое значение имеет рентгенография при высоких давлениях, поскольку породы, доступные на земной поверхности и изверженные с глубин, меньших 100 км, позволяют допустить состав лишь 0.02% объема Земли. В связи с этим вызывают особый интерес включения в алмазе, поскольку именно они характеризуют среду, в которой происходил рост этих высокобарных кристаллов. Недавно найденное включение в алмазе OH-содержащего рингвудита Mg_2SiO_4 (рис. 1.2), одного из вероятных компонентов мантии в интервале глубин 520–670 км (Pearson et al., 2014), указывает на возможность образования алмаза не только в мантии, но также 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 ОН-групп. Подобный изоморфизм вполне возможен и в структуре вадслеита, однако в его более низкосимметричной структуре выделяется лишь одна из четырех кристаллографически неэквивалентных Mg-позиций, и соответственно 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 (Purevjav, 2018).

Другое открытие связано с идентифицированными включениями в алмазе металлического железа и когенита Fe_3C (Smith et al., 2016). Это позволило рассматривать содержащие их кристаллы алмаза как сформировавшиеся 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.

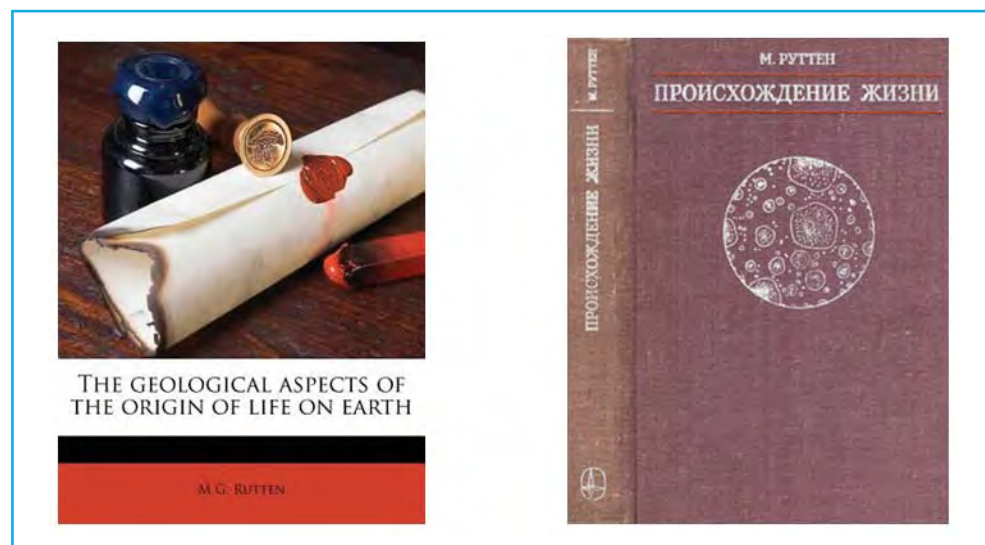
Новые данные указывают на структурные отличия поверхностных слоев различных граней. Необходимость достижения электростатического баланса разорванных связей приводит к тому, что в кристалле структура поверхности и глубоких частей объема различается не только геометрически, но также симметрией и свойствами. 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 (Ristein, 2006). 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



▲ Рис. 1.2. Верхнее фото – включение рингвудита в кристалле алмаза. Нижнее фото – положение на карте Бразилии кимберлитовой трубки Жуина, где был найден алмаз с включением рингвудита (по Nestola, Smyth, 2015)

с ковалентными связями, обладает ферромагнитными свойствами, но их природа обусловлена обменным взаимодействием между атомами железа.

В рамках по-прежнему 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 несоразмерной 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 квазикристалличности среди синтетических интерметаллических соединений, обладающих неклассической симметрией, позволило сделать вывод, что многие квазикристаллы представляют собой метастабильные фазы. Однако недавние находки в чукотских метеоритах теперь уже трех природных квазикристаллов (первый квазикристаллический минерал, икосаэдрит, $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$ был открыт в 2009 г.), так же 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 (Bindi et al., 2009). Кроме минералогии, эти данные, несомненно, открывают новые 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.



▲ Рис. 1.3. Монографии М.Г. Руттена (1910–1970, Голландия) о возможности возникновения жизни на Земле и в других областях Вселенной путем постепенных превращений неживой природы

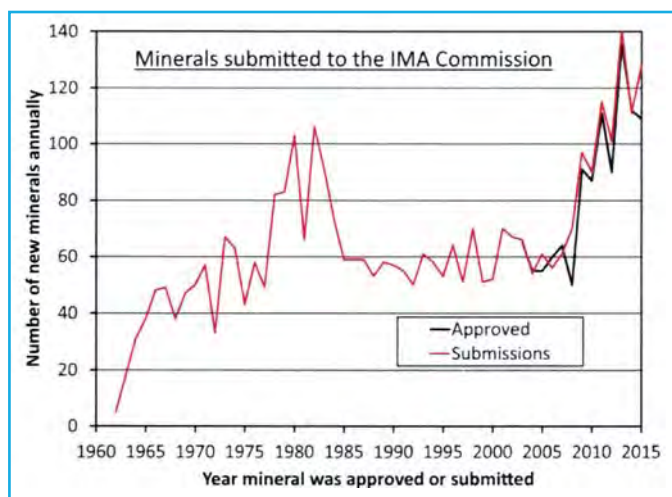
Выше уже отмечена связь кристаллографии с современной биологией и медициной. Сейчас ни одно лекарство нельзя рекомендовать без результатов изучения его структуры кристаллографическими методами. Теперь есть основания считать, что, возможно, глинистые минералы и цеолиты играли определенную роль в зарождении жизни на Земле (Bernal, 1967). Ряд аспектов этой исключительно сложной и интригующей проблемы отражены в публикации академика Н.П. Юшкина «Рожденные из кристаллов?» (Юшкин, 2004). Им отмечено, что *по своей структуре простейшие биосистемы и углеводородные кристаллы необыкновенно похожи. Если такой минерал дополнить компонентами белка, то можно получить реальный протоорганизм*. Абиотический синтез органических веществ и высокомолекулярных систем рассмотрен и М. Руттенем (Руттен, 1973) (рис. 1.3).

В практику минералогических исследований помимо просвечивающей электронной микроскопии постепенно внедряется относительно новый метод автоматической рентгеновской дифракционной томографии. Он особенно эффективен для изучения наноразмерных кристаллов биоминералов, присутствующих в организмах живых существ, включая человека. Таким образом, были получены новые данные о фазе терите – полиморфной форме кальцита, содержащейся в раковинах гастропод, о гидроксил-апатите в зубной эмали человека, о кремнийсодержащих наностержнях простейших губок, а теперь уже в процессе изучения оказываются и различные виды белков.

Приведенные в этой главе результаты лишь частично дают представление о широте проблем, которыми в настоящее время занимаются кристаллографы и минералоги. В связи с этим стоит еще раз напомнить, что кристаллография, возникнув в XVIII в. 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 этого учебника 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 мысль о том, что минералогическая кристаллография – отнюдь не статичная, а очень живая наука, результаты которой расширяют представления в различных областях естествознания.

Открытие новых минералов

Период с начала XX в. 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. было 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, и таким образом, уже сейчас общее число установленных на Земле минералов превысило 5500 (рис. 2.1).



▲ Рис. 2.1. Рост числа новых минералов в период 1960–2020 гг. (Grew et al., 2017)

Много это или мало? Для ответа нужно понимать, что число биологических видов превысило 1.7 млн, а количество синтетических химических соединений, среди которых большинство органических, перевалило за 10 млн. Более половины известных сегодня минеральных видов не имеют синтетических аналогов.

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 (Пеков, 2001). В фумарольных системах вулкана Толбачик (Камчатка) установлено 129 новых минералов. Вслед за ними идет месторождение железомарганцевых руд Лонгбан, горнодобывающая область Верmland 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 ($T > 473$ К) и в условиях более умеренных температур ($T = 323$ – 423 К). Все высокотемпературные минералы не содержат атомов водорода, а катионы Cu^{2+} находятся в 4-ной или 5-ной 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 (Pekov et al., 2018).

Еще одним примером такого рода может служить находка редкого полиморфа кремнезема коэсита, способствовавшая интерпретации высокобарического метаморфизма и особенностей петрологии вмещающих пород (Chopin, 1984).

И.В. Пеков, которым открыто более 200 новых минералов, выделяет ряд условий, благоприятствующих находкам ранее неизвестных минералов. Прежде всего, это геохимическое своеобразие минералообразующей среды, предполагающее ее обогащение какими-либо редкими элементами. Например, бор, способный 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.

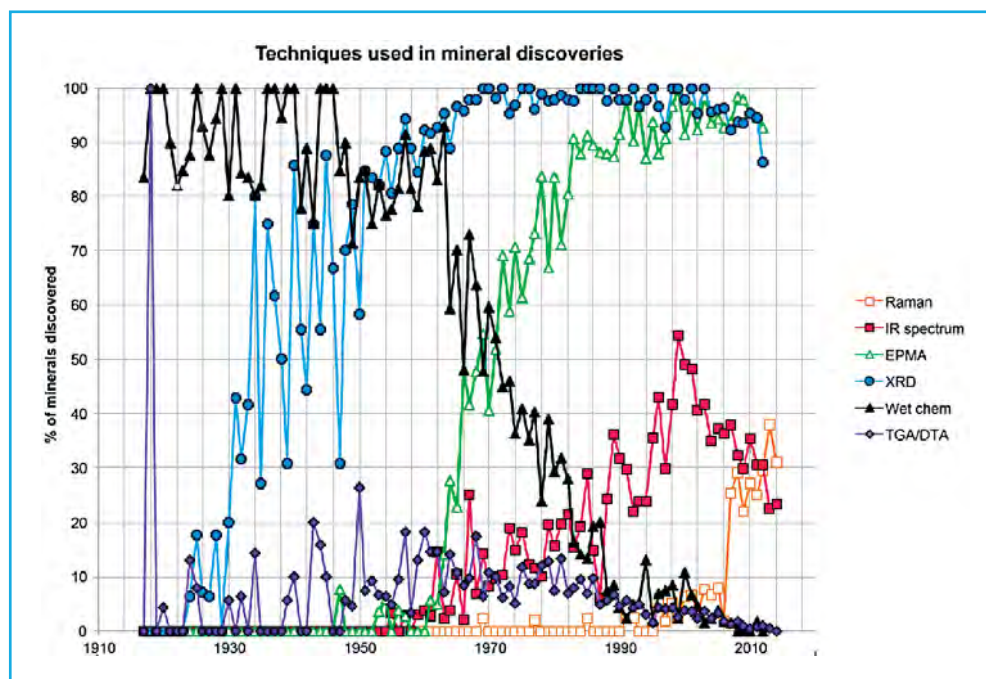
Предпосылками для образования необычных по составу или структуре минералов могут быть ультравысокие давления в глубинных геосферах или комбинация высокой температуры и атмосферного давления, характерная для процессов кристаллизации из газовых возгонов фумарол на контакте горячих лав с карбонатными породами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

Наконец, в процессах минералообразования активную роль могут играть живые организмы и в первую очередь бактерии, деятельность которых приводит 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 (2015), 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. 2.2). Приведенные данные указывают на возрастающую роль рентген-дифракционных, электронно-зондовых и спектроскопических исследований при заметном снижении значимости «мокрой» химии в характеристике новых минералов.

При этом за 100 лет, в 1917–2016 гг. было открыто 4046 видов или 3/4 общего числа минералов. Анализ посвященных этим находкам 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



▲ **Рис. 2.2.** Характеристика методов, применяемых при описании новых минералов: синий цвет – рентгеновская дифракция, зеленый – электронно-зондовый анализ, черный – «мокрая» химия, остальные – ТГ/ДТА, ИК- и Рамановская спектроскопия (Barton, 2019)

в любом случае количество исследовательских групп, нацеленных на эти работы, не превышало 20. Большинство новых минералов открываются в университетах, академических институтах (суммарно 75%) и музеях (25%). 2/3 новых минералов открываются в образцах из шахт, карьеров или при разработке месторождений полезных ископаемых (Barton, 219). Лунные образцы и метеориты содержат немного новых минералов. Значительно больше новых минералов содержат ультращелочные породы и связанные с вулканами фумаролы. Количество авторов открытия новых минералов постоянно растет, и с 1950 г. оно увеличилось в 4 раза до 6 в настоящее время.

Среди минерального царства лишь 20–30 минералов – главнейшие, из которых кварц, полевой шпат и роговая обманка слагают 99.5% земной коры, а остальные встречаются относительно редко. Статистика минералов в начале 90-х годов XX в. (за прошедшее время их число приблизительно удвоилось) указала на то, что большинство известных минералов образуются в приповерхностных условиях, ~10% являются продуктами глубинных магматических процессов, а около половины связаны с химическими реакциями, в которых участвуют нагретые подземные воды (гидротермальные растворы) (Пушаровский, 1995). Совершенствование научных методик и аппаратуры способствует углублению минералогических исследований. Так, на месторождении Сан-Мари-о-Мин (Франция), занимающем около 30 км², в начале XX в. было описано 53 минерала, а спустя 80 лет – уже 140. В.В. Ляхович выявил в гранитах кроме 8 главных породообразующих минералов еще 56 более редких, причем в результате анализа 1 кг раздробленного гранита было найдено лишь 25 минералов, а в образцах с общей массой 116 кг, собранных с поверхности 400 м², установлено 46 различных минералов. Подобные данные позволили французским исследователям Ж. Буйе и А. Кайо прийти к выводу, что общее число минералов (N), находящихся на той или иной площади (S), определяется соотношением: $N = 7.5 \cdot S^{0.18}$ (где S – площадь, измеряемая в м²). Приведенная формула справедлива в широком интервале значений S , меняющихся от 10 мм² до размеров всей свободной ото льдов площади земной поверхности, находящейся над уровнем моря и составляющей около $134 \cdot 10^6$ км².

Сколько минералов найдено на Земле и на Луне?

В настоящее время на Земле открыто более 5500 минералов. По сравнению с 95 минералами, установленными на Луне, это количество, безусловно, значительно, но по сравнению с числом возможных сочетаний примерно из 90 химических элементов, устойчивых в природе, это число не очень велико. Конечно, численное превосходство земных минералов над лунными имеет свои причины. Сопоставляя эти величины, надо иметь в виду, что масса лунных пород, доставленных на Землю двумя российскими космическими кораблями «Луна» и шестью американскими

кораблями «Аполлон», не превышает 380 кг. Это относительно немного, а число минералов, как отмечено выше, растёт пропорционально анализируемой массе и площади, с которой они собраны.

Важным фактором, ограничивающим разнообразие лунных минералов, является отсутствие воды в химическом составе Луны. До сих пор на Луне не установлено водосодержащих минералов, и лишь в одном – гетите, FeOOH , присутствуют гидроксильные группы. Наоборот, примерно для половины минералов, известных на Земле, характерно участие в их составе молекул воды и ОН-групп. К водосодержащим минералам относятся ~75% фосфатов, 65% карбонатов и около 50% силикатов (Супрычев, 1980). Вместе с тем при исследовании лунных образцов было открыто около 45 минералов, которые в дальнейшем были найдены и на Земле. Это – транквиллитит $\text{Fe}_8(\text{Zr}, \text{Y})_2\text{Ti}_3\text{Si}_3\text{O}_{24}$, близкий витлокиту, $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$, мерриллит (РЗЭ), $\text{Ca}_{16}(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{REE})_2(\text{PO}_4)_{14}$, структурный аналог псевдобрукита, MgTi_2O_5 , армалколит, $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Ti}_2\text{O}_5$, и др. Присутствие элементов группы редких земель отличает лунный мерриллит от образцов этого минерала, присутствующих в метеоритах и марсианских породах. Минералоги, вовлеченные в эти исследования, отмечают, что увеличение числа лунных минералов маловероятно. Возможно, что материал из пока недоступных районов Луны расширит представления о вариации составов лунных минералов и их содержаниях в породах этого спутника Земли.

Почему ученые «охотятся» за новыми минералами?

Прежде всего, следует подчеркнуть, что созданные природой химические соединения расширяют наши представления о формах концентрации химических элементов не только на Земле, но и на других планетах, а также о способах объединения атомов в кристаллических структурах. Анализируя состав, структуру, физические свойства минералов, их соотношения с другими минеральными видами, можно воссоздать историю формирования вмещающих горных пород. Многие из открываемых минералов находят и практическое применение. Сейчас трудно представить, что еще 50 лет назад не был известен один из красивейших минералов чароит, $\text{K}_2\text{NaCa}_4[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]\text{F}$, изделия из которого теперь можно найти во многих странах мира (рис. 2.3). Наконец, открытие нового минерала вносит вклад в минералогическую систематику, которая будит воображение исследователя и помогает выявить параметры, способствующие установлению связей между составом, структурой и физическими свойствами.

Начиная с 2014 г. международное минералогическое сообщество ежегодно проводит конкурс на звание «Минерал года»: из всей совокупности новых минералов, данные о которых опубликованы за истекший год, голосованием выбирается один «победитель». Критериями отбора выступают значимость его открытия для фундаментальной науки, для его возможного практического применения, общественный

интерес к его открытию, а также научный уровень публикации об этом минерале. Например, по результатам второго ежегодного конкурса из более чем сотни претендентов «Минералом года-2015» выбран чанабаяит $\text{CuCl}(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)(\text{NH}_3) \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ – первое найденное в природе кристаллическое соединение, содержащее триазолятный комплекс ($\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2$). Этот минерал найден в зоне окисления медных руд на их контакте с залежью гуано на месторождении Пабельон де Пика в пустыне Атакама на севере Чили.

Как отмечено выше, разнообразие геологических и геохимических обстановок на территории России – фактор, благоприятствующий находкам различных минералов. В качестве примера можно привести щелочные породы Кольского полуострова и Карелии, в которых установлено около 500 минералов. Это количество заметно больше общего числа минералов, установленных в крупнейших минералогических заповедниках мира: Стерлинг (США) – 260, Сэнт Илэр (Канада) – 250, Ильменские горы (Россия) – 250, Лангбан (Швеция) – более 200, Цумеб (Намибия) – более 150, Яхимов и Пршибрам (Чехия) – 250 и 108 соответственно.

Каждый предположительно новый минерал всесторонне анализируется, после чего данные о его составе, структурных особенностях и физических свойствах направляются в комиссию по новым минералам Международной Минералогической Ассоциации. Заявка на утверждение нового минерала сопровождается порошковой рентгенограммой, необходимой для диагностики. В отдельных случаях для этого используется: 1) съемка в камере Гондольфи; 2) специально обработанные данные, полученные в монокристалльном дифрактометре; 3) рассчитанные на основе структурных данных рентгенограммы. Одновременно исследователь, нашедший новый минерал, предлагает комиссии свой вариант его названия, которое принимается или отвергается путем тайного голосования.



▲ **Рис. 2.3.** Чароит из Мурунского массива, Якутия (коллекция М. Евдокимова, фото М.Б. Лейбова; с разрешения редакции журнала «Мир камня»)

Что означают названия минералов?

Обзор утвержденных минеральных видов показывает, что названия примерно 40% из них образованы от фамилий, а иногда и просто имен каких-либо людей (Митчелл, 1982). Впервые такие названия начали появляться в конце XVIII в. Первым, кто ввел в минералогию персональные названия, был немецкий минералог Авраам Вернер (1750–1817), который внес большой вклад в создание минералогии

как самостоятельной науки. Это нововведение было воспринято многими исследователями не слишком благожелательно. Критика использования персональных названий для минералов продолжается и сейчас. Основным ее аргументом является то, что такие названия никак не связаны со свойствами или какими-либо другими особенностями минералов. Подобная практика, по мнению известного украинского минералога А.С. Поваренных, была оправдана, когда финансирование науки почти целиком зависело от благосклонности аристократов, как это было в Германии, России и некоторых других странах.

Хотя имена некоторых из этих людей стали основой для названий ряда минералов, все же в большинстве названий увековечены имена ученых и в первую очередь тех, которые связаны с изучением Земли. Это – минералоги, кристаллографы, геологи, петрологи, геохимики, горные инженеры, а также коллекционеры и торговцы минералами. Есть минералы, названные в честь ученых других специальностей – химиков, физиков, математиков, астрономов, медиков, а также в честь писателей, поэтов, философов, путешественников, политических деятелей. Например, фосфат беловит, $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Na}(\text{La}, \text{Ce})[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{OH})$, назван в честь академика Н.В. Белова, который основал Российскую школу рентгеноструктурного анализа, а Са-борат колеманит, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, – в честь американского коммерсанта У. Колемана, основателя промышленности по добыче бора в Калифорнии. Один из широко распространенных слюдяных минералов биотит, $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, назван в честь французского физика Жана Батиста Био, изучавшего магнетизм и оптику и совместно с Д. Брюстером открывшего в кристаллах оптическую двуосность. К этой группе можно отнести и минералы, названные в честь В. Рентгена, описавшего в 1895 г. новый вид электромагнитных волн, названных впоследствии его именем, П. Кюри, открывшего полоний и радий, А. Беккереля, установившего радиоактивность урана и его солей.

Чести быть увековеченными в названиях минералов удостоиваются не только ученые, но и личности, известные своими достижениями в других сферах человеческой деятельности. Например, гетит, FeOOH , назван в честь И. фон Гёте (1749–1832) – немецкого писателя, поэта и философа, который неизменно интересовался минералами и даже подарил в 1797 г. одну из коллекций музею Санкт-Петербургского Горного Института. Ряду минералов присвоены имена президентов США (джеферсонит, рузвельтит), первого премьер-министра Австралии Х.Э. Холта (холтит) и других политических деятелей.

Некоторые минералы названы в честь исследователей и путешественников, а также в честь космонавтов, исследовавших в последние годы космос и Луну. Так, структурно связанный с флюоритом CaF_2 гагаринит NaCaREEF_6 (*REE* – редкоземельный катион) назван в честь Ю.А. Гагарина – первого человека, совершившего в 1961 г. полет в космос. Са, Zr-силикат армстронгит, $\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, назван по имени Нила Олдена Армстронга, американского космонавта, впервые ступившего в 1961 г. на поверхность Луны.

Сравнительно недавно минералам стали присваивать женские имена. Одно из них – эвейт, $\text{Mn}_2\text{AsO}_4\text{OH}$, посвящено прародительнице человеческого рода Еве. Это название было придумано после того, как уже был открыт адамин, $\text{Zn}_2\text{AsO}_4\text{OH}$, правда, названный не в честь Адама – возлюбленного Евы, а в честь Ж.Ж. Адама

(1795-1881) – французского минералога, предоставившего для исследования первый образец этого минерала. Название U-силиката склодовскита происходит от девичьей фамилии М. Кюри (Склодовская), так как к тому моменту название минерала кюрит, $Pb_2U_5O_{17} \cdot 4H_2O$, уже было связано с именем ее мужа П. Кюри. Арсенат ртути чурсинит назван в честь киноактрисы Л. Чурсиной.

Известный швейцарский минералог Х. Сарп посвятил один из открытых им минералов своей жене Шанталь (шанталит, $CaAl_2SiO_4(OH)_4$). Лонсдейлит – модификация углерода, найденная в местах падений метеоритов, была названа в честь известного английского кристаллографа Кэтлин Лонсдейл, которая преподавала этот предмет Маргарет Тетчер – будущему премьер-министру Великобритании.

Названия минералов по местам их находок составляют вторую по численности группу. Некоторые из них используются с древности, как, например магнетит, $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, названный по Магнезии – городу, граничившему с древней Македонией. В качестве примеров подобных названий можно указать везувиан, $Ca_{10}Mg_2Al_4[SiO_4][Si_2O_7]_2(OH)_4$, найденный на горе Везувий (Италия), или ильменит, $FeTiO_3$, найденный в Ильменских горах на Урале.

Многие названия минералов связаны со странами, где они были впервые установлены. Среди них сульфид кубанит, $CuFe_2S_3$, а также силикаты иракирит и суринамит. Минерал арагонит – ромбическая полиморфная форма $CaCO_3$, из которой состоит жемчуг, назван в честь испанской провинции Арагон.

Иногда минералы характеризуются довольно необычными названиями. Примером такого рода может служить транквиллитиит, минерал, который открыт в породах, собранных в море Спокойствия на Луне в ходе экспедиции космического корабля «Аполлон-11». Открытый в 1971 г. Na, Mn-силикат раит, $Na_3Mn_3Ti_{0,25}[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 10H_2O$, структура которого была определена лишь в 1997 г. с использованием синхротронного излучения, назван в честь международной экспедиции (1969–1970) на папирусной лодке «Ра» под руководством норвежского путешественника Тура Хейердала.

Вместе с тем не всегда можно найти определенную логику в присваиваемых минералам названиях. Так, вполне естественно предположить, что стронцианит, $SrCO_3$, – минерал, получивший название в связи с присутствием в его составе стронция. Однако этот минерал был назван по месту его находки в районе Строншиан, в Шотландии. Позже было установлено, что в нем содержится неизвестный в то время элемент, которому впоследствии было присвоено название стронций. Таким же образом ранее неизвестный химический элемент, открытый в берилле, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (рис. 2.4), получил название



▲ **Рис. 2.4.** Кристалл берилла $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ в полевом шпате (коллекция Уральского Геологического Музея, фото М.Б. Лейбова; с разрешения редакции журнала «Мир камня»)

бериллия. Среди наиболее крупных кристаллов различных минералов кристалл берилла, найденный на о. Мадагаскар, обладает рекордными размерами. Его длина 18 м, диаметр 3.5 м, а масса достигает 380 т.

Некоторые интересные названия минералов навеяны сходством их окраски и формы с растениями или их семенами. Например, название всем хорошо знакомого полудрагоценного камня малахита, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, происходит от греческого слова «мальва», ярко-зеленый цвет листьев этого цветка напоминает цвет малахита. Название другого ювелирного камня граната происходит от латинского слова, обозначающего плод гранатового дерева, зерна которого по форме близки кристаллам граната.

Довольно необычными и потому хорошо запоминающимися являются названия минералов, производные от имен героев мифов и легенд. Например, встречающаяся в Калифорнии, в Испании (Альмаден) и в других странах в самородном виде ртуть (*англ.* mercury) названа за свою подвижность по имени римского бога Меркурия, а Ti-силикат нептунит – по имени Нептуна, римского бога морей.

Предложениям о названиях новых минералов предшествует большая исследовательская работа, связанная с изучением состава, а также различных физических свойств (формы и симметрии кристаллов, их цвета, твердости, оптических характеристик и т.д.) предположительно нового минерального вида. Собственно на такой основе и шло выделение новых минералов вплоть до конца 30-х годов XX в. С этого периода в науку вошел новый мощный аналитический метод, основанный на дифракции рентгеновских лучей кристаллами природных и синтетических соединений.

Базы рентгенографических данных

В XIX в. 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. Давно позади 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.

После демонстрации в 1912 г. М. Лауэ и У.Л. и У.Г. Брэггами рентгеновской дифракции минералы стали первыми кристаллическими материалами, которые были исследованы этим методом. В настоящее время рентгенографический анализ кристаллов – один из основных методов изучения состава и структуры минералов и синтетических соединений. Вскоре после открытия рентгеновской дифракции рентгенография быстро доказала свое неоспоримое преимущество в решении многих задач, в том числе идентификации вещества, по сравнению с химическим анализом и оптической микроскопией. Получаемая на основе рентгенографии информация во многих случаях не может быть достигнута другими аналитическими методами

Crystallography Reviews
Vol. 14, No. 2, April–June 2008, 97–116



The CSD – 450,000 answers ... but what are the questions?

W.D. Samuel Motherwell*

Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road,
Cambridge, CB2 1EZ, UK

(Received 5 November 2007; final version received 8 January 2008)

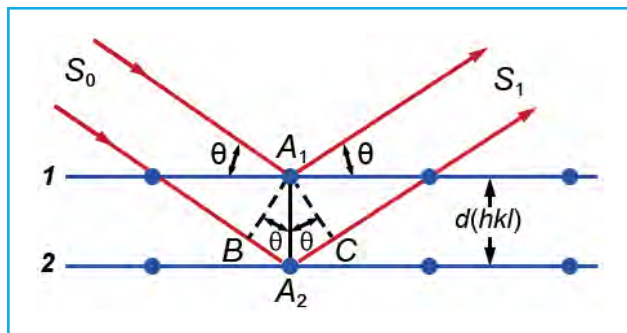
▲ **Рис. 2.5.** Заголовок, авторские и выходные данные статьи об информации на основе баз данных

столь же быстро и с той же точностью. Именно поэтому рентгенографию стали все шире использовать при анализе руд, сплавов, синтетических материалов, полупроводников, керамики, цемента, а также продуктов металлургии, химической промышленности.

Особенность рентгенографического анализа кристаллических образцов заключается в его многоцелевом назначении, позволяющем решать разные задачи, важнейшей из которых остается качественный анализ или идентификация исследуемого вещества (Пушаровский, 1999). В подтверждение этого утверждения можно привести название статьи сотрудника Кембриджского Центра по созданию Кристаллографической базы данных (CCDC) С. Мазервела, поскольку в ней указан и ряд других задач, на которые также дает ответ банк структурных данных (рис. 2.5). Среди них – поиск структур с близким расположением важнейших фрагментов и предсказание новых структурных типов.

Основы метода были заложены У.Л. Брэггом, предложившим рассматривать дифракцию в кристалле рентгеновских лучей как отражение от полупрозрачных плоскостей-зеркал, предположительно образованных атомами. Если система параллельных плоскостей в кристалле наклонена по отношению к пучку X-лучей, то при ее определенной ориентации волны, отраженные от соседних плоскостей, усилят друг друга (рис. 2.6). Условие этого усиления – разность хода лучей, отраженных

► **Рис. 2.6.** Отражение рентгеновских лучей от двух соседних атомных плоскостей, расстояние между которыми равно d . θ – угол между рентгеновским лучом и атомной плоскостью. Разность хода между лучами, отражаемыми двумя соседними плоскостями: $BA_2 + A_2C = 2d \cdot \sin \theta = n\lambda$

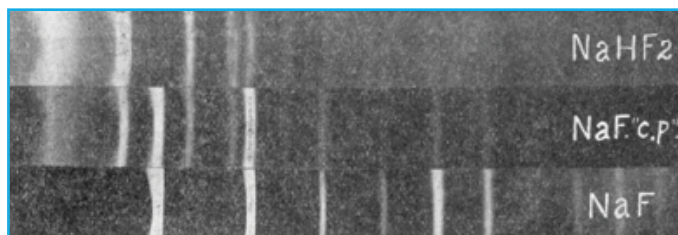


соседними плоскостями, равна целому числу длин волн или, как следует из рис. 2.6: $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$, где d – межплоскостное расстояние; θ – угол между пучком X-лучей и плоскостью; λ – длина волны X-луча; n – целое число. С использованием этой формулы на основе дифракционной картины кристалла можно для каждого вещества получить набор характерных для него межплоскостных расстояний (d). Эти величины, а также интенсивности отраженных от этих плоскостей рентгеновских лучей (I), которые фиксируются на фотопленке или специальными детекторами, являются основой для проведения диагностики исследуемого вещества.

Успешная диагностика неизвестного минерала прежде всего связана с наличием достаточного количества стандартных справочных данных, содержащих величины I и d . Необходимость создания для этой цели библиотек справочных данных была понята сразу после получения первых рентгенограмм. Так, еще в 1919 г. американский исследователь А.В. Халл выявил на основе анализа рентгеновского снимка, что считавшийся до этого химически чистым NaF на самом деле содержал примесь NaHF_2 (Hull, 1919).

По описанию А.В. Халла, со склада был получен и рентгенографически исследован реактив NaF с индексом с.р. (chemically pure – химически чистый). Затем исследователи синтезировали очень чистое соединение NaF и также получили его рентгенограмму. При сравнении обоих снимков (рис. 2.7) 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 .

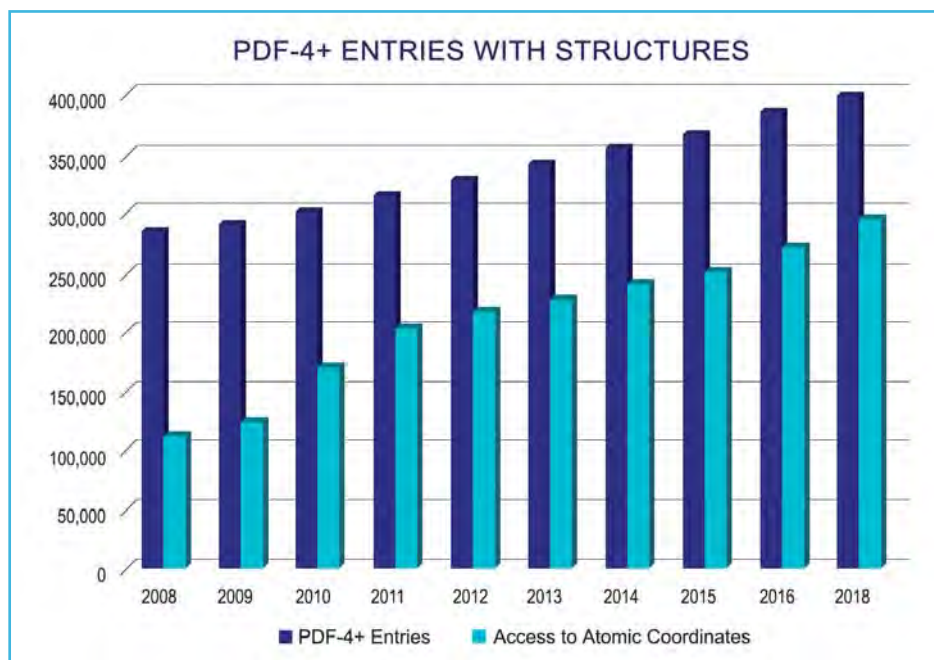
Вслед за этим первые рентгенографические библиотеки появились лишь в 1938 г., когда американский исследователь Дж. Ханавальт с соавторами (Hanawalt et al., 1938) опубликовал статью, посвященную идентификации веществ на основе рентгенофазового анализа и содержащую рассчитанные порошковые рентгенограммы 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 рентгендифракционные спектры были изданы в форме картотеки с ключом для поиска, схема которого была предложена Дж. Ханавальтом. Ключ содержал данные по трем самым интенсивным отражениям, химическую формулу и номер карточки с полной информацией по данному соединению. В последующие годы картотека расшири-



▲ Рис. 2.7. Три рентгенограммы, позволившие установить в химически чистом реактиве NaF примесь NaHF_2 (по Hull, 1919)

лась до 2500 соединений. Для ее пополнения впоследствии под эгидой ASTM 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 обществ, 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 сведения о неорганических и органических соединениях соответственно. С 1985 г. рентгеновские данные по всем охарактеризованным этим методом соединениям, число которых в 2020 г. превысило 1 млн, стали доступны в компьютерной форме в Международном Центре Дифракционных данных. Для получения этих данных в настоящее время используются приборы, названные рентгеновскими дифрактометрами. Число этих приборов, установленных в исследовательских лабораториях в разных странах, в начале 1998 г. достигло 45 000, а число исследователей, использующих эту аппаратуру, оценивается в 1 000 000 человек.

Динамика пополнения рентгенографических данных в базе ICSD представлена на рис. 2.8. Принцип формирования картотеки рентгеновских данных хронологиче-



▲ **Рис. 2.8.** Увеличение числа соединений, рентгенографические характеристики которых включены в базу данных ICSD

ский. С 1957 г. был начат ежегодный выпуск «сетов», в которых объединяются рентгеновские данные по разным соединениям, полученные в текущем году. Начиная с 18-го сета, каждый последующий содержит данные по 1500 неорганическим соединениям. К 1998 г. 47 сетов, содержали информацию о ~106 000 соединений, причем темп пополнения этой картотеки непрерывно растет и в настоящее время он составляет ~2500 соединений в год (~80% – неорганические соединения, а 20% – органические). Параллельно с ежегодным пополнением картотеки ведется работа по комплектации ее выборок. В разные годы издавались данные по минералам, металлам и сплавам, по наиболее распространенным соединениям и др.

Расширение объема рентгенографической информации привело к созданию баз данных, которые теперь распространяются на компакт-дисках. Центром хранения такой информации по неорганическим соединениям является Институт Неорганической Химии Университета Бонна, а по органическим соединениям – структурный банк Кембриджа. Связь между обоими банками рентгенографических данных (ICDD и ICSD) открывает путь к использованию общей имеющейся в их распоряжении информации. В базе данных по кристаллическим структурам неорганических соединений (ICSD – Inorganic Crystal Structure Database) Университета Бонна на август 2019 г. содержалось 426 000 рентгенограмм неорганических кристаллов, 75% из которых включали структурные данные, а для 325 900 – приведены корундовые числа (I/I_c), необходимые для решения задач количественного соотношения минералов в смесях. Выборка по минералам и их аналогам содержит 47 000 рентгенограмм, для 36 000 из них также приведены корундовые числа (I/I_c). В общее число входят также 143 636 рентгенограмм, относящихся к металлам и сплавам. Остаток составляют рентгенографические данные по органическим соединениям, биоструктурам и лекарствам. Область использования баз данных значительно расширяется благодаря тому, что на основе содержащихся в них сведений можно получить на дисплее компьютера объемное изображение, а также любое сечение структуры рассматриваемого вещества.

Вместе с тем следует признать, что сейчас попытка определить минерал только на основе базы порошковых рентгенографических данных, содержащей сведения о более 5500 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 не разрушающие 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 к 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.

Новые подходы к систематике минералов

Обычно вслед за открытием нового минерала исследователь пытается определить его место среди ранее известных минеральных видов. Классификация минералов развивалась на протяжении столетий, а критерии, положенные в ее основу, изменялись по мере развития минералогии. В древние эпохи в основе систематики минералов лежали области их практического использования. Таким образом, в III–IV вв. до н.э., начиная с древнегреческого философа и естествоиспытателя Теофраста и вплоть до I в. н.э. (римский ученый Г. Плиний) минералы подразделялись на драгоценные камни, руды, краски и т.д. В Средние века арабский ученый Гебер (Джабир ибн Хайяна, 721–803) предложил систематику, основанную на внешнем облике кристаллов и их физических свойствах, таких как твердость, температура плавления, растворимость, спайность и др. Впоследствии эта физическая классификация, дополненная Авиценной (Абу Али Ибн Синои, 980–1037) и Г. Агриколой (1494–1555), просуществовала вплоть до середины XVIII в.

Шведский минералог и химик А.Ф. Кронстед (1722–1765), известный своими работами по классификации цеолитов, был одним из первых, кто указал в 1758 г. на важное значение для систематики минералов их химических особенностей и в частности присутствия в их составе определенных химических элементов. Несколько позже, в 1819 г. Й.Я. Берцелиус (1779–1848) предложил подразделять минералы по типу химических анионных комплексов (например, хлориды, сульфаты, силикаты и др., а не минералы цинка, меди, железа и т.д., как было принято раньше). Химическая классификация получила широкое распространение вплоть до начала XX в., когда, начиная с 1913 г. после первых структурных определений минералов, постепенно стали использоваться структурные критерии. Таким образом, вступление минералогии в эпоху, характеризующуюся всесторонним изучением кристаллических структур минералов, сопровождается все большей ролью структурных параметров в современных классификациях минералов. Какие же критерии предлагаются в настоящее время для объединения минералов в общие структурные подразделения?

Любая кристаллическая структура представляет собой упаковку атомов, характеризующуюся определенным периодом повторяемости. Каждая конкретная структура описывается позициями атомов внутри элементарного параллелепипеда (элементарной ячейки), их координацией, а также типом межатомных химических связей. Распределение в пространстве химических связей может быть гомогенным или гетерогенным. Примерами структур с гомогенным распределением связей являются медь, алмаз и некоторые другие минералы, образованные атомами одного типа с одинаковыми связями вдоль трех координатных осей.

В гетерогенных структурах выделяются атомные группировки, связи внутри которых оказываются более прочными по сравнению с другими межатомными взаимодействиями. Такие атомные группировки называются *структурными единицами*. Выделение структурных единиц – основа для определения места минерала в структурной классификации.

Структурные единицы характеризуются различной протяженностью в пространстве или, иными словами, различной многомерностью. Во-первых, они могут быть образованы изолированными атомами, а также изолированными (0-мерными) структурными единицами, состоящими из отдельных координационных полиэдров, объединенных в пары (димеры), тройки (тримеры) и т.д., а также в кольца. Одномерные структурные единицы имеют форму цепочек, двумерные – слоев, а трехмерные – каркасов. Таким образом, структурные единицы характеризуются четырьмя типами размерности. Первое подразделение всех минералов в рамках структурной классификации основывается на так называемых категориях структурных единиц, число которых равно пяти (табл. 2.1).

Таблица 2.1

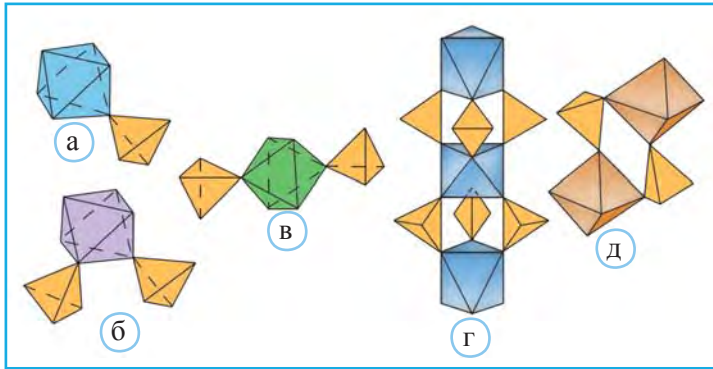
**Категория структурных единиц и их размерность
в классификации минералов Ж. Лимы-де-Фарии**

Размерность структурных единиц	Категория структурных единиц
0	Упаковка отдельных атомов. Изолированные полиэдрические комплексы (димеры, тримеры, кольца)
1	Цепочки
2	Слои
3	Каркасы

Нетрудно заметить, что 0-мерные структурные единицы характеризуются двумя категориями. В одну из них объединены так называемые атомные структуры, в которых структурные единицы представляют собой плотноупакованные атомы. При этом связи между ними носят преимущественно ненаправленный характер. Возникающие при такой укладке тетраэдрические и октаэдрические пустоты заселяются более мелкими катионами. Примером такого рода структур может служить перовскит, CaTiO_3 , в котором крупные атомы Ca и O образуют плотнейшую упаковку, становясь тем самым структурными единицами, а катионы Ti занимают одну четверть октаэдрических пустот.

Следующая категория охватывает изолированные атомные или полиэдрические группы конечных размеров. Структурные единицы такого типа, построенные из SO_4 тетраэдров и MgO_6 октаэдров, в структурах некоторых сульфатных минералов изображены на рис. 2.9. Три оставшиеся категории включают структуры, основные структурные единицы которых имеют форму цепочек, слоев и каркасов. Именно этот подход был использован известным португальским кристаллографом Ж. Лима-де-Фариа для систематики 230 структурных типов, характерных для наиболее распространенных породообразующих минералов Земли (Lima-de-Faria, 2001).

И все же наиболее распространенной признается система, одобренная комиссией по новым минералам, терминологии и классификации Международной Минералогической Ассоциации, в которой используются два основных параметра – состав (классы) и структура (супергруппы). В качестве ее узкого места отмечается



▲ **Рис. 2.9.** Изолированные структурные комплексы в структурах сульфатных минералов: а – димеры в минасрагите $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, б – тримеры в ремерите $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, в – тримеры в бледите $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, г – островной комплекс в кокимбите $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, д – кольцо из двух SO_4 тетраэдров и двух Mg-октаэдров в структуре старкеита $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

то, что в одну супергруппу часто попадают химически разные минералы (например, к группе шпинели относятся и сульфиды, и оксиды).

В 2019 г. Р. Хейзен, иностранный член РАН и автор фундаментальной монографии «История Земли», предложил дополнить эту схему, введя информацию об образовании и эволюции минералов, в настоящее время объединенных под общим названием «минеральный вид». В эту схему предлагается включить и некристаллические материалы (вулканические стекла, янтарь, уголь и др.). Сейчас они не рассматриваются как минералы, но дополняют представления об эволюции планет.

В подтверждение целесообразности дополнения в традиционную классификационную схему в качестве примера приводятся генетически и морфологически разные кристаллы алмаза (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Различные типы природных кристаллов алмаза, различающиеся морфологией, изотопным составом, микропримесями и физическими свойствами, в настоящее время объединяемые в понятие минерального вида под общим названием «алмаз» (по Hazen, 2019)

Тип алмаза	Размер/морфология	Условия генезиса	Возраст, млрд лет
Осаждение из звездного газа	<5 нм/нанокристаллы	Конденсация, низкое давление	>13
Тип I	До 2 см/сростки по граням	Высокое давление, водный флюид	>3
Тип II	До 10 см/сростки по граням	Высокое давление, Fe–Ni расплав	>3
Карбонадо	До >10 см/поликристаллы	Нет данных	Нет данных
Из импактитов	<1 мм/сростки по граням/поликристаллические агрегаты	Ударные воздействия	>4.5

Эволюция минерального мира

Предложенный Р. Хейзенем подход предполагает рассмотрение процессов, протекавших в разные эпохи геологической истории и обусловивших формирование различных минералов, связанных условиями своего генезиса. В табл. 2.3 в обобщенном виде представлена «звездная минералогия» по отношению к допланетному периоду геологической истории, а на рис. 2.10 выделены химические элементы, участвовавшие в образовании минералов на этой стадии.

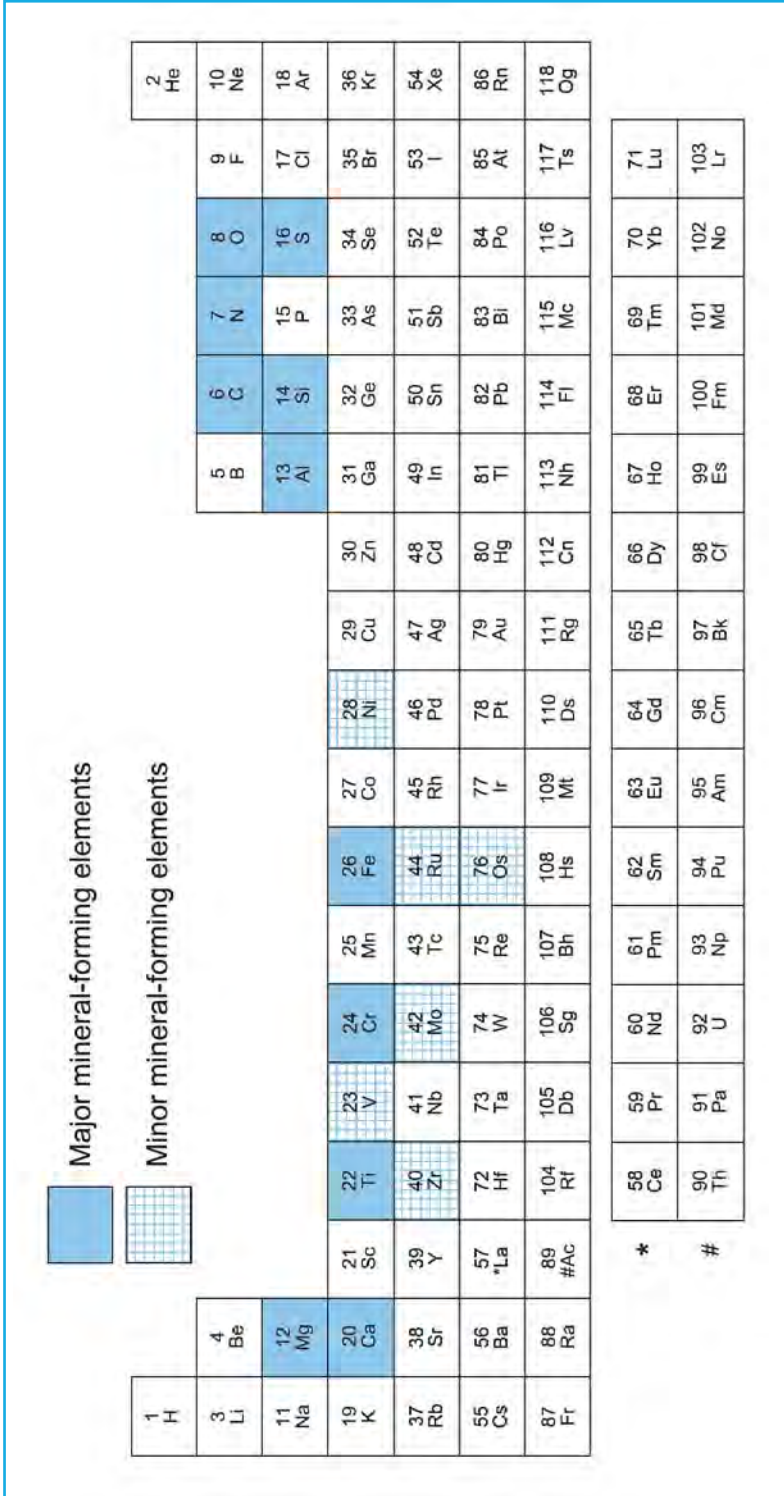
Таблица 2.3

Звездная минералогия – эволюция состава звездной пыли и минералов на допланетной стадии развития Вселенной

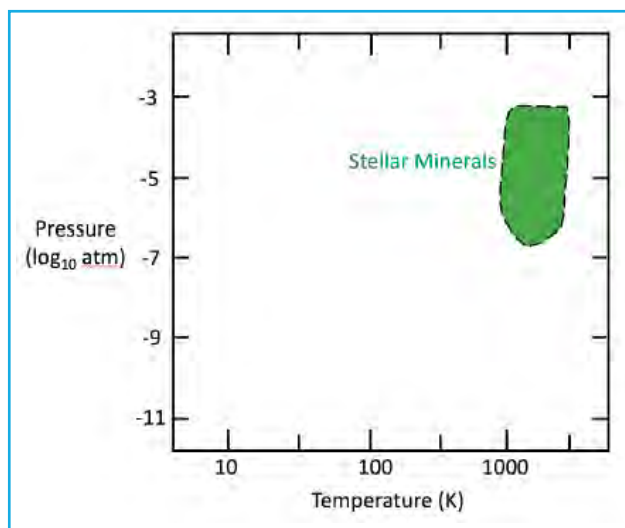
Период геологической истории	Процессы	Число элементов и минералов
Большой взрыв (10^{-43} с) ~14 млрд лет назад	Из элементарных частиц образовались легкие элементы H, He, Li; в меньших количествах C, N и O	
Через 100 млн лет	Звездный ядерный синтез – «горение водорода»: 2 протона + 2 нейтрона образуют ядро изотопа ${}^4\text{He}^{2+}$; процесс связан с первой генерацией массивных звезд	Образование почти всех 72 из 118 элементов, установленных в минералах
Допланетная стадия	Гравитационное объединение в звездных туманностях	41 звездный минерал (22 признаны как минеральные виды). О них судят по наиболее тугоплавким компонентам хондритовых метеоритов

Таким образом, в интервале 13–4.6 млрд лет охлаждение газовых оболочек первых звезд при $T > 1000$ К и $P < 10^{-2}$ атм привело к образованию лишь нескольких тугоплавких фаз – 22-х наиболее ранних космических минеральных видов (рис. 2.11). В их число входят алмаз, графит, аморфный графит, Fe, муассанит SiC, хамрабаевит TiC, когенит Fe_3C , ниерит Si_3N_4 , ольдгамит CaS, троилит FeS, корунд Al_2O_3 , аморфный Al_2O_3 , эсколаит Cr_2O_3 , рутил TiO_2 , магнетит Fe_3O_4 , шрейберзит Fe_3P , шпинель MgAl_2O_4 , хромит FeCr_2O_4 , хибонит $(\text{CaCe})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, форстерит $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$, энстатит $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, бриджманит MgSiO_3 . Эти звездные до-планетные минералы могли образоваться при T ниже 1700 К (максимальная температура кристаллизации алмаза из C-содержащего газа при $P \sim 10^{-4}$ атм). Их изотопный состав отличается от минералов, связанных с планетами Солнечной системы.

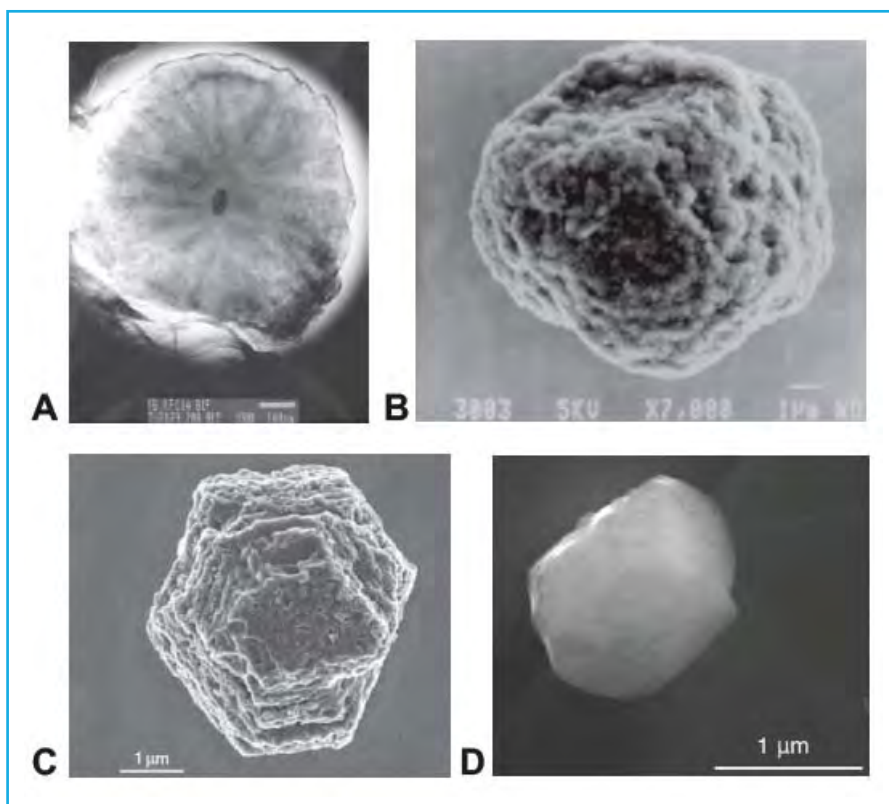
Звездные минералы до-солнечной эпохи имеют размер – от нескольких микрон (графит, муассанит) до нанометровых частиц алмаза, содержащих менее 1000 атомов (рис. 2.12). Они – тугоплавкие, устойчивы к кислотам. Выделяются после воздей-



▲ Рис. 2.10. 11 основных и 6 рассеянных в звездной пыли минералообразующих химических элементов (по Hazel, 2020)



◀ **Рис. 2.11.** Область значений давления и температуры при образовании звездных минералов на допланетной стадии развития нашей галактики (по Hazen, 2020)



▲ **Рис. 2.12.** Морфология 1-микронных зерен ранних звездных минералов: А – графит (в центре хамрабаевит TiC); В – 13-микронное зерно графита с композитной структурой с более мелкими включениями; С – 4.5-микронное зерно муассанита SiC; D – 1.4-микронное зерно корунда (по Hazen, 2020)

ствия кислот на вещество метеоритов. Предполагается, что частицы с одинаковым изотопным составом должны иметь общую историю и, вероятно, связаны с одной и той же звездой.

Последующее увеличение числа минеральных видов на протяжении геологической истории отражено в табл. 2.4. Приведенные в ней данные требуют некоторых комментариев. В общих чертах они хорошо изложены Р. Хейзенем (Hazen, 2010; Хейзен, 2015).

Таблица 2.4

Эволюция минералов с начала формирования Земли

Период геологической истории	Процессы	Число минералов
Поздняя допланетная стадия	Растворное и термическое воздействие на хондриты (хондры Si-состава в мелкокристаллической матрице, 85.7% всех метеоритов), а также процессы астероидной аккреции и дифференциации	250 видов, найденных в не подвергнутых выветриванию метеоритах
Образование Земли и формирующих ее геосфер, включая земную кору	Геологическая эволюция, связанная с процессами вулканизма, дегазации, региональным и контактовым метаморфизмом	1500 минеральных видов
3.85–3.6 млрд лет назад	Зарождение жизни; изменения в составе атмосферы и океанов начали воздействовать на находящиеся на поверхности минералы	Широкомасштабные месторождения железа
2.2–2.0 млрд лет назад – настоящее время. Позднепротерозойское «Великое кислородное событие» – изменение характера вулканизма + фотосинтез	Увеличение содержания кислорода на более чем 1% от его современного присутствия в атмосфере (20.95%; до этого – восстановительная атмосфера), и влияние биохимических процессов	2500 минералов. Число хорошо изученных, полноправных минеральных видов в декабре 2019 г. составило 5534

В соответствии с современными представлениями, на поздней допланетной стадии, 4.6 млрд лет назад, непрерывно притягивая к себе новый материал и накапливая массу, планетезимали, состоящие из частиц пыли протопланетного диска, соударяясь, постепенно сформировали планеты, включая Землю. Предполагается, что при этом в ее составе в результате плавления и под влиянием ударных воздействий могло образоваться ~200 минералов, включая оливин и циркон. Частицы этих минералов находят в ранних хондритовых метеоритах.

Примерно 4.4 млрд лет назад поверхность безжизненной Земли была покрыта серным раскаленным базальтом (рис. 2.13). Частичная переплавка этих пород, химические реакции, процессы выветривания с участием раннего океана, взаимодействие с не содержащей кислород атмосферой в течение последующих 2 млрд лет могли привести к формированию ~1500 минералов.



▲ Рис. 2.13. Поверхность ранней Земли 4.4 млрд лет назад (по Hazen, 2010)



▲ Рис. 2.14. Виртуальный облик Земли после «Великого кислородного события» 2.2 млрд лет назад



▲ Рис. 2.15. Реконструкция Земли с появившейся растительностью в палеозойскую эру (400 млн лет назад)

Два миллиарда лет назад процессы фотосинтеза с участием появившихся биоорганизмов привели к созданию атмосферы всего лишь с несколькими процентами кислорода, драматически изменившего характер химических реакций на планете. Обычные для черных базальтов минералы с 2-валентным железом Fe^{2+} окислились благодаря Fe^{3+} и приобрели коричнево-красную ржавую окраску (рис. 2.14). Это «Великое кислородное событие» возрастом 2.2 млрд лет, на первый взгляд незначительное, поскольку содержание кислорода в атмосфере выросло всего на 1%, проложило путь к образованию ~2500 минералов, включая родонит и даже бирюзу, и значительно изменило облик Земли (рис. 2.14).

Из существовавших в ту эпоху колоний сине-зеленых водорослей состоят, как теперь допускается, строматолиты – ископаемые (известковые или доломитовые) остатки цианобактериальных скоплений, наиболее ранний возраст которых оценивается в 3.2 млрд лет и которым были необходимы свет, вода и воздух. Прямо или косвенно, но в новых условиях земных оболочек последовавшие биохимические процессы на протяжении последних 400 млн лет способствовали дальнейшему увеличению числа минеральных видов вплоть до теперешнего числа 5500, а Земля приобрела более знакомый нам облик (рис. 2.15).

Подводя итог этой главе, следует отметить, что минералы являются основными компонентами вещества Земли и других планет. Поэтому их изучение занимает центральное место в науках о Земле. При этом открытие новых минералов и их систематика способствуют генерации новых идей, расширяющих научные представления о составе, строении и эволюции земных оболочек.

Теперь после рассмотрения некоторых общих вопросов современной минералогии перейдем к анализу структурных особенностей основных классов минералов.

Этот раздел нужно начать с обозначений важнейших структурных типов, соответствующих системе кристаллохимического справочника “Strukturbericht”, издававшегося до 1945 г. в качестве дополнения к журналу “Zeitschrift für Kristallographie”. В обозначении, состоящем из буквы латинского алфавита и цифры, буква характеризует общий вид химической формулы конкретного соединения: А – простые вещества, образованные лишь атомами одного химического элемента; В – двойные соединения АВ, С – АВ₂, D – А_мВ_н (табл. 3.1). Цифра указывает лишь на порядковый номер соответствующего структурного типа в этом справочнике. Хотя более 70 лет он уже не издается (впоследствии до начала 1980-х годов структурные данные были сосредоточены в выпусках “Structure reports”), система принятых в нем обозначений используется и в современных публикациях, особенно посвященных структурам простых веществ и интерметаллидов.

Таблица 3.1

Система обозначений некоторых структурных типов,
принятая в справочнике “Strukturbericht”

Символ	Соединение	Структурные типы и примеры
A	Элементы	A1 (Cu) A2 (W) A3 (Mg) A4 (алмаз) A5 (β-Sn)
B	AB	B1 (NaCl) B2 (CsCl) B3 (ZnS-сфалерит) B4 (ZnS-вюртцит)...B8 (NiAs)
C	AB ₂	C1 (CaF ₂) C2 (пирит) C4 (рутил) C6 (CdI ₂) C9 (кristобалит) C14 (MgZn ₂) C15 (MgCu ₂) C22 (Fe ₂ P)
D	A _n B _m	D03 (BiF ₃ , Mg ₃ Pr, Cu ₃ Sb, Fe ₃ Si, AlFe ₃) D1 (NH ₃)
E	A _x B _y X _z	E1 (халькопирит CuFeS ₂) E2 (перовскит)
L		Сплавы, производные от простых веществ
O	Органические соединения	
S	Силикаты	

В начале XXI в. к простым веществам и интерметаллидам было отнесено 137 минеральных видов (Strunz, Nickel, 2001). 47 из них – самородные металлы и неметал-

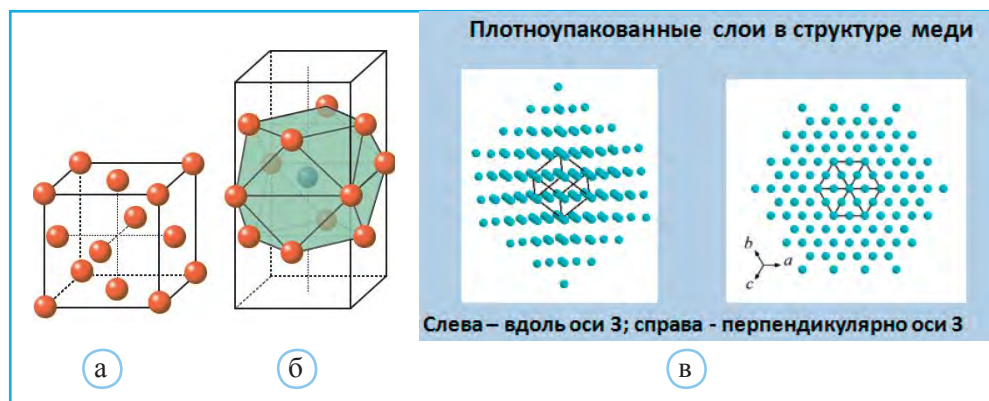
лы, которые служат источником технологически важных элементов: Au, Pt, S, Ag, Si и др., 57 – интерметаллиды, 17 – карбиды, 6 – силициды, 7 – нитриды и 3 – фосфиды. Однако данные этой статистики в последнее время существенно изменились. В связи с этим достаточно упомянуть, что только в природной Fe–Ni–P системе описано 12 фосфидных минералов, половина из которых присутствует в метеоритах (Britvin et al., 2020). В этом разделе рассматриваются важнейшие структурные типы, в которых кристаллизуются многие из минералов этой группы и которые важны для понимания строения Земли и ее геологической истории.

Химические элементы, содержащиеся в Периодической таблице Д.И. Менделеева, кристаллизуются в 31 структурном типе. Структуры металлов характеризуются плотной упаковкой катионов, погруженных в «море» свободных электронов, определяющих металлический характер межатомных взаимодействий. С плотной укладкой катионов связаны большие значения координационных чисел (в основном 12 или 8) и высокая плотность этих минералов, а со свободными электронами – металлический блеск и высокая проводимость.

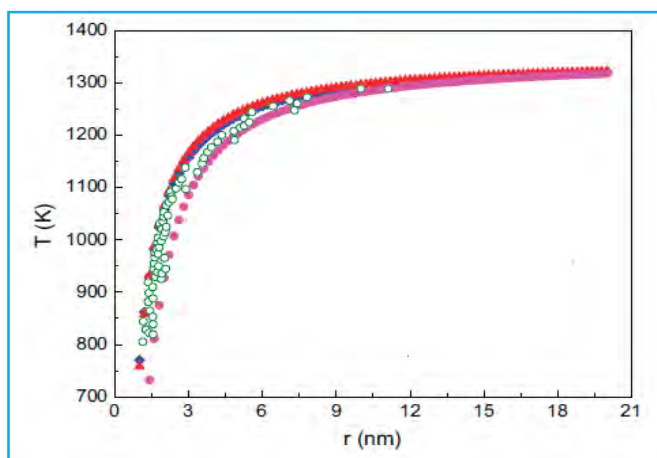
Структурный тип меди

Этот структурный тип (с.т.), обозначаемый символом A1, характеризуется кубической гранцентрированной F-ячейкой (рис. 3.1, а). Каждый атом в с.т. Cu расположен в центре кубоктаэдра (рис. 3.1, б). Мотив расположения атомов соответствует кубической плотнейшей упаковке (рис. 3.1, в). В структурном типе меди кристаллизуется более 25 химических элементов, в том числе Ca, Sr, Al, высокотемпературная γ -форма Fe, существующая в температурном интервале 906–1404 °C, β -Co, β -Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Au, Pb, большая часть инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) и др. Самородная Pt, как правило, содержит примеси изоструктурных с ней Pd, Ir и некоторых других металлов. На Урале найдены самородки Pt массой до 9,6 кг. Известны самородки Au массой 36,2 кг (Южный Урал) и 70 кг (Австралия). В Мичигане (США) в 1957 г. найдено скопление самородной меди массой 420 т. В этом структурном типе кристаллизуется элэктрум – минерал, сплав серебра с золотом. Содержание серебра 15–50% и при увеличении золота повышается плотность от 12,5 до 15,6 г/см³. Для сравнения самые легкие минералы – уголь 1.2–1.5; бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 1.5–1.6, карналит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 1.6; сильвин 2.0. Самые тяжелые – торинит ThO_2 9.7; уранинит (от $UO_{2,17}$ до $UO_{2,92}$) 10.6–10.9; Ag 10.1–11.1; Au 15.6–18.3; Pt 14.0–19.0.

Свойства ряда минералов зависят от размера образующих их микрокристаллов. Это явление получило название фазовый размерный эффект. В частности, температура плавления золота понижается при уменьшении размера кристаллитов (рис. 3.2). Деформацией структурного типа меди вдоль оси 3 (рис. 3.1, а) получается структура ртути, которая нередко образует сплавы с Au и Ag. В калифорнийских месторождениях киновари найдены капли самородной ртути.



▲ **Рис. 3.1.** Гранецентрированная кубическая ячейка (а); кубоктаэдр вокруг центрального узла, находящегося на контакте двух ячеек; слои плотнейшей упаковки из атомов меди (в)



▲ **Рис. 3.2.** Снижение температуры плавления золота при уменьшении размера наночастиц. Цветные значки – расчетные данные, незалитые кружки с зеленым контуром – экспериментальные данные (по Zhu et al., 2016)

Координационный полиэдр вокруг атома Cu характеризуется относительно невысокой потенциальной энергией, так как атом в его центре имеет максимальное число соседей (12) в первой координационной сфере, а сам он содержит ребра с одинаковой длиной (рис. 3.3). Соблюдение этих условий предполагает, что кубоктаэдр хорошо описывается сферой с минимальными силами отталкивания между расположенными в его вершинах атомами. Кубоктаэдр – 12-вершинник с 14 гранями двух типов (8 треугольными и 6 квадратными) относится к 13 полуправильным телам Архимеда. Меньшей потенциальной энергией и меньшими силами отталкивания между лигандами характеризуется икосаэдр, относящийся к 5 правильным телам Платона. Этот полиэдр также содержит 12 вершин и целиком состоит из треугольных граней, т.е. все его вершины расположены на сфере и характеризуются мини-

мальным взаимным отталкиванием. Однако в реальных структурах этот полиэдр не может не исказиться, так как оси 5-го порядка, которыми характеризуется икосаэдр, в кристаллах (за исключением квазикристаллов, которые рассмотрены ниже) отсутствуют. Поэтому столь распространенным среди структур простых веществ оказывается структурный тип меди, атомы в котором имеют кубоктаэдрическое окружение.

Сжатие элементарной ячейки Cu вдоль одной из осей четвертого порядка до отношения $c/a = 0.97$ приводит к структуре γ -Mn, а растяжение до отношения $c/a = 1.08$ – к структуре In. α -Mn, устойчивый при комнатной температуре, характеризуется кубической ячейкой с 58 атомами, распределенными по четырем правильным системам точек. Сложный характер этой структуры связан со способностью Mn находиться в разных валентных состояниях. Дальнейшее сжатие с.т. Cu вдоль оси 4-го порядка вплоть до равенства $c = a\sqrt{2}/2$ вызывает замену F-ячейки на кубическую I-ячейку, характерную для с.т. вольфрама.



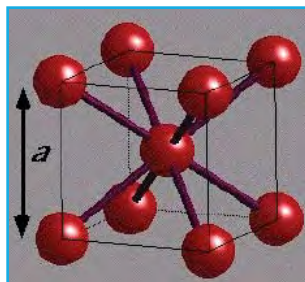
▲ Рис. 3.3. Кубоктаэдр, состоящий из 14 граней (8 правильных треугольников и 6 квадратов)

Структурный тип вольфрама

В структурах этого типа A2 с объемно-центрированной кубической ячейкой меньшие значения координационных чисел (к.ч.) = 8 по сравнению с с.т. Cu определяют их меньшую плотность: коэффициент заполнения атомами пространства составляет 68.1% (в с.т. с плотнейшей упаковкой этот коэффициент 74.1%).

В этом с.т. кристаллизуются 14 металлов, в том числе α -Fe (рис. 3.4) (вплоть до 906 °C), Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba, щелочные металлы и другие вещества.

Самородное железо вместе с никелем – основной компонент метеоритов. В этом структурном типе кристаллизуется минерал камасит, представляющий собой сплав Fe с Ni в количестве до 7–10 ат.%. Увеличение содержания Ni приводит к формированию другого метеоритного минерала тэнита со структурным типом Cu. Тэнит – самородное никель-железо, составляющее основную массу железных метеоритов, в которых содержание Ni варьирует от 20 до 45 ат.%. В хондритовых метеоритах присутствие Ni в тэните увеличивается до 49–57 ат.%. В земных условиях при экзогенных процессах в широтах с влажным и умеренным климатом камасит и тэнит железных метеоритов окисляются и



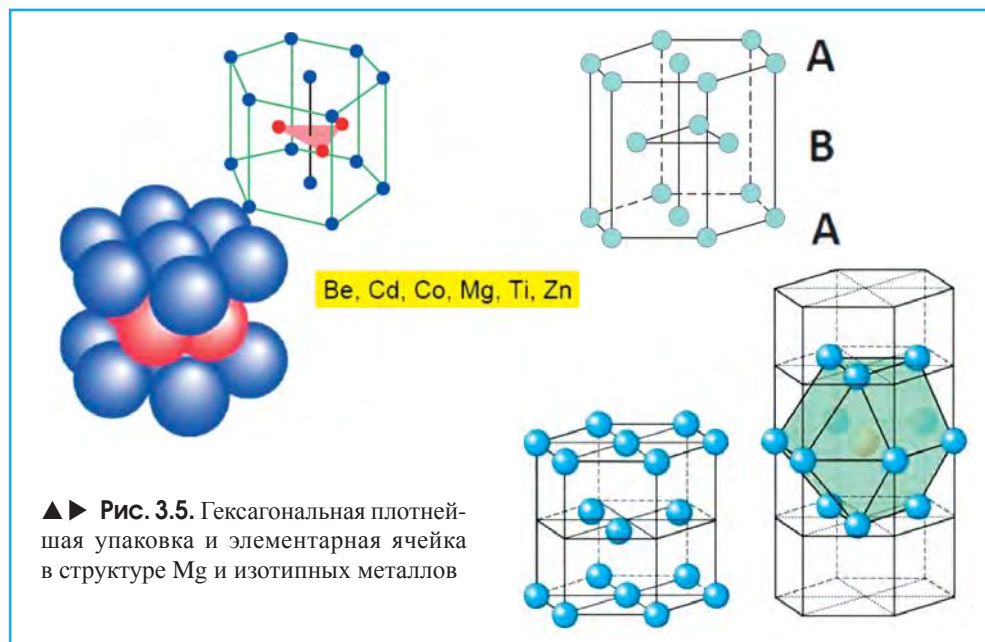
▲ Рис. 3.4. Кубическая объемно-центрированная ячейка в структурном типе вольфрама

переходят в гидрогётит $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гётит, лепидокрокит, пекораит, кассидит и другие вторичные минералы.

Железо и тэнит найдены во включениях в алмазе. Фиксируемое во включениях остаточное давление 1–7 ГПа указывает на их возможный захват в переходной зоне. Еще одна природная модификация железа (ϵ -форма) со структурой, содержащей гексагональную плотнейшую упаковку из атомов Fe, называется гексаферрум. Ниже, в разд. «Полиморфные формы железа и его соединения в ядрах Земли и планет земной группы» будет подробно показана важная роль этого минерала, найденного в Корякском массиве Красноярского края, в составе внутреннего ядра Земли. Находка содержащего гексаферрум включения в алмазе означала бы его захват на глубине, не меньшей 900 км. Предполагается, что железо, тэнит и гексаферрум – потенциально возможные аксессуарные фазы в переходной зоне и нижней мантии (Tschauer, 2019).

Структурный тип магния

Металлы со структурным типом (A3) характеризуются гексагональной Р-ячейкой и гексагональной плотнейшей упаковкой формирующих ее атомов (рис. 3.5). В этом структурном типе кристаллизуется свыше 12 металлов, в том числе большинство TR-элементов, легкие щелочноземельные Be и Mg, Ti, Zr, Hf, Tc, Re, Ru, Os, α -Co, α -Ni, Zn, Cd и др., а также ϵ -Fe – модификация, которая, по мнению ряда исследователей, составляет основу металлического ядра в центре Земли.



Структурный тип Mg мало подвержен искажениям, что проявляется в незначительных отклонениях отношений c/a в большинстве структур от идеальной величины 1.633, отмеченной в структуре α -Co.

Плотнейшие упаковки в структурах простых веществ

Плотнейший гексагональный шаровой слой – наиболее компактный способ укладки жестких сфер. При наложении таких слоев каждый шар оказывается в окружении 12 соседних на равных расстояниях, а плотность заполненного ими пространства составляет 74%. Представление о многослойных плотнейших упаковках дает рис. 3.6.

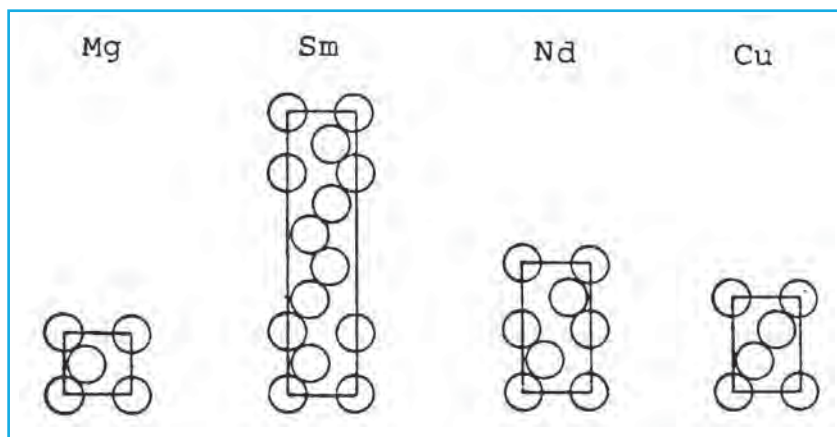


▲ Рис. 3.6. Формализованное изображение многослойных плотнейших упаковок

Среди простых веществ выделяются четыре наиболее распространенных структурных типа, различающихся последовательностью наложения слоев:

	Cu	Mg	Sm	Nd
Последовательность слоев	ABC	AB	ABABCBCAC	ABAC
% гексагональной упаковки	0	100	66.7	50

Удачный способ представления этих структур – изображение их ячеек в проекции на плоскость 11–20. На рис. 3.7 каждый шар соответствует одному слою. Расстояние по вертикали между слоями (d) составляет $\sqrt{2} \cdot a/\sqrt{3}$, где a – диаметр шара. Для структуры, содержащей N -слоев, идеальное отношение параметров ячейки c/a равно $N \cdot \sqrt{2}/\sqrt{3}$.



▲ **Рис. 3.7.** Последовательности плотноупакованных слоев в структурах металлов в проекции на плоскость (1 1 2 0): Mg – AB, Sm – ABABCBCAC, Nd – ABAC, Cu – ABC

Последовательная смена структурных типов, сопровождающаяся увеличением доли слоев гексагональной плотнейшей упаковки, прослеживается в ряду 14 редкоземельных элементов.

Ce	Pr,Nd	Sm	Cd,Tb,Dy,Ho,Er
ккк	кгкг	(кгг) ₃	(г) ₂

Согласно (Gschneidner, Valletta, 1968), формирование указанных структурных типов связано с участием электронов 4f-орбиталей в интерметаллических связях, которое определяется отношением радиуса металла к радиусу 4f-орбитали.

Отмечается, что в модификациях простых веществ, получаемых при высоких давлениях, растет доля элементов кубической упаковки. Например, α-Sm с 9-слойной плотнейшей упаковкой (кгг) при высоких давлениях сменяется модификацией с 4-слойной упаковкой (кг). Структуры Tb, Dy и Ho с гексагональной плотнейшей упаковкой (ггг) под действием давлений преобразуются в модификации с 9-слойной плотнейшей упаковкой (кггк). Cs при комнатных условиях характеризуются I-ячейкой, а при давлениях ~41 кбар формирует F-ячейку с кубической плотнейшей упаковкой атомов.

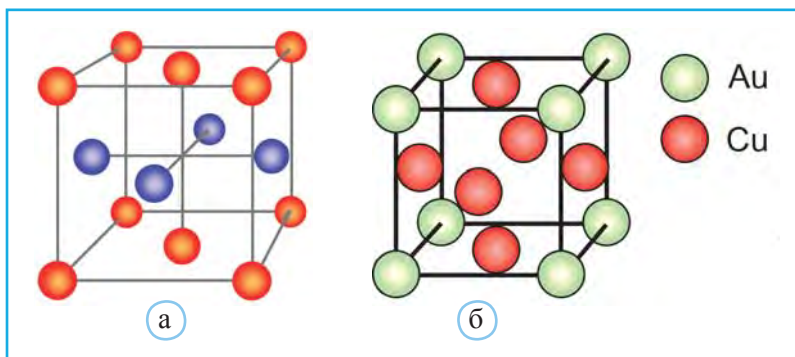
Интерметаллиды

Интерметаллиды – соединения металлов с металлами. Число этих соединений вместе с металлами, рентгенографически охарактеризованными в базе данных PDF-4+ (данные на август 2019 г.), приблизилось к 150 тысячам. По ряду свойств

к интерметаллидам близки силициды, фосфиды, карбиды, нитриды и другие соединения, которые в природе образуют 54 минеральных вида, установленные не только в земной коре, но и в лунных и метеоритных образцах. В этих структурах относительно небольшие атомы неметаллов (H, B, C, N) занимают пустоты между атомами металла, составляющими их основу. Иногда высказывается точка зрения, что интерметаллиды не должны признаваться самостоятельными минеральными видами, а должны рассматриваться как производные структур самородных металлов. Несмотря на то, что такое подобие, несомненно, существует, структуры интерметаллидов и прежде всего их пространственные группы не совпадают соответственно со структурами и симметрией образующих их компонентов. Среди структурно изученных неорганических соединений относительно лучшая кристаллохимическая изученность интерметаллидов определяется их большим прикладным значением. Если из всех химических соединений практическое применение находят около 1%, то у интерметаллидов этот показатель в 5 раз выше. Ниже рассматриваются основные типы интерметаллических структур.

Структуры замещения

Сплавы меди с золотом (рис. 3.8) образуют упорядоченные твердые растворы при охлаждении магматических пород ниже $\sim 385^\circ\text{C}$. В этих структурах часть атомов одного компонента замещена атомами другого сорта. Примером таких структур могут служить тетрааурикуприд CuAu (увеличение параметра кубической ячейки с 3.608 до 4.070 Å). В аурикуприде Cu_3Au координацию Cu образуют 8 атомов Cu и 4 атома Au, а атома Au – 12 атомов Cu. В купроауриде CuAu_3 координация атомов противоположная: $\text{Au}[\text{Au}_8\text{Cu}_4]$ и $\text{Cu}[\text{Au}_{12}]$, а в тетрааурикуприде CuAu координация меди – $\text{Cu}[\text{Cu}_4\text{Au}_8]$, Au – $\text{Au}[\text{Cu}_8\text{Au}_4]$ с чередованием плоскостей, образованных атомами Cu и Au. В от-



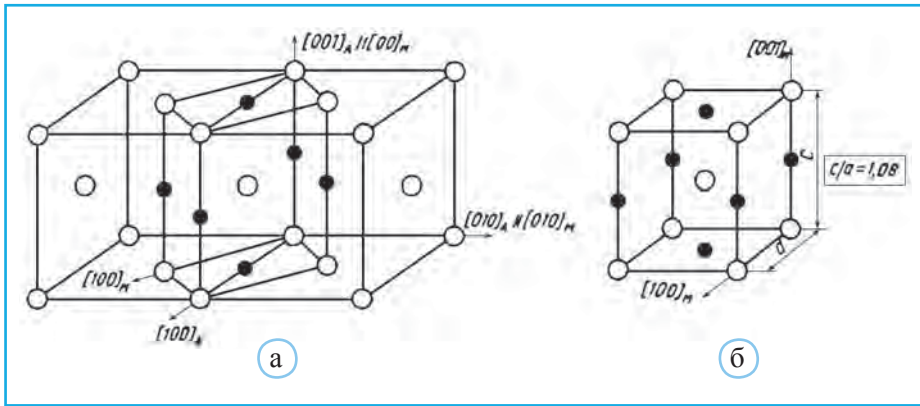
▲ **Рис. 3.8.** Структурные типы CuAu (а) (синие шары – атомы Cu, оранжевые – Au) и Cu_3Au (б)

личие от структуры Cu в тетрааурикуприде CuAu мотив взаимного расположения атомов предполагает изменение симметрии и типа ячейки, при котором кубическая F-ячейка Cu или Au трансформируется в тетрагональную P-ячейку, а в аурикуприде Cu₃Au и в купроауриде CuAu₃ – в кубическую P-ячейку. При образовании подобных структур разница в размерах радиусов замещающих компонентов составляет 10–15%. В реальных структурах замещения далеко не всегда достигается полное упорядочение участвующих в них атомов. Это означает, что в одной позиции могут находиться как одни, так и другие атомы. Сплав Cu с Zn называется латунью, а Cu с Ni – мельхиором. Природным интерметаллидом со структурой замещения является известный с древних времен сплав Au с Ag с разупорядоченным распределением обоих атомов – минерал электрум. При содержании Ag ~20 мас.% предполагается, что он приобретает упорядоченную структуру. С Au и Ag дает сплав ртуть Hg (минерал киноварь), структура которой, как отмечено выше, представляет собой ромбоэдрически искаженную (вытянутую вдоль [III]) ячейку Cu.

Структуры внедрения

К таким соединениям относятся фазы, структура которых состоит из атомов металла, расположенных в характерных для металлов гексагональных (Mg), гранецентрированных (Cu) или объемноцентрированных (α -Fe) кубических ячейках, а атомы неметаллов (H, N, C, B, P, O) расположены в пустотах между ними. Эти соединения объединены под названием **фазы Хэгга**. Они могут образовываться, если отношение радиусов атомов металла и неметалла равно или менее 0,59 (правило Хэгга). Когда это отношение больше 0.59, возникают более сложные структуры. В фазах внедрения, как правило, подрешетка атомов металла отличается от структуры исходного металла. Например, Ti обладает с.т. Mg, а V – I-ячейкой типа α -Fe, однако карбид TiC (хамрабаевит) и нитрид VN (уакитит) кристаллизуются в с.т. B1 (NaCl).

Примером структур этого типа может служить и мартенсит, кристаллизующийся в системе Fe-C, интенсивно изучаемой на протяжении последних 200 лет. Если стальную струну включить в сеть с электрическим током, то, имея большое сопротивление, она раскалится докрасна. В этот момент, прикоснувшись к ней влажной тряпкой, можно резко изменить свойства струны, которая станет хрупкой и необычайно твердой. Понять происшедшие изменения можно, проанализировав механизм структурной перестройки. В структуре α -Fe с кубической I-ячейкой недостаточно места для внедрения атомов C. Поэтому сталь – сплав Fe и очень небольших количеств C (0.025–0,05 мас.%). В процессе нагревания при температуре 906 °C I-ячейка α -Fe трансформируется в F-ячейку γ -Fe (рис. 3.9, а). Это означает, что одно из ребер кубической I-ячейки увеличивается до размера ее диагонали, $a \cdot \sqrt{2}$, т.е. новая ячейка становится F-типа. Это – структура γ -формы Fe, и она оказывается в состоянии вместить значительно большие количества углерода. При быстром охлаждении



▲ **Рис. 3.9.** Перестройка при быстром охлаждении кубической F-ячейки аустенита (с.т. γ -Fe) в тетрагональную I-ячейку мартенсита (с.т. α -Fe) (а); тетрагональная I-ячейка мартенсита (б). Атомы Fe – большие белые шары, атомы C (мелкие черные шары) – на серединах вертикальных ребер и в центрах граней 001 в октаэдрическом окружении

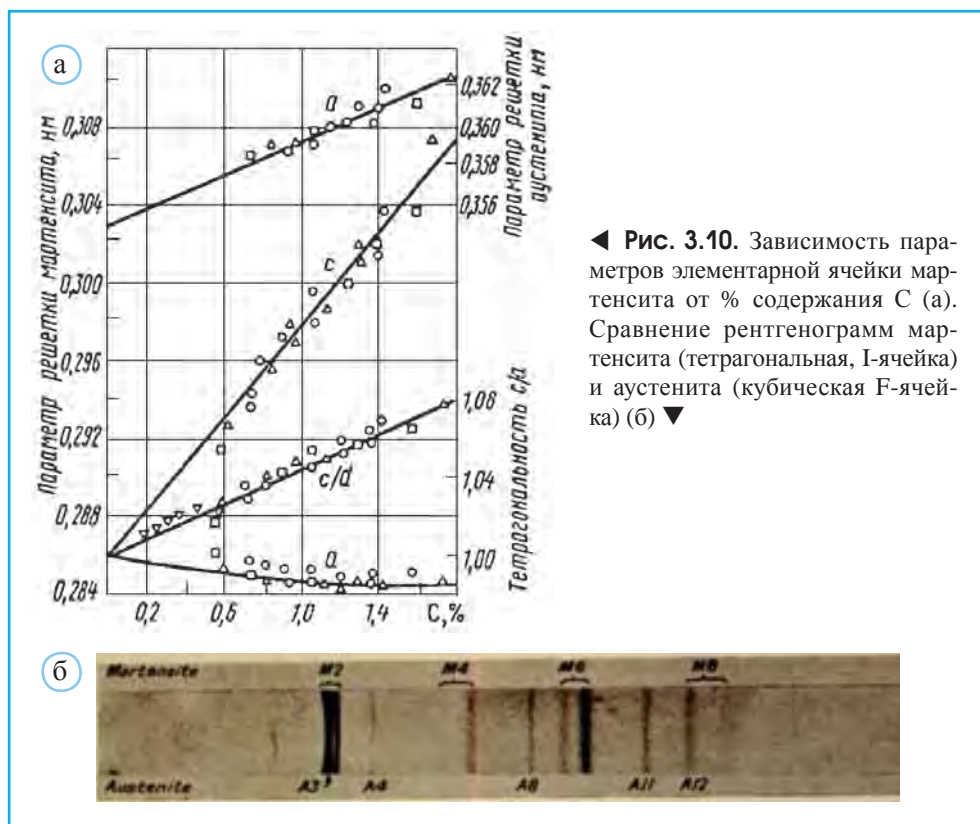
одно из ребер этой F-ячейки сокращается быстрее остальных и в какой-то момент становится равным $a \cdot \sqrt{2}/2$ (прежней F-ячейки). При этом структура снова приобретает I-трансляцию, но уже в тетрагональной ячейке, поскольку атомы углерода не успевают ее покинуть и приводят к ее деформации (рис. 3.9, б).

Именно этот материал, содержащий до 1.5 мас.% углерода, получил название мартенсит. Аустенит (γ -фаза) – высокотемпературная модификация железа с кубической F-ячейкой. Область устойчивости 910–1401 °С. Параметры элементарной ячейки мартенсита зависят от содержания углерода: мартенсит: $a = a_0 - 0.015p$; $c = a_0 + 0.118p$ (p – мас.% углерода (рис. 3.10, а). Неравенство параметров a и c в структуре мартенсита в отличие от аустенита отчетливо фиксируется рентгенографически (рис. 3.10, б).

Мартенситовая сталь (рис. 3.11, а) используется в изделиях, подвергающихся воздействию агрессивных сред. Для характеристики строения перегретой стали, в которой разделяются аустенит и мартенсит применяется название видманштеттенова структура (рис. 3.11, б).

Такой же структурой обладает метеорит Стонтон (1869 г.), упавший на территории штата Вирджиния в США (рис. 3.11, в). Образование видманштеттеновой структуры в нем связано с пластинками камасита (с.т. Fe) с низким содержанием Ni < 10 ат.%, выделившимися из высоконикелевого тэнита при скорости остывания 100 °С/млн лет. Предполагается, что подобные железные метеориты могут слагать ядра астероидов.

К структурам *внедрения* на основе с.т. NiAs можно отнести Ni_2In . Ее фрагмент NiIn полностью дублирует NiAs с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов In и с заполнением октаэдрических пустот половиной атомов Ni. Вторая половина атомов Ni, внедряясь в эту структуру, расположена внутри слоев из атомов In, оказываясь в центрах тригональных бипирамид с атомами In в экваториальной плоскости.



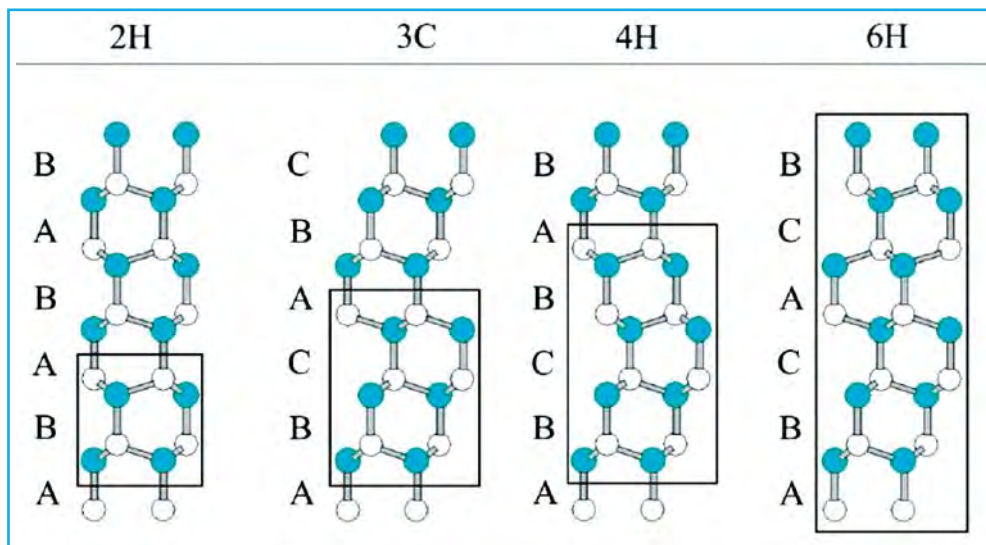
◀ **Рис. 3.10.** Зависимость параметров элементарной ячейки мартенсита от % содержания С (а). Сравнение рентгенограмм мартенсита (тетрагональная, I-ячейка) и аустенита (кубическая F-ячейка) (б) ▼



▲ ◀ **Рис. 3.11.** Лист мартенсита (а); видманштетенова структура с выделенными доменами мартенсита и аустенита (б); метеорит Стонтон (в)

Как уже отмечалось, с интерметаллидами легко сопоставляются соединения металлов с относительно небольшими атомами неметаллов. В этих структурах атомы неметаллов заполняют пустоты между атомами металлов, характер размещения которых отличается от образуемых ими структур простых веществ. В качестве примера можно привести структуры более 200 политипов карборунда SiC, в которых выделяются слои гексагональной и кубической плотнейшей упаковки, образованные атомами Si, с заполнением половины тетраэдрических пустот атомами С. Природная форма SiC, содержащая гексагональную плотнейшую упаковку атомов Si, называется муассанит. Ячейка SiC может содержать до 594 слоев плотнейшей упаковки. При этом параметр c возрастает до 1495 Å при $a = 3.06$ Å. Отношение радиусов $r_C : r_{Si} = 0.69$ гораздо выше свойственных тетраэдрической координации значений $\sim 0.20\text{--}0.41$. Однако образование этого структурного типа становится оправданным с учетом sp^3 -гибридизации, характерной для С и Si, при которой двухэлектронные пары направлены в сторону тетраэдрических вершин, что уменьшает существующие между ними силы отталкивания.

В структуре хамрабаевита TiC атомы Ti образуют плотнейшую кубическую упаковку с атомами С в октаэдрических пустотах, т.е. это полный аналог с.т. NaCl. Аналогичной структурой обладают чрезвычайно прочное TiN и VC. Как и в SiC, расположение атомов «хозяина» (Ti) отличается от структуры металлического Ti, характеризующегося гексагональной плотнейшей упаковкой. При этом атомы С сокращают расстояния между атомами Ti в TiC, повышая прочность этого соединения и соответственно его температуру плавления: $T_{пл}$ TiC 3100 °С, а металлического Ti 1700 °С. При дефиците атомов С кубическая структура TiC заменяется тригонально искаженной с упорядоченным послойным расположением пустых и заполненных



▲ **Рис. 3.12.** Наиболее распространенные политипы SiC: слева направо: 2H – 2-слойный гексагональный (муассанит), 3C – 3-слойный с кубической плотнейшей упаковкой, 4H – 4-слойный гексагональный и 6H – 6-слойный гексагональный (по Mitridis, 2011)

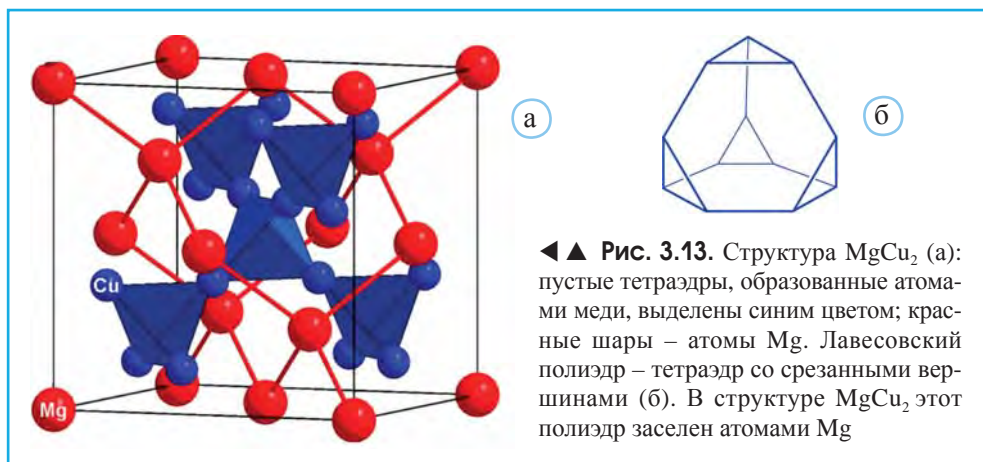
атомами С октаэдров. Переменный состав соединения передается формулой TiC_{1-x} где $0 < x < 0.5$ и таким образом при $x = 0.5$ структура представляет собой плотнейшую кубическую упаковку атомов Ti с заполнением атомами С 1/2 октаэдрических пустот. В V_2C и Nb_2N неметаллические атомы также заполняют половину октаэдрических пустот, но в 2-слойной плотнейшей упаковке, а в $Hf_3N_2 - 2/3$ пустот в 9-слойной плотнейшей упаковке.

Муассанит, хамрабаевит и когенит Fe_3C , который рассматривается ниже как один из возможных компонентов ядра Земли, входят в число 10 главных природных карбидов. Названия и формулы других минералов этой группы представлены ниже: хаксонит $(Fe,Ni)_{23}C$, исовит $(Cr,Fe)_{23}C_6$, ниобоккарбид $(Nb,Ta)C$, кусонгит WC , танталкарбид $(Ta,Nb)C$, тонгбаит Cr_3C_2 , ярлонгит $(Cr_4Fe_4Ni)C_4$.

Структуры интерметаллидов с особым характером атомной упаковки

На основе представлений о плотнейших упаковках можно описать и структуры ~300 интерметаллических соединений с общей формулой AB_2 , объединенных под названием **фаз Лавеса**. Это самая многочисленная группа интерметаллидов с отношением радиусов атомов металла в пределах 1.05–1.67. Часть этих соединений установлена в природе и встречается, главным образом, среди скоплений цинкистой меди (β -латуни) $CuZn$. К такого рода минералам относятся золотосодержащие хунчунит Au_2Pb и мальдонит Au_2Bi .

В этих структурах атомы А расположены по закону плотнейшей упаковки, тип которой меняется от чисто кубической ($MgNi_2$) до чисто гексагональной ($MgZn_2$). Известны фазы Лавеса и со структурами на основе 4-слойной ($MgNi_2$), 9-слойной $Mg(Zn,Cu)_2$ и других видов плотнейших упаковок (табл. 3.2).



**Различные типы плотнейшей упаковки атомов А
в структурах фаз Лавеса АВ₂**

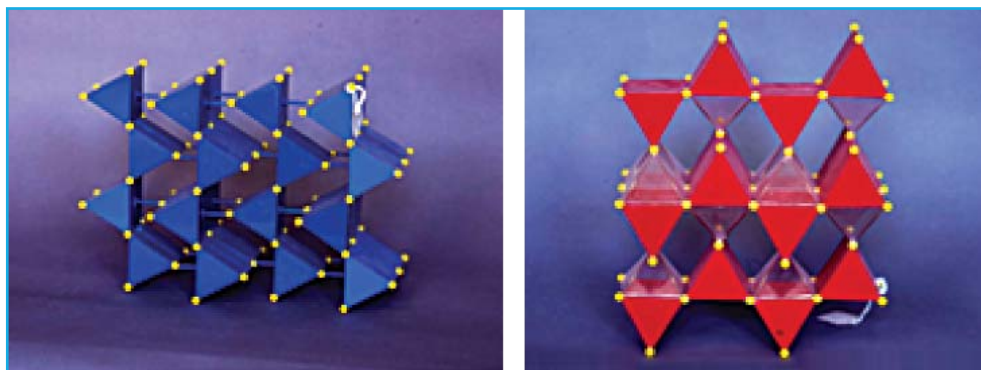
Соединение	Тип плотнейшей упаковки атомов А	% гексагональной упаковки
MgZn ₂	ГГГ	100
Mg(Zn,Cu) ₂	ГГГК	75
Mg(Zn,Cu) ₂	ГГК	67
Mg(Zn,Cu) ₂	ГГКГК	60
MgNi ₂	КГКГ	50
Mg(Ni,Cu) ₂	ГКК	33
MgCu ₂	ККК	0

По Н.В. Белову, для фаз Лавеса с плотной упаковкой сферических атомов характерно отношение объемов атомов А:В ~ 2:1 и, как отмечено выше, в упомянутых в табл. 3.2 Mg-содержащих фазах Лавеса $r_A(\text{Mg}) : r_B = 1.1-1.3$.

Кубическая плотнейшая упаковка в структурном типе MgCu₂, насчитывающем около 165 представителей, образована лишь половиной атомов Mg. Вторая половина этих же атомов заполняет 1/2 тетраэдрических пустот. В итоге расположение атомов Mg в MgCu₂ оказывается полностью аналогично позициям атомов С в структуре алмаза, а в MgNi₂ – лонсдейлиту. Атомы В образуют тетраэдры, внедряющиеся в промежутки между атомами А.

Фазы Лавеса – компактные структуры с высокими координационными числами. В ближайшее окружение атомов А входят 12 атомов В, образующих тетраэдр со срезанными вершинами. К.ч. атомов В также равно 12 (6А + 6В). Координационный полиэдр атомов А, названный лавесовским, входит в число (13) полуправильных тел Архимеда, объединяющих многогранники с равными ребрами. Полуправильными эти многогранники называются потому, что в отличие от пяти правильных тел Платона они содержат грани двух типов. Целесообразность образования такого полиэдра ниже по сравнению с другими 12-вершинниками, кубоктаэдром или икосаэдром, поскольку расстояния от центра этого полиэдра до вершин не равны расстояниям между вершинами.

Интересно, что некоторые интерметаллиды геометрически подобны широко известным силикатам. Так, например, структуры фазы Лавеса MgCu₂ и кристобалита геометрически дополняют одна другую. Как отмечено выше, в структуре MgCu₂ выделяется каркас из заполненных лавесовских полиэдров и пустых тетраэдров. В кристобалите, наоборот, заселяются тетраэдры и не заняты 12-вершинные лавесовские полиэдры. Аналогия особенно заметна, если в структуре кристобалита вертикально сориентировать ось 3. Тогда в обеих структурах выявятся колонки из двух связанных по граням лавесовских полиэдров, чередующихся с парой тетраэдров. В MgNi₂ такие пары лавесовских полиэдров чередуются с 4 пустыми тетраэдрами. Одновременно в этой структуре содержатся колонки, целиком состоящие из заполненных лавесовских полиэдров.



▲ **Рис. 3.14.** Катионное $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}$ распределение в оливине (слева). Структура Ni_2In (справа)

Другой пример общей конституции интерметаллидов и силикатов представляют собой структуры граната $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гроссуляр) и Bi_4Rh . Их подобие легче выявляется, если формулы примут вид $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Rh}_3\text{Bi}_{12}$. Тогда нетрудно заметить, что Bi занимает позиции атомов O, а Rh – позиции Ca в структуре граната при вакантных положениях Si и Al. Как отмечено Н.В. Беловым, подобие с.т. граната со структурами некоторых интерметаллидов позволяет лучше понять, почему для некоторых его представителей характерны такие металлические свойства, как, например, ферромагнетизм.

Распределение атомов металла в структуре ранее рассмотренного Ni_2In вполне соответствует расположению катионов (Mg,Fe) и Si в структуре оливина (рис. 3.14). В обеих структурах выделяются колонки из тригональных призм, в центрах которых расположены атомы In и Si соответственно.

Подобные примеры, по мнению некоторых известных кристаллохимиков, указывают на ряд узких мест в ионной модели строения кристаллов, в которой важная роль принадлежит размерным соотношениям между крупными анионами и мелкими катионами (Hyde, 1986; Hyde, Andersson, 1989). Постоянство межатомных расстояний между атомами металлов и подобие их распределения в химически различных соединениях подчеркивают целесообразность использования для объяснения кристаллических структур величин атомных «радиусов отталкивания», подтверждаемых картами электронной плотности, которые рассчитываются на основе прецизионных структурных исследований кристаллов.

К категории интерметаллидов следует отнести и **фазы Цинтля** – бинарные, тройные и более сложные соединения, включающие наиболее активные s-металлы (внешняя электронная оболочка содержит первые два s-электрона) наряду с металлами и неметаллами IIIa–VIa гр. В этих соединениях образуются группировки одинаковых атомов (металла или неметалла).

Примеры фаз Цинтля – высшие бориды (CaB_6 с октаэдрическими группировками B_6), $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, в котором могут быть выделены группы $[\text{Li}_{22}\text{Si}_4]^{6+}$ и $[\text{Li}_{20}\text{Si}_6]^{4+}$, двойной силицид Li_8MgSi_6 , в котором сосуществуют группы Li_8MgSi с кольцевыми группами Si_5 , и др.

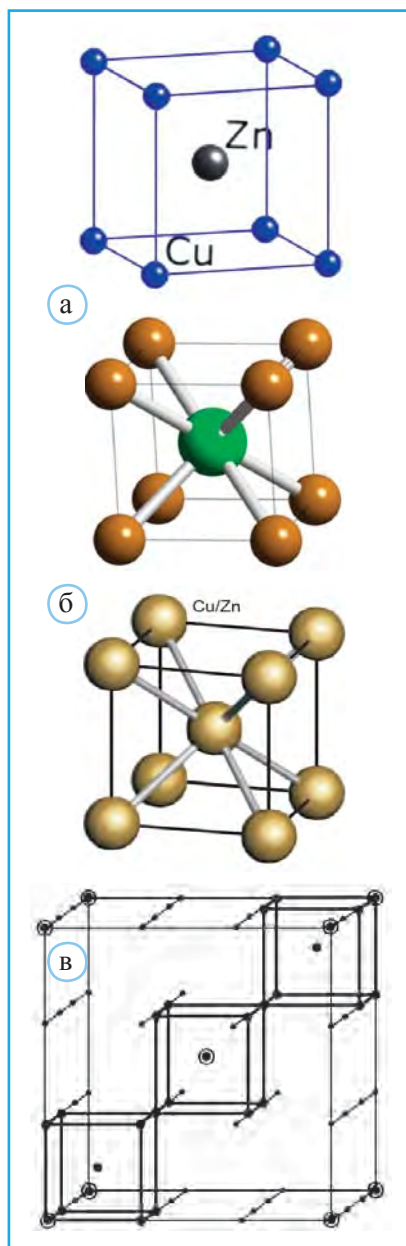
Правило валентно-электронной концентрации

Структуры металлов и интерметаллидов подчиняются **правилам валентно-электронной концентрации**. Их определяющую при формировании структурных типов роль можно проиллюстрировать на примере соединений – аналогов γ -латуни Cu_5Zn_8 , строение которой было определено в 1926 г. сотрудниками Брэгга по Манчестерской лаборатории А.Дж. Брэдли и Дж. Тьюлисом (Bradley, Thewlis, 1926).

Чтобы лучше представить эту структуру, следует вспомнить, что латунь (сплав Cu и Zn) кристаллизуется в трех основных структурных типах: α -, β - и γ -. Структуры α - (с.т. CsCl) и β -форм изображены на рис. 3.15 (а и б). Из их сравнения следует, что главное отличие β -формы определяется разупорядоченным распределением атомов Cu и Zn, что позволяет отнести ее структуру к аналогам с.т. W. В основе структуры γ -формы (рис. 3.15, в), образующейся при увеличении содержания Zn, – объемноцентрированная кубическая ячейка ($a = 8.85 \text{ \AA}$). Ее параметр увеличен в 3 раза по сравнению с ячейками α - и β -форм, и в ней содержатся 52 атома: 20 Cu и 32 Zn, которые разупорядочены в своих позициях.

Такую ячейку можно представить как результат объединения 27 маленьких кубических объемно-центрированных субъячеек с $a = 2.95 \text{ \AA}$, с которыми связаны наиболее сильные линии в рентген-дифракционном спектре. В общей сложности ячейка γ -латуни могла бы содержать 54 атома, а на самом деле в ней присутствуют 52 атома. Ее объемную центрировку можно сохранить, если убрать атомы в вершинах большой ячейки и в ее центре. Тогда общее количество атомов сократится до 52, а I -центрировка, характерная для β -модификации, не изменится.

Впервые внимание к величине валентно-электронной концентрации, т.е. отношению



▲ **Рис. 3.15.** Структуры α -, β - и γ -латуни (а, б и в соответственно): а – под CuZn изображена структура CsCl

общего числа валентных электронов к числу атомов в конкретной фазе, привлек У. Юм-Розери в 1920 г. Впоследствии эти представления получили развитие в работах А. Вестгрена с соавторами, которые показали, что при одинаковых значениях валентно-электронной концентрации возникают определенные структурные типы. Обычно число свободных электронов, выделяемых атомом, равно его валентности. При этом Cu рассматривается как одновалентный катион, Zn – как 2-валентный, Al – как 3-валентный и т.д. Переходные элементы Fe, Ni, Co и другие не поставляют в общий баланс свободных электронов, так как их внутренние незаполненные электронные оболочки поглощают выделяемые этими атомами электроны. Таким образом, для разных по своей стехиометрии соединений, представленных в табл. 3.3, получаются одинаковые значения VEC ($21/13 = 1.62$), определяющие их кристаллизацию в рассмотренном выше структурном типе γ -латуни. Значение $VEC = 3/2 = 1.5$ характеризует интерметаллиды со структурным типом CsCl (например, α -CuZn), а величина $VEC = 7/4 = 1.75$ соответствует структурам с гексагональной плотнейшей упаковкой (например, сплав серебра с алюминием или $MnZn_7$).

Таблица 3.3

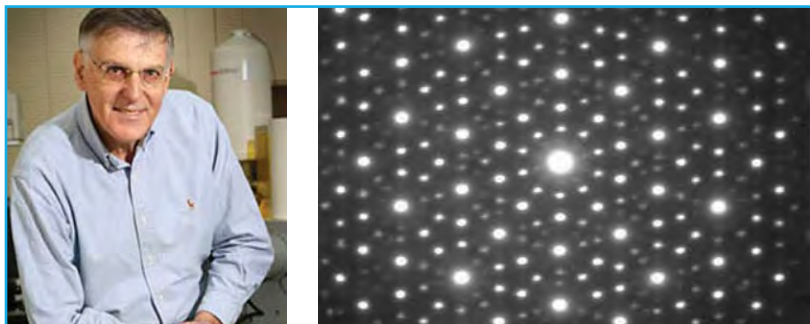
**Валентно-электронная концентрация
для структурных аналогов γ -латуни**

Соединение	Число валентных электронов	VEC
Cu_5Zn_8	$1 \times 5 + 2 \times 8 = 21$	$21 : (5 + 8) = 21 : 13$
Cu_9Al_4	$1 \times 9 + 3 \times 4 = 21$	$21 : (9 + 4) = 21 : 13$
$Cu_{31}Sn_8$	$1 \times 31 + 4 \times 8 = 63$	$63 : (31 + 8) = 21 : 13$

Квазикристаллы среди минералов

Начало 80-х годов XX в. ознаменовалось открытием квазикристаллов – синтетических и природных интерметаллидов с дифракционной картиной, характеризующейся наличием поворотных осей, нарушающих представления о классических элементах симметрии. История этого открытия связана с именем Дана Шехтмана – Нобелевского лауреата, работавшего в то время в Национальном бюро стандартов (США). Утром 8 апреля 1982 г. (точная дата открытия, что, кстати, большая редкость, сохранилась благодаря лабораторному журналу Шехтмана) он изучал дифракционную картину, которая получалась после рассеивания пучка электронов на образце быстро застывавшего сплава интерметаллида алюминия и марганца $Al_{0.86}Mn_{0.14}$ (рис. 3.16).

Увидев расположение рефлексов на этом отпечатке, Шехтман был крайне удивлен. По его собственным словам, он даже произнес вслух фразу (в лаборатории он был в тот момент в одиночестве), которую можно перевести как «Нет такого зверя»,

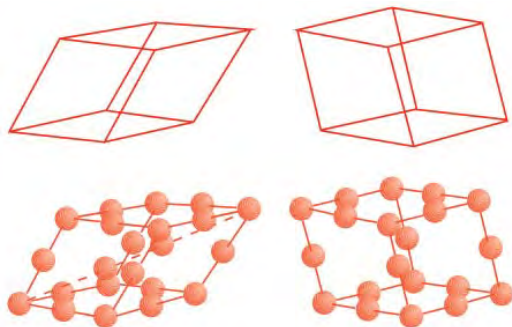
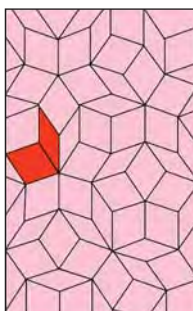


▲ **Рис. 3.16.** Дан Шехтман – Нобелевский лауреат 2011 г. Дифракционная картина $\text{Al}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$

сделав в журнале запись: «10-го порядка???»», имея в виду присутствие на снимке, отражающем симметрию кристалла, оси 10-го порядка. Получив еще несколько снимков, Шехтман нашел аналогию между структурой этого интерметаллида и икосаэдром, обладающим осью 5-го порядка. Соответствующую статью не сразу приняли в печать, но все же это необычное состояние вещества было впервые опубликовано в 1984 г. в журнале *Physical Review Letters*. В дальнейшем были установлены соединения с осями симметрии 8, 10, 12.

Представление о столь необычной симметрии дает мозаика известного британского математика и физика Роджера Пенроуза (рис. 3.17), в рамках которой рассматриваются особые типы неперiodического (с отсутствием трансляционной

► **Рис. 3.17.** Роджер Пенроуз и его квазипериодический паркет (справа). Внизу – «острый» и «тупой» ромбоздры – элементы решетки Аммана-Маккея, моделирующей симметрию квазикристаллов ▼

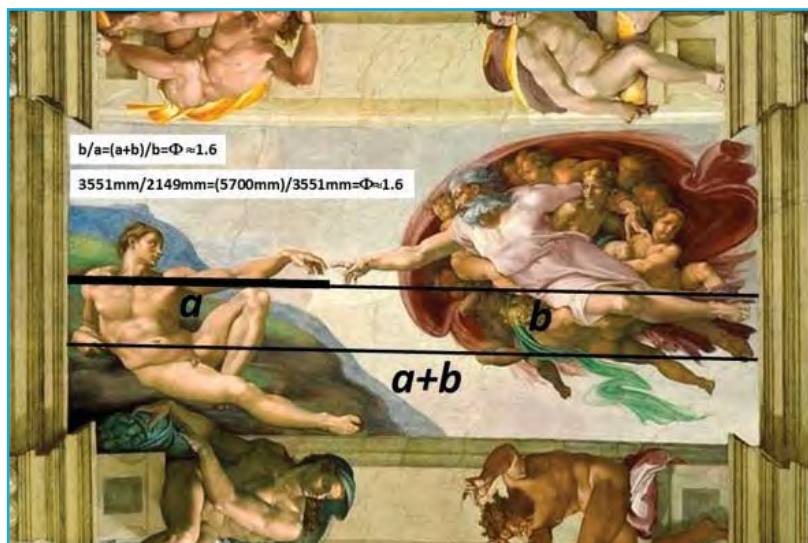


симметрии) разбиения плоскости, с повторением одинаковых фрагментов через неравные расстояния. Первый вариант такого двумерного разбиения содержал два типа ромбов – «толстых» и «тонких» с отношением первых ко вторым, равным золотому сечению 1.618..., величина которого связана с именем итальянского ученого Фибоначчи – Леонардо Пизанского (1170–1250).

Упоминание о золотом сечении Фибоначчи стоит завершить фото известной фрески Микеланджело Буонарроти «Сотворение Адама» (1511 г.) на стене Сикстинской капеллы в Ватикане (рис. 3.18). Отношение обозначенных на этой репродукции отрезков $b/a = (a + b)/b = \sim 1.618$, т.е. соответствует золотому сечению Фибоначчи. По мнению искусствоведов, эти пропорции должны притягивать взгляд смотрящего и создавать акцент на стремлении Бога к человеку, а человека – к Богу. Стоит добавить, что Р. Пенроуз запатентовал свою мозаику в 1997 г., однако орнаменты с подобной неклассической симметрией были известны с древних времен (рис. 3.19).

В 1982 г. Алан Маккей взял одну из мозаик Пенроуза и попробовал умозрительно расставить в ее вершинах атомы. После этого он рассчитал, какую дифракционную картину давал бы подобный гипотетический плоский материал, и обнаружил, что она должна обладать осью симметрии 5-го порядка. Позже вместе с Робертом Амманом он смоделировал так называемую решетку Аммана–Маккея – неперIODическое разбиение пространства на многогранники с аналогичным свойством – если в вершинах многогранника расставить атомы, то соответствующая дифракционная картина должна обладать неклассической симметрией.

Экспериментальное подтверждение этим расчетам структурами квазикристаллов дает основание заключить, что у них должен присутствовать дальний порядок в расположении атомов и поэтому возникает дифракционная картина. Ближним порядком обладают жидкости и аморфные тела. В живой природе осями 5-го порядка обладают морские звезды (возраст некоторых из них оценивается в 450 млн лет), а



▲ Рис. 3.18. Репродукция фрески Микеланджело Буонарроти «Сотворение Адама»



▲ **Рис. 3.19.** Фрагмент мозаики в Соборной Мечети (Джамех – Jameh) XIV–XV вв., Йезд, Иран, обладающей осью 10-го порядка

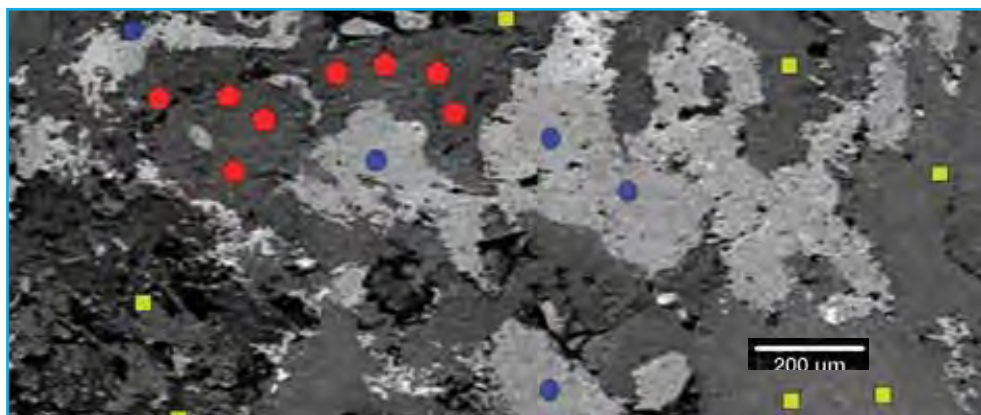
также листья деревьев, поэтому в настоящее время квазикристаллы рассматриваются как мост между живой и неживой природой.

Число интерметаллических квазикристаллов уже давно измеряется сотнями соединений. Они образуются при весьма высокой скорости охлаждения 104–106 К/с, когда расплав металла льется на вращающийся диск. Вначале их получали в биметаллических системах: Al–Mn, Ni–Cr, Cd–Yb и др., а затем перешли к трем и более компонентным, например Al–Cu–Fe и Al–Mn–Si, Al–Pd–Re. Многие свойства этих соединений еще до конца не изучены. Пока отмечается, что они обладают низким трением, высокой твердостью, хрупкостью и с повышением температуры растет их электропроводность, что абсолютно нетипично для металлов.

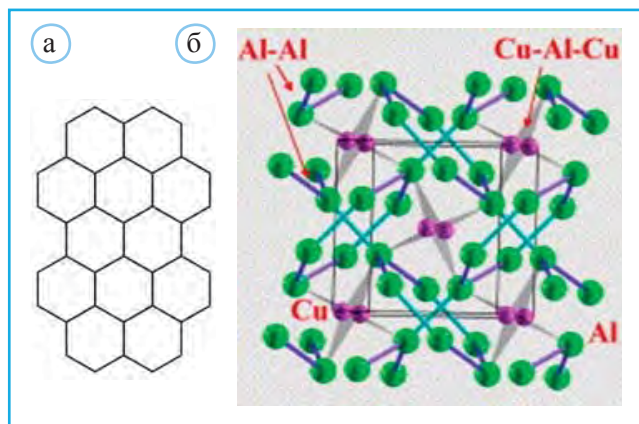
Сравнительно редкое проявление квазикристалличности среди синтетических интерметаллических соединений позволяло сделать вывод, что квазикристаллы представляют собой метастабильные фазы. Однако недавние находки в чукотских метеоритах теперь уже трех природных квазикристаллов (первый квазикристаллический минерал икосаэдрит (Al₆₃Cu₂₄Fe₁₃) был открыт в 2009 г.), а также ранее исследованные синтетические соединения, относящиеся к классу интерметаллидов и обладающие неклассической симметрией, не оставили сомнений в устойчивости этой формы существования материи и ее значимости в науках о Земле.

Икосаэдрит был найден в горах Корякского нагорья (Чукотка) в образце редкого минерала хатыркита CuAl₂ (рис. 3.20) со структурой, содержащей две системы взаимно перпендикулярных сеток б³ графитового типа (рис. 3.21, а), образованных атомами Al (б). При этом образуются пустоты в форме тетрагональных антипризм, занятые атомами Cu (рис. 3.21, б). Дифракционное исследование икосаэдрита указало на характерную для квазикристаллов икосаэдрическую симметрию (рис. 3.22).

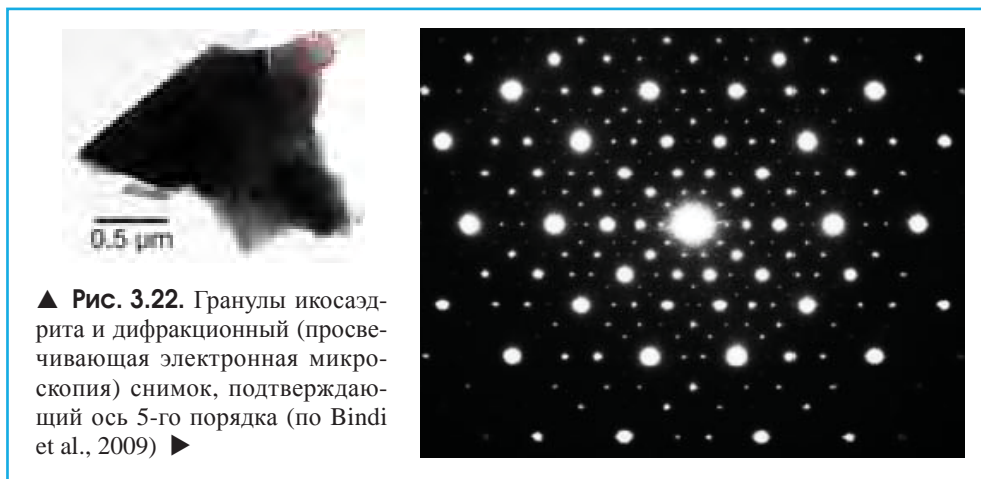
Сразу возник вопрос, в каких условиях мог образоваться этот минерал. Появилось подозрение, что икосаэдрит – побочный продукт какого-нибудь промышленного производства. В пользу этого свидетельствовало наличие в находке металлического алюминия, который в неокисленном состоянии почти не встречается в природе. Вместе с тем о его внеземном происхождении говорит ассоциация со стишовитом – минералом, кристаллизующимся при высоких давлении и температуре и часто встречающимся в метеоритах. Определение изотопного состава кислорода



▲ **Рис. 3.20.** Фото (в обратных электронах – BSE) образца метеорита, содержащего хатыр-кит (желтые квадраты), купалит CuAl (синие кружки) и икосаэдрит (красные пентагоны) (по Bindi et al., 2009)



◀ **Рис. 3.21.** Сетка CuAl_2 из гексагональных петель (а); структура CuAl_2 – аналога хатыр-кита (б). Зеленые шары – атомы Al, фиолетовые – Cu (по Grin et al., 2006)



▲ **Рис. 3.22.** Гранулы икосаэдрита и дифракционный (просвечивающая электронная микроскопия) снимок, подтверждающий ось 5-го порядка (по Bindi et al., 2009) ▶

позволило предположить, что минерал появился примерно 4,5 млрд лет назад во времена формирования Солнечной системы.

Со времени выхода этой публикации прошло 10 лет, и сейчас стало известно о находках в том же образце еще двух природных квазикристаллов – декагонита $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ с осью 10-го порядка и $Al_{62}Cu_{31}Fe_7$ – минерала, который, как и икосаэдрит, обладает икосаэдрической симметрией с осью 5-го порядка. Эти находки в сочетании с экспериментальными исследованиями позволяют высказывать новые идеи о кристаллизации квазикристаллов в галактике. При этом предполагается (Lin et al., 2017), что метеорит Хатырка вполне мог оторваться от астероида, а присутствующие в нем квазикристаллы образовались в две стадии:

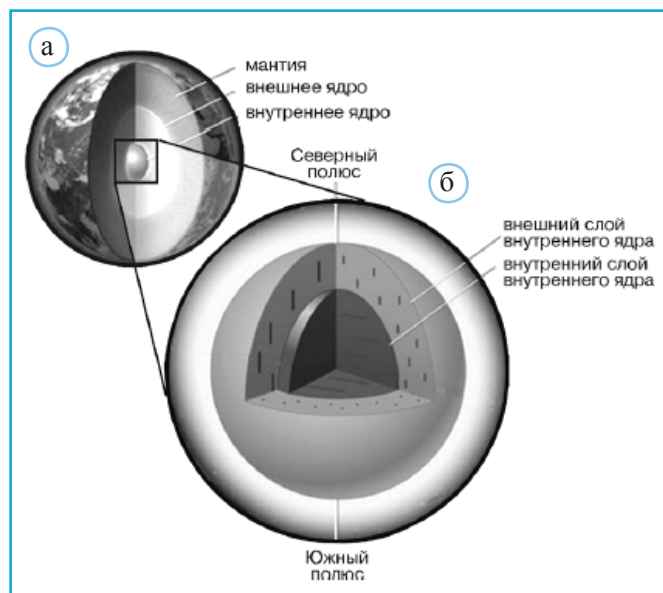
- 1) вначале (4.564 млрд лет назад) образовались сплавы, соответствующие системе Al–Cu–Fe;
- 2) позднее (600 млн лет назад) ударное воздействие сопровождалось их трансформацией и реакцией с метеоритным веществом (матрицей, включающей тонкозернистые силикаты – оливин (Fa 50–56), шпинель, глины и т.д.). Ассоциация чукотских квазикристаллов со шпинелеподобным аренситом $SiFe_2O_4$ также указывает на их связь с импактным воздействием.

Совершенно очевидно, что это сравнительно недавно открытое состояние вещества будет предметом многих дискуссий и основанием для новых идей в минералогической кристаллографии. Кроме минералогии эти данные, несомненно, открывают новые 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.

Полиморфные формы железа и его соединения в ядрах Земли и планет земной группы

Содержание Fe в ядре Земли составляет 85 мас.%. Оставшиеся 15 мас.% ядра приходятся на Ni, Si, C, S, O и H. Поэтому изучение форм присутствия и структурных трансформаций железа и его соединений в условиях высоких температуры и давления представляет для геологов особый интерес (Пушаровский, 2019).

Образование ядра Земли, составляющего 32% ее массы и 15% ее объема (мантия – 84%, земная кора – 1%), а также его состав – важнейшие вопросы, на которые пока не найден убедительный ответ. По мнению большинства исследователей, дифференциация вещества (разделение по плотности) внутри Земли с формированием металлического ядра и оксидно-силикатной мантии произошла в процессе ее аккреции, спустя примерно 30 млн лет после зарождения Солнечной системы и планет земной группы. Безусловно, одно из подтверждений присутствия железного ядра – устойчивость вращающейся системы, в центре которой сосредоточено более половины ее массы, а также момент инерции Земли, на ~18% меньший значения, которое характеризует сплошное тело с близкой к шаровой формой. Другой аргумент:



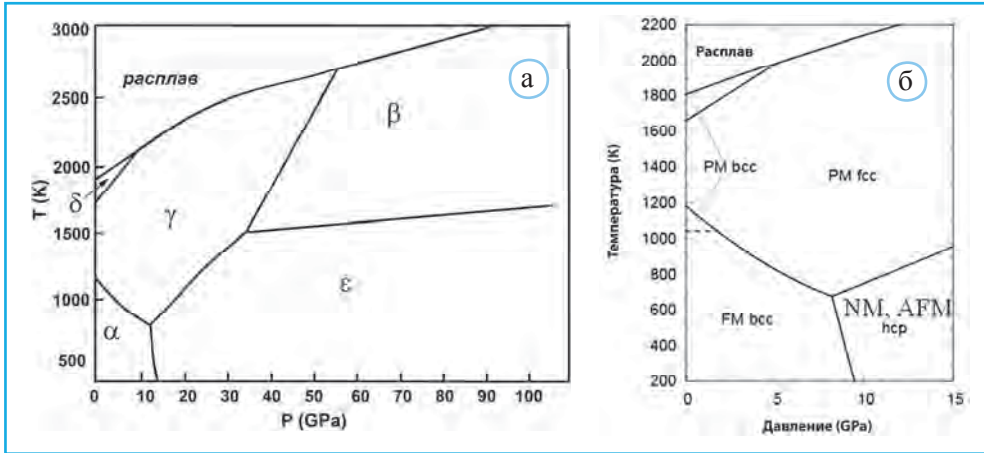
◀ **Рис. 3.23.** Строение ядра Земли (а) и новая модель ядра по (Wang et al., 2015) (б). Штрихи указывают на разную ориентировку кристаллов железа в соседних оболочках внутреннего ядра

300 лет назад И. Ньютон рассчитал, исходя из законов гравитации, что средняя плотность Земли должна быть в 2 раза больше плотности пород на поверхности и, таким образом, ближе к центру планеты должна быть сосредоточена ее значительная масса.

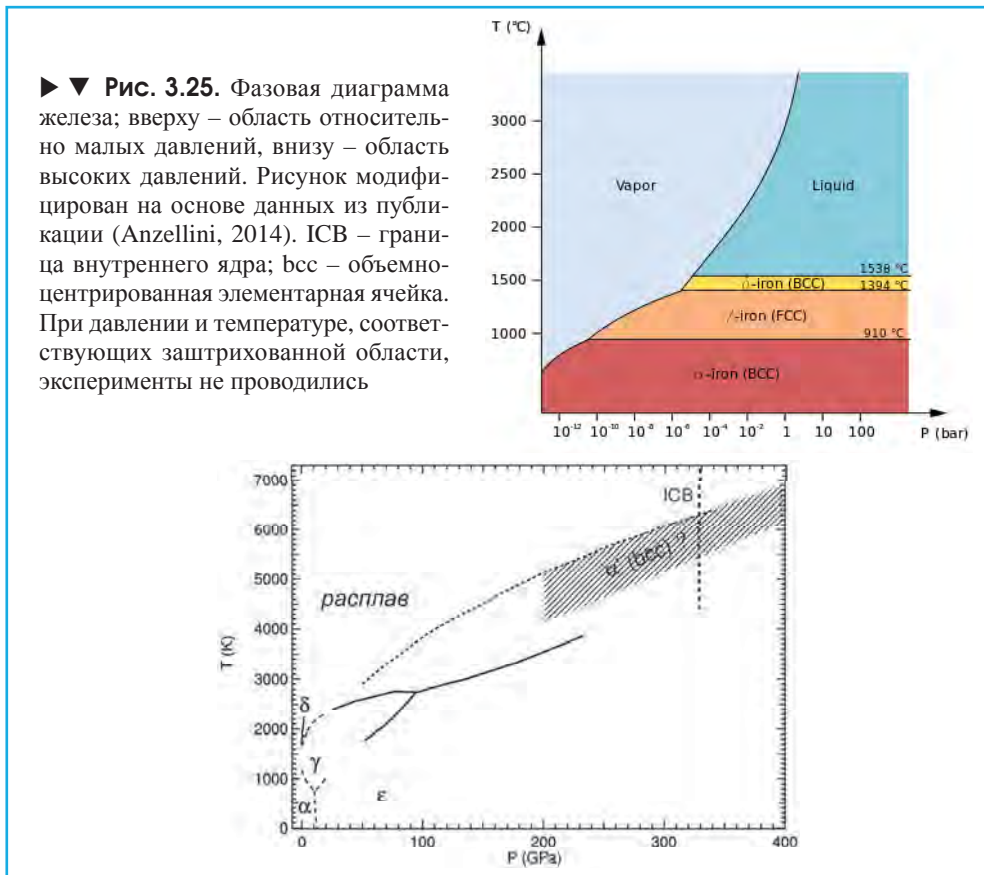
Согласно существующей модели ядра, на глубине 2,9 тыс. км под мантией располагается железоникелевое ядро. Оно имеет радиус около 3,5 тыс. км и состоит из двух слоев. Толщина внешнего слоя (внешнего ядра) достигает около 2,2 тыс. км. Внутренний слой твердый (1,3 тыс. км). Вместе с тем в последние годы высказываются предположения, что твердая сердцевина ядра Земли состоит из двух частей с примерно одинаковой мощностью 650 км (рис. 3.23).

Представления о составе ядра Земли в значительной степени связаны с оценкой устойчивости полиморфных модификаций железа. Фазовая диаграмма железа (Andrault et al., 2000) представлена на рис. 3.24, а. На ней выделены поля кристаллизации пяти полиморфных модификаций. Их различия определяются не только размерами и симметрией элементарных ячеек, но и магнитными свойствами (Ikeda et al., 2014).

Однако выделение β -модификации (Saxena et al., 1996), характеризующейся двойной гексагональной плотнейшей упаковкой атомов Fe, с самого начала было поставлено под вопрос. Совместное обсуждение с Д. Андро, автором работы (Andrault et al., 2000), позволяет заключить, что β -полиморф железа образуется под воздействием негидростатического давления. В условиях гидростатического давления переход от сравнительно низкотемпературных α - и ϵ -модификаций в более высокотемпературную γ -форму не сопровождается образованием β -полиморфа. Неслучайно, что опубликованная позднее фазовая диаграмма железа (рис. 3.25) уже не содержит эту модификацию (Anzellini, 2014). Вместе с тем присутствующая на этой диаграмме высокобарная α' -фаза с объемно-центрированной кубической (bcc) элементарной ячейкой была предсказана на основе теоретических модельных расчетов (Hrubiak et al., 2018).



▲ **Рис. 3.24.** Фазовая диаграмма железа. Рисунок (а) модифицирован на основе данных из публикации (Andraut et al., 2000). Греческие буквы внутри полей кристаллизации на обоих рисунках обозначают полиморфные модификации железа, различающиеся симметрией и физическими свойствами (б)

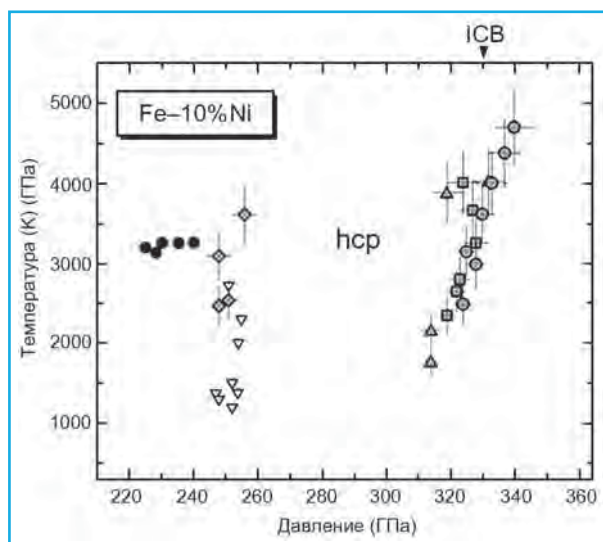


► ▼ **Рис. 3.25.** Фазовая диаграмма железа; вверху – область относительно малых давлений, внизу – область высоких давлений. Рисунок модифицирован на основе данных из публикации (Anzellini, 2014). ICB – граница внутреннего ядра; bcc – объемно-центрированная элементарная ячейка. При давлении и температуре, соответствующих заштрихованной области, эксперименты не проводились

Согласно (Wang et al., 2015), внутреннее твердое ядро Земли имеет двухслойную структуру и состоит из внутренней внешней оболочки и внутренней зоны. Соответственно можно допустить, что внутренний внешний слой содержит ϵ -Fe, а внутренний – α' -полиморф с объемно-центрированной ячейкой.

(Fe,Ni)-сплавы в ядре Земли

На основе геохимических оценок присутствие Ni в ядре составляет ~5 мас.%. Фазовая диаграмма Fe–10%Ni сплава представлена на рис. 3.26. Заметно, что сплав этого состава со структурой, содержащей гексагональную плотнейшую упаковку атомов металлов (Tateno et al., 2012), сохраняет устойчивость в условиях ядра Земли (давление ~340 ГПа и температура ~4700 К). Черные кружки на этом рисунке соответствуют структуре с объемно-центрированной кубической элементарной ячейкой, стабильной при более низких давлении и температуре (Dubrovinsky et al., 2007).



◀ Рис. 3.26. Фазовая диаграмма $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ (по Tateno et al., 2012). Символы на рисунке соответствуют экспериментально полученным соединениям

Минералогически возможные соединения железа в ядре Земли (силициды и карбиды железа)

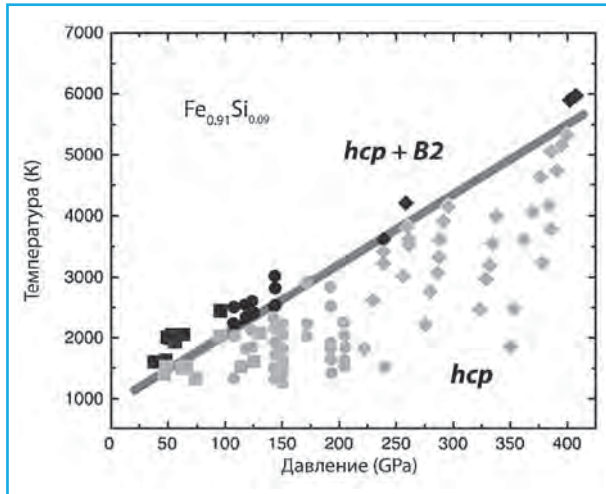
Средний атомный вес химических элементов в ядре Земли по ряду оценок ~49,3, тогда как атомный вес Fe – 55,85 (Бажанова и др., 2017). С этим несоответствием

связано заключение о присутствии в ядре сравнительно легких элементов S, Si, O, C, H в количестве 10–20 мол.%. Ниже будут рассмотрены их минералогически возможные соединения с железом.

Fe-силициды

Содержание кремния в ядре составляет ~5 мас.%. Рисунок 3.27 воспроизводит фазовую границу внутри диаграммы состояния для силицида $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$. При давлении и температуре, соответствующих области под этой границей, образуется силицид, содержащий гексагональную плотнейшую упаковку статистически расположенных атомов Fe и Si. Выше этой границы существует двухфазная система, в которой кроме этого соединения присутствует Fe-силицид со структурой типа CsCl (B2). В структурах обоих Fe-силицидов атомы Si замещают атомы Fe. При этом в Fe_3Si (структурный тип B2) атомы Si упорядоченно расположены в части кубов SiFe_8 , а сверхструктурная ячейка образована четырьмя подъячейками типа CsCl (Starke et al., 1997).

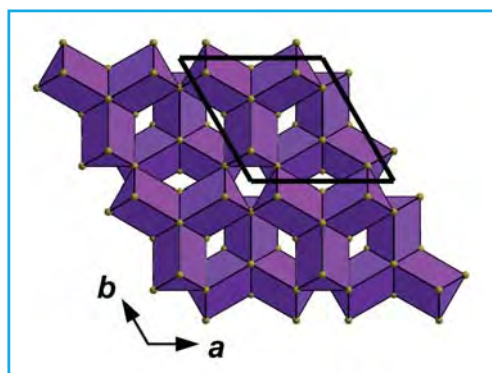
► **Рис. 3.27.** Силицид $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$. Ниже показанной границы кристаллизуется фаза с гексагональной плотнейшей упаковкой (hcp) атомов Fe и Si, выше – комбинация двух фаз $\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{0,09}$ с гексагональной плотнейшей упаковкой и со структурой типа CsCl (модифицировано, по Tateno et al., 2015)



Как следует из рис. 3.27, сочетание двух фаз (с гексагональной плотнейшей упаковкой и со структурой типа CsCl) должно быть более устойчиво в условиях внутреннего ядра, т.е. при более высоких давлении и температуре. Этот вывод еще раз был экспериментально подтвержден стабильностью двухфазной Fe-силицидной системы при давлении 1314 ГПа. Такое огромное давление возможно в центре экзопланеты с массой, в 3 раза превышающей массу Земли (Wicks et al., 2018).

Карбиды железа

В обзоре (Литасов, Шацкий, 2016б), посвященном составу ядра Земли, отмечено, что Fe-карбид Fe_7C_3 – доминирующая фаза в ядре Земли. Структура этого соединения представляет собой каркас из тригональных призм, в центре которых расположены атомы C, а в вершинах – атомы Fe (рис. 3.28).



▲ **Рис. 3.28.** Полиэдрический каркас в структуре Fe_7C_3 . В центрах тригональных призм – атомы С

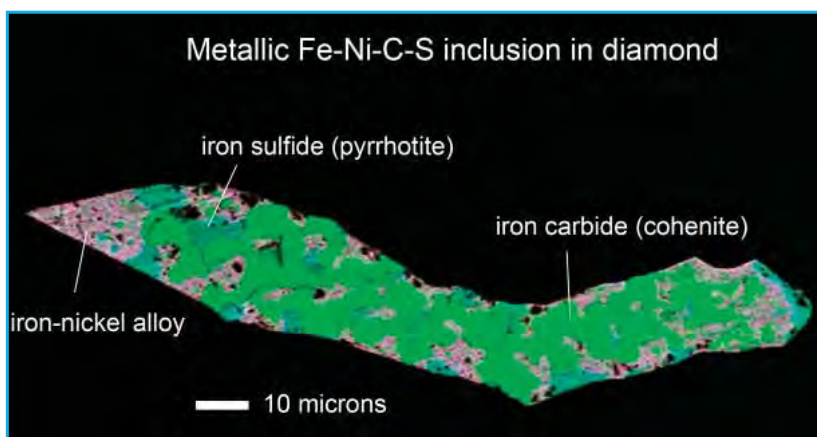
ного качества (рис. 3.29), образование которых, вероятно, происходило в нижней мантии на глубине более 700 км (Smith et al., 2016). Структура когенита может быть описана как каркас, состоящий из восьмивершинных полиэдров (рис. 3.30, а). В их вершинах расположены атомы Fe, а в центрах – атомы углерода.

Такую же координацию имеют атомы С в структуре Fe_2C , которую, согласно (Бажанова и др., 2012), следует рассматривать как наиболее вероятную углеродсодержащую фазу в условиях ядра Земли (рис. 3.30, б, в).

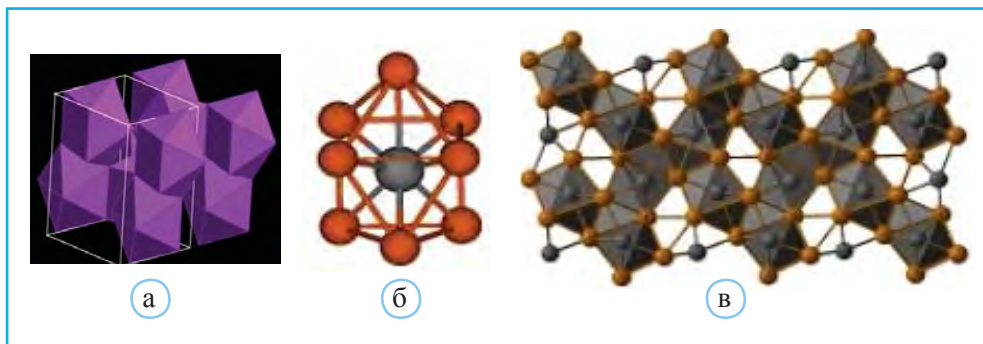
В этой части были рассмотрены структуры металлов, интерметаллидов, а также близких им по свойствам силицидов и карбидов, присутствие которых в ядре Земли можно предположить. В последующих разделах эти представления будут дополнены структурами высокобарических соединений железа с серой, кислородом и водородом.

Интерес к этому соединению, как к минералогически возможному в глубинных геосферах, заметно возрос в результате исследования трансформаций доломита при воздействии высокого давления (Dorfman et al., 2018). Оказалось, что при температуре ~ 2200 °С и давлении ~ 113 ГПа Mg-компонент доломита взаимодействует с Fe-фольгой с образованием алмаза, Fe_7C_3 и Mg-вюстита, а Ca-компонент в этих условиях метаморфизуется в мрамор.

Другой Fe-карбид – когенит, Fe_3C , был недавно установлен во включениях внутри больших алмазов ювелирного качества



▲ **Рис. 3.29.** Когенит Fe_3C (ярко зеленый цвет) во включении в глубинном алмазе (по Smith et al., 2016)



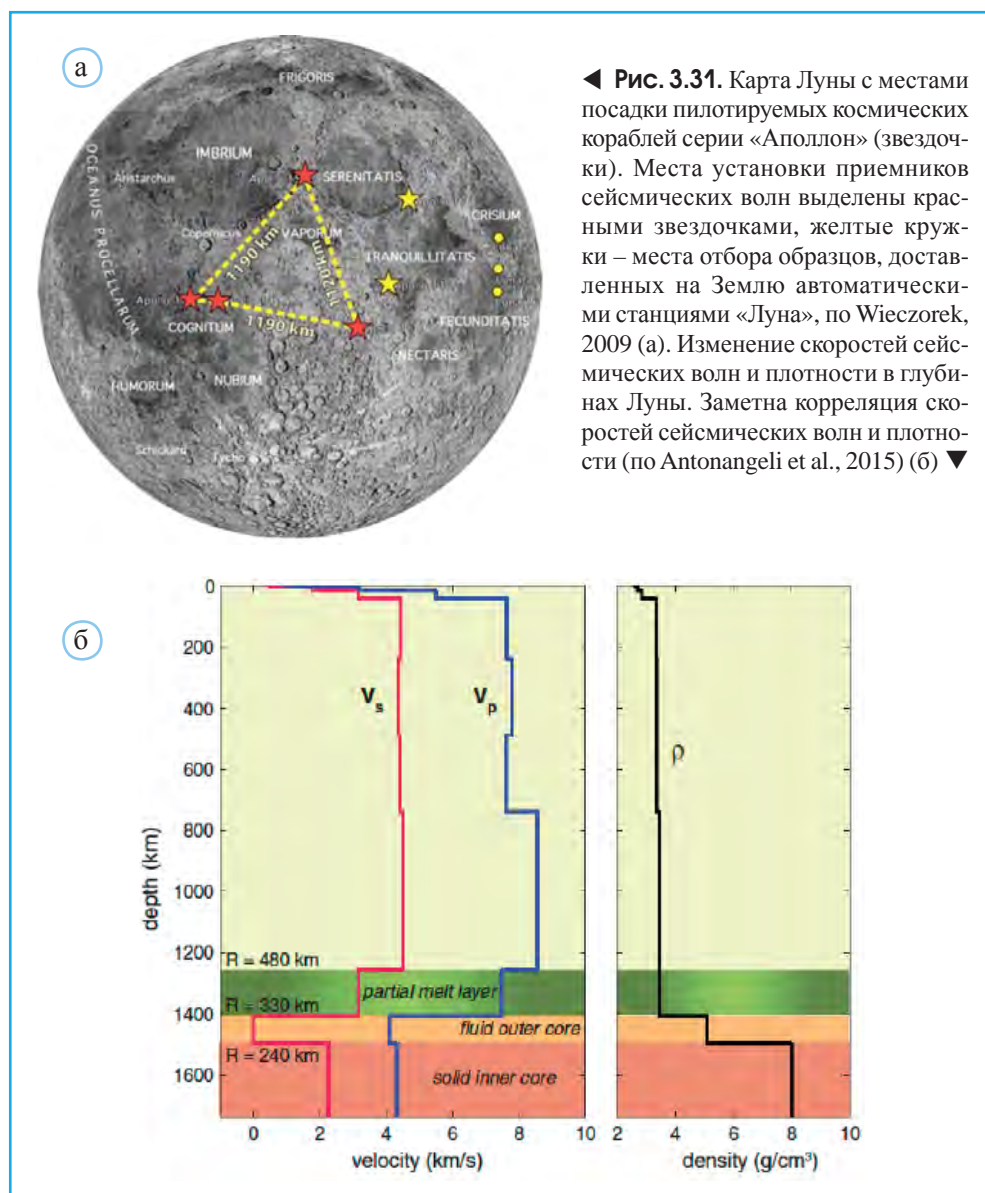
▲ **Рис. 3.30.** Структура когенита (а); С-полиэдр в структуре Fe₂C (б); каркас из CFe₈ полиэдров в структуре Fe₂C (в)

Железо в ядрах планет земной группы

В отличие от Земли ядра малых планет земной группы и их спутников, включая Луну, характеризуются меньшими величинами давлений и температур: Меркурий – давление ~8–40 ГПа, температура ~1700–2200 К; Марс – соответственно ~24–42 ГПа и ~2000–2600 К; Луна – ~5–6 ГПа и ~1300–1900 К (Пушаровский, Пушаровский, 2016). Соответственно, согласно (Tsujino et al., 2013), в глубинных оболочках этих планет должна быть устойчива γ -модификация Fe с гранецентрированной кубической элементарной ячейкой.

Кроме Земли, Луна – единственный небесный объект земной группы, на котором в рамках программы пилотируемых космических полетов на кораблях «Аполлон» были установлены приемники сейсмических волн. На рис. 3.31, а приведена карта Луны с местами установки приемников сейсмических волн. Изменение скоростей сейсмических волн в глубинах Луны коррелирует с увеличением ее плотности (рис. 3.31, б). На основе тщательного анализа этих данных, полученных по программе «Аполлон», и значения лунного момента инерции недавно разработана новая модель глубинного строения Луны (Antonangeli et al., 2015). В соответствии с этой моделью радиус Луны – 1740 км, а мантия простирается до глубины 1240 км. В интервале 1240–1410 км выделяется зона частичного плавления. Оболочка с глубинными размерами 1410–1500 км – внешнее ядро, которое по сейсмическим данным обладает свойствами жидкости, а в центре Луны, между 1500–1740 км, расположено твердое внутреннее ядро. Максимальная плотность Луны во внутреннем ядре 7.6–7.8 г/см³.

Важно отметить, что в ядре Луны при более умеренных по сравнению с Землей давлениях скорости сейсмических волн оказываются меньше значений, характерных для чистого железа или его сплавов, и отличаются от аналогичных параметров в ядре Земли. Именно поэтому была предложена двухслойная модель ядра Луны,

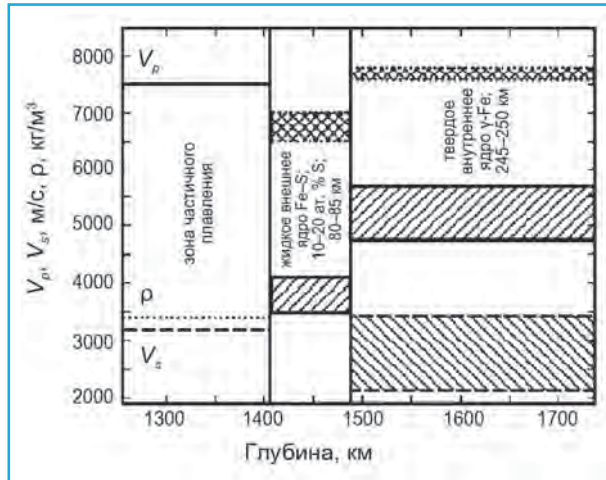


◀ **Рис. 3.31.** Карта Луны с местами посадки пилотируемых космических кораблей серии «Аполлон» (звездочки). Места установки приемников сейсмических волн выделены красными звездочками, желтые кружки – места отбора образцов, доставленных на Землю автоматически станциями «Луна», по Wiczorek, 2009 (а). Изменение скоростей сейсмических волн и плотности в глубинах Луны. Заметна корреляция скоростей сейсмических волн и плотности (по Antonangeli et al., 2015) (б) ▼

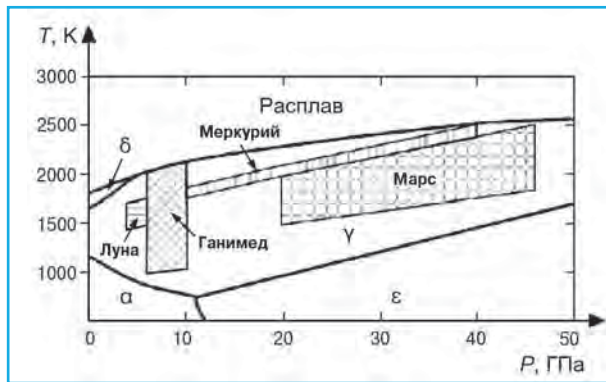
в которой в составе внешнего ядра кроме железа допускается присутствие серы в количестве 10–20 ат.%, а внутреннее ядро содержит твердое γ -Fe с гранцентрированной кубической элементарной ячейкой (рис. 3.32). На границе обеих выделяемых в ядре Луны оболочек температура оценивается в 1700–1900 К, а давление – в 5 ГПа. При этом общее содержание серы во всем лунном ядре составляет 3–6 мас.%, а во внешнем ядре оно повышается до 6–11 мас.%.

Ядра ряда других планет земной группы также содержат железо в качестве важнейшего компонента. Как следствие, исследование свойств этого металла при

► **Рис. 3.32.** Предполагаемая модель строения и состав ядра Луны, по (Antonangeli et al., 2015). Указана мощность внешнего и внутреннего ядра (км)



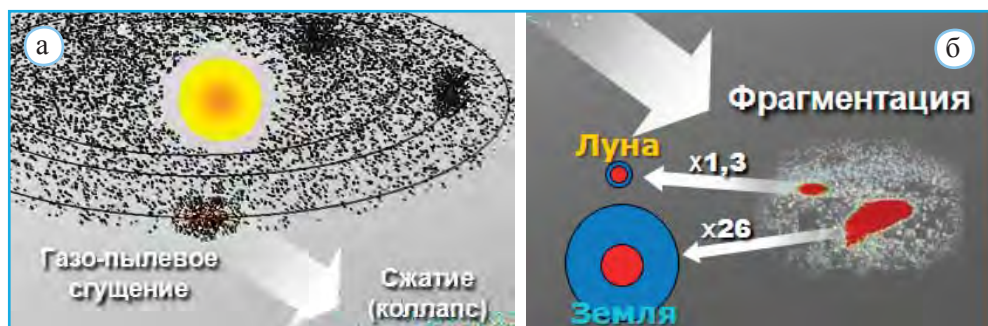
► **Рис. 3.33.** Интервалы давления и температуры в ядрах Марса, Меркурия, Луны и Ганимеда. Выделены поля устойчивости α -, β -, γ - и ϵ -модификаций Fe, по (Antonangeli et al., 2015)



высоких давлениях и температурах чрезвычайно важно. Фазовая диаграмма Fe приведена на рис. 3.25, б. На рис. 3.33 выделены интервалы давлений и температур, характерные для ядер малых планет земной группы (Меркурий, Марс) и их спутников (Луна, Ганимед – спутник Юпитера), при которых устойчиво γ -Fe. Различия в значениях этих параметров определяются разными планетными массами.

Обсуждая полиморфные формы железа в ядрах планет земной группы, следует указать на различие в изотопном составе железа в ядрах Земли и Луны (Галимов, 2019). В основе этих выводов лежит гипотеза формирования Земли и Луны в результате фрагментации общего протопланетного газопылевого скопления, предложенная Э.М. Галимовым в начале 2000-х годов. Модельные расчеты подтверждают идею о том, что в ходе этого процесса, сопровождающегося формированием двух неравных небесных тел (Земли и Луны, рис. 3.34, а) температура внутренней части газопылевого облака увеличивается по мере его сжатия.

В свою очередь, это приводит к последующей аккреции обоих тел, при которой больший фрагмент собирает на себя почти все оставшееся вещество первичного облака, а меньшему фрагменту достается лишь небольшая часть (рис. 3.34, б). Первоначально оба зародыша в равной степени обеднены железом. Однако в связи



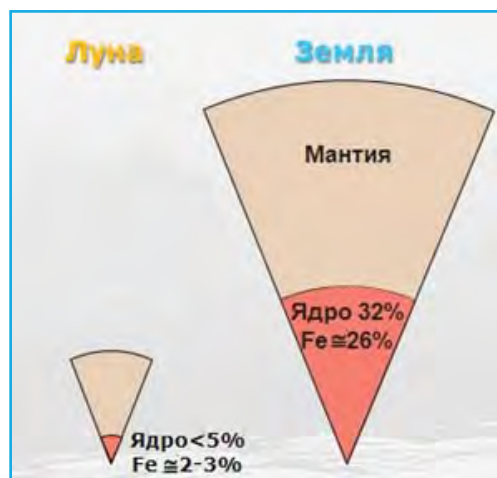
▲ Рис. 3.34. Протопланетное газопылевое скопление (а) и его фрагментация (б) (из презентации Э.М. Галимова, 2019)

с отмеченным выше возрастанием температуры и связанным с ним испарением ряда компонентов, но в меньшей степени железа, Луна оказывается обедненной Fe по сравнению с Землей. При этом ядро Земли аккумулирует 26% всего железа нашей планеты, а присутствие железа в ядре Луны предположительно составляет около 2–3% от его содержания в этом небесном теле (рис. 3.35).

Положения рассмотренной выше гипотезы позволяют заключить, что изотопные составы железа Земли и Луны должны быть в целом одинаковы. Однако результаты исследования изотопного состава лунных базальтов и химически близких к ним базальтов срединно-океанических хребтов (MORB), которые в значительной степени приближаются к мантийным, указали на обогащение тяжелым изотопом

^{57}Fe земных образцов (Okabayashi et al., 2020). Эти данные с высокой степенью вероятности указывают на обогащение земного ядра легким изотопом железа. А это, в свою очередь, хорошо согласуется с рассмотренной выше моделью образования Земли и Луны.

В этой части был затронут чрезвычайно сложный и интересный вопрос, связанный с представлениями об образовании Луны. В связи с этим следует отметить, что наряду с рассмотренной гипотезой фрагментации общего протопланетного газопылевого скопления большого внимания заслуживает так называемая гипотеза мегаимпакта или гигантского столкновения. В рамках этой модели протопланета (ее назвали Тейя) размером примерно с Марс столкнулась с прото-Землей на ранней стадии ее формирования, когда наша



▲ Рис. 3.35. Массовые содержания железа в составе Земли и Луны (верхние числа). Части этих количеств, сосредоточенных в их ядрах (нижние числа) (из презентации Э.М. Галимова, 2019)

планета имела примерно 90% нынешней массы. Удар пришелся не по центру, а под углом (почти по касательной). В результате большая часть вещества ударившегося объекта и часть вещества земной мантии были выброшены на околоземную орбиту. Из этих обломков собралась прото-Луна и начала обращаться по орбите с радиусом около 60 000 км. Гипотеза столкновения, предложенная в середине 70-х годов XX в., в настоящее время признается многими исследователями, поскольку она хорошо объясняет большое число имеющихся данных о химическом составе и строении Луны.



▲ **Рис. 3.36.** Атомиум – ячейка α -железа ($a = 2.9 \text{ \AA}$) увеличенная в 165 млрд раз. Символ всемирной Брюссельской выставки 1958 г.

Завершая этот раздел, можно напомнить, что радиус ядра Земли 3500 км. Он несоизмерим с параметром ячейки Fe (рис. 3.36), но многие особенности ядра можно понять лишь на основе структуры железа и его соединений.

4

Глава

ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

Правила валентно-электронной концентрации позволяют интерпретировать структурные типы простых веществ и интерметаллидов с металлической связью. Закономерности формирования структур простых неметаллических веществ с ковалентной связью становятся понятны на основе правила У. Юм-Розери: «Число наиболее близких к атому соседей равно $8 - N$ (N – число электронов во внешней оболочке атома, равное номеру группы)». Таким образом, это правило выявляет связь структурных особенностей со стремлением атомов укомплектовать свой внешний электронный слой 8 электронами (элементы малых периодов) или 18 электронами (элементы больших периодов). Положение этих элементов в Периодической таблице отражено на рис. 4.1.

IA	IIA											IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	IIIT	IVT	VT	VIT	VII T	VIII T				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Go	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po			
		A																

▲ Рис. 4.1. Граница внутри Периодической системы, разделяющая элементы со структурами, подчиняющимися правилу валентно-электронной концентрации (слева) и правилу Юм-Розери (справа)

Структуры инертных газов

Структуры большинства инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) представляют собой кубическую плотнейшую упаковку, т.е. относятся к с.т. Cu (рис. 3.1, а).

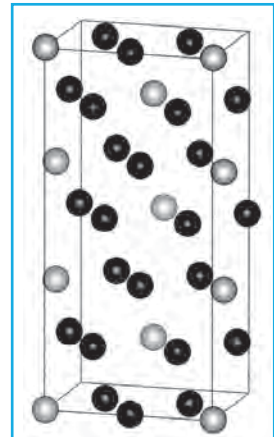
Лишь структура He содержит гексагональную плотнейшую упаковку и поэтому является аналогом Mg (рис. 3.5). Достаточно большие расстояния между атомами указывают лишь на слабые ван-дер-ваальсовы силы связи между ними, определяющие их высокую сжимаемость. Таким образом, эти структуры с ослабленными контактами между соседними атомами, относящимися к VIII группе Периодической системы, соответствуют правилу Юм-Розери. Представления о структурах инертных газов, а также ряда других газообразных при комнатных условиях веществ значительно расширились в последние годы благодаря развитию техники рентгеновских экспериментов при высоких давлениях (в первую очередь, с использованием алмазных наковален).

Инертные газы, водород и метан в земной коре и глубинных геосферах

He и Ne – наиболее инертные химические элементы (именно He обладает самым высоким потенциалом ионизации – 24.59 эВ). Однако оказалось, что в условиях высоких давлений инертные газы не всегда «инертны» и способны образовывать такие соединения, как $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$, ван-дер-ваальсовы NeHe_2 , NeH_2O , $\text{Ar}(\text{H}_2)_2$ и др. Поразительно, что при высоких давлениях (>30 ГПа) аргон и ксенон сохраняются в кристаллическом состоянии при более высоких температурах, чем железо, которое начинает плавиться раньше этих элементов. Несовместимые в общих позициях в структурах минералов земной коры Fe (*d*-элемент) и (*s*-элемент) K, а также Rb под влиянием высоких давлений способны образовывать сплавы. Тяжелые инертные газы (Xe, Kr, Ar) образуют соединения с Mg.

Твердое состояние этих элементов, возникающее под давлением, и знание структур соответствующих веществ чрезвычайно важны для решения ряда фундаментальных и прикладных задач современной геологии, материаловедения, планетологии и др. Прежде всего отметим, что структура водорода H_2 при давлении 57 кбар характеризуется гексагональной плотнейшей упаковкой, а метан CH_4 при 15 кбар – кубической плотнейшей упаковкой его молекул, которая лежит и в основе структуры азота.

Одна из геохимических загадок связана со сравнительно малым содержанием Xe в атмосфере Земли по сравнению с метеоритами (углеродистыми хондритами). Однако недавно было установлено, что в интервале давлений 150–200 ГПа и температур 1200–1500 °C ксенон вступает в реакцию с железом и никелем с образованием необычных соединений XeFe_3 и XeNi_3 (Stavrou et al., 2018). Обе структуры (рис. 4.2), несмотря на определенные различия,



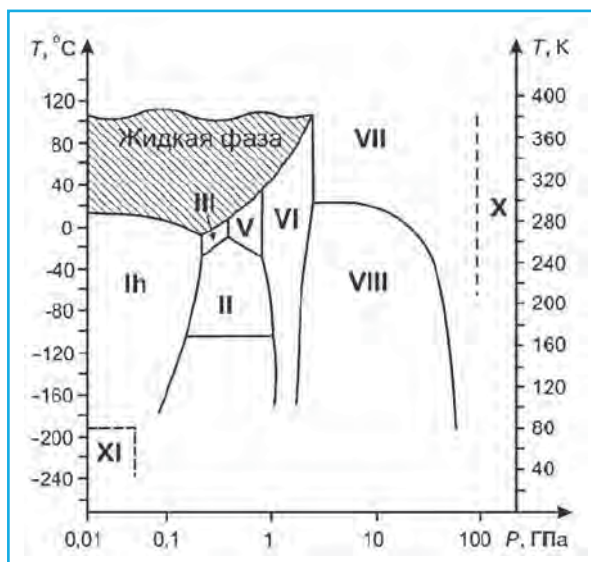
▲ Рис. 4.2. Структура Fe_3Xe , подобная Cu_3Au . Серые шары – атомы Xe, черные – атомы Fe (по Stavrou et al., 2018)

относится к структурному типу Cu_3Au (рис. 3.8, б). При этом их кристаллизация указывает на возможность концентрации ксенона в ядре с образованием подобных соединений и на соответствие его содержаний в космических объектах и на Земле.

Газогидраты: структура, ресурсы и возможная роль в геологических процессах

Одна из форм содержания газов в земной коре, привлекающая все большее внимание не только геологов, но и энергетиков, связана с газогидратами. Запасы углеводородов в газогидратах огромны: до $7.6 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Их скопления установлены на дне океанов и в криолитозоне. Это – кристаллические соединения, образующиеся изо льда, в структурных полостях которого содержатся молекулы газа.

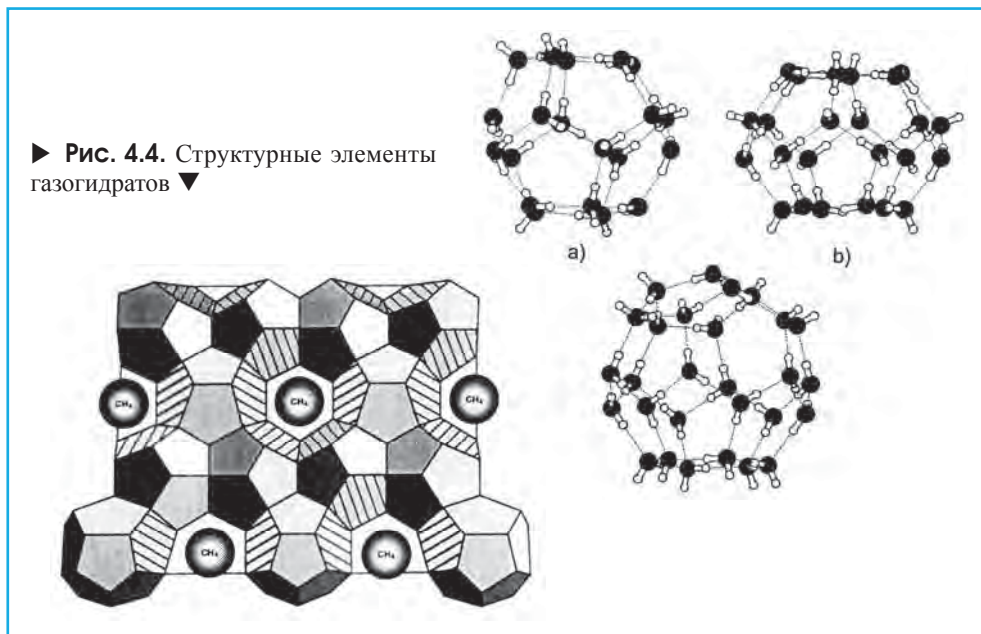
Фазовая диаграмма льда изображена на рис. 4.3. В природных условиях Земли вода кристаллизуется в одной модификации – Ih с гексагональной структурой, которая легко сопоставляется с гексагональной плотнейшей упаковкой. При этом каждый шар в такой упаковке будет соответствовать молекуле H_2O , объединяемой с четырьмя соседними H-связями, а общий мотив воспроизведет структуру лонсдейлита. Такое расположение молекул H_2O обуславливает наличие в структуре широких каналов. В процессе плавления льда молекулы H_2O «проваливаются» в эти каналы. Таким образом, повышается плотность воды, объясняя аномалию этого вещества при замерзании. Метастабильный кубический лед, который получают при температуре от -133 до -123 °С, имеет структуру алмаза.



▲ Рис. 4.3. Фазовая диаграмма льда. Давление (ГПа) дано в логарифмическом масштабе. Штриховкой выделена жидкая фаза

Структура самой молекулы Н–О–Н выглядит несколько парадоксально. Ее можно понять, приняв во внимание, что в связи между атомами вовлекаются $2p$ электроны атома О и $1s$ электроны атомов Н. В рамках этой модели следовало бы ожидать, что угол Н–О–Н будет равен $\sim 90^\circ$. Вместе с тем большая степень перекрытия орбиталей достигается, если приблизить атом Н к центру атома О. Однако при этом между протонами возникнут силы отталкивания, которые увеличивают угол Н–О–Н до 104.5° . Указанный эффект не столь заметен в таких соединениях, как H_2S , H_2Se и H_2Te , где внешние электроны S, Se и Te соответственно относятся к $3p$ -, $4p$ - и $5p$ -орбиталям, простирающимся дальше от ядра. Перекрытие с ними $1s$ -орбиталей атома Н не приведет к возникновению сил отталкивания Н–Н и значительному отклонению углов Н–А–Н от 90° (А – атомы S, Se, Te).

► Рис. 4.4. Структурные элементы газогидратов ▼



Представление о строении газогидратов дает рис. 4.4. Природные газогидраты в основном содержат метан CH_4 и углекислый газ CO_2 , которые, как и другие гостевые молекулы (H_2 , He, Ne), находятся в газообразном состоянии. На дне озера Байкал найдены газогидраты, содержащие молекулы метана CH_4 и этана C_2H_6 . На рисунке хорошо видно, что в структурах газогидратов имеются полости трех видов: 1) в форме пентагондодэкаэдров из 12 пятерных колец; 2) полости, образованные 12 пятерными кольцами и двумя шестерными; 3) полости из 12 пятивершинных граней и четырех шестивершинных.

При подъеме со дна на поверхность океана (рис. 4.5) из газогидратов выделяются газы и вода вокруг буквально вскипает. Газогидраты рассматриваются как важный энергетический источник будущего. В 1 см^3 газогидрата содержится $150\text{--}160 \text{ см}^3$ метана, который легко воспламеняется при повышении температуры содержащего его образца (рис. 4.6). Считается, что на 100 л газа автомобиль может проехать $\sim 300 \text{ км}$,



▲ **Рис. 4.5.** Разложение газовых гидратов при подъеме пробы на поверхность (Атлантический океан, глубина 2000 м)



▲ **Рис. 4.6.** Горение метаногидрата $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_4$ (по Hazen et al., 2013)

тогда как на 100 л газогидрата ~50 тыс. км. По мнению ряда экспертов, разработка промышленной добычи метана из газогидратов будет таким же крупным событием, как произошедшая ранее в США сланцевая революция.

В мае 2017 г. появилось сообщение о том, что китайские нефтяники первыми в мире добыли со дна Южно-Китайского моря «горючий лед» – гидрат природного газа. Образцы подняли с глубины более 1.2 км, а сама 200-метровая подводная скважина находилась в 285 км к юго-востоку от Гонконга. За восемь дней работы было добыто 120 м³ «горючего льда», содержание метана в котором составляло 99.5%. В основу примененной технологии положено плавление газогидрата на глубине под водой, и там же осуществляют сбор

выделяющегося газа. Работы по разработке залежей газогидратов ведутся в Канаде и Японии, однако пока только Китаю удалось создать экспериментальную технологию добычи из них метана.

Газогидраты и транспортировка газов по газопроводам

Гидраты углеводородов, кристаллизующихся в газо- и нефтепроводах, создают опасность их закупорки. Поэтому образование газогидратов учитывается при

транспортировке энергетического сырья по нефте- и газопроводам. Месторождения природного газа в России находятся в основном на Севере. Среднегодовая температура на Таймыре или Ямале ниже нуля градусов. Молекула метана с двумя молекулами воды образует кристаллогидрат. Его температура плавления 4 °С. Это означает, что в холодном климате газопровод забьется кристаллами, если не предпринимать специальных мер. Предотвратить кристаллизацию можно, добавляя в газовую смесь метанол. Для этого 200 тыс. т метанола самолетами или на баржах во время навигации по Енисею, Лене, Северной Двине, Оби ежегодно завозят по трассе газопровода. Через каждые 50 км стоят насосы и вкачивают метанол в газопровод, чтобы расплавить кристаллы газогидрата. В конечном счете метанол потребителю не мешает, так как его теплотворная способность даже лучше, чем у природного газа. На Ямале тонна метанола обходится в 500 дол., а его себестоимость – 150 дол. Удорожание идет за счет транспортировки. Сейчас в России разработана технология получения метанола непосредственно на трассе газопровода, что эффективно помогает транспортировке природного газа.

Палеоцен/эоценовый термический максимум и газогидраты

Палеоцен-эоценовый термический максимум – одно из самых значительных резких изменений климата в геологической истории фанерозоя, продолжавшееся несколько тысяч лет. Это геологическое событие произошло примерно 55 млн лет назад. Оно выразилось в резком потеплении климата Земли, значительном изменении состава атмосферы и вымирании некоторых биологических видов. Согласно палеоклиматическим реконструкциям, температура на континентах в это время увеличилась на 8 °С, а в Северном Ледовитом океане – на 10 °С.

Содержание углекислого газа в атмосфере достигло 2–3‰ (т.е. в 5–8 раз больше, чем современное значение, 400 ppm), причем бóльшая его часть растворилась в океанической воде, что повысило ее кислотность. В результате карбонатные раковины гибнущего планктона стали растворяться в воде, не достигая дна, поэтому в осадочных разрезах термальный максимум проявлен сменой белых карбонатных отложений красными глинами, которые по его завершении опять сменяются карбонатными отложениями.

Во время термического максимума изменился изотопный состав углерода: отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ сначала очень быстро уменьшилось на 2–2.5%, а затем примерно за 150–200 тыс. лет вернулось в норму. Изменение изотопного состава углерода во время палеоцен-эоценового термического максимума можно объяснить перераспределением углерода из земной биосферы в океаны и атмосферу, так как всё живое имеет изотопный состав углерода, смещенный в сторону легкого изотопа. Однако в данном случае для объяснения огромного отклонения изотопного состава углерода от нормального состояния требуется за мгновение перевести в атмосферу

и океаны количество углерода, эквивалентное его содержанию во всей современной биосфере, включая почвы. Гораздо реалистичнее выглядит модель резкого перехода метана из газогидратов в атмосферу и океан. Согласно оценкам, для образования реконструируемой изотопной аномалии требуется распад лишь одной трети метана, связанного в форме кристаллогидратов. Конечно, это – одна из возможных моделей реконструкции уникального геологического явления, которое продолжает оставаться предметом дискуссии.

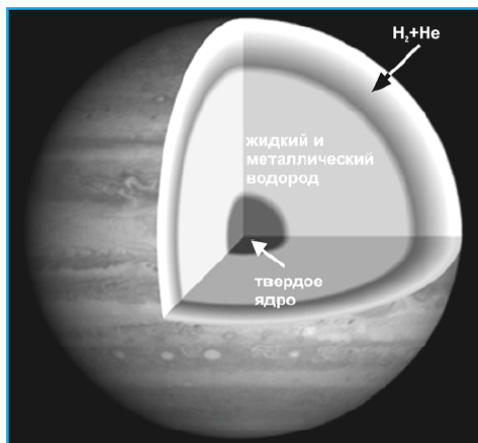
Инертные газы, водород и лед внутри глубинных оболочек Земли и планет Солнечной системы

Водород и гелий – самые распространенные элементы во Вселенной.

Новые возможности структурных исследований при высоких давлении и температуре позволили в последнее время высказать ряд новых идей относительно их присутствия в составе Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна, которые классифицируются как гигантские газовые планеты в Солнечной системе (Bove et al., 2015). Отношение содержания водорода к гелию у Юпитера и Сатурна составляет 75:24. Согласно приведенному на рис. 4.7 схематичному изображению внутренней структуры Юпитера под облаками (ниже 7 тыс. км) находится слой, содержащий смесь водорода и гелия, толщиной около 21 тыс. км. В нем водород постепенно изменяет свое состояние от газа к жидкости по мере увеличения давления и температуры (до ~5730 К). Четкой границы, отделяющей газообразный водород от жидкого, по-видимому, не существует. Это может выглядеть как непрерывное кипение глобального водородного океана. Еще ниже

расположен слой жидкого и металлического водорода толщиной 30–50 тыс. км. Температура этого слоя меняется от 6300 до 21 000 К, а давление – от 200 до 4000 ГПа. В этой оболочке допускается присутствие металлического He, который образует сплав с H_2 .

В центре Юпитера может находиться твердое ядро диаметром ~20 тыс. км. На данный момент считается, что масса этого ядра эквивалентна приблизительно 10 массам Земли, а размер составляет ~1,5 диаметра нашей планеты. Как видно, в рамках этой простой трехслойной модели четкой границы между основными слоями в структуре Юпитера не существует.



▲ **Рис. 4.7.** Модель внутренней структуры Юпитера. Показаны оболочки, расположенные под атмосферными облаками

С учетом преобладающего (более 80%) содержания молекулярного водорода в атмосферах Юпитера, Сатурна и других планет-гигантов сделано предположение о том, что в их недрах при высоких значениях температуры и давления он должен переходить в «металлическое» состояние, при котором электроны отделены от ядер и представляют собой свободную субстанцию. Это подтверждается наличием у всех планет-гигантов сильных магнитных полей со сложной (недипольной) структурой, связанной с присутствием металлического водорода в их промежуточных по радиусу проводящих оболочках (Пушаровский, Пушаровский, 2016).

До сих пор экспериментально такой водород в чистом виде не получен. Однако в декабре 2014 г. появилось пилотное сообщение о сверхпроводящем состоянии H_2S при температуре 190 К (-83°C) и давлении 150 ГПа. Изучение структуры этой фазы, образующейся в процессе распада при высоком давлении H_2S , показало, что в этих условиях возникают ангармонические колебания атомов водорода – их большие смещения от положений равновесия. Несмотря на то что высокое давление ограничивает движение атомов, легкость атомов H позволяет им совершать такие перемещения. Это приводит к перестройке связей в веществе, сопровождающейся возникновением сверхпроводящих свойств (Drozdov et al., 2015).

Необычные свойства проявляют и другие главные компоненты состава газовых гигантов. Согласно работе (McWilliams et al., 2015), в поверхностных зонах Юпитера и Сатурна Ne является изолятором, но становится проводником вблизи ядер этих планет. Как отмечено выше, эти изменения происходят при давлении и температуре, при которых H_2 – главный компонент этих планет – также обладает свойствами металла. Отличие обеих планет заключается в поведении Ne, который остается изолятором и в ядре Сатурна, предотвращая его эрозию, тогда как в ядре Юпитера (параметры эксперимента: $P \sim 50$ ГПа, $T \sim 28\,000$ К) Ne приобретает металлическую проводимость.

В отличие от газовых гигантов Сатурна и Юпитера, состоящих в основном из водорода и гелия, эти элементы у Урана и Нептуна присутствуют лишь в атмосферах. В глубинных же оболочках этих планет металлический водород практически отсутствует. Вместе с тем они содержат много льда в его различных модификациях (рис. 4.3). По этой причине специалисты выделили эти две планеты в отдельную категорию «ледяных гигантов».

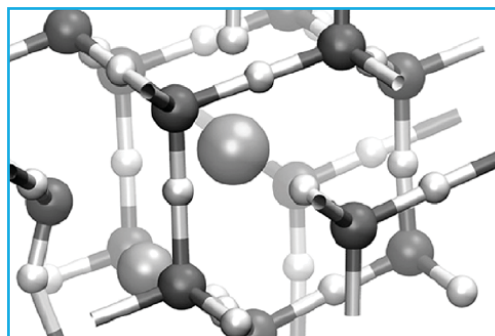
Помимо водорода и гелия в атмосфере Урана обнаружены облака из льда и твердого аммиака, а также небольшое содержание метана и других углеводородов. Это самая холодная планетарная атмосфера Солнечной системы с минимальной температурой 49 К (-224°C). Полагают, что Уран имеет сложную слоистую структуру облаков (рис. 4.8), где вода составляет нижний слой, а метан – верхний. Атмосфера Нептуна помимо водорода и гелия, наряду со следами углеводородов и, возможно, азота содержит еще более высокую долю льда – водного, аммиачного, а также метанового. На границе железокремнистых, содержащих силикатные компоненты ядер Нептуна и Урана с жидкой мантией, состоящей главным образом из воды, метана и аммиака, могут возникнуть «астрофизические льды». Под «астрофизическими льдами», которые, несмотря на чрезвычайно высокие температуры порядка 8000 К, могут присутствовать в этой зоне «ледяных гигантов», подразумевают газгидраты или клатраты, которые подобно водяному льду в кристаллической структуре



◀ **Рис. 4.8.** Состав и строение глубинных оболочек Урана

могут содержать другие молекулы и, таким образом, формировать более сложные соединения вплоть до органических. Среди органических молекул, установленных в межзвездном пространстве и в кометном веществе, наибольшими размерами характеризуются молекулы этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Moore, Hudson, 2005). Кроме того, в недрах Урана и Нептуна, а также многих экзопланет содержатся «экстремальные» модификации льда, устойчивые при высоком давлении и температуре. Эту особенность обеих планет недавно связали с присутствием в их составе каменной соли NaCl .

Всего известно 16 модификаций льда. Считалось, что в недрах Урана и Нептуна могут существовать только две высокобарические и высокотемпературные его модификации: лед VII и лед VIII. Лед VII с разупорядоченными водородными связями (proton disordered) – кубический, плотность 1.65 г/см^3 ; лед VIII с упорядоченными водородными связями (proton-ordered) – тетрагональный. Лед-VII устойчив при давлении выше 2.4 ГПа и кристаллизуется в с.т. антикуприта (Cu_2O), который рассмотрен в гл. 6. Эта модификация плотнее всех других именно благодаря позиционно-неупорядоченным Н-связям и найдена во включениях в сублитосферных алмазах. Лед VII рассматривается как продукт кристаллизации из алмазообразующих С–Н–О флюидов, а сопутствующими ему минералами могут быть галит, магнезит и др.



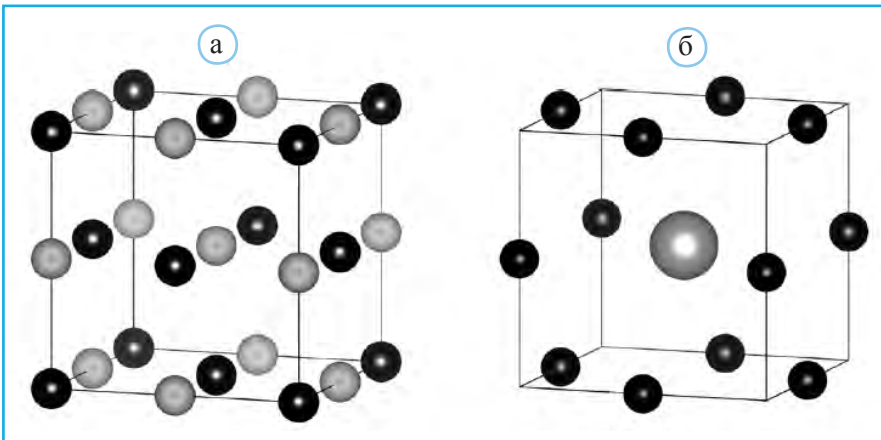
▲ **Рис. 4.9.** Координационная (немолекулярная) структура льда с симметричными Н-связями, по Vove et al., 2015. Большой шар в центре – формализованное изображение включений NaCl

Согласно новым экспериментам в присутствии NaCl при давлении $P > 60 \text{ ГПа}$ структура льда VII приобретает структуру льда X с симметричными водородными связями (centered hydrogen bond) (рис. 4.9). Таким образом, немалекулярный лед рассматривается как наиболее вероятная форма воды в недрах «ледяных гигантов» (Vove et al., 2015).

Лед-VII устойчив при P выше 2.4 ГПа (с.т. антикуприта). Эта модификация плотнее всех других благода-

ря позиционно-неупорядоченным Н-связям. Она найдена в сублитосферных алмазах. Такой лед рассматривается как продукт алмазообразующих С–Н–О флюидов, и сопутствующими ему минералами могут быть галит, магнезит и др.

В предыдущей главе уже были рассмотрены структуры полиморфных форм железа, его сплава с никелем, а также его соединений с более легкими кремнием и углеродом в качестве возможных компонентов ядра Земли (Пушаровский, 2019). Переходя к гидридам железа, следует отметить, что, согласно (Бажанова и др., 2012), два из них – FeH со структурой типа NaCl (рис. 4.10, а) и FeH₃ (рис. 4.10, б), в структуре которого атомы Fe координированы 12 атомами Н, наиболее вероятны для условий ядра Земли. Как показало дальнейшее исследование, упомянутый в той же работе гидрид FeH₄ оказывается неустойчивым и распадается на FeH₃ и FeH₅. Однако в дополнение к этому выводу, по данным (Kvashnin et al., 2018), на границе нижней мантии и ядра при давлении ~150 ГПа можно допустить образование ряда Fe–Н фаз: FeH, Fe₃H₅, FeH₂, FeH₆, FeH₃, Fe₃H₁₃ (структура состоит из блоков FeH₃, разделенных прослоями из Н атомов) и FeH₅. В структурах этих соединений чередуются модули FeH и FeH₃ (рис. 4.10), и соответственно их можно описать в терминах полисоматической концепции.



▲ Рис. 4.10. Модули FeH (а) и FeH₃ (б), из которых строятся структуры высокобарных гидридов железа. Черные шары – атомы Н, серые – атомы Fe

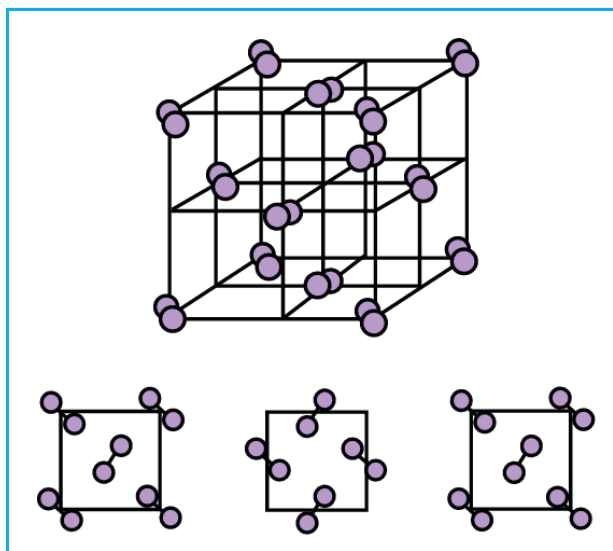
Структуры элементов VII, VI и V групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева

Как сказано во введении, эти лекции читаются студентам-геохимикам после того, как в рамках достаточно емкого курса «Кристаллографии» они изучили структурные типы «джентльменского набора», содержащего структуры основных химических

элементов. Поэтому в настоящей главе лишь очень кратко рассматриваются структуры неметаллов, сосредоточенных в VII, VI и V группах. Кроме того, многие их особенности были ранее описаны автором в учебном пособии «Структурные типы минералов». В этом значительно более полном учебнике большее внимание будет уделено минералогической кристаллографии самородных элементов IV группы (в первую очередь, алмазу), в отношении которой в последние годы высказано много интересных идей и заключений.

Структуры элементов VII группы

Соблюдение правила Юм-Розери предполагает, что атомы в структурах хлора, брома и иода объединены в гантели. При этом двухвалентные молекулы Cl_2 , Br_2 и I_2 расположены послойно, имитируя паркетную укладку (рис. 4.11). Слабые силы связи между молекулами соседних слоев проявляются в легком расщеплении кристаллов параллельно плоскостям этих слоев.

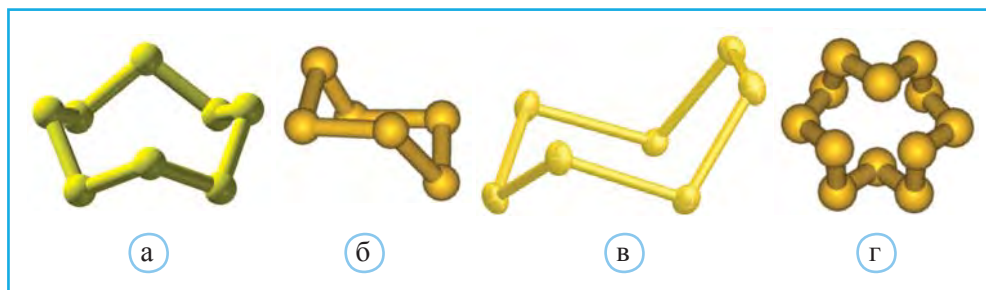


◀ **Рис. 4.11.** Структура I_2 . Укладка молекул I_2 в элементарной ячейке (вверху). Ниже – расположение молекул I_2 в двух трансляционных и одном промежуточном слое элементарной ячейки

Структуры элементов VI группы

В ряде изданий граница между двумя группами простых веществ, подчиняющихся правилам валентно-электронной концентрации и Юм-Розери, проходит между элементами побочных III и IV подгрупп (рис. 4.1). При этом структура твердого кислорода (T замерзания 252°C), содержащая, как и галогены, двухатомные молекулы с расстоянием $\text{O}-\text{O}$ 1.208 \AA , рассматривается как исключение из правила Юм-Розери. Вместе с тем $2p$ -орбитали атомов O способны к образованию не только σ -, но и π -связей, и таким образом, если допустить, что именно число связей равно $8 - N$, то структура O вполне вписывается в правило Юм-Розери.

Для серы известно более 20 модификаций. Стабильная при комнатной температуре ромбическая сера (α -форма, пр.гр. $Fddd$ при 95.6°C энантиотропно (обратимо)



▲ Рис. 4.12. Четыре типа колец в структурах аллотропных модификаций серы

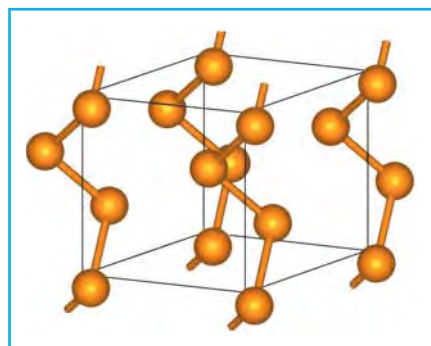
превращается в моноклинную β -форму, существующую в интервале 95.6–119 °С. Три другие формы, включая еще одну моноклинную, нестабильны. Устойчивая ромбическая и обе моноклинные содержат в качестве основных структурных элементов сильно изогнутые восьмерные кольца (рис. 4.12, а). Элементарная ячейка α -формы серы содержит 16 таких колец, т.е. 128 атомов.

Это пример типично молекулярной структуры с расстоянием S–S внутри кольца 2.11 Å, а между кольцами – 3.27 Å. Полиморфный переход α – β относится к деформационному I типу, поскольку при этом у атомов не меняется первая координационная сфера (сохраняются кольца S₈). В отличие от этого другие превращения, называемые реконструктивными, связаны с разрывом химических связей и изменением I координационной сферы. К продуктам этих переходов относятся структуры ромбической (нестабильной) модификации S, содержащей кольца S₆ (рис. 4.12, б), двух моноклинных с кольцами S₇ (рис. 4.12, в), а также нестабильной ромбической модификации с кольцами S₁₂ (рис. 4.12, г).

Самородная сера из вулканогенных месторождений, обеспечивающих до 50% мировой добычи, отличается высокой чистотой и большими размерами кристаллов. Известны кристаллы серы, достигающие массы 5 кг (Италия).

Селен кристаллизуется в двух моноклинных модификациях, характеризующихся, как и ромбическая сера, присутствием гофрированных колец Se₈. Однако стабильной формой Se (металлического) является гексагональная модификация, характерная и для гексагонального Te. Эта структура построена из бесконечных параллельных спиральных цепочек, закручивающихся вокруг оси Z₂ (рис. 4.13), в которых Se может неограниченно замещаться атомами Te, и наоборот. В результате Se и Te образуют непрерывный ряд смешанных твердых растворов.

Аналогичные цепочки присутствуют в структуре аморфной серы. Кроме того, структуру типа селена принимает модификация серы, подвергнутая сжатию под давлением 1.5 ГПа.



▲ Рис. 4.13. Атомные цепочки в гексагональных структурах Se и Te

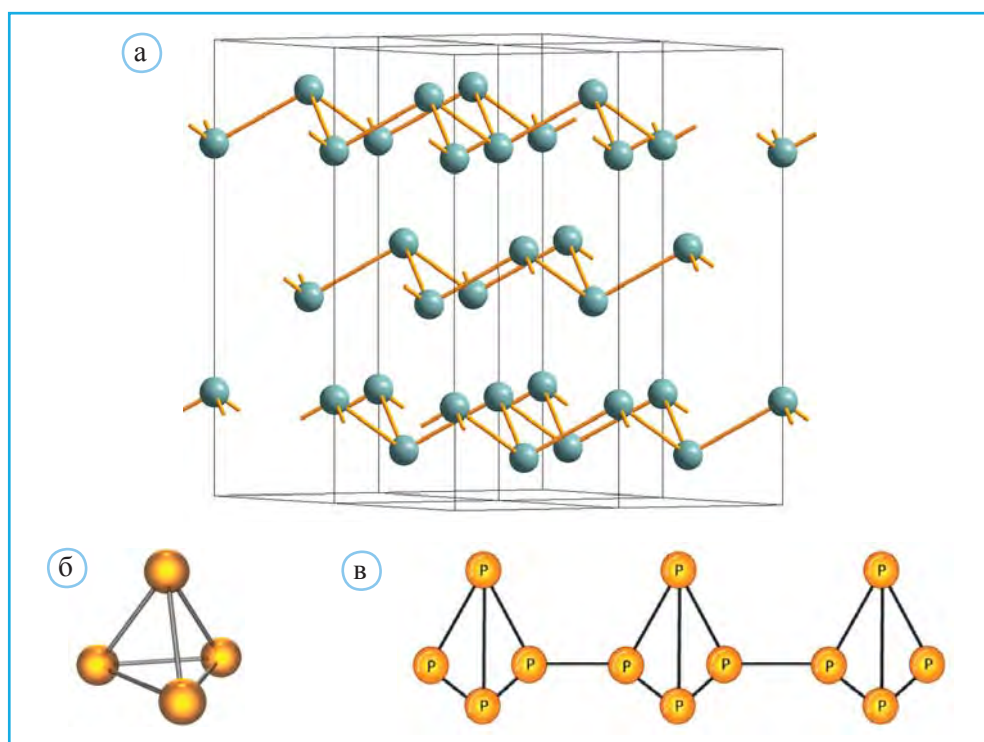
Структуры элементов V группы

Фосфор, не встречающийся в самородном виде, образует несколько модификаций. Белый фосфор в соответствии с правилом Юм-Розери состоит из тетраэдрических молекул P_4 , в которых каждый атом Р имеет три связи с ближайшими соседями. При нагреве сначала до $180\text{ }^\circ\text{C}$ образуется аморфный красный фосфор, который при температуре выше $450\text{ }^\circ\text{C}$ испытывает еще один полиморфный переход. Кроме этих форм существует ромбический черный фосфор, состоящий из сильно гофрированных лестничных слоев, в которых каждый атом Р также имеет к.ч. 3, тем самым являясь еще одним примером реализации правила $8 - N: 8 - 5 = 3$.

Мышьяк образует три основные модификации:

- желтый (аналог белого Р), состоящий из молекул As_4 ;
- ромбический As (аналог черного Р);
- ромбоэдрический As (аналог Sb и Bi) (тип А7). Именно эта структура

(рис. 4.14, а) характеризует редкий в природе минерал As, встреченный совместно с самородными Ag, Co, а также Bi. Эта модификация содержит утолщенные гофрированные слои, в которых каждый атом As формирует три ковалентные связи с ближайшими соседями, что соответствует трехвалентному состоянию As (т.е. сохранению одной неподеленной пары) и подчинению всей структуры правилу Юм-Розери.

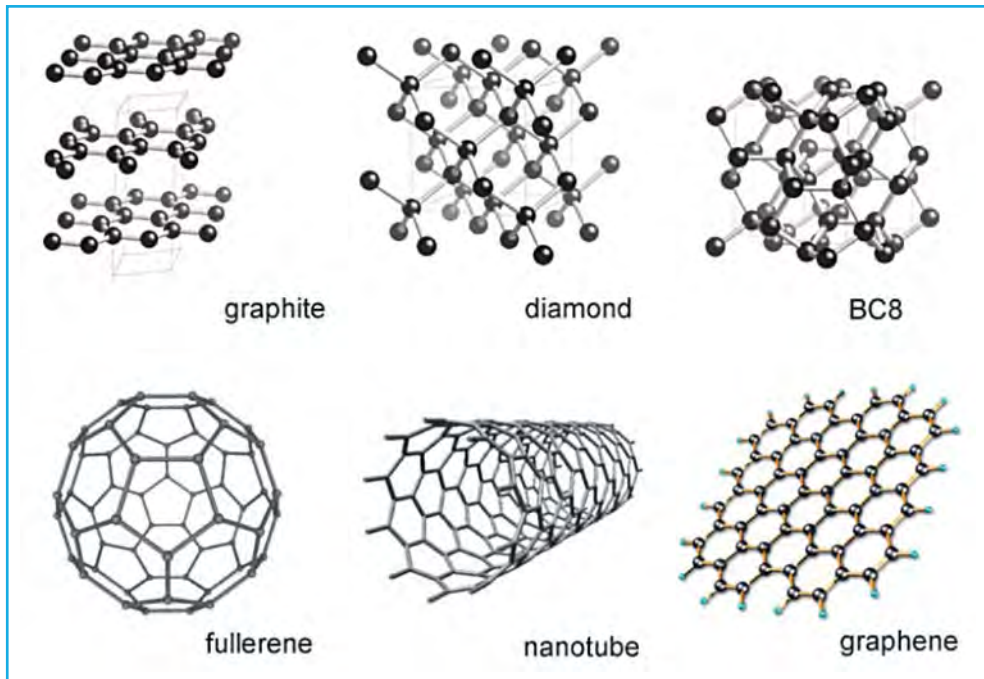


▲ **Рис. 4.14.** Гофрированные слои в ромбоэдрической структуре мышьяка (а). Молекулы P_4 в структуре белого фосфора (б) и их контакты в структуре красного фосфора (в)

В этом же с.т. при давлении 83 кбар кристаллизуется ромбический черный фосфор. При еще более высоких давлениях (111 кбар) ромбоэдрическая структура Р сменяется кубической с примитивной ячейкой, в которой каждый атом имеет к.ч. = 6. Наиболее обычный белый фосфор создает молекулярную структуру с дискретными атомными группировками, показанными на рис. 4.14, б. Под воздействием света и тепла белый фосфор трансформируется в красный, структура которого содержит полимерные цепочки из пирамидальных группировок P_4 с одной разорванной связью (рис. 4.14, в).

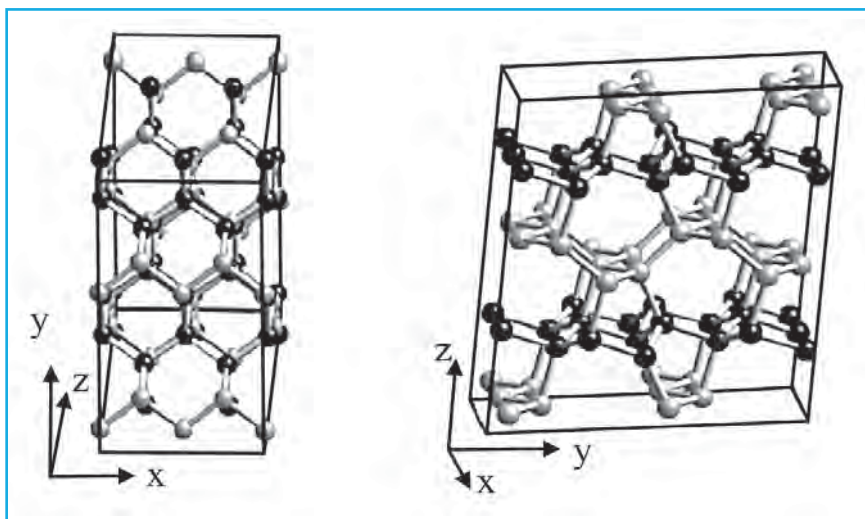
Минералогическая кристаллография углерода

Углерод – 6-й по распространенности во Вселенной химический элемент. Он рассматривается как элемент жизни, источник энергии, основа многих материалов, «контролер» климата. По многообразию полиморфных форм углерод уникален (рис. 4.15). В результате недавних исследований установлено, что сжатие графита



▲ **Рис. 4.15.** Аллотропные модификации углерода. Верхний ряд: графит, алмаз и сверхплотная кубическая модификация углерода BC8, образующаяся при давлении 1 ТПа; нижний ряд: фуллерен, углеродная нанотрубка и графен (по Oganov et al., 2013)

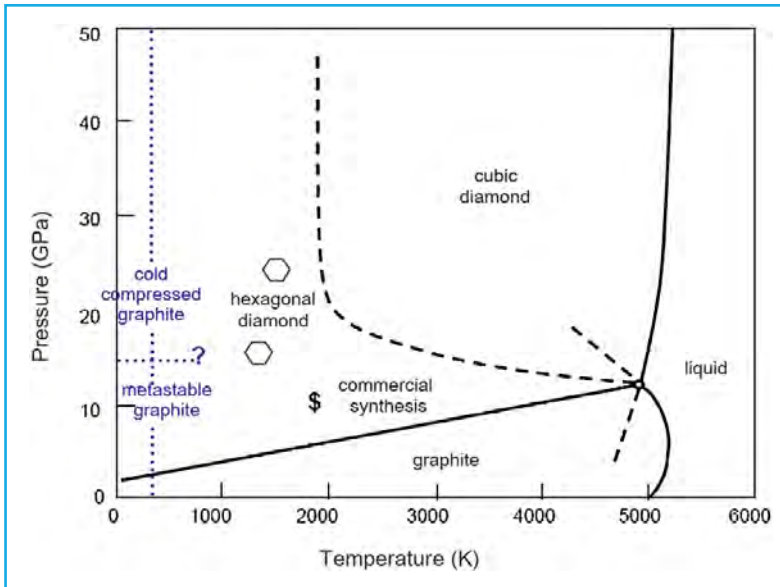
под давлением свыше 10 ГПа приводит к появлению нового состояния углерода, сопровождающегося перестройкой его внутренней структуры и изменением физических свойств. Группе китайских, американских и российских ученых удалось теоретически смоделировать кристаллическую структуру графита, находящегося в таких условиях, и установить, что это состояние углерода следует идентифицировать как его новую аллотропную форму, названную М-углеродом (рис. 4.16). Чрезвычайно важно, что по твердости он находится между двумя самыми твердыми материалами: кубическим нитридом бора (BN), успешно использующимся в качестве аналога алмаза, и собственно алмазом.



▲ **Рис. 4.16.** Два ракурса моноклинной структуры М-углерода. Разными оттенками серого цвета показаны атомы углерода, принадлежащие соседним гофрированным слоям (по Li et al., 2009)

В природе существуют три основные аллотропные формы углерода: аморфный углерод, графит и алмаз (рис. 4.17). Аморфный углерод образуется в процессе сжигания углеродсодержащих фаз при недостатке кислорода. Обычно он используется для изготовления чернил, красок и др. Из прессованного аморфного углерода изготавливают стержни, используемые в сухих батареях. Различные аспекты минералогической кристаллографии алмаза будут рассмотрены ниже. Здесь же нужно отметить, что алмаз присутствует в глубинах Земли, в оболочках ледяных планет (Уран, Нептун), в звездных туманностях. При давлении, далеко выходящем за предел земных величин, была теоретически обоснована трансформация алмаза в модификацию ВС8.

Графит – очень мягкий материал и первоначально применялся как смазка. В природе существуют α - и β -формы графита. α -графит – гексагональный (двухслойный), β -графит – ромбоэдрический (трехслойный). Искусственно получается только α -графит. В форме кокса углерод используется при производстве стали. Кокс получается при сжигании угля в отсутствие кислорода.



▲ Рис. 4.17. Фазовая диаграмма углерода

Углерод образует соединения с 80 химическими элементами, демонстрируя уникальную толерантность, различную координацию: 2, 3, 4 и степень окисления: от -4 до +4. Более 380 минералов, содержащих углерод и установленных в разных оболочках нашей планеты (от атмосферы до ядра), относятся к различным классам: полиморфы С, карбиды, карбонаты, минералы с органическими включениями и с химическими разнородными анионными группировками.

В отличие от водорода, в составе большинства породообразующих Si-минералов нет углерода. Однако он участвует в ряде аксессуарных минералов, классы которых меняются с глубиной, переходя от карбонатов в земной коре к мантийным лонсдейлиту, алмазу и далее к карбидам (когениту Fe_3C , Fe_7C_3).

Алмаз – стратегический вид минерального сырья

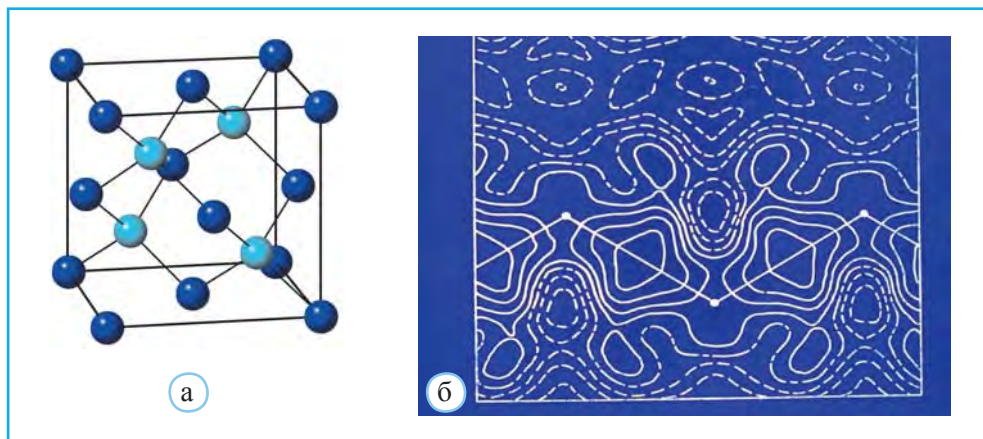
Хорошо известно, что среди полиморфных модификаций углерода лишь алмаз – стратегический вид минерального сырья. Доля России в мировых запасах алмаза составляет 46% и в добыче – 31%. АК АЛРОСА (*Алмазы России – Саха*) обеспечивает 95% добычи алмазов в России 38.3 млн карат. Компания располагает разведанными запасами, достаточными для поддержания текущего уровня добычи не менее 18–20 лет. Прогнозные запасы АЛРОСЫ составляют около одной трети общемиро-

вых запасов алмазов. Природные алмазы в основном используются в ювелирных изделиях. Мелкие алмазы, получаемые по одной из методик при сжатии графита при высоких температурах, используются как абразив в пилах. Алмаз присутствует в глубинах Земли, в ледяных планетах (Уран, Нептун), в звездных туманностях.

Кристаллические структуры алмаза и других полиморфных модификаций углерода

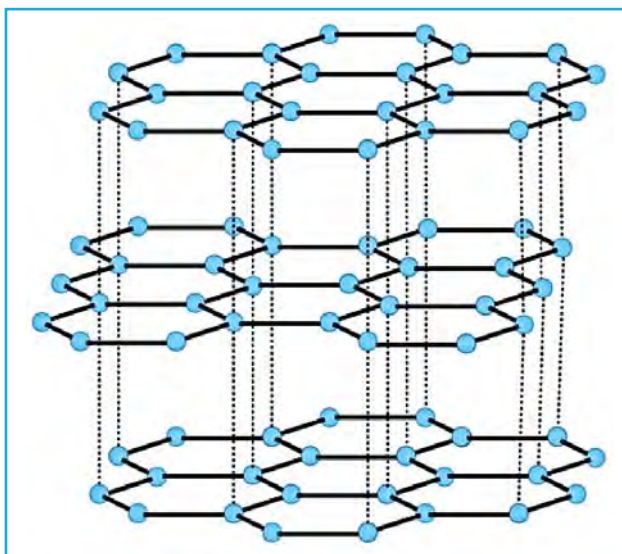
В отличие от всех самородных неметаллов, характеризующихся молекулярными структурами, алмаз принадлежит к координационным соединениям, в которых атомы формируют трехмерный каркас. В этой высокосимметричной структуре атомы условно можно разбить на две системы. В одной из них атомы С образуют кубическую F-ячейку, т.е. расположены по закону кубической плотнейшей упаковки. Можно считать, что атомы второй системы внедряются в половину тетраэдрических пустот этой плотнейшей упаковки с расстоянием С–С 1.54 Å (рис. 4.18, а). Тетраэдрическому окружению атомов С благоприятствует sp^3 -гибридизация из внешних электронов, располагающихся на 2s- и 2p-орбиталях. В целом структура оказывается достаточно ажурной с заполнением атомами лишь 34% пространства. Связи С–С характеризуются высокой степенью ковалентности, что подтверждается результатами прецизионного структурного исследования алмаза (рис. 4.18, б), позволяющими оценить заряд на линии связи между атомами углерода в 0.05 е.

В ряде работ отмечается, что с этой четко фиксированной направленностью связей, приводящей к нарушению сферической симметрии атомов, связано появление



▲ **Рис. 4.18.** Структура алмаза: половина атомов (темно-синий цвет) расположены в узлах F-ячейки, вторая половина (голубой цвет) в центрах тетраэдрических пустот (а). Карта деформационной электронной плотности в структуре алмаза (б)

► Рис. 4.19. Структура графита



у алмаза дополнительных дифракционных рефлексов, указывающих на снижение его симметрии вплоть до ромбической пространственной группы $Fdd2$.

Предполагается, что в отдельных месторождениях процесс кристаллизации алмаза происходит не непрерывно. Об этом свидетельствуют включения типа «алмаз в алмазе». Причем включения, более ранние по стадии кристаллогенезиса, содержат более легкие изотопы С. О восстановительных условиях кристаллизации алмаза свидетельствуют включения вюстита, самородного железа и некоторых других металлов.

Более рыхлой по сравнению с алмазом структурой характеризуется графит (на долю атомов в графите приходится только 12% объема элементарной ячейки). Графит образует слоистую структуру (A9) (рис. 4.19), в плоских сетках которой углы между атомами 120° . Такая геометрия связей свидетельствует об sp^3 гибридизации валентных электронов атомов углерода, которая получается смешиванием орбиталей $2s$ и $2p$. При этом P_z -орбиталь остается неизменной, а три гибридные S , P_x и P_y орбитали расположены в перпендикулярной плоскости. Различают гексагональный графит с двухслойной плотнейшей упаковкой и ромбоэдрический – с трехслойной плотнейшей упаковкой. С укороченными расстояниями С–С в слоях 1.418 \AA связана высокая температура плавления графита, а с удлиненными (между слоями) – 3.354 \AA – легкое смещение соседних сеток вдоль $[001]$ и его совершенная спайность. Атомы углерода в графите образуют кратные σ - и π -связи. При этом каждый атом углерода, имея четыре валентных электрона, связан со своими соседями двумя простыми и одной двойной связью, т.е. порядок такой связи равен 1.33. В межслойных участках графита способны разместиться различные катионы, способствующие появлению ионной проводимости, которая оказывается сопоставима с проводимостью меди.

Структуру типа графита имеет нитрид бора BN. При этом атомы В и N расположены в каждом слое упорядоченно. Аналогия в строении BN и графита, а также

одинаковое число электронов в расчете на 1 атом стимулировали получение ВН с высокой твердостью и со структурой алмаза. Такое соединение было синтезировано в 1956 г. при давлении 60 кбар и получило название боразон.

Выше было отмечено, что структуру алмаза можно описать как кубическую плотнейшую упаковку половины С-атомов с заполнением тетраэдрических пустот второй половиной С-атомов. В 1967 г. получена модификация углерода, названная лонсдейлит, структура которой содержит гексагональную плотнейшую упаковку, тетраэдрические пустоты в которой также заселены наполовину. Почти одновременно с первым синтезом эта же форма углерода была установлена в железном метеорите, найденном в Каньоне Дьявола в Аризоне. Лонсдейлит – утвержденный минерал, однако в некоторых недавних работах он рассматривается как политип алмаза (3С) с трехслойной кубической упаковкой, характеризующейся высокой степенью нарушений в чередовании плотноупакованных слоев.

Четвертая высокобарическая форма углерода – чаоит, открытая в 1968 г. в метеоритном кратере на территории Германии, характеризуется гексагональной элементарной ячейкой с пространственной группой $R\bar{6}/mmm$, содержащей 168 атомов С. Хотя со времени первого упоминания чаоита прошло более 50 лет, его структура по-прежнему остается предметом дискуссий. Предполагалось (Whittaker, Kintner, 1969; Whittaker, Kintner, 1972), что в ее основе – одномерные линейные цепочки из атомов углерода, незадолго до этого описанные в структуре его новой полиморфной формы, получившей название «карбин». Однако вслед за этим детальное изучение природных объектов, предположительно содержащих карбины, заставило усомниться в возможности их существования. Тем не менее чаоит продолжает оставаться в списке признанных минеральных видов.

В 1985 г. осуществлен синтез фуллерена – еще одной полиморфной формы углерода с молекулярной структурой. Первые фуллерены выделяли из конденсированных паров графита в процессе лазерного облучения графитовых образцов, разогретых до температур 5–10 тыс. °С. Молекулы таких фуллеренов C_{60} содержали 60 трехкоординированных атомов углерода, расположенных в вершинах выпуклого многогранника (рис. 4.20). В 1990 г. осуществлен синтез фуллеренов в виде монокристаллов со структурой, характеризующейся гранецентрированной F-ячейкой ($a = 14.2 \text{ \AA}$), которая при температуре выше 260 К меняется на P-ячейку. В таких кристаллах, называемых фуллеритами, молекулы удерживаются силами Ван-дер-Ваальса.

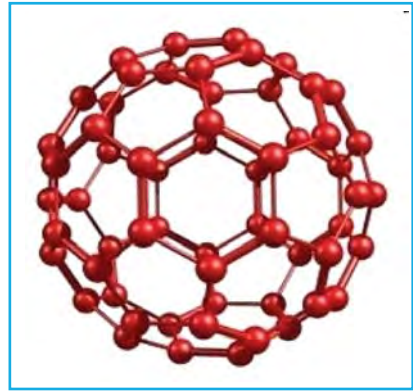
Фуллерит – низкобарическая высокотемпературная модификация углерода, образующаяся в различных природных обстановках на Земле и в космосе. Динамическое сжатие может спровоцировать перестройку графита в фуллерит C_{60} . Этому процессу вполне могут соответствовать ударные шокковые воздействия, на углистые хондриты, содержащие минералы с окисленным железом (например, Fe_3O_4), графит и сажу. Допускается, что в чаоите также присутствуют частично полимеризованные молекулы C_{60} .

В настоящее время синтезированы фуллерены с большим количеством атомов С в молекуле. Среди наиболее изученных высших фуллеренов можно выделить C_n , $n = 74, 76, 78, 80, 82$ и 84 . Наибольшие молекулы содержат 400 атомов углерода. После получения в лабораторных условиях в 1992 г. фуллерены были найдены в некоторых образцах шунгитов (Карелия) – породах, содержащих графит и аморф-

ный углерод. Известны фуллерены, в которых атомы других химических элементов расположены внутри углеродного каркаса. Интересно, что К-содержащий фуллерен, синтезированный в 1991 г., обладает сверхпроводящими свойствами при 18 К.

В с.т. алмаза кристаллизуются кремний, германий и серое α -олово. Присущие этому структурному типу ковалентные связи под действием высоких давлений уступают металлическим, поскольку при сближении атомов связывающие их электроны выталкиваются с линий, соединяющих атомы, в межатомные промежутки. Давления, необходимые для таких преобразований, уменьшаются при переходе от С к Si, Ge и Sn. Поэтому структура так называемого белого олова β -Sn уже при обычном давлении характеризуется относительно высокими координационными числами, исключаящими образование ковалентных

связей, и металлическим характером проводимости. Переход α -формы в β -форму происходит при температуре 13.2 °С. Некоторый парадокс этого перехода связан с тем, что при укороченных четырех ближайших расстояниях у атомов Sn в структуре серого α -олова 2.80 Å по сравнению с белым (3.02 Å) его плотность и соответственно прочность оказываются ниже (5.75 по сравнению с 7.31 г/см³). Вместе с тем в структуре β -Sn с тетрагонально искаженным с.т. алмаза окружение каждого атома дополняется двумя соседями на расстояниях 3.18 Å, четырьмя – на расстояниях 3.76 Å и восемью – на расстояниях 4.41 Å, тогда как в структуре α -Sn вторую координационную сферу образуют 12 атомов Sn на расстояниях 4.59 Å. Таким образом, у атомов в структуре β -Sn открывается возможность для межатомных взаимодействий в большом диапазоне расстояний, что приводит к повышению прочности всей структуры.

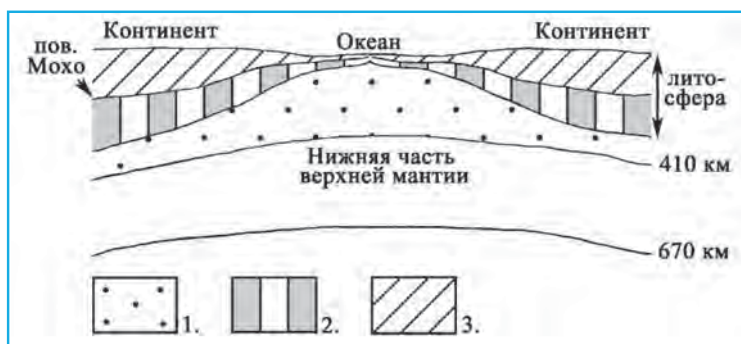


▲ **Рис. 4.20.** Молекула фуллерена в форме усеченного икосаэдра: у икосаэдра срезаны 12 вершин. В итоге число вершин $12 \times 5 = 60$, а многогранник содержит 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников

Образование алмаза

Алмаз – полигенный минерал. Его образование связано с разными геологическими формациями, и прежде чем перейти к их более детальному рассмотрению, следует напомнить основные особенности строения верхних оболочек нашей планеты (рис. 4.21).

Представленный на рис. 4.21 верхний, надстеносферный слой мантии имеет преимущественно перидотит-эклогитовый состав, его плотность достигает 3.3 г/см³,



▲ Рис. 4.21. Принципиальная схема строения верхней мантии Земли.

1 – астеносфера – слой пониженной вязкости с нижней границей 250–350 км; 2 – субстрат (перидотитовый слой); литосфера + перидотитовый слой – верхняя часть верхней мантии; 3 – земная кора

а скорости распространения сейсмических волн 7.9–8.4 км/с. В связи с особенностями состава его иногда называют перидотитовым слоем. Подошва литосферы определяется положением температурной поверхности солидуса мантийного вещества (порядка 1300 °С). Под материками подошва литосферы залегает на глубинах от 150–200 км под молодыми платформами и до 250–350 км под щитами древних платформ. Под океанами эти глубины уменьшаются от 7–10 км под гребнями срединно-океанических хребтов до 30–90 км под абиссальными участками дна. Кровля литосферы фиксируется на глубине 60 км под океанами и на ~120 км под материками. По глубине образования алмазы подразделяются на литосферные и более глубинные – сублитосферные. Сразу нужно отметить, что алмазы, связанные с кимберлитами, относятся к категории литосферных. Как указано в главе 1, нанокристаллы алмаза относятся к первым минералам во Вселенной. Они образовались из газов, выброшенных после взрыва звезд 1-го поколения.

Изучение минеральных включений в алмазах указывает на две главные среды их формирования – ультраосновную перидотитовую и эклогитовую (Соболев, 1974, Sobolev et al., 2004). Связанные с ними субконтинентальные литосферные алмазы соответственно обозначаются как U- (или P-типа) и E-типа. **Перидотит** – ультраосновная плутоническая горная порода нормально-щелочного ряда. Главные минералы – оливин и пироксен. **Эклогиты** образуются при высокобарическом метаморфизме габбро и базальтов. Главные минералы – пироксены и гранаты, а порода обогащена Mg и K (в ряде случаев Fe, Ca, Na). Габбро – магматическая порода основного состава, а базальт – ее вулканический аналог. Главные минералы габбро и базальтов – основной плагиоклаз (An) и моноклинный пироксен.

Следует отметить, что в ряде работ высказываются различные идеи относительно условий образования алмаза, но надо признать, что механизм роста кристаллов алмаза в мантии по-прежнему неясен. Ниже указаны основные генетические типы алмаза (данные В.К. Гаранина):

1. Гигантские космические алмазы (белые карлики)
2. Алмаз из метеоритов
3. Алмаз из импактных структур

4. Алмаз из метаморфических пород
5. Алмаз из кимберлитов и лампроитов
6. Алмаз из хромитов офиолитовых комплексов
7. Алмаз из гранатовых пироксенитов, вебстеритов
8. Графитизированный алмаз из гранатовых пироксенитов расслоенного плутона Бени-Бушера (Марокко)
9. Алмаз из известково-щелочных лампрофиров – минетт
10. Алмаз из коматиитов
11. Алмазы из карбонатитовых комплексов
12. Алмаз в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг., Камчатка, Россия.

Допускается, что большинство найденных кристаллов сформировались на глубинах 130–250 км, но около 6% относят к категории сверхглубоких, образовавшихся на глубинах >380 км.

Оценки возраста кристаллов алмаза очень сильно разнятся. В августе 2019 г. сообщалось, что алмазы возрастом 4.5 млрд лет, вынесенные на поверхность после мощного извержения вулкана в Бразилии, соответственно должны были сформироваться почти одновременно с Землей. В основном возраст алмаза из разных месторождений оценивается в 3.5–1.5 млрд лет. Считается, что алмазы перидотитов более древние, однако нередко зональность их кристаллов указывает на различие в возрасте отдельных участков до 1 млрд лет. Возраст алмазов из эклогитов в основном не превышает 2 млрд лет. В целом значительно моложе оказались алмазы импактитов. Например, возраст алмазов из Попигайского кратера (Сибирь) (рис. 4.22) оценен в 35 млн лет. Эта воронка имеет диаметр 100 км. При этом отнюдь не все импактные кратеры содержат алмазоносные породы.



▲ Рис. 4.22. Распределение импактных кратеров на территории России

Включения в алмазе

Воссоздание условий роста алмаза связано прежде всего с изучением его включений. Именно включения характеризуют среду (карбонатитовую, водно-силикатную или солевую), в которой рос алмаз. Включения делятся на сингенетические (одновременные) и протогенетические, сформировавшиеся до кристаллизации алмаза и захваченные в процессе роста. По мнению большинства исследователей, алмазы растут в ходе метасоматических процессов с участием С–О–Н-содержащих флюидов или расплавов. Алмазы из пород верхней мантии росли из флюидов в окислительных условиях, тогда как нижнемантийные алмазы образовались из восстановительных флюидов. Ниже представлены основные выводы относительно условий роста алмаза на основе изучения включений в его кристаллах:

1) микронные включения оливина, Ст-диоксида и пироба указывают на кристаллизацию алмаза в перидотитовом субстрате, основные компоненты которого – оливин, пироксены, гранат, а примесные – роговая обманка и слюда;

2) ассоциация во включениях омфацита, $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)Si_2O_6$, жадеита, пироба и альмандина, а также коэсита – признак кристаллизации алмаза в эклогитовой среде (высокобарная, глубинная пироксеновая порода, близкая по химическому составу габбро). Термин «эклогит» введен в 1782 г. Рене Гаюи – автором закона целых чисел;

3) наномикронные включения, состоящие из силикатов (флогопита), карбонатов, фосфатов (апатита), хлоридов (KCl, NaCl) и сульфидов, – показатели состава флюидов, захваченных алмазами при подъеме и остывании, тогда как эклогитовые и перидотитовые включения – показатель P-T условий роста (начальная температура 1250 °C, $P = 4\text{--}15$ кбар);

4) недавно найденное включение в алмазе OH-содержащего рингвудита указывает на возможность его образования в переходной зоне с участием H-содержащих расплавов или флюидов. При этом вода и галогены установлены в волокнистых и непрозрачных алмазах, а также в ювелирных монокристаллах.

В 2018 г. особый интерес вызвала первая находка давно предсказанного мантийного минерала $CaSiO_3$ в сверхглубоких алмазах. Са-«перовскит» с формулой $CaSiO_3$ – четвертый по распространенности минерал в глубинах Земли (его содержание оценивается в 10^{21} т), но до тех пор его не находили, а при комнатных условиях его структура неустойчива. Содержащий его кристалл алмаза (рис. 4.23) найден на месторождении Куллинан (Ю. Африка), а глубина его выброса составляет 780 км. Предполагается, что образование кристаллов алмаза с включениями $CaSiO_3$ (Са-«перовскита») и перовскита $CaTiO_3$ связано с погруженной океанической корой, поскольку изотопный анализ указывает на «тяжелый» углерод алмаза, характерный для земной коры, тогда как в мантийных минералах содержится более легкий изотоп углерода. Соответственно допускается, что при погружении в процессе субдукции в нижней мантии могла произойти перекристаллизация коровых минералов с образованием алмаза (Nestola et al., 2018).

Алмаз привлекает внимание на протяжении многих столетий, соответственно меняются подходы к систематизации его кристаллов. О 12 генетических типах



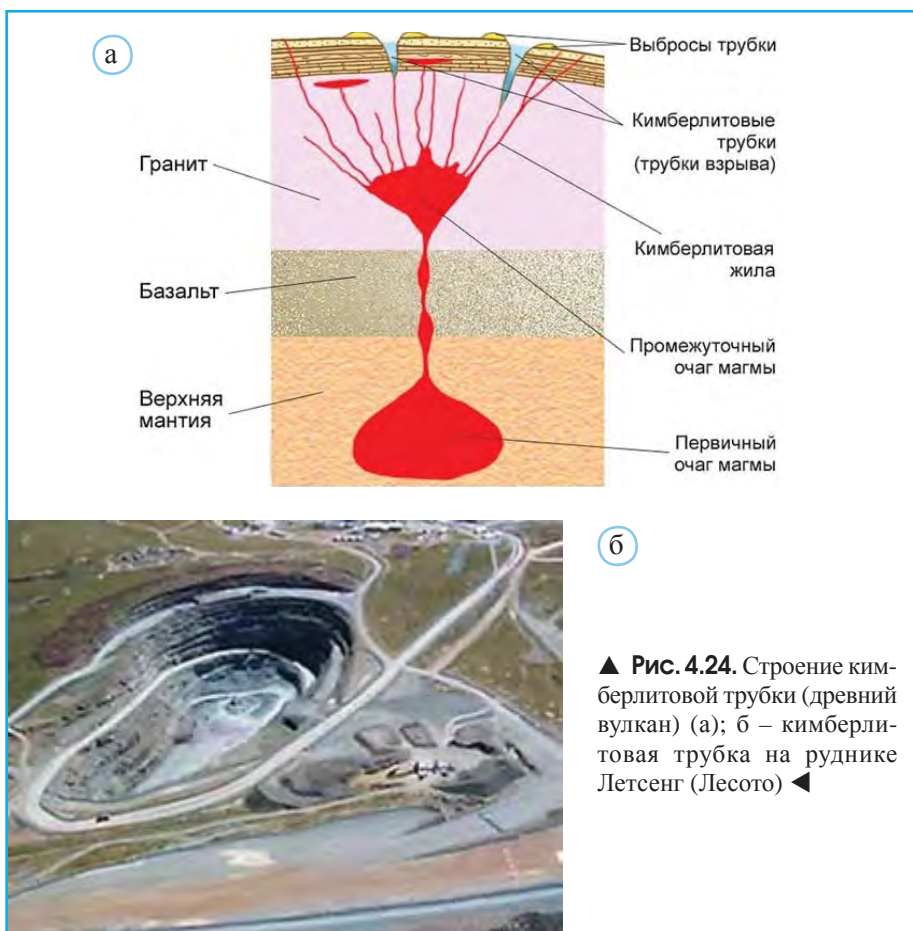
▲ **Рис. 4.23.** Кристалл алмаза массой 232 карата, содержащий включения Са-«перовскита» (а). Шахта Кулинан, где найден этот кристалл (б) ►

алмаза было сказано выше. Наряду с этим нередко встречается и более формализованное подразделение алмаза на 4 типа, связанное во многом с палеовулканизмом. Напомню, что на Земле сохранилось не менее трех дюжин древних платформ – кратонов, причем некоторым из них исполнилось 3.8 млрд лет, а их размер составляет от нескольких сотен до нескольких тысяч километров в поперечнике. Эти части разных древних континентов за несколько миллиардов лет пропутешествовали едва ли не через всю планету.

Алмазы и кимберлитовый вулканизм

Большинство алмазов выносятся на поверхность благодаря проявлению кимберлитового вулканизма в этих древних (докембрийских) платформенных (кратонных) областях литосферы. Его следы найдены на всех платформах.

Кимберлит состоит из оливина, флогопита, пироба и других минералов. Алмазы не кристаллизуются из кимберлитовой магмы, которая генерируется в глубинных очагах и является лишь транспортером алмазов. Они образуются в процессе остывания магмы при метасоматозе и воздействии флюидов на породы кратонов, содержащие оливин, пироксены, флогопит, пироб и др. минералы. Затем алмазы выносятся (транспортируются) на поверхность Земли внутри кимберлитовых трубок (рис. 4.24), которые формируются в результате взрывов внутри магматических очагов.



▲ **Рис. 4.24.** Строение кимберлитовой трубки (древний вулкан) (а); б – кимберлитовая трубка на руднике Летсенг (Лесото) ◀

Таким образом, кимберлитовые трубки – своеобразные древние вулканы, наземная часть которых в большой степени разрушена в результате эрозионных процессов. Они имеют форму трубообразного канала с поперечником 0,4–1,0 км, по которому преимущественно на древних платформах произошел прорыв магматических растворов и газов. Первая якутская кимберлитовая трубка Зарница открыта Л.А. Попугаевой 21 августа 1954 г. (рис. 4.25). В настоящее время известно свыше 1500 тел кимберлита, из которых 8–10% – алмазоносные породы.

Биографии открывателей якутских кимберлитовых трубок полны драматизма. Лариса Анатольевна Попугаева родилась в семье секретаря Пригородного райкома партии в Одессе, расстрелянного в 1937 г. В 1941 г. поступила в ЛГУ. В начале войны окончила курсы медсестер, работала в клинике. Затем она окончила курсы пулеметчиков и с 1942 по 1945 г. служила в дивизии ПВО Москвы. В 1950 г. окончила кафедру минералогии ЛГУ. Одновременно с учебой три года трудилась прорабом-геологом в экспедициях Северо-Западного геологического управления. В 1950 г. в Центральной экспедиции этого управления начали изучать алмазоносные пески из Якутии. Вела эти работы геолог Н. Сарсадских. В июне 1954 г. Попугаева обнаружи-

ла по пиропам кимберлитовую поверхность, получившую название «трубка “Зарница”». На следующий год там открыли еще 10 трубок, в том числе богатейшую по алмазам трубку «Удачная». Честь открытия месторождения «Зарница», принадлежавшая Л. Попугаевой, была фактически присвоена Амакинской экспедицией. Руководство экспедиции пыталось вынудить Попугаеву перейти на работу к ним, но она отказалась. Через полтора месяца Попугаева сдалась и оформилась в экспедицию. Когда она вернулась в Ленинград, Сарсадских обвинила Попугаеву в непорядочности. В 1956 г. Попугаева уволилась из Амакинской экспедиции, ее там и не держали. А в Ленинграде по месту прежней работы ее не взяли. Она поступила в аспирантуру в ЛГИ, но стала кандидатом наук лишь в 1970 г. За свое открытие она награждена орденом Ленина (1957 г.) и знаком «Первооткрыватель месторождения» (1970 г.). В марте 2020 г. Са-борат $\text{Ca}_3[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]\text{FCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из кимберлитовой трубки Интернациональная (республика Саха-Якутия) утвержден комиссией по новым минералам ИМА в качестве нового минерального вида под названием попугаеваит.



▲ Рис 4.25. Л.А. Попугаева (1923–1977)

Годом позже после «Зарницы», в 1955 г., в районе теперешнего города Мирный (Якутия) была открыта кимберлитовая трубка «Мир». Ее диаметр 1200 м, а глубина 525 м, среднее содержание алмаза в породе 4 карата/т (рис. 4.26, а).

Одна из первооткрывателей этого крупного коренного месторождения алмазов – Н.В. Кинд (рис. 4.26, б). После окончания с отличием геолого-почвенного факультета ЛГИ в 1939 г. Н.В. Кинд работала в различных геолого-поисковых организациях. В мае 1950 г. она успешно защитила кандидатскую диссертацию в ГИНе АН СССР по теме, связанной с алмазоносными отложениями Среднего Урала. Весной 1955 г., работая начальником геолого-разведочной партии, она составила прогнозную карту,



▲ Рис. 4.26. Кимберлитовая трубка «Мир» (а). Н.В. Кинд (1917–1992) (б)

где были обозначены два предполагаемых ею места нахождения коренных алмазов в бассейне реки Малой Ботубии. Копии она отдала сотрудникам, выехавшим первыми к месту полевых работ. Уже через три дня после высадки в тайге, 13 июня 1955 г., прорабы этой экспедиции нашли кимберлиты из трубки, которой неслучайно было присвоено название «Мир». В зашифрованной радиограмме, посланной открывшими ее геологами 13 июня 1955 г., был следующий текст: «Закурили трубку мира, табак отличный». Однако первооткрыватели месторождения не только не получили наград, но и были уволены из экспедиции. Поскольку алмазная тема оставалась сверхсекретной, имена Н.В. Кинд, прораба Е.Н. Елагиной и других геологов, связанных с этим открытием, нигде не упоминались. Сама Кинд написала о нем только 30 лет спустя. Она продолжала работать в Геологическом институте, в 1971 г. защитила докторскую диссертацию, поддерживала многих участников диссидентского движения, включая А.И. Солженицына. Ее связывала дружба с А.А. Ахматовой.

Алмазы, связанные с кимберлитами, относятся к категории литосферных. Для них характерна ассоциация с перидотитовыми и эклогитовыми породами, а глубина их формирования не превышает 250 км. В зависимости от связанных с ними пород (перидотитов или эклогитов) алмазы образуют два генетических подтипа. Допускается, что эти алмазы формировались еще во время становления кратонов внутри их относительно холодных областей.

Третий тип также литосферных алмазов, так называемых волокнистых, образуется на ранних стадиях древнего вулканизма с участием протокимберлитовых магм. Их включения иногда находят внутри монокристалльных алмазов. Кроме этих трех типов выделяют сублитосферные алмазы с включениями рингвудита, вюститита, перовскита, а также когенита. Глубина их образования составляет 600–700 км.

Алмазы в лампроитовых трубках

В 1976 г. алмазы были открыты в лампроитовых трубках, морфологически подобных кимберлитовым. К лампроитам (термин введен П. Ниггли в 1923 г.) относят группу богатых лейцитом KAlSi_2O_6 и санидином вулканических пород. Оба типа пород (кимберлиты и лампроиты) имеют много общего. Однако по сравнению с кимберлитами лампроиты богаты Ti, K и P. По оценкам специалистов, около 90% запасов алмазов из коренных источников сосредоточены в кимберлитовых трубках, а около 10% – в лампроитовых трубках. Эти породы принадлежат к единой формации «ультраосновных пород эффузивного облика существенно оливинового состава с несколько повышенным содержанием щелочей». В настоящее время алмазоносные кимберлиты обнаружены на всех континентах, тогда как алмазоносные лампроиты (рис. 4.27) первоначально были описаны в Австралии. Позднее лампроиты нашли в Бразилии и России (Карелия, Кольский п-ов). Только кимберлиты и лампроиты являются промышленно-алмазоносными магматитами, и по этой причине этим породам уделяется столь пристальное внимание.

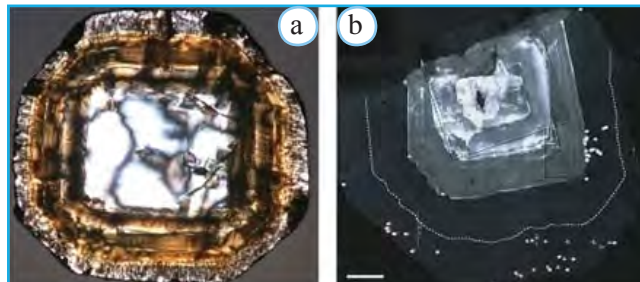


▲ **Рис. 4.27.** Лампроитовая трубка Аргайл (Австралия, 1976 г.) является главным источником редких розовых алмазов

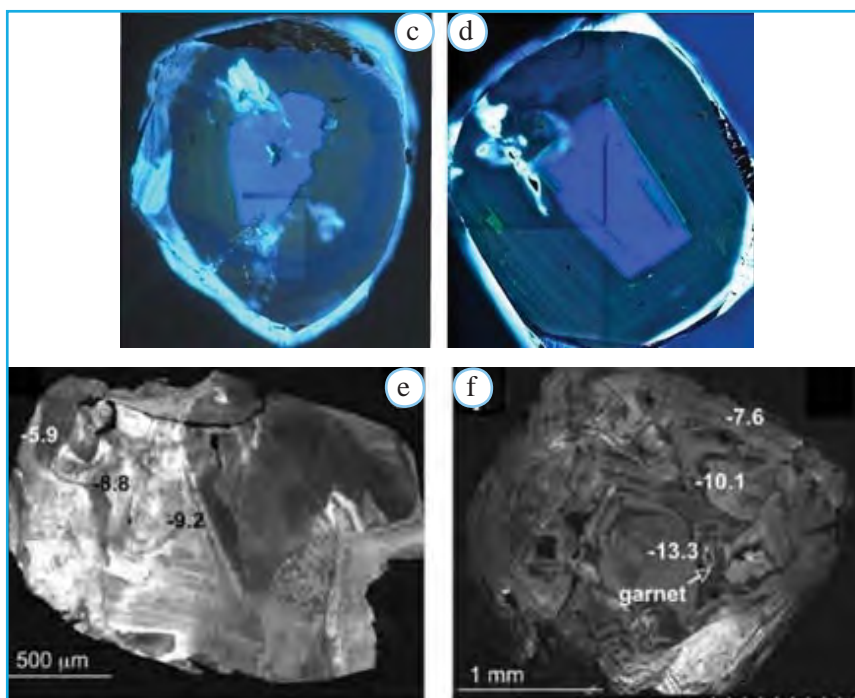
Зональное строение алмазных зерен, отражающее их связь с литосферными или сублитосферными условиями кристаллизации, отражено на рис. 4.28.

Завершая раздел, связанный с находками алмаза в породах различных геологических формаций, следует упомянуть алмазоносные метаморфические комплексы различных регионов мира. Находки микрокристаллов алмаза размером от 15 до 700 мкм описаны в гнейсах Норвегии в зоне континентальной коллизии (возраст 375–420 млн лет), в Родопах северной Греции (3–8 млн лет), в Саксонии (Германия), в комплексах Даби-Шань и Су-Лу (Китай) (210–250 млн лет), а также в метаморфических породах комплекса Кумды-Куль (Кокчетавский массив, Казахстан).

Наибольший интерес и практическое значение имеют алмазоносные породы Кокчетавского массива. Кумды-Кульское месторождение, выявленное в его пределах в 1972 г., сразу было отнесено к новому метаморфогенному типу проявлений алмаза (Розен и др., 1972). Геологами Кокчетавской геолого-разведочной экспедиции установлено, что основные запасы алмаза сосредоточены в гнейсах (85.5%), значительно меньше – в карбонатных породах (5.6%), хлорит-тремолит-кварцевых



► **Рис. 4.28.** Алмазы с внешней оторочкой: а – фото образца диаметром 1 см; б – катодолуминесцентный снимок



▲ **Рис. 4.29.** Слева: монокристалльные литосферные алмазы (с, d) с правильной зональностью, размер обоих кристаллов 6 мм в поперечнике. В процессе роста было много перерывов и даже растворения (кольца на рисунке d). Справа: монокристалльные sublithospheric алмазы (e, f – катодо-люминесцентный снимок). Зерно на рисунке e имеет размер 3 мм в поперечнике. На обоих снимках видна неправильная зональность

породах (4.2%), гранатовых пироксенитах (3.4%) и лишь 1.3% – в наиболее высокобарных образованиях – эклогитах. Согласно полученным оценкам, запасы алмазов на этом месторождении составляют 3 млрд каратов, а их концентрация локально достигает ураганных значений – до сотен каратов на тонну. К сожалению, размеры этих алмазов очень невелики (в среднем около 20 мкм), поэтому они представляют интерес только для производства абразивных изделий. При этом технология добычи очень сложна, поэтому месторождение было признано нерентабельным.

Гипотеза метаморфизма коровых пород в процессе субдукции при ультравысоких давлениях возникла в конце 1970-х годов, когда она была предложена для объяснения происхождения клинопироксеновых (безоливиновых) эклогитов габброидного состава в Норвегии. Возможность погружения корового материала на глубину 85–95 км была обоснована находками коэсита в этих породах, образование которого соответствует давлениям 2.6–3.0 ГПа при $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Позднее глубины погружения корового материала при субдукционных процессах были расширены до 150 км, что соответствует давлениям 3.1–4.5 ГПа и температурам 600–1100 $^{\circ}\text{C}$, при которых возможна кристаллизация алмаза. Резко облегченный изотопный состав углерода в таких кристаллах алмаза указывает на их связь именно с коровыми породами.

Позднее блоки алмазоносных пород были снова подняты на поверхность, причем, согласно расчетным моделям (например, Перчук и др., 1998), скорость подъема может составлять 2–10 см/год. Алмазы метаморфогенного происхождения не всегда могут выдержать подъем из земных глубин на поверхность. В результате вместо алмаза в таких высокобарических образованиях могут возникать кубические парморфозы графита по его кристаллам, т.е. графит со всеми морфологическими признаками алмазов. Такие необычные образования на сегодняшний день известны на Урале (Максютковский комплекс), в Испании и Марокко.

Малые размеры микрокристаллов алмаза из этих пород контрастируют с гигантскими космическими алмазами внутри звездных белых карликов. Белые карлики – завершившие эволюцию звезды с массой, сравнимой с Солнцем, но с радиусом в 100 раз меньшим. Допускается, что Солнце станет белым карликом через 5 млрд лет, а его ядро еще через 2 млрд лет закристаллизуется. Тогда его возраст достигнет 11 млрд лет и приблизится к возрасту Млечного пути.

В 2014 г. астрономы из Смитсоновского центра астрофизики в Гарварде обнаружили в 50 световых годах от Земли необычного белого карлика диаметром 4 тыс. км, состоящего из кристаллического углерода. Это – уже не первое такого рода наблюдение, позволившее допустить, что большая часть таких звезд представляют собой огромной величины алмазы.

Алмазы в продуктах извержений вулканов и офиолитах

Наконец, следует упомянуть и о развернувшейся в последнее время дискуссии по поводу находок алмаза в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. Этот раздел составлен на основе интересных идей, высказанных академиком Э.М. Галимовым в письме членам РАН от 14.06.2019 г., которое представляет собой ответ на утверждение о том, что алмазы, установленные в породах офиолитового комплекса и в продуктах извержения вулканов, в том числе вулкана Толбачик на Камчатке, являются артефактом. Соответственно они были внесены в геологические пробы при использовании абразивных и режущих инструментов, которые, как известно, часто содержат крошку синтетических алмазов.

В своем ответе Э.М. Галимов отмечает следующее.

Алмазы, о которых идет речь, многие называют загадочными, поскольку чаще всего предполагается, что образование алмазов требует высоких давлений. При высоких давлениях в парагенезисе с алмазами образуются и другие барофильные минералы. А в тех породах, где встречены алмазы из офиолитов (это – древние океанские коры), нет никаких признаков того, что в окружающей среде присутствовали высокие давления. Другой аргумент связан с тем, что алмазы Толбачика содержат в качестве микроскопической примеси в кристаллах ассоциацию металлов Fe–Ni–

Mn–Co, весьма напоминающую специфический состав катализаторов, используемых при промышленном синтезе алмазов.

При этом возникает вопрос, почему вообще в промышленном синтезе алмазов применяют так называемые катализаторы в виде металлических добавок. Дело в том, что при искусственном синтезе мы не располагаем теми огромными давлениями и временем формирования кристалла, которыми располагает природа в глубоких недрах. Алмазы синтезируются практически на границе их устойчивости. Поэтому применяют подходящие средства, способствующие процессу зарождения их кристаллов.

Практика промышленного синтеза алмазов установила, что спонтанная кристаллизация и рост алмазов происходят эффективнее, если в исходную шихту добавляют Fe, Ni, Cr, Co, Mn и другие переходные и сидерофильные элементы. Очевидно, и в природе, когда образование алмаза происходит не в самых благоприятных условиях, т.е. не при гарантированно высоких давлениях, присутствие в среде соответствующих металлов может стать тем решающим фактором, который позволяет сформироваться алмазу. Если теперь, встав на эту точку зрения, посмотреть на минералогический состав среды, в которой обнаружены «загадочные» алмазы офиолитов (древних океанских кор) и вулкана Толбачик, мы установим в качестве характерной особенности необычное обилие металлов, присутствующих часто в естественной форме. В продуктах извержения вулкана Толбачик присутствуют в свободной форме Fe, Ni, Cu, W, редкий металлический Al, а также карбиды железа, вольфрама, кремния. В офиолитах встречаются руды металлов и особенно часто хромиты $M\text{Cr}_2\text{O}_4$, в которых также были описаны находки алмаза. На поверхности кристаллов алмаза также идентифицированы выделения металлов Cu, Sn и сплава Cu–Sn–Fe. Прежде всего, это говорит о глубоко восстановительной обстановке, способствующей кристаллизации алмаза по механизму кавитации (схлопывание пузырьков в жидкости) или эпитаксиального наращивания, что, как известно, не предполагает высокого давления в окружающей среде.

В утверждении о техногенной природе алмазов, связанных с офиолитами и вулканом Толбачик, отмечается сходство изотопного состава содержащегося в них углерода с изотопным составом графита, который применяется в качестве источника углерода алмаза в промышленном синтезе. Э.М. Галимов подчеркивает, что графиты бывают разные. Действительно, органические графиты, имеют изотопный состав, похожий на изотопный состав алмазов Толбачика. Но и алмазы имеют широкий диапазон вариаций изотопного состава. Многие алмазы из кимберлитов имеют такой же изотопный состав, как и алмазы Толбачика. Опять-таки именно наименее совершенные алмазы: кубоиды, балласы (алмазы с оболочкой, более твердой, чем ядро), карбонадо, алмазы эклогитового парагенезиса обогащены легким изотопом C. Их изотопный состав часто находится в диапазоне значений $\delta^{13}\text{C}$ от -15 до -30% . Так что алмазы Толбачика (с $\delta^{13}\text{C}$ от -25 до -27%) являются достаточно типичными представителями этой группы. Более того, изотопный состав алмазов Толбачика совпадает с изотопным составом углерода вулканических лав Толбачика. Таким образом, сходство «экзотических» алмазов с синтетическими является скорее указанием на определенные условия синтеза этих алмазов в природе.

Вместе с тем есть ряд отличий алмазов, связанных и с офиолитами, и с вулканом Толбачик, по отношению к синтетическим. Данные инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием подтверждают, что алмазы Толбачика содержат отчетливые полосы поглощения, соответствующие включениям CO_3^{2-} -анионов и молекул H_2O , что исключено для синтетических алмазов и вполне естественно для алмазов с участием вулканогенного флюида.

Алмазы Толбачика отличаются повышенным содержанием F и Cl в составе примесных элементов, что коррелирует с составом вулканических газов и несовместимо с условиями промышленного синтеза алмазов.

Обсуждаемые находки алмазов геологически специфичны. Если бы речь шла о загрязнении, то, наверное, алмазы находили бы в любых породах. Их приуроченность к офиолитам говорит о том, что именно в этих обстановках возникают условия, в которых реализуется своеобразный механизм синтеза алмазов, хотя и не до конца ясный. Второй аргумент, на который обращает внимание Э.М. Галимов, – это количество обнаруженных алмазов. Загрязнение, всегда являющееся случайным фактором, могло бы быть причиной обнаружения единичных кристаллов, а «загадочные» алмазы встречены на территории самых разных регионов.

Модельные эксперименты по синтезу алмаза

На протяжении многих десятилетий ведутся комплексные исследования с целью получения искусственных кристаллов алмаза. В значительной степени они связаны с моделированием процессов его кристаллизации в системах с различными потенциальными источниками углерода, происходящих в условиях, соответствующих литосферной мантии.

При выборе конкретных химических сред для проведения синтеза алмаза исследователи опираются на данные о составе включений в природных кристаллах и существующие модели их генезиса. В частности, в качестве потенциальных сред кристаллизации алмаза рассматриваются силикатные, сульфидные, металлические, карбонатные, хлоридные и другие расплавы. Многие модели предполагают активное участие летучих соединений и глубинных флюидов в процессах генерации алмаза. Перечисленные химические среды обладают различной алмазообразующей эффективностью, напрямую связанной с их способностью растворять графит или другие соединения углерода (Бобров и др., 2011).

Наиболее эффективными для алмазообразования являются металлические и карбонатные (силикатно-карбонатные) расплавы. Первые широко используются в промышленном синтезе алмаза, однако их существенная роль в образовании природных алмазов весьма сомнительна. По мнению ряда исследователей (например, Litvin, 2007), синтез алмаза в силикатно-карбонатных расплавах вполне соответствует процессу природного алмазообразования, поскольку в эксперименте

в ассоциации с алмазом могут быть получены минералы (оливин, гранат, пироксены), присутствующие в виде включений в природных образцах. Следует отметить, что источник углерода в этих опытах не только создается добавлением графита к исходным смесям, но также может возникать в ходе силикатно-карбонатного взаимодействия с восстановлением углерода (Pal'yanov et al., 2002).

Образование алмаза из флюидов или расплавов, содержащих C–O–H–N–S, также вполне вероятно, но механизм этого процесса и влияние на параметры (давление и температуру) алмазообразования летучих компонентов (H₂O и CO₂) остается мало понятным. На это исследование направлен ряд экспериментов, проводимых под руководством Ю.Н. Пальянова в Институте геологии и минералогии СО РАН. При этом продемонстрирована возможность кристаллизации алмаза на основе карбонатов и карбидов из флюидов, содержащих силикаты и солевые фазы. Эксперименты выявляют некоторые особенности роста алмазов в верхней мантии. Опыты проводятся во многопуансонных камерах при давлении 7 ГПа и температуре 1300–1400 °С в течение 6–30 ч. В результате установлено, что рост алмаза происходил тогда, когда во флюидной фазе были вода и карбонаты, а его скорость достигала 14 мм в год при температуре 1400 °С. Можно заключить, что источником углерода в полученных кристаллах алмаза служат растворенные ионы CO₃²⁻ или молекулы CO₂.

Другая серия опытов связана с изучением алмазообразования в системе Mg – оксид РЗЭ – С (графит) при близких параметрах экспериментов (давление 7,8 ГПа, температура 1800 °С и длительность 30 мин). Получение кристаллов алмаза размером ~2 мм, легированных РЗЭ, позволит применить их в новых приборах для использования в квантовых технологиях.

Бриллиантовая огранка алмаза

Максимальное сверкание бриллианта достигается при соблюдении пропорций между нанесенными на поверхность алмаза гранями, обеспечивающими полное внутреннее отражение вошедшего в него светового луча (рис. 4.30). Представления об этом появились не сразу.



▲ Рис. 4.30. Бриллиантовая огранка кристалла алмаза

Приблизительно в 1600 г. в Париже была разработана полная бриллиантовая огранка алмаза. Сначала применялась самая простая ее форма, при которой на верхней и нижней частях бриллианта находилось по восемь граней. Ювелиры называли такую огранку ординарной или простой. Сейчас так гранят мелкие алмазы, получая бриллианты массой от 0.03 до 0.01 карат. В 1919 г. математик М. Толковский рассчитал идеальные пропорции правильной бриллиантовой огранки.

Верхняя часть (корона) изображенного на рис. 4.30 бриллианта имеет высоту 0.144 диаметра камня и содержит 33 грани. Размер площадки (самой верхней грани) составляет 0.53 этого диаметра. Нижняя часть ограненного бриллианта называется павильон. Он содержит 24 грани. Общая высота бриллианта составляет 0.6 его диаметра, а высота рундиста, ободка, расположенного между короной и павильоном, составляет 0.01–0.02 диаметра. Однако с целью экономии сырья алмазы довольно редко гранят этой идеальной математически рассчитанной огранкой. При таких пропорциях бриллиант не пропускает свет «насквозь», в отличие от имитаций алмаза. Основными показателями, влияющими на оценку бриллиантов, являются цвет камня, чистота камня, огранка камня и его масса, выраженная в каратах.

Огранку алмаза начинают с павильона – нижней части будущего бриллианта. Сначала на камень наносят первые восемь facets (граней). Затем на каждую из восьми граней павильона наносят еще по две грани. Таким образом, на нижней части камня получается 24 facets. Огранка верха (короны) тоже начинается с нанесения первых восьми граней. Затем на эти грани наносят еще 8 граней, называемых «звездами». Они имеют форму равнобедренных треугольников, затем наносят оставшиеся 16 граней и горизонтальную площадку. В результате получается бриллиант, поражающий воображение своим блеском и красотой формы, содержащей 57 граней.

Структуры минералов классов галогенидов и оксидов имеют много общих черт (табл. 5.1). Соответственно в двух последующих разделах большинство представителей этих классов упомянуты вместе. Кроме того, практически все структурные типы рассматриваемых ниже галогенидов воспроизводятся в процессах структурных трансформаций при высоких давлениях породообразующих минералов, относящихся к классу оксидов и некоторых силикатов.

Таблица 5.1

**Структурные типы,
общие для галогенидов и оксидов**

Галогениды	Оксиды
Галит NaCl	Периклаз MgO
Селаит MgF ₂	Рутил TiO ₂
Флюорит CaF ₂	ZrO ₂ (монокл.-бадделейт, куб. – тажеранит = джевалит = фианит)
CdI ₂	Брусит Mg(OH) ₂
Na ₆ MgCl ₈	Mg ₆ MnO ₈
KFeF ₃	Перовскит CaTiO ₃
NaMnCl ₃	Ильменит FeTiO ₃
Li ₂ MgCl ₄	Магнетит FeFe ₂ O ₄
Веберит Na ₂ CuFeF ₇	A ₂ Sb ₂ O ₇ (A = Ca, Pb, Sr)
Ральстонит Na _{0,5} [Al(Mg) ₂ (F,OH) ₆ · H ₂ O	Пироклор Ca ₂ (Nb, Ta) ₂ O ₇

К галогенидам относятся более 200 минеральных видов. Среди них около 100 составляют хлориды, и более 60 – фториды. Матлокит PbFCl – единственный природный галогенид, содержащий в своей структуре одновременно атомы Cl и F. Большинство галогенидов характеризуются высокосимметричными координационными структурами: более 50% из них относятся к высшей и средней катего-

рии. Относительно высокая симметрия галогенидов соответствует закону Грота–Федорова, в соответствии с которым, чем проще состав кристаллов, тем выше их симметрия.

Большая часть галогенидов с простым составом – типично ионные соединения. Усложнение состава приводит к формированию гетеродесмических структур, в которых можно выделить компактные группировки с ковалентными связями, объединенные ионными связями с участием катионов. Так, например, ферручит NaBF_4 содержит тетраэдры $[\text{BF}_4]$, а криолит Na_3AlF_6 – октаэдры $[\text{AlF}_6]$. В хиолите $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_4$ октаэдры $[\text{AlF}_6]$ объединяются в слои. Ниже рассматриваются основные структурные типы, характерные для минералов этого класса.

Галогениды с общей формулой АВ

Структурный тип галита NaCl (B1)

Атомы Na и Cl расположены в узлах кубической гранецентрированной ячейки, содержащей 4 формульные единицы. В этом структурном типе кристаллизуется более 170 соединений различных классов, включая галогениды щелочных металлов (за исключением CsCl, CsBr и CsI), гидриды щелочных металлов, оксиды переходных элементов (манганозит MnO, вюстит FeO, бунзенин NiO, TiO, VO), периклаз MgO, карбиды, бориды, нитриды и ряд других соединений. Тенорит CuO кристаллизуется в тригонально искаженном структурном типе NaCl.

Структурный тип NaCl один из важнейших в неорганической химии. Возможность характерной для него упаковки ионов Na^+ и Cl^- была предсказана У. Барлоу в 1898 г. На протяжении более века эта структура служит идеальным примером ионной модели, на основе которой описывается строение немалекулярных соединений, а также иллюстрацией плотнейшей анионной упаковки, в которой октаэдрические пустоты занимают катионы. На явную условность этих представлений указывал в своих работах австралийский кристаллограф Б. Хайд. Он отмечал, что вряд ли в равной степени правомерно применять термин «плотнейшая» по отношению к упаковке анионов O^{2-} в таких структурах, как MgO и BaO с абсолютно разными расстояниями O–O 2.98 и 3.91 соответственно.

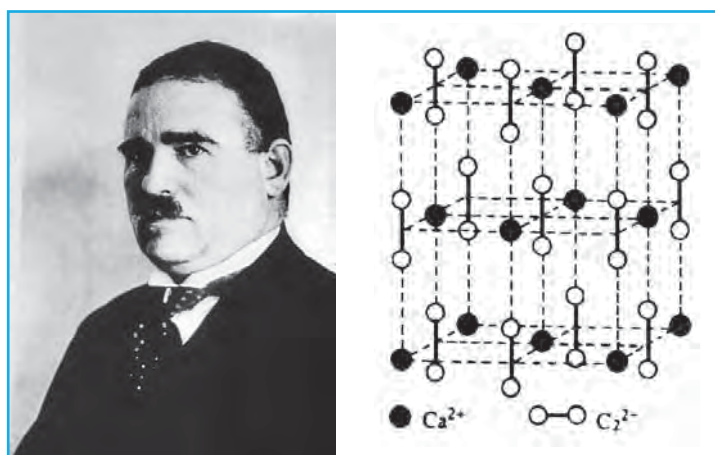
Структура типа NaCl оказывается устойчивой и в том случае, когда число атомов металла меньше числа атомов неметалла. Соответственно часть позиций атомов металла в этом случае оказывается незанятой. В качестве примера таких соединений можно называть Mg_6MnO_8 . Искажения основного мотива, связанные не только с атомными вакансиями, но и с изменением симметрии, приводят к образованию более 30 сверхструктур на основе с.т. NaCl.

Как и большинство простых галогенидов, соединения со структурой NaCl характеризуются ионными связями. При этом, как отмечено В.М. Гольдшмидтом, если сопоставить два ионных соединения R^+X^- и $\text{R}^{2+}\text{X}^{2-}$, имеющих одинаковое число электронов на одну формульную единицу, то окажется, что расстояния между двух-

валентными ионами всегда меньше, чем между одновалентными. Так, например, в MgS расстояния Mg-S 2.54 Å, а в NaCl расстояния 2.81 Å.

Такая тенденция нарушается, когда в этом с.т. кристаллизуются соединения трех- и четырехвалентных катионов. В случае TiS или ScN , каждое из которых содержит, как и NaCl или MgS , 28 электронов, расстояния между атомами Ti-S и Sc-N не сокращаются по сравнению с Na-Cl . Такое постоянство расстояний в этих структурах указывает отнюдь не на ионный характер связей между атомами в этих соединениях. Возможно, что с этим связано и отсутствие изоморфизма между Na и K в галите и сильвине KCl (в отличие от щелочных полевых шпатов), которые лишь при температуре выше 500 °С образуют непрерывный ряд твердых растворов.

К структурному типу NaCl относятся и некоторые соединения с более сложным составом и более низкой симметрией, как, например, карбид кальция CaC_2 . С этим обстоятельством связан интересный эпизод в биографии одного из основоположников современной кристаллохимии норвежского ученого В.М. Гольдшмидта (рис. 5.1), рассказанный близко его знавшим А.Е. Ферсманом. События произошли в период острых таможенных конфликтов между Норвегией и Англией. До этого на протяжении многих лет Норвегия экспортировала в Англию карбид кальция, применявшийся, в частности, в ацетиленовых фонарях на рыбачьих лодках и судах. Ацетилен $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$ выделяется в процессе гидратации карбида кальция в соответствии с реакцией $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{C}_2$. Пытаясь защитить свою химическую промышленность от иностранной конкуренции, Англия ввела высокие таможенные пошлины на ввозимые в страну органические соединения, к числу которых был отнесен и карбид кальция. Для Норвегии это решение грозило большими убытками, поскольку экспорт карбида кальция к тому времени достиг 30 тыс. т в год. Защитить интересы Норвегии в английском суде было поручено В.М. Гольдшмидту, которому предстояло доказать, что карбид кальция не следует относить к органическим соединениям. Во время морского путешествия он по радиотелеграфу попросил провести рентгеноструктурное исследование этого соединения как в своей



▲ Рис. 5.1. В.М. Гольдшмидт (1888–1947) (слева); справа – кристаллическая структура CaC_2

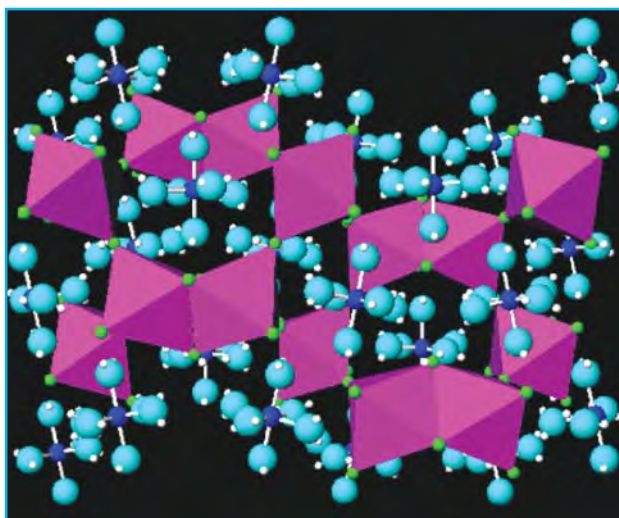
лаборатории в Осло, так и в лаборатории В.Г. Брэгга в Лондоне. В результате к началу судебного заседания В.М. Гольдшmidt располагал точными сведениями о кристаллической структуре CaC_2 , представляющей собой вытянутую вдоль одной оси решетку NaCl , в которой позиции Na заняты Ca , а вместо Cl располагаются группы C_2 (рис. 5.1). Таким образом, явная родственность структуры CaC_2 широко представленному именно среди неорганических соединений структурному типу NaCl , подкреплённая демонстрацией в суде модели кристаллической структуры, позволила В.М. Гольдшmidtу выиграть это судебное дело в пользу Норвегии.

Аналогично атомам Na в NaCl и атомам Ca в CaC_2 расположены атомы Fe в структуре пирита FeS_2 . Однако гантели S_2 в кубическом пирите ориентированы не вдоль осей четвертого порядка, как в тетрагональном CaC_2 , а вдоль осей третьего порядка.

В заключение этого вводного раздела следует отметить, что изучение галогенных формаций и геохимических закономерностей формирования связанных с ними месторождений минеральных солей в значительной степени базируется на анализе их вещественного состава. Среди соляных минералов только 10–12 можно отнести к числу более или менее широко распространенных и породообразующих (Иванов, Воронова, 1972). В классе галогенидов к ним относятся галит, сильвин KCl и карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Первые два кристаллизуются в структурном типе NaCl , а структуру карналлита образует каркас из K -октаэдров, образованных анионами Cl . В его полостях размещаются Mg -октаэдры, в вершинах которых располагаются молекулы H_2O (рис. 5.2). Согласно (Schlemper et al., 1985), каркас из KCl_6 октаэдров в карналлите во многом сопоставим с октаэдрическим каркасом перовскита. Вместе с тем в карналлите соседние K -октаэдры связаны не только вершинами (как в перовските), но частично и гранями. Однако образующиеся полости достаточно велики, чтобы вместить $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ октаэдры. Карналлит – важный источник KCl и MgCl_2 . Используется для получения Mg и при производстве удобрений.

Другие минералы этой формации в основном относятся к классу сульфатов, и их структуры будут рассмотрены в главе 9. Остается добавить, что они использу-

► **Рис. 5.2.** Кристаллическая структура карналлита $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образующие каркас KCl_6 -октаэдры (атомы Cl – зеленые шары) выделены сиреневым цветом. В полостях каркаса расположены $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -октаэдры: атомы Mg (синие шары), молекулы H_2O – шары голубого цвета



ются в медицине как антибактериальные средства, при производстве удобрений и в химической промышленности.

При 30 ГПа с.т. NaCl перестраивается в с.т. CsCl (B1 → B2) и при дальнейшем сжатии до 300 ГПа наряду с увеличением к.ч. Na до 8 отмечается уменьшение объема элементарной ячейки в 2 раза.

Структурный тип CsCl (B2)

Объединяет около 280 структур, среди которых сплавы α - и β -латуни (CuZn, AgZn, AuZn), фазы Цинтля (MgTl, CaTl, CaCd, CaHg, LiTl, LiAg), упомянутые в главе 3, и другие соединения. В этом же структурном типе кристаллизуется нашатырь NH_4Cl .

Сравнительный анализ соединений АВ, кристаллизующихся в структурных типах NaCl и CsCl, подтверждает заключение В.М. Гольдшмидта, подчеркивавшего значение не только геометрических, но и поляризационных отношений между атомами при формировании структур. Дело в том, что при сопоставлении соединений CsF, CsCl, CsBr и CsI нетрудно отметить некоторый парадокс, поскольку CsF кристаллизуется в с.т. NaCl, а CsCl, CsBr и CsI – в с.т. CsCl. В самом деле при больших отношениях радиусов $r_{\text{Cs}} : r_{\text{F}}$ по сравнению, например, с $r_{\text{Cs}} : r_{\text{Cl}}$ логично ожидать, что к.ч. Cs в CsF окажется выше, чем к.ч. Cs в CsCl. На самом деле в CsF к.ч. Cs = 6, а в CsCl – 8. Это несоответствие можно объяснить на основе так называемых дисперсионных взаимодействий между атомами галогенов. Прежде чем будет пояснен их смысл, обратим внимание, что расстояния I–I (4.11 Å) в CsI составляют 1.04 от суммы радиусов двух анионов I⁻, тогда как расстояния F–F (4.24 Å) в CsF – 1.6 от суммы радиусов двух анионов F⁻. Очевидно, что в CsI существуют силы, способные уменьшить расстояния I–I и тем самым увеличить к.ч. Cs. Их возникновение, во-первых, определяется тем, что связи Cs–I характеризуются большей ковалентностью по сравнению со связями Cs–F (электроотрицательность F выше по сравнению с I). Кроме того, высокая поляризуемость I предполагает, что малейшее изменение электронной конфигурации одного аниона I⁻ вызовет изменение электронной конфигурации другого аниона I⁻, причем ориентация диполей очень быстро (практически мгновенно) изменяется во времени.

В итоге формируется своего рода «маятниковый» механизм взаимодействий, который свойствен легкополяризуемым атомам и который называется дисперсионным. Возникающие в итоге укороченные расстояния I–I определяют увеличение к.ч. Cs в структуре CsI.

Галогениды с общей формулой АВ₂

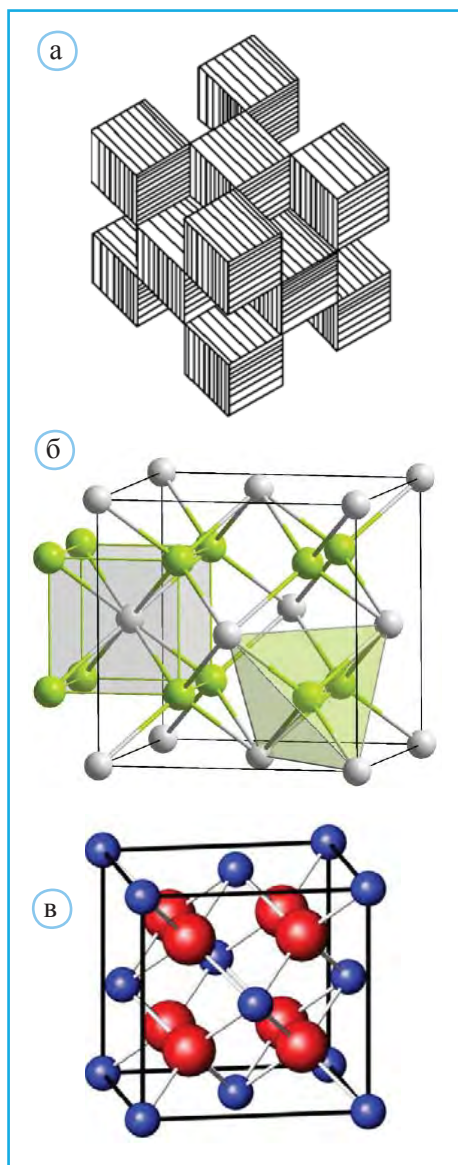
Структурный тип флюорита CaF₂ (C1)

Объединяет около 80 соединений. Атомы Ca расположены в узлах кубической гранецентрированной ячейки, т.е. формально – по закону кубической плотнейшей

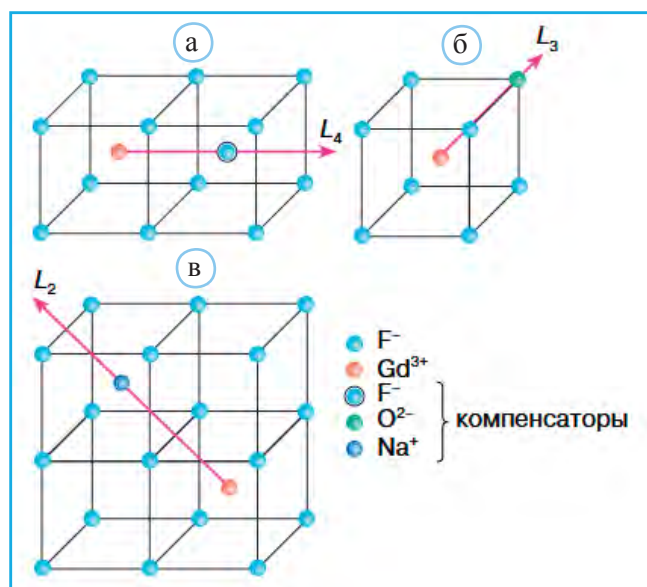
упаковки, тетраэдрические пустоты которой заняты атомами F (рис. 5.3). При этом позиции атомов F эквивалентны позициям атомов Cl в с.т. CsCl, образуя примитивную кубическую решетку, в которой атомами Ca занята половина ячеек. Подобие атомных сеток (111) в с.т. NaCl и CaF₂, выполненных атомами Na и Ca соответственно, приводит к закономерным эпитаксиальным срастаниям этих минералов.

Для атомов Ca характерен изоморфизм с атомами TR, к которым относят и Y. Каждый атом Y занимает позицию Ca и одновременно в междоузельное пространство внедряется анион F⁻. Общую формулу такого флюорита можно представить в виде (Ca_{1-x}Y_x)F_{2+2x}. Кроме того, во флюорите изоморфизм Ca с редкими землями реализуется по схеме: 2Ca²⁺ → Na⁺ + Y³⁺. Исследование флюорита, в котором катионная позиция на 52% занята Ca, а на 48% – (Na + Y), показало, что наряду с основной позицией F, заполненной частично, появляются еще две дополнительные анионные позиции. Дальнейшее замещение Ca на (Na + TR) приводит к формированию гагаринита NaCaTRF₆ с пр.гр. *P6₃/m*, структуру которого можно рассматривать как гексагонально-искаженную производную флюорита. Крайним членом в этом изоморфном ряду оказывается Na_{1,5}Nd_{1,5}F₆ с пр.гр. *P $\bar{6}$* и упорядоченным распределением атомов Na и Nd в единой структуре.

Присутствие редких земель во флюорите не обязательно связано с одновременным вхождением в его структуру Na. Еще в начале 1920-х годов было известно, что флюорит способен образовывать твердый раствор с тисонитом (Ce,La)F₃. Такое непосредственное замещение Ca на TR, по мнению В.М. Гольдшмидта, могло быть связано с внедрением дополнительных атомов F в незанятые атомами Ca кубические пустоты. Эту возможность отрицал Н.В. Белов, считавший, что такие полости слишком малы для F и поэтому баланс разноименных зарядов в TR-содержащих бесщелочных флюоритах должен дости-



▲ Рис. 5.3. Полиэдрическое (а, б) и атомное (в) изображение структуры флюорита; в – синие шары – атомы Ca, красные – атомы F



◀ **Рис. 5.4.** Модель возможных искажений структуры флюорита при вхождении различных примесных ионов: а – тетрагональное; б – тригональное; в – ромбическое, по В.М. Винокурову

гаться при замене части анионов F⁻ на O²⁻. Однако эксперименты подтверждают указанный механизм лишь при замещении нескольких (не более 10) процентов Ca на TR, тогда как твердый раствор CaF₂-TRF₃ может содержать вплоть до 70% титонитового минерала. Различные варианты изоморфных замещений во флюорите и соответствующее изменение симметрии отражены на рис. 5.4.

Полная интерпретация этого явления стала возможной лишь на основе прецизионного структурного анализа таких кристаллов, который выявил замещение части атомов F, образующих вершины (Ca,TR)-кубов на тетраэдры F₄ с осью 3, совпадающей с аналогичной осью в исходной структуре. Наряду с этой моделью допускается удаление в некоторых Ca-кубах всех первоначальных вершин и вместо этого расположение анионов F⁻ на серединах ребер изначально существовавших кубов. Таким образом, координация катионов в данном случае становится равной 12, а анионы F располагаются не на осях 3, а на осях 2. Соотношение размеров двух- и трехвалентных катионов предопределяет возможность проявления первого или второго механизма и перестройки структурного типа флюорита.

Заменой в структуре флюорита положений атомов металла и неметалла получают анти-изотипичные структуры антифлюорита, примером которых могут быть Li₂O, Mg₂Si и др. Более сложный антифлюоритовый мотив воспроизводится в структуре K₂PtCl₆, в которой положения октаэдров [PtCl₆] эквивалентны позициям Ca, а атомов K – позициям F во флюорите. Эту структуру можно описать и как плотнейшую упаковку, образованную K и Cl, в которой октаэдрические пустоты, целиком обозначенные атомами Cl, заняты атомами Pt.

Структурный тип флюорита с отношением ионных радиусов ~0.7 участвует в формировании достаточно емкого морфотропного ряда АВ₂. При меньших отношениях ионных радиусов (~0.4) образуется структурный тип рутила, представителем которого среди галогенидов является селайт MgF₂ с атомами Mg в октаэдрах. При

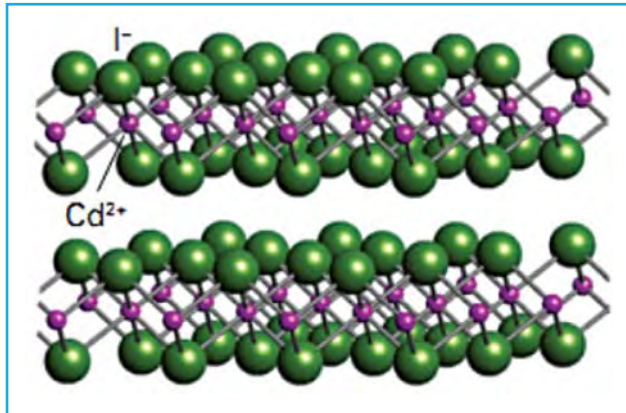
больших отношениях радиусов создается структурный тип коттунита PbCl_2 , в котором атомы Pb имеют к.ч. 9.

Структурные типы CdI_2 (C6) и CdCl_2 (C12)

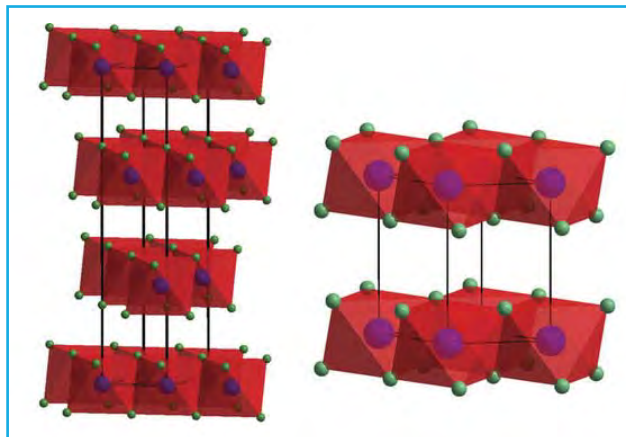
В отличие от каркасной структуры флюорита, основу этих структурных типов составляют слои из связанных по ребрам Cd-октаэдров. При этом атомы галогенов образуют гексагональную плотнейшую упаковку в CdI_2 (рис. 5.5) и кубическую – CdCl_2 . Тем самым с.т. CdI_2 может рассматриваться как производный от NiAs , с послойным заполнением половины октаэдрических пустот, а с.т. CdCl_2 – как производный от с.т. NaCl , также с размещением атомов Cd в октаэдрических пустотах второго слоя. В с.т. CdCl_2 кристаллизуется хлормagnesит MgCl_2 . Эти же слои, но с вакантной каждой третьей октаэдрической пустотой присутствуют в структурах AlCl_3 и CrCl_3 . Алгоритм повторения элементов гексагональной и кубической плотнейших упаковок может варьировать в широких пределах, и таким образом формируется более 80 политипов со структурами, промежуточными между CdI_2 и CdCl_2 (рис. 5.6).

Асимметричное окружение анионов Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} в слоистых структурах, приводящее к их значительной поляризации, является важнейшим фактором

► Рис. 5.5. Структура CdI_2 : атомы Cd и I – фиолетовые и зеленые шары соответственно



► Рис. 5.6. Структуры CdCl_2 (слева) и CdI_2 (справа)



электростатической стабильности рассматриваемых галогенидов и их аналогов (Урусов, 1988). Образующиеся на месте этих анионов диполи (μ) будут взаимодействовать с соседним ионом, находящимся на расстоянии R от них и имеющим заряд z с энергией $z\mu/R^2$. В кристаллической структуре с такими поляризованными анионами полная энергия анионной поляризации суммируется по всем возможным парным ион-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиям. В структурах, где атомы занимают позиции с высокой локальной симметрией, их деформация будет невелика. Так, например, вклад поляризации кислорода в энергию решетки рутила TiO_2 составляет всего 2% от полной энергии решетки.

Наоборот, в структурном типе CdI_2 каждый ион I^- окружен шестью ионами иода в той же плоскости и тремя ионами I^- в соседнем слое. Другими его ближайшими соседями являются три иона Cd^{2+} в том же пакете. Такое асимметричное окружение приводит к сильной анионной поляризации и к образованию в позициях аниона индуцированных диполей, ориентированных перпендикулярно к плоскости слоя. Возникающие при этом ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия в конечном итоге приводят к повышению устойчивости рассматриваемых структурных типов. В связи с этим следует отметить, что среди слоистых структур не встречаются фториды, поскольку поляризуемость иона F^- невысока, и, наоборот, очень часты гидроксиды, благодаря тому что близкий по размеру к F^- гидроксил-анион OH^- обладает постоянным диполем.

К этому классу относятся около 350 минеральных видов оксидов и более 100 – гидроксидов, составляющих ~5 мас.% литосферы. Минералы этого класса – важнейшие руды черных металлов (Fe, Ti, Cr, Mn, V), цветных металлов (Al, Sn), редких металлов (Ta, Nb, Zr), а также U. Соответственно среди природных оксидов и гидроксидов преобладают минералы (их около 50), содержащие в своем составе Fe, Nd, Ta, Ti, Mn, Ca, TR и Al. Как отмечено выше, большая группа оксидов характеризуется структурами, аналогичными или производными от структурных типов галогенидов.

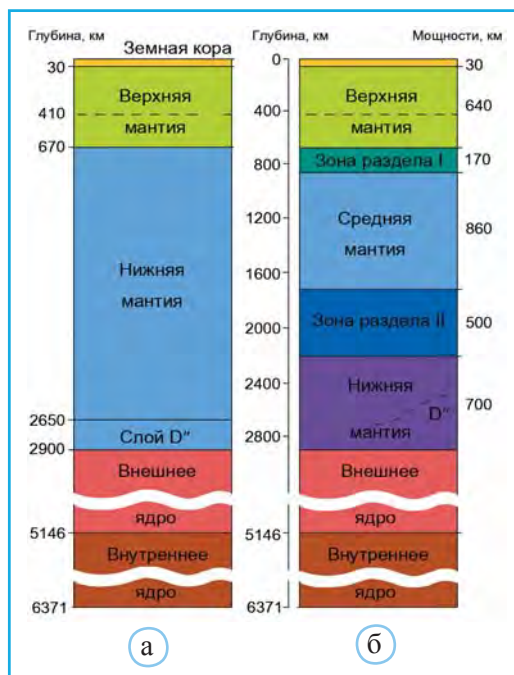
Лекционный опыт подсказывает, что начать рассказ о структурных типах различных представителей этого класса лучше всего с минералов, присутствие которых допускается в глубинных геосферах. Соответственно в этой главе необходимо кратко охарактеризовать современные представления о глубинных геосферах (рис. 6.1) и их более детальном строении.



▲ Рис. 6.1. Объемы основных оболочек планеты Земля

Новый взгляд на строение Земли

Широко признанная модель Земли (рис. 6.2, а) в основном сформировалась к середине XX в. Однако новые геологические, геофизические и сейсмографические данные дают основание для расчленения нижней мантии и ядра на более дробные геосферы (Пушаровский, Пушаровский, 2010). О двухуровневом строении ядра было сказано выше. В отношении нижней мантии следует напомнить, что еще в 1995 г. Ю.М. Пушаровский предложил первую, более детальную схему строения мантии, чем ее двучленное деление (рис. 6.2, б). Ключевым моментом этой концепции является выделение средней мантии с верхней границей на глубине ~850 км и нижней – на глубине ~1700 км. При этом отмечалось, что точность в обозначении этих границ составляет 10% от их значений.



◀ **Рис. 6.2.** Традиционная модель строения Земли (а). Новая модель строения Земли с выделением средней мантии (б)

В последующие годы эта схема совершенствовалась в значительной степени благодаря включению в анализ данных о возможных глубинных минеральных преобразованиях (Пушаровский, Пушаровский, 2010; Пушаровский, Пушаровский, 2016) (табл. 6.1). Глубинные рубежи 850 и 1700 км, внутри которых заключена средняя мантия, подтверждаются результатами экспериментов в камерах высокого давления (Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012), и о них пойдет речь в данной главе.

Таблица 6.1

Главные минералы верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии

Верхняя мантия	оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$; ромбические и моноклинные пироксены $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$ (Pbca, P2/c); гранат (пироп $(Mg,Fe,Ca)_3(Al,Cr)_2Si_3O_{12}$; KAlSi ₃ O ₈ – ст. голландита)
Переходная зона	вадслеит β - $(Mg,Fe)_2SiO_4$ – асимовит Fe_2SiO_4 (ст. 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; стишовит SiO_2 – с.т. TiO_2
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)

Оксиды, представляющие геофизический интерес

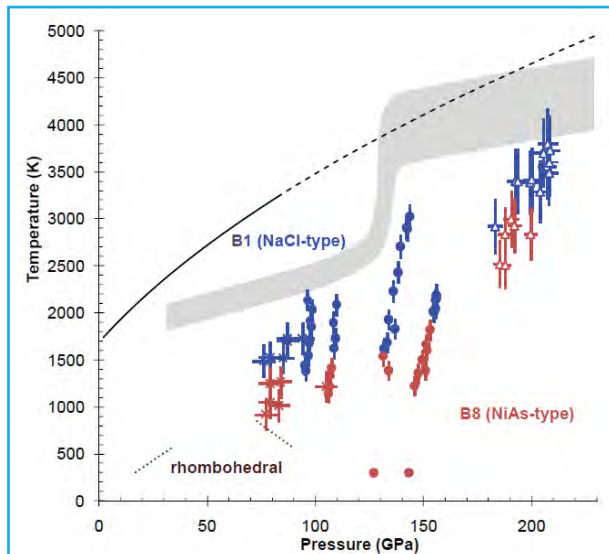
Рассматривая эту группу минералов, следует понимать, что современные представления о веществе глубинных оболочек Земли базируются на исследованиях состава включений в глубинных минералах и прежде всего в алмазах, на результатах экспериментов в камерах высокого давления и на предсказании кристаллических

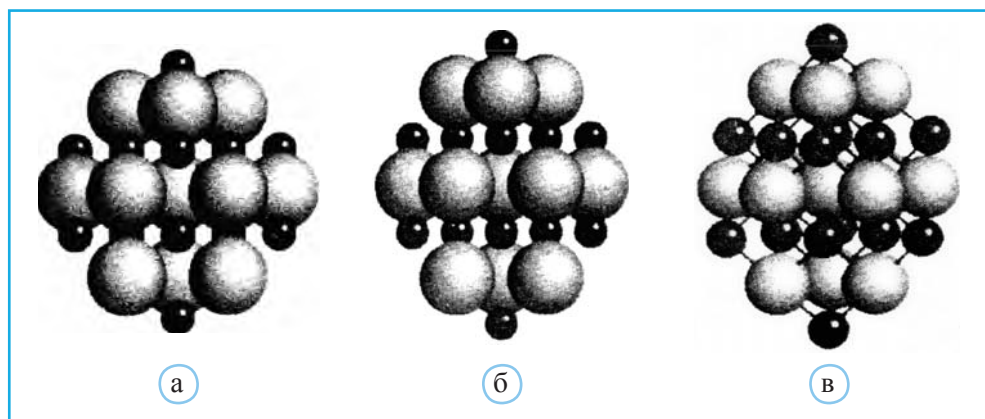
структур при высоких давлениях с использованием теоретического моделирования их энергетически устойчивых состояний. Обзору этих работ в последнее десятилетие посвящен ряд публикаций (Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012; Kaminsky, 2017). Формализуя полученные многими исследователями результаты, можно отметить, что именно структурные типы оксидов оказываются возможными для основных минеральных фаз в условиях нижней мантии (табл. 6.1). При сопоставлении их упругих свойств и связанных с ними скоростей сейсмических волн выявляется, что около 70% нижней мантии приходится на бриджманит, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ со с.т. перовскита (38% объема Земли), ~20% нижней мантии составляет магнезиовюстит $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ со с.т. NaCl, а ~10% нижней мантии образуют фазы со с.т. ильменита-корунда $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Далее по распространенности в этой оболочке располагаются ромбический Ca-«перовскит» CaSiO_3 , фазы со с.т. Ca-феррита $(\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{NaAlSiO}_4)$, стишовит со с.т. рутила и его ромбически-искаженный полиморф – пост-стишовит. Соответственно в этой последовательности начнем рассмотрение этих глубинных минералов.

Оксиды со структурным типом галита NaCl

Как уже отмечалось, в с.т. NaCl кристаллизуются оксиды ряда переходных элементов, а также периклаз MgO. Их структуры можно рассматривать как плотнейшую упаковку из атомов O, в которой катионы заполняют все октаэдрические пустоты. С точки зрения развития представлений о составе глубинных геосфер определенный интерес представляют структурные изменения вюстита FeO, происходящие в нем при высоких давлениях (рис. 6.3). Этот минерал – важный компонент нижней мантии, а возможно, и ядра Земли.

► **Рис. 6.3.** Фазовая диаграмма вюстита FeO. Розовые знаки обозначают область устойчивости вюстита со структурой NiAs, синие – со структурой NaCl. Черным цветом выделена граница между расплавом и твердой фазой. Серым цветом отмечена область земной геотермы (по данным Fischer et al., 2011)





▲ **Рис. 6.4.** Формализованное представление структурных изменений вюстита под воздействием давления: а – вюстит со структурой типа NaCl, б – ромбоэдрическое искажение структуры вюстита при 17 ГПа, в – вюстит со структурой типа NiAs

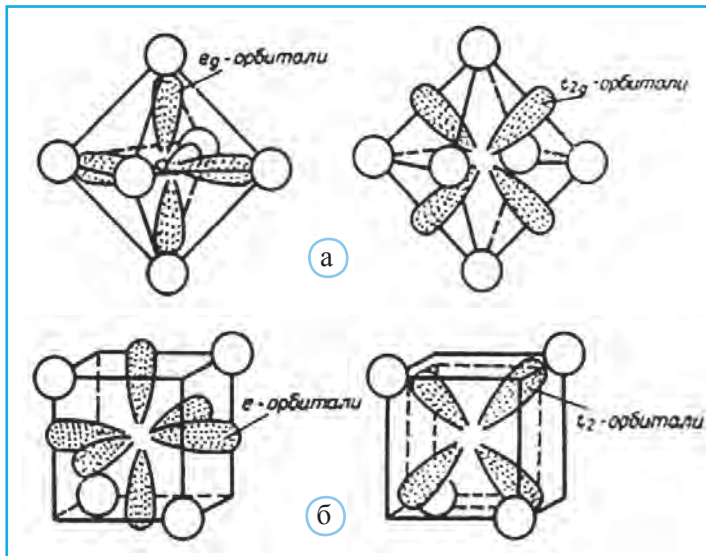
Под давлением 17 ГПа вюстит со структурой NaCl (B1) испытывает ромбоэдрическое искажение (рис. 6.4), а затем при более высоких давлениях (90 ГПа) и температуре (6000 К) на фазовой диаграмме фиксируется область сосуществования FeO со структурами типа NaCl (B1) и NiAs (B8) (рис. 6.4,в).

Похожие превращения при давлении 40 и 120 ГПа отмечены и по отношению к периклазу MgO. Кроме того, согласно (Weerasinghe et al., 2015), в интервале давлений 100–165 ГПа для вюстита более вероятна структура антиникелина (iB8). Далее в области еще более высоких давлений для вюстита допускается образование еще трех полиморфных модификаций (Weerasinghe et al., 2015), различающихся своей симметрией: $Pnma$ (195–285 ГПа), $R\bar{3}m$ (285–500 ГПа) и $Cmcm$ (>500 ГПа). В этом перечне два первых полиморфа FeO вполне вероятны для ядра Земли.

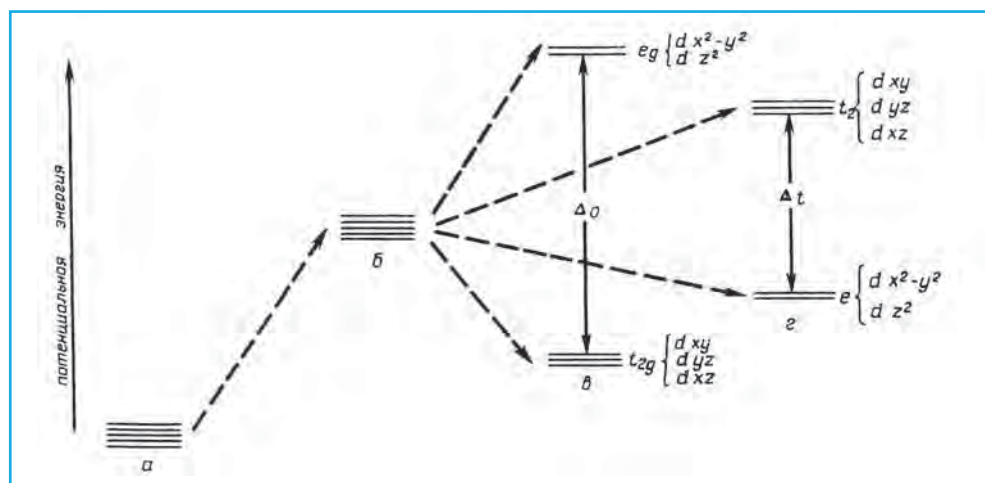
Изменение электронной структуры в атомах переходных элементов в глубинных геосферах

В несколько формализованном представлении к основным предполагаемым в нижней мантии соединениям относятся $MgSiO_3$, MgO, SiO_2 и $CaSiO_3$. В присутствии железа первые два образуют твердые (Mg–Fe) растворы: $(Mg,Fe)O$ – магнезиевюстит и $(Mg,Fe)SiO_3$ бриджманит со с.т. перовскита. Участие в их составе железа определяет важную особенность, связанную с возможностью перехода Fe из высокоспинового в низкоспиновое состояние. Для ответа на вопрос, что это означает, нужно вспомнить конфигурацию электронных d -орбиталей у атомов переходных

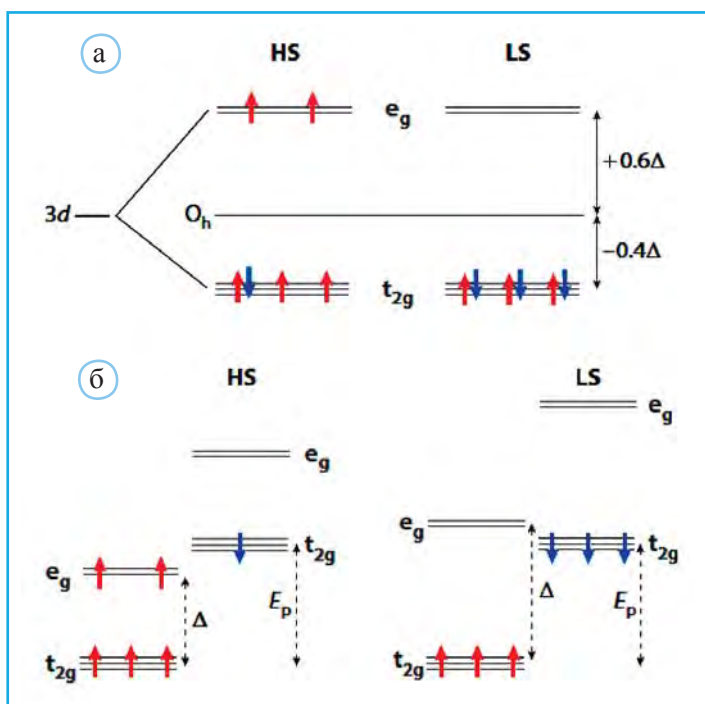
элементов, к которым относится железо. На рис. 6.5, а показана их ориентация в случаях, когда центральный катион находится в октаэдре и в тетраэдре. Каждая фигура, показанная на этом рисунке, характеризует вероятность нахождения электрона в данной части пространства. В изолированном атоме энергии электронов на любой d -орбитали будут одинаковы (рис. 6.6, а). Если атом переходного металла поместить внутрь сферы с равномерным распределением отрицательных зарядов, то в результате сил кулоновского отталкивания между отрицательными внешними зарядами и электронами их энергия несколько увеличится (рис. 6.6, б). Однако в кристаллическом поле равенство энергии электронов d -орбиталей нарушится (рис. 6.6, в, г). Кристаллическое поле – это электрическое поле, создаваемое отрицательно заряженными анионами, окружающими центральный катион. В итоге по значениям энергии d -орбитали распадаются на два набора. В случае октаэдра $3d$ -орбитали с меньшей энергией создадут набор t_{2g} , а энергия двух орбиталей с большим значением будет соответствовать набору, обозначаемому e_g . Разница в значениях энергии между этими двумя наборами обозначается буквой Δ и называется силой кристаллического поля. По правилу Хунда электроны стремятся расположиться на d -орбиталях таким образом, чтобы иметь параллельные спиновые моменты. Соответственно они будут располагаться, заполняя орбитали в обоих наборах. Такое состояние катиона называется высокоспиновым (HS). Однако под влиянием высоких давлений при уменьшении расстояний катион-анион силы отталкивания между электронами и анионами значительно вырастут. Поэтому энергетически электронам с противоположными спиновыми моментами станет более выгодно расположиться на орбиталях с меньшей энергией. Это состояние катиона называется низкоспиновым и обозначается (LS). Оба рассмотренных случая заполнения электронами $3d$ -орбиталей у катионов



▲ **Рис. 6.5.** Ориентация $3d$ -орбиталей в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) кристаллическом поле



▲ Рис. 6.6. Схематическое изображение энергетических уровней пяти d-орбиталей катиона переходного металла в свободном состоянии (а), а также помещенного в сферическое (б), октаэдрическое (в) и тетраэдрическое (г) окружение отрицательных зарядов



▲ Рис. 6.7. Высоко- (HS) и низкоспиновое (LS) состояние катионов Fe^{2+} в октаэдрическом поле отрицательно заряженных лигандов без учета (а) и с учетом кулоновского отталкивания между электронами на одной орбитали (б) (по Vadro, 2014). Δ – сила кристаллического поля, E_p – энергия кулоновского отталкивания (по Vadro, 2014)

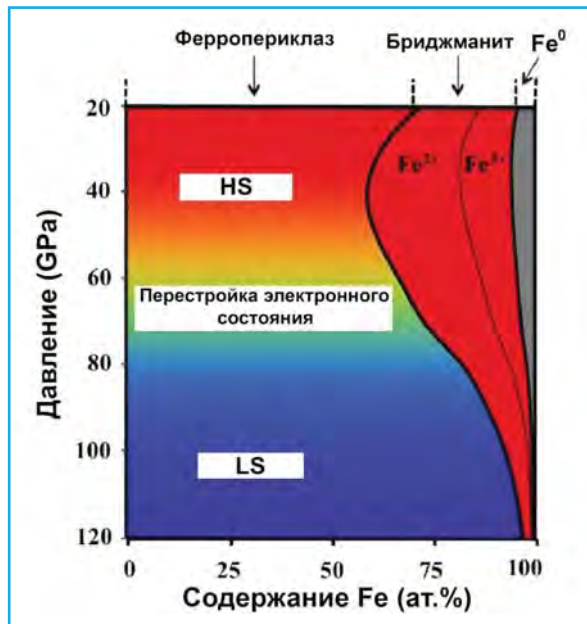
Fe^{2+} отражены на рис. 6.7, а. При этом не было учтено изменение энергии спаренных электронов вследствие кулоновского отталкивания. Учет этого взаимодействия в случае HS-состояния будет сопровождаться изменением энергии электрона с антипараллельным спиновым моментом (рис. 6.7, б). Повышение давления приведет к увеличению силы кристаллического поля, а это вызовет переориентацию спиновых моментов у еще двух электронов. В результате характер распределения электронов с соответствующими энергетическими состояниями (LS) примет вид, показанный в правой части рис. 6.7, б.

Согласно (Badro, 2014), изменение электронного состояния Fe в магнезиовюстите происходит в интервале давлений 50–70 ГПа (на основе экспериментов при комнатной температуре), примерно соответствующем глубинам 1300–1700 км. С учетом мантийных температур этот интервал расширяется до 50–90 ГПа (глубины 1300–2000 км). Эта разница отмечена и для минералов с разным соотношением Fe/Mg, при увеличении которого фиксируется возрастание давления, а следовательно, и глубины соответствующего HS \rightarrow LS перехода (Speziale et al., 2005). Эта эмпирическая зависимость по отношению к магнезиовюститу передается формулой $P_{\text{HS-LS}}(x\text{Fe}) = 67x\text{Fe} + 37$, где P – давление (ГПа), $x\text{Fe}$ – атомное содержание железа в формуле $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$. При этом наиболее вероятный состав нижнемантийного магнезиовюстита – $(\text{Mg}_{0.83}\text{Fe}_{0.17})\text{O}$. С этим же явлением, по мнению Л.С. Дубровинского, связан распад магнезиовюстита на глубинах ~2000 км с образованием периклаза и вюстита: $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O} \rightarrow \text{MgO} + \text{FeO}$.

Изменения электронного состояния Fe в глубинных геосферах вполне коррелируют с глобальной сейсмической границей на глубине 1700 км.

Согласно Xu et al., 2017, внутри нижней мантии выделяются две зоны (рис. 6.8). Верхняя зона содержит обогащенный Fe^{3+} бриджманит, высокоспиновое железо в

► **Рис. 6.8.** Перестройка электронного состояния железа в ферропериклазе $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ под воздействием давления в нижней мантии. Верхняя область соответствует высокоспиновому (HS) состоянию железа, а нижняя – низкоспиновому (LS) состоянию. Граница между двумя областями предполагается на глубине 1600 км (по Xu et al., 2017)



составе ферропериклаза и металлическое железо в нейтральной форме. Нижняя зона включает в себя обедненный железом бриджманит, низкоспиновое железо в составе ферропериклаза, а металлическое железо в ней практически отсутствует. Граница между обеими областями проходит на глубине 1600 км, что вполне соответствует ранее предложенной нижней границе для средней мантии.

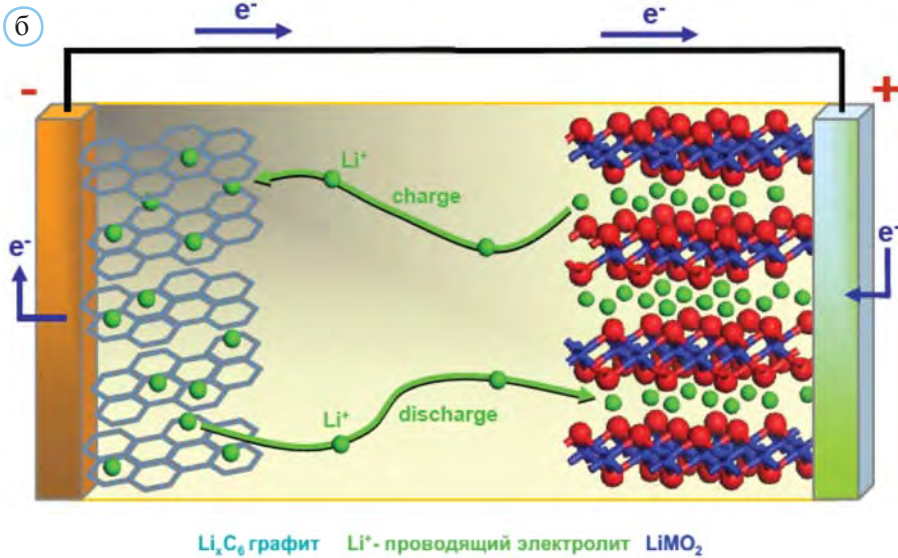
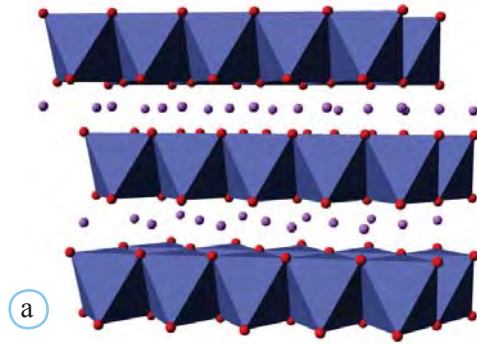
Экспериментальными исследованиями установлено, что вюстит – единственный минерал глубинной ассоциации, содержащий достаточно высокие количества Fe^{2+} . Под действием высоких давлений для магнезиевюстита доказана возможность перехода части содержащегося в нем двухвалентного железа в трехвалентное состояние. Катионы Fe^{3+} участвуют в структуре минерала с одновременным выделением соответствующего количества нейтрального железа. На основе этих данных предполагается, что благодаря гравитационной неустойчивости (высокой плотности) магнезиевюстит погружается на глубину, где под действием давления из его структуры выделяется некоторая часть Fe в нейтральной форме. Остаточный магнезиевюстит характеризуется более низкой плотностью, поднимается в верхние слои, где вновь смешивается с перовскитоподобными силикатными фазами, контакт с которыми приводит к восстановлению его стехиометрии и возможности циклического повторения описанного процесса.

Ионные аккумуляторы со структурным типом NaCl

Упорядоченное распределение разнотипных катионов в ряде оксидов приводит к образованию сверхструктур при сохранении общего мотива NaCl (например, NaDyO_2 , NaFeO_2). Особое место среди подобных соединений занимают материалы на основе слоистых оксидов LiMO_2 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) со структурой, производной от NaCl, широко применяемые в литий-ионных аккумуляторах (рис. 6.9). Связанное с ними основное открытие относится к 1980 г. и принадлежит Нобелевскому лауреату 2019 г. Джону Гуденафу – американскому ученому, специалисту в области физики и материаловедения. Именно тогда в журнале *Material Research Bulletin* появилась статья « Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density».

Идея этой работы (рис. 6.9, б) заключалась в создании батареи, содержащей два электрода: графитовый и LiCoO_2 . Между ними помещается твердый электролит с составом LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 или других солей Li. В процессе зарядки Li^+ из LiCoO_2 (вблизи анода) перемещается к графитовому катоду, создавая интеркалированный графит Li_xC_6 . При выключении сети начинается разрядка, в процессе которой графит, обогащенный Li^+ , становится анодом, а $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (с частично окисленным Co^{4+}) служит катодом. Соответственно Li^+ потечет в другую сторону, пока вновь не получится LiCoO_2 . Благодаря такого рода литий-ионным аккумуляторам, созданным и на основе других минералоподобных соединений со структурами шпи-

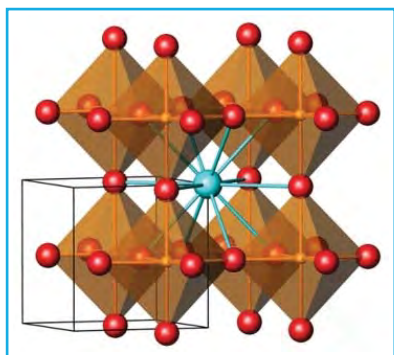
► **Рис. 6.9.** Структура LiCoO_2 – производная от с.т. NaCl (а): синим цветом выделены октаэдры, заселенные атомами Co , фиолетовые шары – атомы Li ; б – схема работы Li -ионного аккумулятора $\text{C}_6 + \text{LiCoO}_2 \xrightleftharpoons[\text{разряд}]{\text{заряд}} \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (из презентации Е.В. Антипова) ▼



нели, оливина и трифилина, стало возможно появление современной портативной электроники: смартфонов, лэптопов, ноутбуков.

Структурный тип перовскита

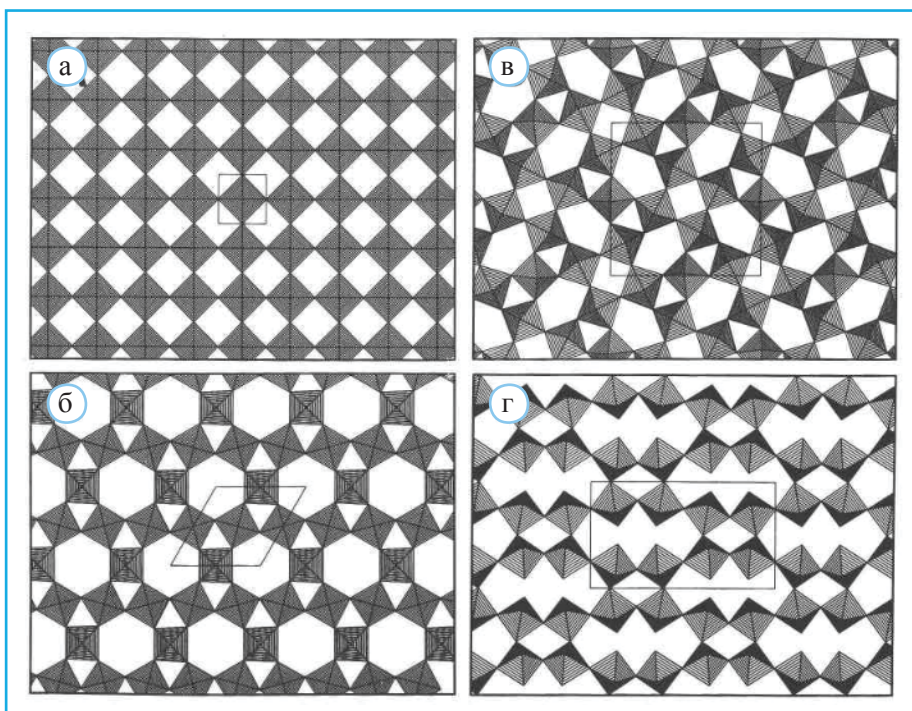
Помимо пары периклаз (вюстит) – галит, общим для оксидов и галогенидов является и с.т. перовскита CaTiO_3 , представляющий особый интерес для развития представлений о минералогии мантии. Основу его структуры составляет каркас из связанных по вершинам октаэдров, в полостях которого расположены атомы Ca с к.ч. 12 (рис. 6.10). В этой структуре атомы Ca и O образуют кубическую плотней-



▲ Рис. 6.10. Структурный тип перовскита CaTiO_3

шую упаковку, в которой атомы Ti расположены в октаэдрических пустотах с (исключительно) атомами O в вершинах. Родоначальником этого структурного типа часто называют ReO_3 , содержащий аналогичный перовскиту октаэдрический каркас с незанятыми 12-вершинными пустотами (рис. 6.11, а). Топологически близкие слои их вершинно-связанных октаэдров присутствуют в структуре галогенида K_2NiF_4 .

Различные способы стыковки перовскитоподобных фрагментов приводят к формированию разных структурных типов. Например, на стыке четырех таких фрагментов, связанных посредством дополнительного октаэдра, образуется мотив, составляющий основу важного в неорганической химии структурного типа тетрагональных бронз (рис. 6.11, б), к которому относятся Na_xWO_3 ($0.28 < x < 0.38$), K_xWO_3 ($0.48 < x < 0.54$), $\text{Nd}_{1.67}(\text{TaO}_3)_5$, $\text{K}_{0.5}\text{MoO}_3$, Pb_xWO_3 ($0.17 < x < 0.35$), BaNb_2O_6 и др. При этом в октаэдрических слоях, формирующих каркас, выделяются кольца из 3, 4 и 5 колец. Структурный тип гексагональных бронз содержит в слоях 3- и 6-ые кольца (рис. 6.11, в), а зам-



▲ Рис. 6.11. Октаэдрические каркасы в структурах ReO_3 (а), гексагональных бронз (б), тетрагональных бронз (в) и зимбабвита (г) (по Duesler et al., 1988)

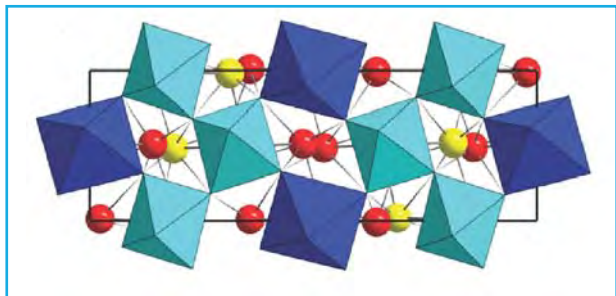
бабвит $\text{Na}(\text{Pb}, \text{Na}, \text{K})_2\text{As}_4(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})_4\text{O}_{18}$ – 4- и 8-ные кольца (рис. 6.11, г). Известна группа структур, в которых перовскитовые фрагменты расположены на разных уровнях. Например, в $\text{MoTa}_{12}\text{O}_{32}$ компланарные октаэдрические острова имеют размер 3×4 октаэдра. При этом на их стыке расположен связывающий их Mo-тетраэдр. В $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ октаэдрические острова двух типов имеют размер 3×4 и 3×5 октаэдра, в $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ – 4×4 октаэдра, в $P\text{-Nb}_2\text{O}_5$ – 2×2 октаэдра, а в $P\text{-Nb}_5\text{O}_{25}$ – 3×3 .

Со с.т. перовскита (общая формула ABO_3) кристаллизуются бриджманит MgSiO_3 , уже более 50 лет рассматриваемый как основной компонент нижней мантии, но открытый в метеорите лишь в 2014 г., а также ромбическая модификация CaSiO_3 , недавно установленная во включении в южно-африканском сверхглубинном алмазе из месторождения Куллинан. Более ранние эксперименты с синтетическими аналогами этих минералов подтвердили их устойчивость при давлении 130 ГПа и температуре ~ 1200 К, т.е. при условиях, существующих на глубинах ~ 2800 км. Таким образом, высокая стабильность синтетических кристаллов MgSiO_3 позволяет рассматривать бриджманит как наиболее распространенный минерал в масштабе всей Земли. Как и в других высокобарических минералах, в его структуре, основу которой образует октаэдрический каркас, атомы Si находятся в 6-ной координации. Это – главное отличие глубинных минералов от силикатов земной коры, структуры которых образованы SiO_4 тетраэдрами. Увеличение координационного числа у кремния определяется образованием более плотной упаковки его полиэдров, поскольку SiO_6 октаэдры в отличие от SiO_4 тетраэдров могут быть связаны между собой не только вершинами, но и ребрами и даже гранями.

По сравнению с магниевюститом структура перовскитоподобного бриджманита $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ представляется более сложной по нескольким причинам. Железо может участвовать в обеих катионных позициях, быть в двух валентных состояниях (+2 и +3) и иметь как низкоспиновое, так и высокоспиновое электронное состояние. Согласно (Badro, 2014), под воздействием высокого давления в синтетическом аналоге бриджманита с составом $(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{SiO}_3$ были зафиксированы следующие изменения. В интервале давлений от 30 до 70 ГПа (800–1400 км) у катионов Fe^{3+} в октаэдрической В-позиции отмечен HS–LS переход, а такие же катионы Fe^{3+} (HS), занимающие А-позицию с к.ч. 12, мигрируют в В-позицию и оказываются в LS-состоянии. Кроме того, у катионов Fe^{2+} , сосредоточенных в А-позиции, HS-LS перестройка наблюдалась при более высоком давлении 120 ГПа (~ 2600 км).

Структура бриджманита, как и других мантийных минералов, может меняться под влиянием микропримесей. На рис. 6.12 изображена структура Ti-содержащего

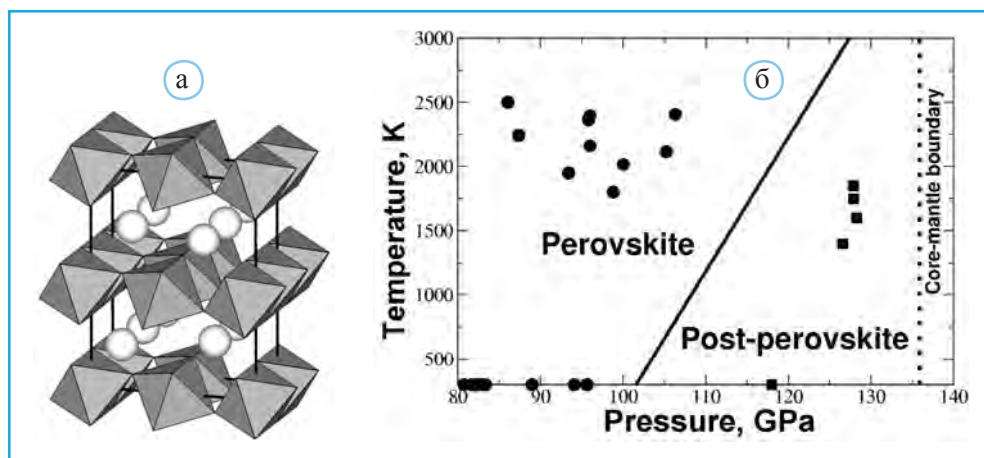
► **Рис. 6.12.** Соразмерная сверхструктура Ti-аналога бриджманита $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ti}(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_6$: синим цветом выделены Ti-октаэдры; светло-зеленым – (Si, Al)-октаэдры, красные и желтые шары – атомы Mg (по Bindi et al., 2017)



аналога бриджманита $(\text{Mg,Al})_2\text{Ti}(\text{Si,Al})\text{O}_6$, полученного при давлении 20 ГПа и температуре 1600 °С, т.е. в условиях, соответствующих переходной зоне в мантии Земли.

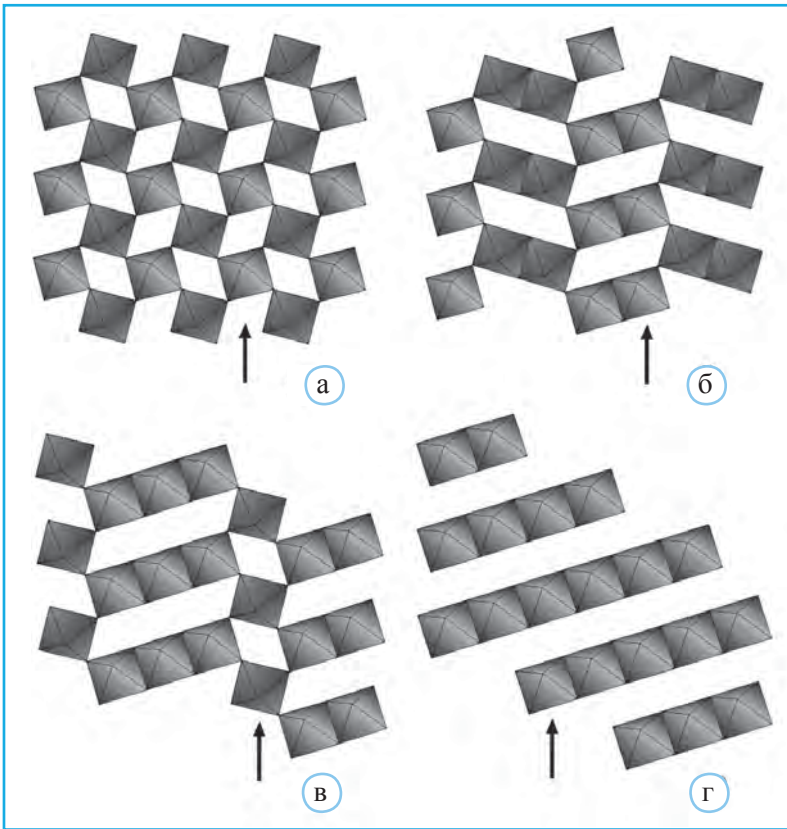
Остается добавить, что находки перовскитоподобных минералов в алмазных включениях продолжают увеличиваться. В 2019 г. во включении в алмазе из месторождения Коффонтейн (80 км от Кимберли, Южная Африка), выброшенном с глубины 170 км, был открыт гольдшмидтит $(\text{K,REE,Sr})(\text{Nb,Cr})\text{O}_3$. Таким образом, супер-группа перовскита, тесно связанная с глубинными минералами, продолжает расширяться.

С использованием квантово-механических расчетов, а также на основе прямых экспериментов при давлениях 125–127 ГПа и температурах 2500–3000 К, соответствующих глубинам 2700–2740 км, т.е. верхней границе слоя D'', был обоснован переход перовскитовой фазы MgSiO_3 в структуру типа CaIrO_3 (Oganov, Ono, 2004) (рис. 6.13). Эта фаза, названная постперовскитом, плотнее перовскита на 1.2%. Так же как в (Mg,Fe) -«перовските», катионы железа могут находиться в различных состояниях. По данным (Badro, 2014), Fe^{3+} в постперовските характеризуется низкоспиновым состоянием, а Fe^{2+} – высокоспиновым.



▲ **Рис. 6.13.** Структура постперовскитовой модификации MgSiO_3 . Между слоями из Si-октаэдров расположены атомы Mg (а). РТ-диаграмма с выделением полей кристаллизации MgSiO_3 -«перовскита» и постперовскита (б)

К заключениям о существовании постперовскита на основе проведенных экспериментов независимо и практически одновременно пришли авторы (Murakami et al., 2004; Oganov, Ono, 2004). Следует отметить, что идея о возможности кристаллизации в этом структурном типе минералов на границе мантия–ядро была высказана в работе (Ono et al., 2004) на основе экспериментов по сжатию Fe_2O_3 . При давлении 30 ГПа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) трансформируется в перовскитоподобную модификацию, а при дальнейшем сжатии выше 50 ГПа эта фаза приобретает описанную выше постперовскитовую структуру (Oganov, Ono, 2004).



▲ **Рис. 6.14.** Политипы MgSiO_3 [Oganov et al., 2005]: а – перовскит, б, в – новые структурные типы, построенные из октаэдрических модулей 2×2 и 3×1 соответственно; г – «постперовскит». Выделены только октаэдрические мотивы и не показаны атомы Mg. Стрелки указывают наиболее вероятные сдвиги при пластических деформациях

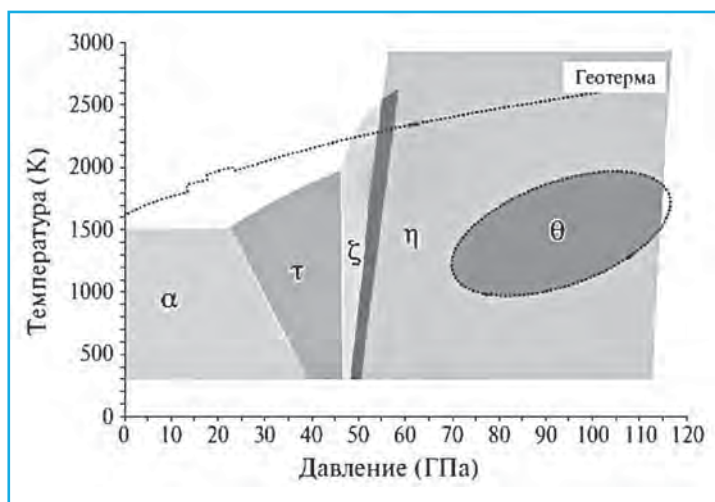
В статье (Oganov et al., 2005) обосновано, что перовскитовая и постперовскитовая формы MgSiO_3 являются крайними членами политипной серии структур (рис. 6.14). Присутствие фаз с промежуточными структурами этой серии можно допустить в нижней мантии и слое D'' в качестве второстепенных минералов. Более того, такие промежуточные структуры соответствуют нарушениям атомной упаковки в основных мотивах «перовскита» и «постперовскита» и, согласно (Oganov et al., 2005), возникают при их пластических деформациях. Эти данные в сочетании с предсказанными упругими константами «постперовскита» позволили интерпретировать наблюдаемый необычный характер и резко выраженную анизотропию слоя D''.

Al_2O_3 также со структурой CaIrO_3 , устойчивой при давлениях выше 130 ГПа, на сегодня конечный продукт трансформации тригонального корунда (Oganov, Ono, 2005), который, как отмечено выше, при давлении 90 ГПа кристаллизуется в ромбическом структурном типе Rh_2O_3 (II), отличающемся от многих высокобарических фаз отсутствием плотнейшей упаковки атомов O. Согласно геофизическим

данным, глубинные зоны нижней мантии характеризуются необычайно высокой электропроводностью. Ее природа не вполне ясна, если допустить, что основные минералы этой зоны – $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ и CaSiO_3 . Однако ранее установленное резкое увеличение электропроводности Al_2O_3 при давлении 130 ГПа и температуре 1500 К, в сочетании с перестройкой этой фазы при близких параметрах в с.т. CaIrO_3 позволило предположить, что высокая электропроводность должна быть присуща и постперовскитовой форме MgSiO_3 , тем самым объясняя электропроводность всей вмещающей ее зоны. Спустя три года это заключение экспериментально подтвердилось в результате измерений электропроводности природных мантийных пород пиrolитового состава и базальтов срединно-океанических хребтов (MORB) в условиях, соответствующих глубинным частям нижней мантии и зоны D'' (давление 133 ГПа и температура 2650 К) (Ohta et al., 2008).

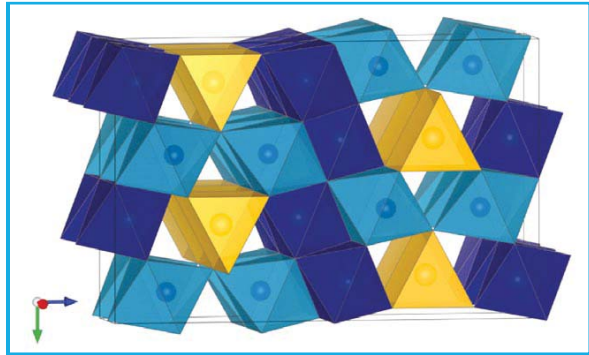
Структуры других оксидов железа и алюминия в глубинных геосферах

Рассматривая границу мантии и ядра, следует особо выделить полиморфы гематита Fe_2O_3 как возможные минеральные фазы этой зоны. Область фазовой диаграммы гематита при давлении, характеризующем глубинные части нижней мантии, представлена на рис. 6.15. В интервале давлений, соответствующем нижней мантии вплоть до зоны D'', гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) образует 4 полиморфа (Вукова et al., 2016),



▲ **Рис. 6.15.** Фазовая диаграмма Fe_2O_3 (по Вукова et al., 2016). Греческие буквы обозначают поля кристаллизации различных полиморфных модификаций в условиях, соответствующих в основном нижней мантии

► **Рис. 6.16.** Структура Fe_5O_6 . Тригональные призмы выделены светло-серым цветом, а октаэдры – двумя более темными оттенками (по Lavina, Meng, 2015)



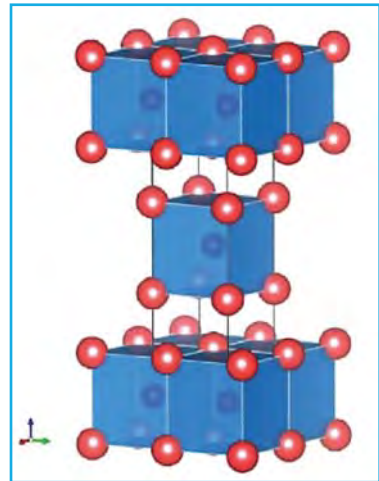
которые в отличие от вюститита относятся к разным структурным типам: 1) τ – Rh_2O_3 – фаза II, типа корунда с ромбической симметрией; 2) ζ – искаженный «перовскит»; 3) η – Fe_2O_3 с постперовскитовой структурой (PPv), впервые подтвержденный результатами экспериментов в камере с алмазными наковальнями и лазерным нагревом (Ono et al., 2004); 4) θ – метастабильная фаза с пр. гр. $Aba2$.

Кроме этих фаз, недавно при высоком давлении (10–20 ГПа) были синтезированы несколько оксидов Fe с необычной стехиометрией, которые рассматриваются как минералогически возможные компоненты переходной зоны: $h\text{-Fe}_3\text{O}_4$ – аналог CaTi_2O_4 (CaFe_2O_4), Fe_4O_5 (10–40 ГПа) и Fe_5O_6 (10–40 ГПа) – аналог CaFe_4O_6 (Lavina, Meng, 2015). Общей особенностью их структур может считаться каркас из октаэдров и тригональных призм, в центрах которых находятся атомы Fe (рис. 6.16).

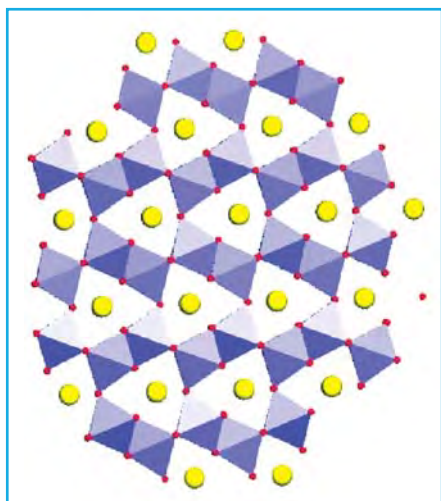
Еще один необычный оксид $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{O}$ недавно был предсказан на основании энергетических расчетов как устойчивый в интервале давлений 270–400 ГПа и соответственно как возможный компонент ядра Земли (Huang et al., 2018). Его структура изображена на рис. 6.17.

Основанная на этих результатах переоценка содержания кислорода в ядре указывает на его увеличение вплоть до 4.3 мас.%. Слоистый характер структуры $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{O}$ может вызвать вопрос относительно ее сохранения при ультравысоком давлении. Однако при этом нужно учесть возникновение сильного металлического взаимодействия между атомами Fe и Ni, а также их высокую координацию, состоящую из четырех атомов O и девяти соседних атомов металла.

В этом разделе большое внимание уделяется железу и кислороду, которые относятся к наиболее распространенным химическим элементам (O, Si, Mg, Fe, Al) в планетах земной группы. Высокое давление (HP) и температура (HT) определяют направленность и динамику процессов в глубинных геосферах, а также связанных с



▲ **Рис. 6.17.** Структура Fe_2O (по Huang et al., 2018). Красные шары в вершинах кубов – атомы Fe, в центрах этих кубов – атомы O



▲ **Рис. 6.18.** Структурный тип Са-феррита CaFe_2O_4 . Желтые шары – атомы Са; атомы Fe заселяют октаэдры (фиолетовый цвет)

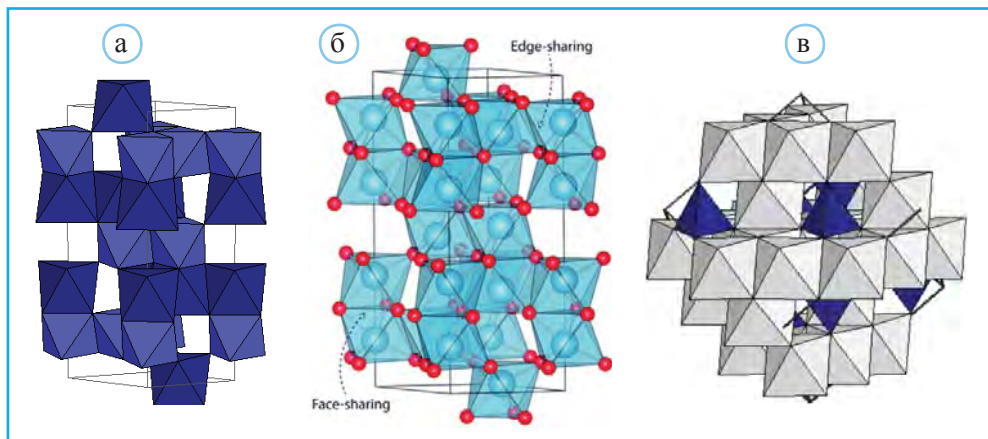
горизонтах нижней мантии (800–850 км) в основном представляют собой твердый раствор $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ (с.т. ильменита) – Al_2O_3 (с.т. корунда), а также продукты перестройки шпинели MgAl_2O_4 и нефелина NaAlSiO_4 в структурный тип Са-феррита CaFe_2O_4 (Irifune et al., 1991) (рис. 6.18).

Все три упомянутые выше структурные типа – ильменита, корунда и шпинели (рис. 6.19) легко сопоставляются между собой. В полиэдрических каркасах этих

ударами метеоритов. Этим в значительной степени определяется интерес к трансформациям оксидов железа, магния и алюминия при НР и НТ.

Все предложенные модели состава мантийных пород допускают содержание в них Al_2O_3 в количестве ~4 мас.%, которое также влияет на специфику структурных превращений. При этом отмечается, что в отдельных областях неоднородной по составу верхней мантии Al может быть сосредоточен в таких минералах, как корунд Al_2O_3 или кианит Al_2SiO_5 , который при давлениях и температурах, соответствующих глубинам ~450 км, трансформируется в корунд и стишовит – модификацию SiO_2 , структура которой содержит каркас из SiO_6 октаэдров. Оба эти минерала сохраняются не только в низах верхней мантии, но и глубже.

Алюмосодержащие фазы в верхних го-



▲ **Рис. 6.19.** Структурные типы ильменита FeTiO_3 (а), корунда (б) и шпинели MgAl_2O_4 (в): разным цветом в структуре ильменита выделены слои из октаэдров, заселенные на 2/3 атомами Fe и Ti соответственно; в структуре корунда также 2/3 октаэдров заселены только атомами Al (по Bristow et al., 2014); в структуре шпинели атомы Al(Si) заселяют половину октаэдров. Синим цветом показаны Mg-тетраэдры

структур выделяются слои из октаэдров. При этом в корунде в колоннах, образующих слой, пустой октаэдр появляется после двух заполненных, а в шпинелях полностью заполненная колонна чередуется с другой, в которой заселенным оказывается каждый второй октаэдр. Некоторые соединения (FeTiO_3 , MgGeO_3 и ZnGeO_3), характеризующиеся упорядоченной ильменитовой структурой при комнатных давлении и температуре, трансформируются в с.т. корунда с полностью разупорядоченным распределением катионов при высоких давлениях и температурах.

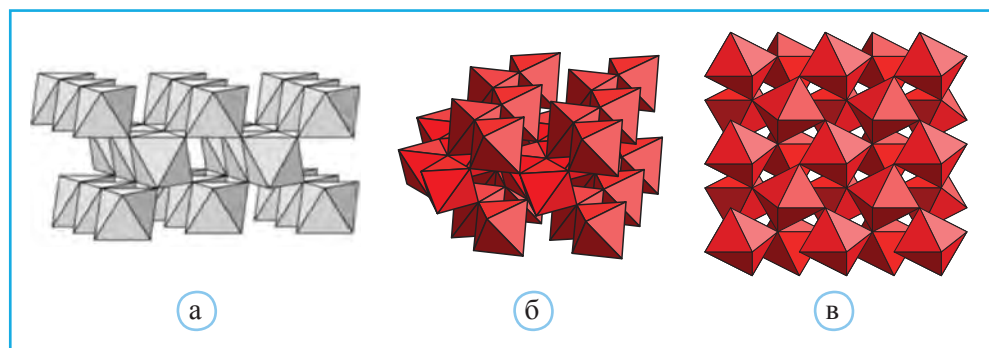
Минералы со структурным типом ильменита входят в 10% компонентов нижней мантии. В его основе – гексагональная плотнейшая упаковка из анионов O^{2-} , в которой катионы занимают $2/3$ октаэдрических пустот. В с.т. ильменита кристаллизуются открытые в метеоритах акимотоит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ и хемлеит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{SiO}_3$ с Si-атомами в 6-ной координации, а также гейкилит MgTiO_3 .

В средней части нижней мантии на уровне ~ 1200 км фаза с составом шпинели (MgAl_2O_4) и со структурой Ca-феррита кристаллизуется в топологически близкой, но отличающейся ромбической симметрией структуре типа титаната кальция CaTi_2O_4 (Funamori et al., 1998). Скачок в увеличении скоростей сейсмических волн на глубине 1200 км еще недавно связывали со структурной перестройкой тетрагонального стишовита (Стишов, Попова, 1961) в фазу со структурой типа CaCl_2 , представляющую собой ромбически искаженный структурный аналог рутила (Kingma et al., 1995). Эта постстишовитовая модификация SiO_2 (аналог CaCl_2) устойчива при давлениях выше ~ 50 ГПа. При комнатной температуре это давление соответствует глубине ~ 1200 км, но в сочетании с возрастанием температуры в мантии при таком давлении создаются условия, эквивалентные глубинам ~ 1500 км (Oganov et al., 2005).

Минералы со структурными типами оксидов титана

Как отмечено выше, стишовит и соответственно структурный тип рутила TiO_2 , в котором он кристаллизуется, несомненно, представляют геофизический интерес. Эту структуру можно описать как гексагональную плотнейшую упаковку анионов O^{2-} , в которой катионы заполняют половину октаэдрических пустот. При этом формируется полиэдрический каркас, в котором выделяются прямые колонки из октаэдров (рис. 6.20, а).

Кристаллы кремнезема SiO_2 со структурой рутила, ставшие первым примером октаэдрической координации кремния, были синтезированы в 1961 г. (рис. 6.21, а) (Стишов, Попова, 1961). Годом позже в импактном кратере в Аризоне (рис. 6.21, б) был открыт стишовит – минерал того же состава и с той же структурой. По сравнению с кремнеземом его плотность возросла на 66% с 2.65 до 4.41 г/см³. С тех пор кристаллы стишовита найдены в метеоритах, в лунном веществе, установлены на Марсе и в океанических базальтах, связанных с субдукционным погружением земной коры.



▲ **Рис. 6.20.** Проекция (001) тетрагональной структуры рутила (а); структурные типы скрутинита α - PbO_2 (б) и пирита (в)



▲ **Рис. 6.21.** Кристаллы синтезированной рутилоподобной модификации SiO_2 (а); аризонский импактный кратер, в котором был найден стишовит (б) ▶

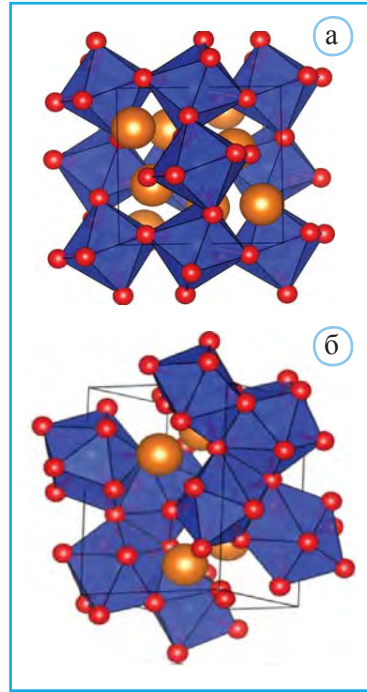
В связи со стишовитом следует отметить, что именно огромные запасы воды на земной поверхности отличают Землю от других планет Солнечной системы. При этом процессы ее переноса в глубинные оболочки и возможные минералы-транспортеры составляют предмет для серьезных, научных дискуссий. Как показали недавние исследования, объем элементарной ячейки стишовита, синтезированного в содержащих воду системах, оказывается на $\sim 2.3\text{--}5\%$ больше ячейки безводных образцов этого минерала. Несмотря на это, его структура, содержащая несколько % H_2O , сохраняется в интервале давлений $\sim 27\text{--}58$ ГПа и температур $1240\text{--}1835$ К, т.е. в условиях нижней мантии. Таким образом, стишовит рассматривается как возможный переносчик воды из субдукционной области литосферы в глубинные зоны нижней мантии (Lin et al., 2020).

При давлении 70 ГПа стишовит перестраивается в постстишовит со структурой типа CaCl_2 (ромбически искаженного рутила), который сохраняется до условий, примерно соответствующих глубинам 2000 км. Как показывают результаты экспериментов при давлении 129 ГПа и температуре 2500 К, т.е. на границе мантия–ядро, эта

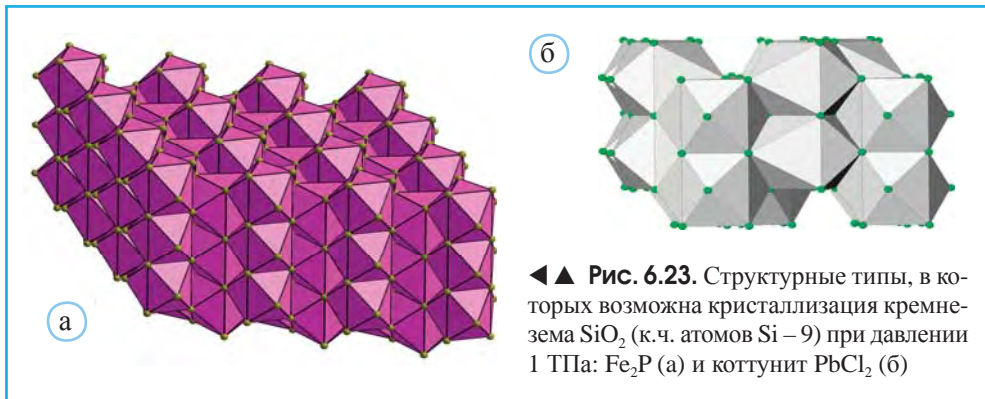
модификация SiO_2 трансформируется в другую высокоплотную форму кремнезема со структурой $\alpha\text{-PbO}_2$ (Zhang et al., 2016). В этом структурном типе анионы O^{2-} также образуют гексагональную упаковку, но заполнение октаэдров в каркасе сопровождается образованием зигзагообразных колонок (рис. 6.20, б). Сейфертит – минерал с такой структурой был найден в марсианских и лунных метеоритах, а скрутиниит – редкий оксид свинца также со структурой $\alpha\text{-PbO}_2$ был открыт в 1988 г. в зоне окисления гидротермальных свинецсодержащих рудных месторождений на территории штата Нью-Мексико (США). При дальнейшем возрастании давления до 200 ГПа возможно образование еще одной модификации SiO_2 со структурным типом пирита (рис. 6.20, в).

Теоретическое моделирование позволило предсказать дальнейшее изменение высокобарических форм кремнезема и постперовскита MgSiO_3 при еще более высоких давлениях и температурах, т.е. в условиях, вполне возможных внутри экзопланет вне Солнечной системы.

Такие «сверхземные планеты» имеют массу, в 20 раз превышающую массу Земли, и соответственно давление в их глубинных зонах превышает 1000 ГПа (10 млн атм). Согласно (Niu et al., 2015), при таких условиях постперовскит MgSiO_3 трансформируется в Mg-содержащие силикатные фазы, структуры которых изображены на рис. 6.22. Кроме этого возможно образование кремнезема со структурами типа Fe_2P (рис. 6.23, а) и котуннита PbCl_2 (рис. 6.23, б) с атомами Si в 9-ной координации. Несомненно, что эти результаты позволяют



▲ Рис. 6.22. Каркасы из восьмивершинных Si-полиэдров в Mg_2SiO_4 (а), а также из 8- и 9-вершинных Si-полиэдров в моноклинной структуре Mg_2SiO_4 (б). Белые шары – атомы Mg. Обе модели рассчитаны для давления 1 ТПа (10^3 ГПа)



◀▲ Рис. 6.23. Структурные типы, в которых возможна кристаллизация кремнезема SiO_2 (к.ч. атомов Si – 9) при давлении 1 ТПа: Fe_2P (а) и котуннит PbCl_2 (б)

расширить представления о внутренней структуре и минералогии этих гигантских космических объектов (Pushcharovsky et al., 2016).

Плотные структуры оксидов

Некоторые минералы оксидов со структурами, описываемыми как плотные, частично уже были охарактеризованы в предыдущем разделе. В соответствии с наиболее принятой в минералогии системой в данном разделе их структурные особенности рассматриваются по мере возрастания отношений металл/кислород сначала внутри подкласса однокаationных (простых) оксидов, а затем внутри подкласса сложных оксидов (с двумя химически различными атомами металлов). Основные однокаationные оксиды и продукты их изменений под влиянием высоких давлений представлены в табл. 6.2. Как будет показано ниже, вместе с другими кристаллохимически близкими минералами они участвуют в построении большого числа структурно-гомологических, изотипных и морфотропных серий.

Таблица 6.2

Однокаationные оксиды и продукты их трансформаций при высоком давлении

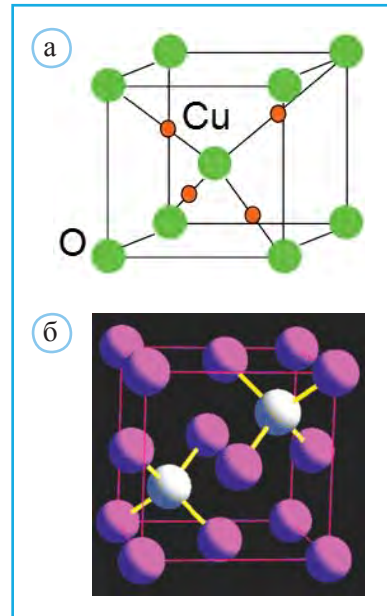
Минерал	Формула	Тип структуры	НР-эксперименты	Параметры трансформации (давление, ГПа)
Периклаз	MgO	Галит	Нет	<227 ГПа
Вюстит	Fe _{1-x} O	С.т. галита	Есть	Ромбоэдр. ГПУ (17) NiAs (90 при 6000 К)
Бунзениит	NiO	Галит	Нет	<30
Манганозит	MnO	Галит	Есть	CsCl (90)
Цинкит	ZnO	Вюртцит	–“–	NaCl (9)
Бромеллит	BeO	Вюртцит	Нет	<5.7
Массикот	PbO	Литаргит	Есть	В интервале 0.7–2.5 ромб. с.т. литаргита
Тенорит	CuO	Тенорит	Нет	Нет данных

Структуры оксидов M₂O

Кубическую структуру гипергенного минерала куприта Cu₂O и синтетических кристаллов Ag₂O можно представить как объединение объемноцентрированных кубов из атомов O (зеленые шары на рис. 6.24); вокруг каждого атома кислорода

по вершинам тетраэдра располагаются атомы Cu^+ (красные шары на рис. 6.24, б). Таким образом, атомы металлов (Cu, Ag) находятся в центрах гантелей и имеют к.ч. 2. Легко заметить, что атомы Cu в этой структуре располагаются точно так же, как и в структуре самой меди, а атомы O заполняют 1/4 тетраэдрических пустот в образуемой ими укладке по закону кубической плотнейшей упаковки. Поэтому эта структура – еще один пример, указывающий на ограниченность ионной модели и исключительную роль размерных соотношений между атомами по отношению ко всему структурному разнообразию (Hyde, 1986).

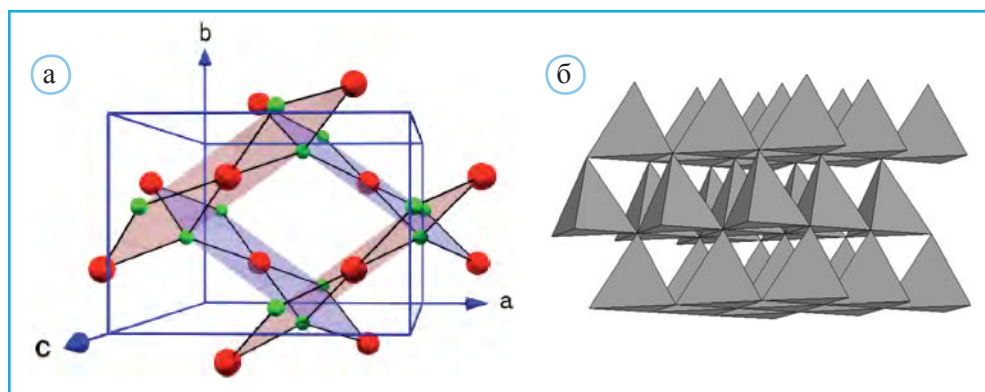
Куприт Cu_2O проявляет отрицательное термическое расширение в интервале температур от 9 до 200 К, а затем – положительное расширение вплоть до разложения при 630 К. Исследование куприта с использованием синхротронного излучения (СИ) выявило связь отрицательного термического расширения со смещением атомов металла в направлении, перпендикулярном линейным связям М–О–М. Такие вещества важны для использования в ряде технологий, поскольку их результирующее термическое расширение оказывается равным нулю. Хотя полного адекватного объяснения этому явлению пока нет, уже сейчас соединения, обладающие отрицательным термическим расширением, находят применение при создании композиционных материалов с заданным коэффициентом теплового расширения для оптико-механической, космической, электронной и нефтегазовой промышленности (Petrushina et al., 2018).



▲ **Рис. 6.24.** Структурный тип куприта Cu_2O и Ag_2O : объемно-центрированная ячейка, образованная атомами O, заметны тетраэдры OCu_4 (а); на рис. б атомы O (серый цвет), атомы Cu(Ag) расположены в узлах гранцентрированной ячейки

Структуры оксидов MO

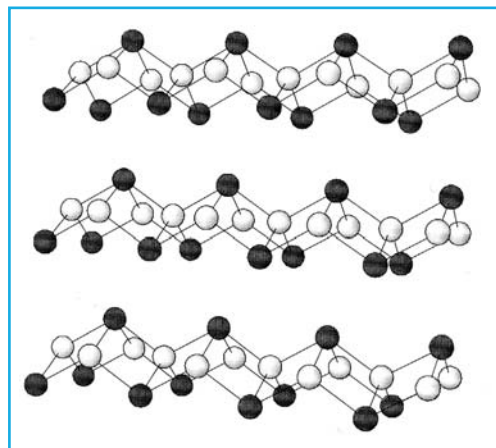
В зонах окисления медных месторождений куприт встречается в ассоциации с теноритом CuO . Как и пара куприт – Ag_2O , тенорит имеет Ag-содержащий аналог AgO . В структуре тенорита атомы Cu имеют плоскую прямоугольную координацию, а атомы O, как и в куприте, находятся в Cu_4O тетраэдрах (рис. 6.25, а). Плоские прямоугольники CuO_4 с общими ребрами образуют цепочки, которые, в свою очередь, связаны между собой по вершинам. То, что в тенорите медь образует только четыре связи с атомами O, объясняется неспособностью кислорода создавать шесть ковалентных связей: в этой структуре, как и в куприте, присутствуют тетраэдры OCu_4 . Сложность структуры тенорита по сравнению со структурами других АВ-оксидов типа NaCl обусловлена этим исключительным типом координации.



▲ **Рис. 6.25.** Оксиды MO. Структура тенорита CuO (C2/c) с двумя системами цепочек, образованных плоскими почти правильными прямоугольниками, пересекающимися под углом 77.84° , по Döring et al., 2004 (a). Крупные красные шары – атомы Cu, маленькие зеленые шары – атомы O. Тетраэдрический каркас в структурах цинкита и бромеллита (б)

На рис. 6.25, б изображена структура вюртцита с полярной ориентацией Zn-тетраэдров. В этом структурном типе кристаллизуются цинкит ZnO и бромеллит BeO. Обе структуры подтверждают кристаллохимическую аналогию между Zn и Be в 4-ной координации, проявляющуюся также в парах гемиморфит $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ – бертрандит $Be_4[Si_2O_7](OH)_2$ и клиноэдрит $CaZn [SiO_4] \cdot H_2O$ – эвклаз $AlBe[SiO_4](OH)$.

Цинкит ZnO с добавками Al, Ga и In становится электридом, в котором появляются свободные электроны. Обладая оптоэлектронными свойствами, он способен преобразовывать свет в электрические сигналы и, благодаря этому, используется в сенсорных панелях, незамерзающих стеклах (витрины, автомобили), покрытиях термостойких стекол (в бытовых печах), фотоэлектронных панелях солнечных батарей.



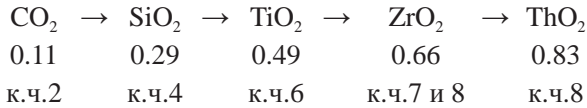
▲ **Рис. 6.26.** Структура литаргита PbO (по Strunz, Nickel, 2001). Атомы Pb – черные шары, атомы O – белые шары

В тетрагональной структуре литаргита PbO атомы свинца расположены в вершинах уплощенных пирамид PbO_4 . Связанные по ребрам эти пирамиды создают изогнутые слои, объединенные ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (рис. 6.26). В ромбической модификации PbO, минерале массикоте, атомы Pb расположены в узлах гранцентрированной ячейки, т.е. так же, как в структуре металлического свинца. Подобно литаргиту вместе с находящимися между слоями атомами

Они образуют уплощенные пирамиды PbO_4 . Однако в отличие от литаргита эти пирамиды соединяются не в слоях, а в зигзагообразных цепочках.

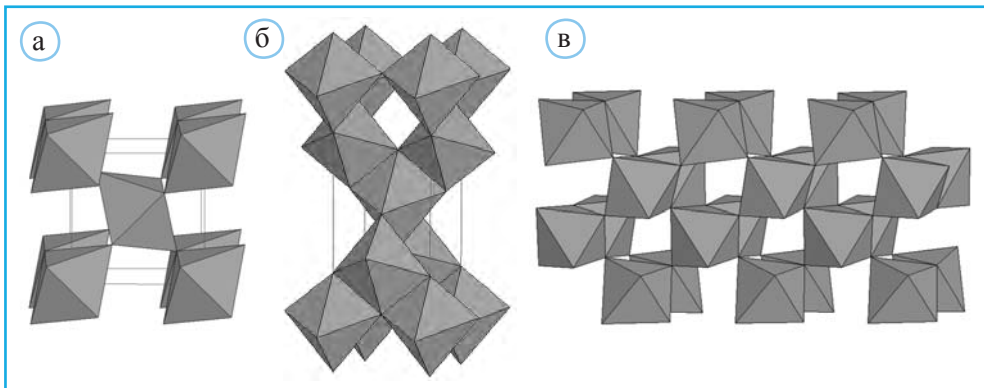
Оксиды с общей формулой MO_2

Морфотропный ряд простых оксидов MO_2 оказывается еще более емким по сравнению с рассмотренными выше галогенидами и предполагает последовательное возрастание координационных чисел атомов М по мере увеличения отношений радиусов $r_M : r_O$:

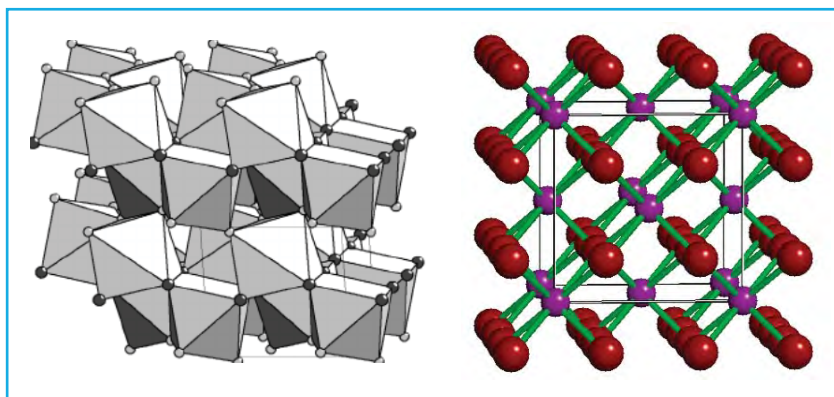


В середине этого ряда расположены оксиды титана. Распространенность рутила TiO_2 в значительной мере определяется его совместимостью с гематитом Fe_2O_3 . Подобие анионных плотнейших упаковок в их структурах способствует закономерным срастаниям рутиловых игл с базисными гранями гематита, которые получили название сагенитовых треугольников. В свою очередь, кристаллы рутила покрываются пластинками гематита, а содержание Fe_2O_3 в рутиле может достигать 13 мас.%. При этом увеличиваются параметры тетрагональной ячейки рутила (рис. 6.27, а). В изоструктурном с рутилом касситерите SnO_2 также отмечено повышенное содержание FeO , вплоть до 8 мас.%. Выше было отмечено, что α -модификация PbO_2 – минерал скрутиниит кристаллизуется в структурном типе α - PbO_2 . Другая полиморфная форма диоксида свинца – минерал платнерит β - PbO_2 – имеет структуру, аналогичную рутилу. В этом структурном типе кристаллизуется и селайт MgF_2 .

Плотнейшие упаковки атомов О выявляются и в структурах двух других полиморфных модификаций TiO_2 – анатаза (рис. 6.27, б) и брукита (рис. 6.27, в). При этом анатаз содержит кубическую, а брукит – 4-слойную плотнейшую упаковку



▲ **Рис. 6.27.** Октаэдрические каркасы в структурах полиморфных модификаций TiO_2 : а – рутил, б – анатаз, в – брукит

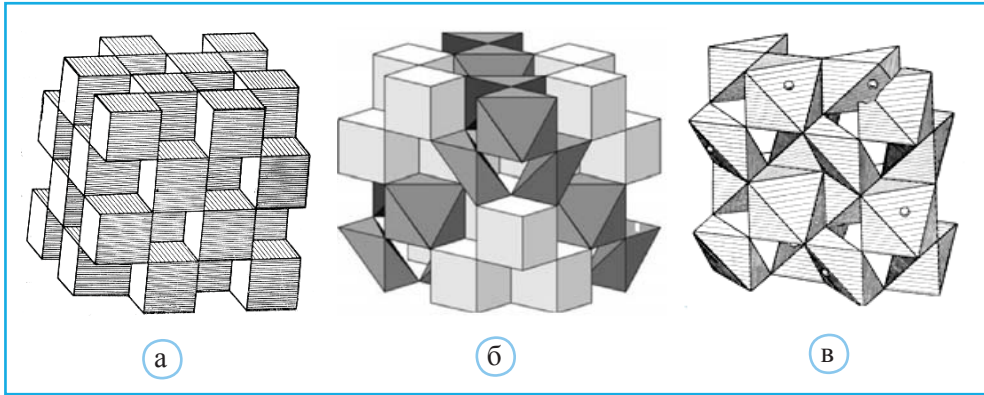


▲ **Рис. 6.28.** Справа – каркас из ZrO_7 полиэдров в структуре бадделеита. В полиэдрах Zr искаженные четырехугольники с атомами O в вершинах образуют основания, над которыми с разворотом расположены треугольники из атомов O . В центрах таких полиэдров находятся атомы Zr . Слева – флюоритоподобная структура уранинита UO_2

атомов O . Во всех трех модификациях атомы Ti заполняют лишь половину октаэдрических пустот, однако, в отличие от рутила, в анатазе и бруките сложенные из заселенных Ti -октаэдров колонки оказываются не прямыми, а зигзагообразными. Структура недавно открытой четвертой сверхплотной (4.72 г/см^3) модификации TiO_2 – минерала акаогита содержит Ti -семивершинники и аналогична моноклинной модификации ZrO_2 – минералу бадделеиту (рис. 6.28, а). Другая модификация ZrO_2 – тажеранит обладает кубической симметрией и относится к с.т. флюорита. Замыкает этот морфотропный ряд торинанит ThO_2 также со структурным типом флюорита. Аналогичную структуру имеют оксиды HfO_2 , UO_2 -уранинит (рис. 6.28, б) и CeO_2 -церианит. Уранинит – наиболее распространенный минерал урана. Синонимами его являются настуран, урановая смоляная руда, урановая смолка и урановая смоляная обманка.

Сложные оксиды со структурой пирохлора $A_2B_2O_7$ и их производные

Производным от структурного типа флюорита можно считать структурный тип пирохлора $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Связь между этими с.т. становится очевидной, если представлять, что в половине заселенных Ca кубов флюоритовой структуры (рис. 6.29, а) удалены две вершины, т.е. они трансформированы в уплощенные октаэдры. В пирохлоре $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$ в этих уменьшенных по объему полиэдрах (рис. 6.29, б) размещаются катионы Nb и Ta , а в более крупных кубах – атомы Ca и Na . Таким образом, структура пирохлора, по Н.В. Белову, может рассматриваться как структура вычитания по отношению к флюориту, в которой в каждой элементарной ячейке с четырьмя формульными единицами CaF_2 отсутствует $1/8$ всех анионов. При удалении из элементарной ячейки до $1/4$ всех анионов (т.е. двух вершин в каждом

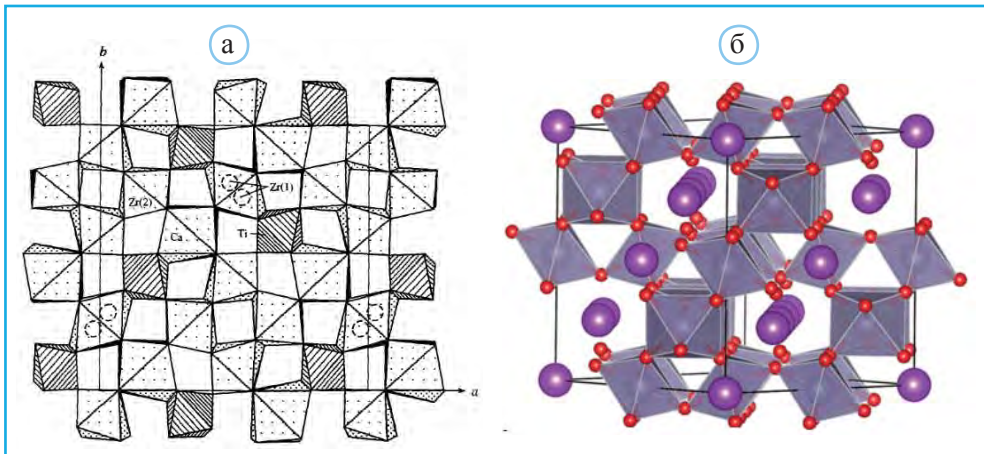


▲ **Рис. 6.29.** Структурно-гомологический ряд флюорита (а) – пироклора (б) – арсенолита (в); полусферы на гранях уплощенных октаэдров в арсенолите обозначают неподеленные пары электронов у катионов As^{3+} , по Белову, 1976

Ca-кубе) формируется структурный тип сенармонтита Sb_2O_3 и арсенолита As_2O_3 (рис. 6.29, в).

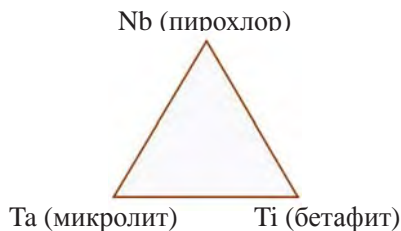
Структура кальциртита $Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$ может рассматриваться как промежуточная между флюоритом и пироклором (рис. 6.30, а). Участвующие в ней катионы расположены в искаженных кубах (Ca), 7-вершинниках (Zr) и октаэдрах (Ti). Соответственно изменяется отношение катион/анион в этом морфотропном ряду: флюорит – 0.5, кальциртит – 0.56 и пироклор – 0.57.

Минералы группы пироклора характеризуются широкими вариациями отношений Nb/Ta, а также Ti и Zr в В-позициях (рис. 6.30, б). В А-позициях минералы

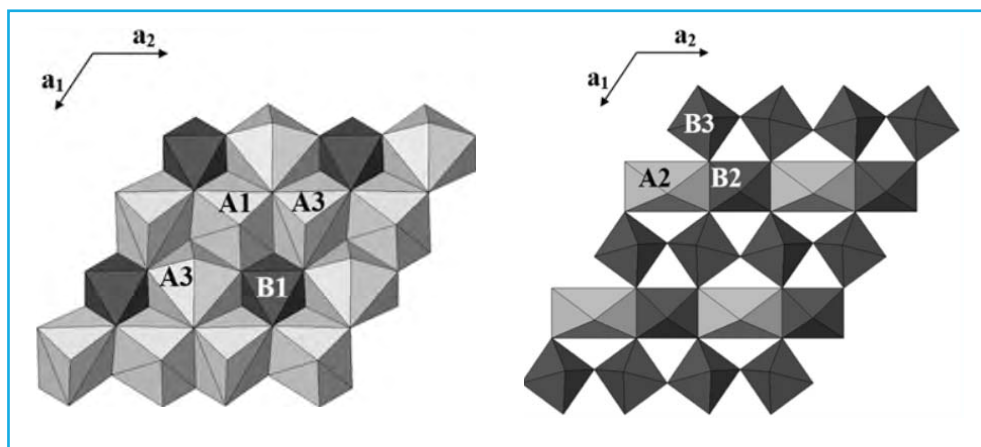


▲ **Рис. 6.30.** Структура кальциртита (а). Линейной штриховкой выделены Ti-октаэдры, а точечной – Ca-восьмигранники и Zr-семигранники (Расцветаева и др., 1995). Структурный тип пироклора (б). В полостях каркаса из В-октаэдров расположены А-катионы (фиолетовые шары)

аккумулируют *REE*, Y, Th, U, Sr, Ba, K, Pb, Sn, Bi, Sb и Cs. Состав В-позиций основных представителей этой группы соответствует схеме:



Стехиометрически минералы группы пирохлора близки с веберитом $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$ и цирконолитом $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. В веберите и пирохлоре отмечена одинаковая координация катионов: А-катионы расположены в крупных восьмивершинных полиэдрах, а В-катионы – в октаэдрах. Оба типа полиэдров участвуют в формировании одинаковых слоев A_3B и аналогичных гексагональным бронзам Na_xWO_3 октаэдрических слоев AB_3 (рис. 6.31).

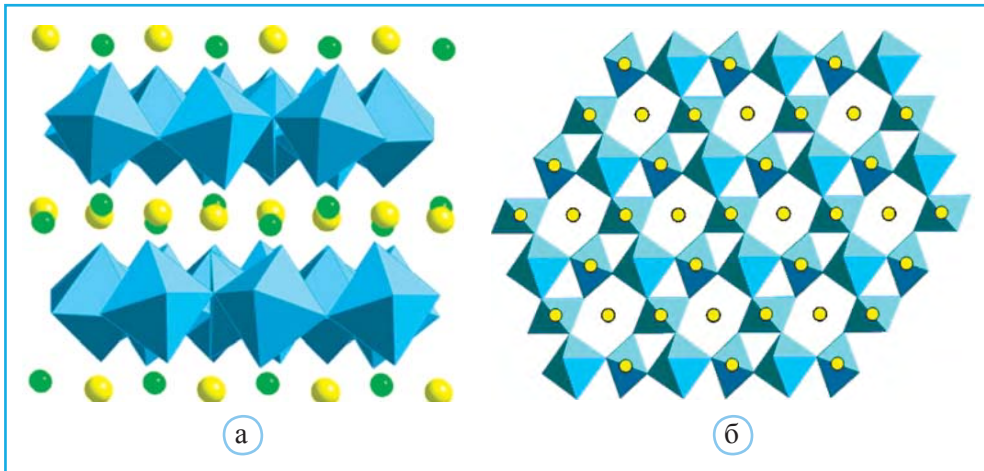


▲ Рис. 6.31. Два типа полиэдрических слоев в структурах пирохлора и веберита

В структуре цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ чередуются слои из А- и В-полиэдров (рис. 6.32). Соответственно формализованный состав этих слоев передается как A_4 и B_4 .

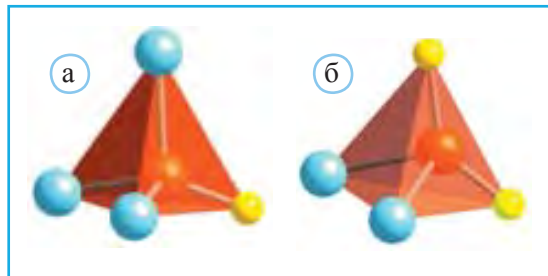
Различие в способах стыковки полиэдрических слоев приводит к разному окружению анионов в рассматриваемых структурах. Во флюорите каждый Х-анион находится в центре тетраэдра A_4 . В пирохлоре каждый анион занимает центры тетраэдров A_4 , B_4 и A_2B_2 , тогда как в цирконолите оксоцентрированные тетраэдры имеют состав A_3B и AB_3 , а в структурном типе веберита – A_3B , A_2B_2 и AB_3 (первые два изображены на рис. 6.33).

Безводные Ca–REE–Zr–Ti–Nb оксиды, включая различные полиморфы цирконолита, рассматриваются как весьма перспективные материалы, пригодные для



▲ **Рис. 6.32.** Октаэдрические слои из Ti-октаэдров в структуре цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$: а – между слоями из октаэдров расположены атомы Ca (желтые шары) и атомы Zr (зеленые шары); б – слой из Ti-октаэдров, топологически аналогичных гексагональным бронзам Na_2WO_3

► **Рис. 6.33.** Оксоцентрированные тетраэдры A_3B (а) и A_2B_2 (б) в структурах пирохлора, цирконолита и веберита (синие и желтые шары – катионы в А- и В-позициях соответственно)



иммобилизации радиоактивных отходов. На их основе создаются керамики, способные зафиксировать загрязненные плутонием отходы, связанные с использованием ядерного топлива. Одна из таких керамик, получившая название SYNROCK, была предложена для использования в 1976 г. В ее составе три Ti-соединения: перовскит CaTiO_3 , цирконолит $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$ и $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ со структурным типом голландита $(\text{Ba},\text{K})(\text{Mn},\text{Ti},\text{Fe})_8\text{O}_{16}$ (рис. 6.34). Из них готовится суспензия, которую смешивают с радиоактивными отходами. Смесь высушивают и прокалывают при 750°C , чтобы получить порошок. Этот порошок запрессовывают при 1200°C в стальной контейнер, который имеет форму гармонии, так как под давлением и при охлаждении в ~ 3 раза уменьшается его объем.

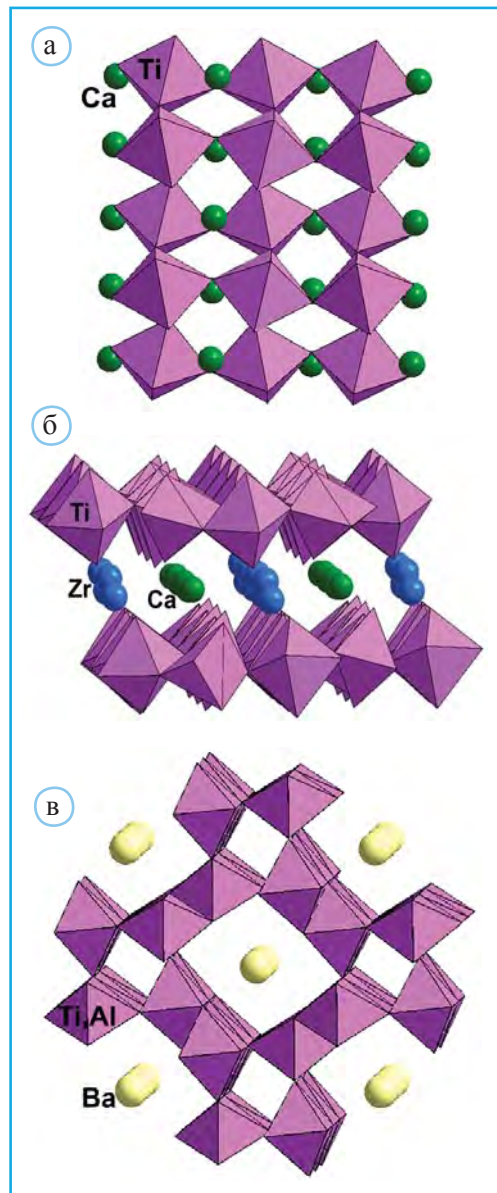
Синтетические соединения со структурами типа пирохлора и граната рассматриваются как возможные поглотители редкоземельных элементов и актинидов из HLW (high level wastes) – высококонцентрированных радиоактивных отходов. В случае пирохлороподобных соединений предпочтение отдается тем, у которых в октаэдрических позициях содержатся катионы IV группы с радиусом от 0.61 \AA (Ti^{4+}) до 0.72 \AA (Zr^{4+}). Среди гранатоподобных соединений перспективными оказались те,

у которых в тетраэдрах и по крайней мере в части октаэдров присутствуют катионы Fe^{3+} . Эти материалы характеризуются максимальной поглотительной способностью редкоземельных и актинидных ионов из содержащих их радиоактивных отходов.

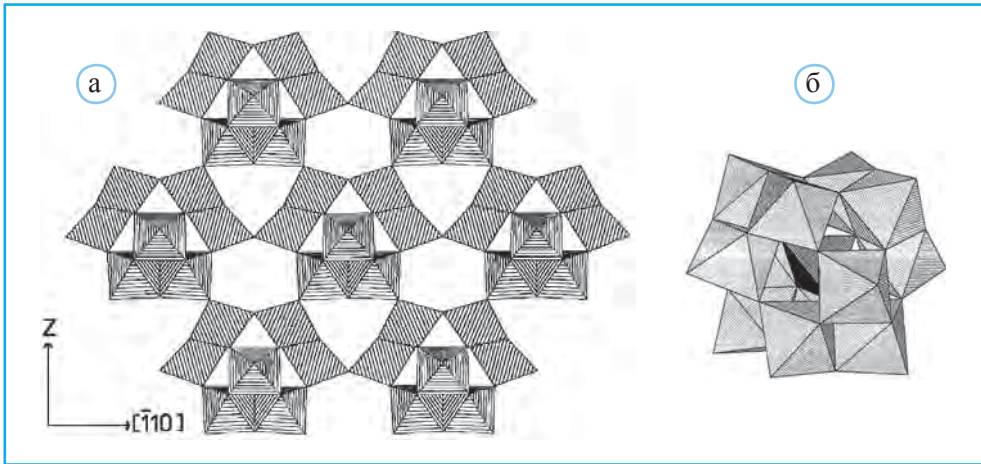
Синтетические модификации редкого минерала муратаита $R_6M(1)_{12}M(2)_4TX_{43}$ (где $R = Y, Na, Ca, Mn$; $M1 = Ti, Nb, Na$; $M2 = Zn, Fe^{3+}, Ti, Na$; $T = Zn, Si, Al$; $X = O, F$) также

рассматриваются как перспективные матрицы для хранения высокорadioактивных отходов. Структура содержит четыре катионные позиции: $R^{[8]}$ – восьмивершинник, $M1^{[6]}$ – октаэдр, $M2^{[5]}$ – пятивершинник (тригональная бипирамида) и $T^{[4]}$ – правильный тетраэдр. Связанные между собой кластеры из четырех октаэдрических тримеров Ti_3X_{13} создают 3D нанопористый каркас, способный вместить атомы актинидов из радиоактивных отходов (рис. 6.35). Проведенные исследования установили, что 5 об.% муратаита в титанатной матрице способны поглотить 40% урана из радиоактивных отходов.

В структуре муратаита проявляются черты сходства с флюоритом и соответственно с пироклором. В названиях его политипов – муратаите-3С, муратаите-5С, муратаите-7С и муратаите-8С число определяет кратность размера ячейки по отношению к размеру ячейки флюорита. Относительно их структур было сделано предположение, что они состоят из двухмерных муратаитовых и пироклоровых модулей. Таким образом, рассматриваемые структуры образуют полисоматическую серию, в которой крайними членами являются пироклор и муратаит. Завершая этот раздел, следует отметить, что многие минералы с ажурными структурами (например, цеолиты) тоже обладают ионно-обменными свойствами. Они могут легко присоединять обменные ионы, но столь же легко затем их отдают. Поэтому, чтобы зафиксировать обменные ионы, создаваемые на основе таких фаз иммобилизационные



▲ **Рис. 6.34.** Основные компоненты SYNROCK: перовскит (а), цирконолит (б) и структурный аналог голландита $BaAl_2Ti_6O_{16}$ (в)



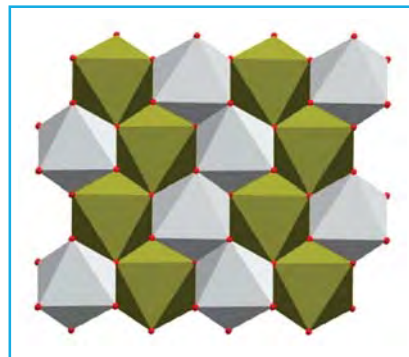
▲ **Рис. 6.35.** Структура муратаита: а – нанопористый октаэдрический каркас; б – кластер из четырех октаэдрических тримеров $M_{13}X_{13}$, объединенных в группировки $[T^{(4)}M_{12}^{(6)}X_{40}]$, в центре которых находятся тетраэдры TX_4 , по Ercit, Hawthorne, 1995

матрицы следует прокалывать. В частности, при этом цеолиты трансформируются в плотные структуры полевых шпатов.

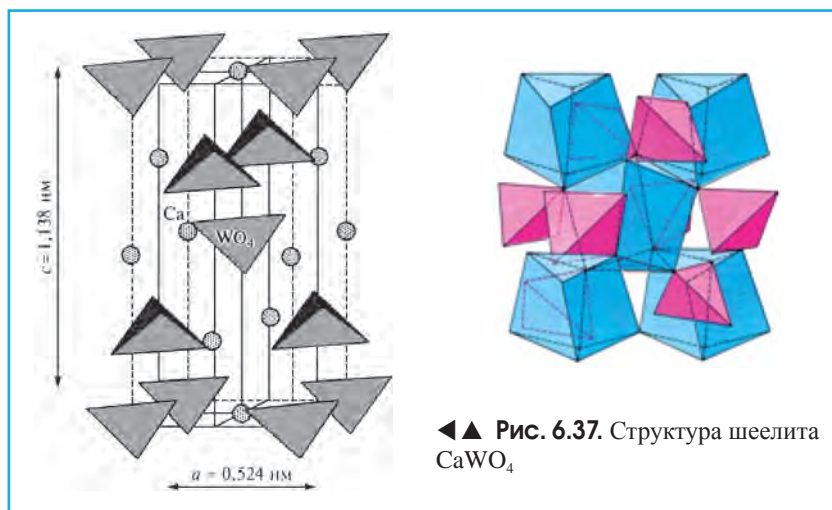
Сложные оксиды ABO_4

По составу и структуре пироксид относится к сложным оксидам, структуры которых образованы химически и топологически различными полиэдрами. К такого типа структурам относится и достаточно большая группа природных и синтетических вольфрамов. Зигзагообразные колонки из упорядоченно расположенных (Fe,Mn)- и W-октаэдров, объединенные в каркас, приближают вольфрамит $(Fe,Mn)WO_4$ к структурному типу $\alpha-PbO_2$ (рис. 6.36). В обеих структурах выявляется гексагональная плотнейшая упаковка атомов O. Структурный мотив $\alpha-PbO_2$ повторяется в колумбите $Fe^{2+}Nb_2O_6$ и танталите $(Fe,Mn)Ta_2O_6$, в структурах которых упорядоченное расположение катионов приводит к периоду вдоль оси c , равному высоте не двух, а шести отдельных обособленных октаэдрических слоев.

В шеелите $CaWO_4$ тетраэдры WO_4 связаны катионами Ca, находящимися в восьмивершинных полиэдрах (рис. 6.37). Установлено, что уменьшение объема кристалла под давлением определяется в первую очередь сжатием

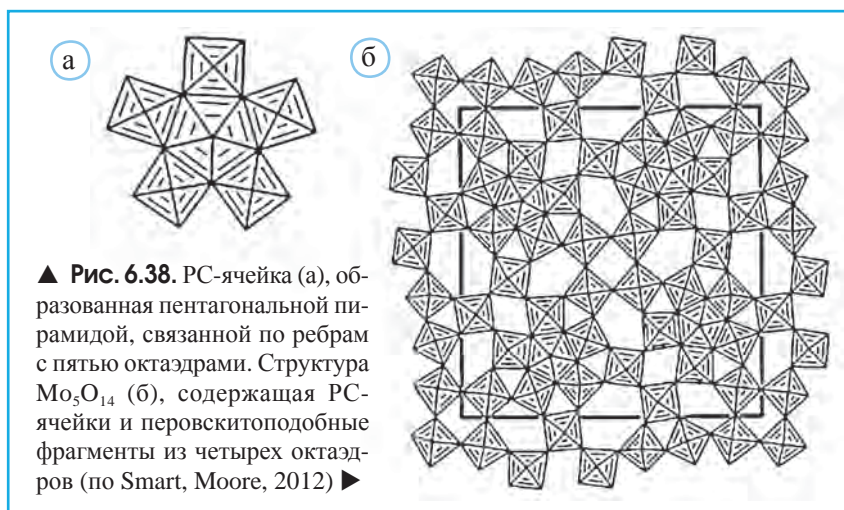


▲ **Рис. 6.36.** Структура вольфрамита $FeWO_4$. Атомы Fe занимают октаэдры, выделенные зеленым цветом, атомы W локализованы в серых октаэдрах



более крупных восьмивершинных полиэдров, а атомы Ca и W расположены по закону кубической плотнейшей упаковки.

Название «шеелит» связано с именем шведского химика К. Шееле, установившего, что минерал содержит новый химический элемент – вольфрам. В свою очередь, название этого элемента связано с тем, что шеелит часто встречали углекопы и, так как он обладает высокой плотностью (5.9–6.1 г/см³), они стали называть его tungsten – «тяжелый камень», вольфрам. В с.т. шеелита кристаллизуются многие лазерные и люминесцирующие кристаллы: BiVO_4 , LaNbO_4 , ZrGeO_4 , AgIO_4 , CdMoO_4 и др. Особый интерес вызывает структурный аналог шеелита PbWO_4 , применяемый для детектирования элементарных частиц в большом субатомном коллайдере ЦЕРНа. В детекторе CMS (*Compact Muon Solenoid* – компактный мюонный соленоид) используется более 75 тыс. таких кристаллов, а их масса превышает 100 т.



Связанные по вершинам искаженные W-октаэдры образуют перовскитоподобный октаэдрический каркас в WO_3 . Восстановлением WO_3 получается $WO_{2.87}$ с каркасом, в котором выделяются пентагональные W-пирамиды, связанные по ребрам с W-октаэдрами. Эти же PC-ячейки (аббревиатура PC – от слов pentagonal column) содержатся в структуре Mo_5O_{14} (рис. 6.38, б) и достаточно емкой серии оксидов W и Mo.

Минералы супергруппы шпинели AB_2O_4

Среди структурных типов двойных оксидов помимо перовскита и пироклора чрезвычайно важной представляется супергруппа шпинели, насчитывающая более 150 природных и синтетических соединений с общей формулой ${}^{IV}A{}^{VI}B_2X_4$. В основе их структур – кубическая плотнейшая упаковка X-анионов, расположенных в узлах гранцентрированного куба. Катионы A занимают 1/8 тетраэдрических пустот, а B – 1/2 октаэдрических пустот.

Минералы этой супергруппы соответствуют двум основным критериям:

1) Отношение катионов к анионам равно 3:4.

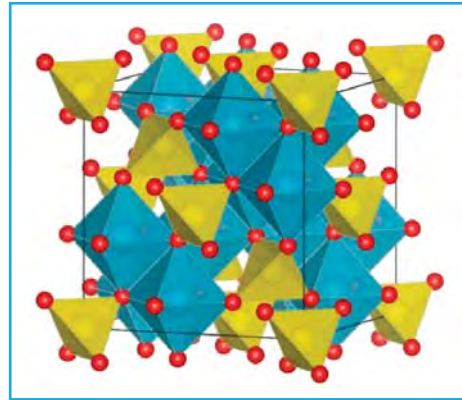
2) Структура содержит гетерополиэдрический каркас из изолированных тетраэдров AX_4 , каждая вершина которых общая с октаэдрами BX_6 (рис. 6.39).

В BX_6 -октаэдрах 6 из 12 ребер X–X разделяются с соседними полиэдрами этого типа. X-анионы образуют кубическую упаковку, в которой каждый X-анион связан с тремя B- и одним A-катионом.

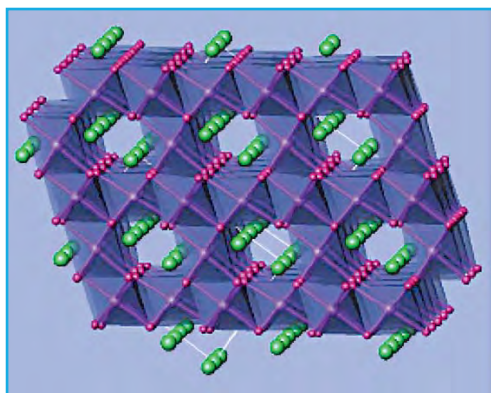
Структурный тип шпинели легко сопоставляется с мотивом корунда. В полиэдрических каркасах обеих структур выделяются слои из октаэдров. При этом в корунде в колоннах, образующих слой, пустой октаэдр появляется после двух заполненных, а в шпинелях полностью заполненная колонна чередуется с другой, в которой заселенным оказывается каждый второй октаэдр (рис. 6.19, в).

56 минералов супергруппы шпинели разделены на три группы по типу X-аниона: оксишпинели (33 вида), тиошпинели (S) (20 видов) и селеношпинели (Se) (3 вида). Оксишпинели включают собственно шпинели $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ и ульвошпинели $A^{4+}B_2^{2+}O_4$. Карролит $A^{1+}B_2^{3.5+}S_4$ и линаеит $A^{2+}B_2^{3+}S_4$ – примеры тиошпинелей с разновалентными катионами, а борнхардтит $A^{2+}B_2^{3+}Se_4$ и тирелит $A^{1+}B_2^{3.5+}Se_4$ – селеношпинелей.

В структуре родоначальника этой супергруппы – самой шпинели $MgAl_2O_4$ парадоксально выглядит то, что катион с большим радиусом Mg^{2+} расположен в тетраэдре, а катион с меньшим радиусом Al^{3+} – в октаэдре. Это обстоятельство рас-



▲ Рис. 6.39. Структурный тип шпинели $MgAl_2O_4$. Красные шары – атомы O, желтым цветом выделены Mg-тетраэдры, синим – Al-октаэдры

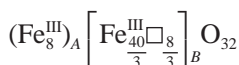


▲ **Рис. 6.40.** Структура LiMn_2O_4 . В каркасе из Mn-октаэдров располагаются ионы Li^+ (зеленые шары)

O_4 . В магнетите, обладающем магнитными свойствами, разновалентные катионы Fe образуют три магнитные подрешетки. В синтетических кристаллах вариации катионного состава позволяют получать кристаллы с заданным магнетизмом.

Структурный тип шпинели представляет интерес и как матрица для материалов, обладающих ионно-проводящими свойствами, благодаря которым они используются в современных литий-ионных аккумуляторах (рис. 6.40). Примерами таких соединений являются LiMn_2O_4 , $\text{Li}_3(\text{LiTi}_3)\text{O}_{12}$ и др.

Структурный тип шпинели играет исключительно важную роль в минералогии переходной зоны в интервале глубин 520–670 км. При давлениях, соответствующих этим глубинам, кристаллизуется формульный аналог оливина со структурой шпинели $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ – минерал рингвудит, оказавшийся на 12% плотнее оливина. Как следует из приведенной формулы, рингвудит относится в группе окшишпинелей к подгруппе ульвошпинелей. Впервые он был найден в 1969 г. в каменном метеорите Тенхам (Квинсленд, Австралия), а несколько позже, в 1983 г. – в метеорите Пис-Ривер на территории Канады. Рингвудит назван в честь австралийского петролога



▲ **Рис. 6.41.** Образец маггемита и его состав

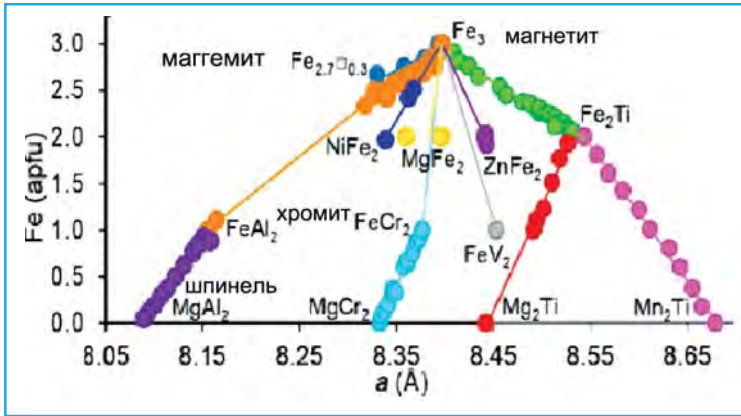
А.Е. Рингвуда, который ранее синтезировал его при давлении 155 кбар и температуре 800 °С в Австралийском национальном университете. Кроме метеоритных находок в 2014 г. эта γ -модификация оливина была установлена во включениях в ультраглубинных алмазах на территории Западной Бразилии. Таким образом, это пока единственный образец рингвудита земного происхождения. Важно отметить, что исследованный рингвудит содержал ОН-группы, указывая на возможное присутствие воды в мантии. По некоторым оценкам, количество воды в мантии должно в 3 раза превосходить объем воды из всех океанов на поверхности Земли. Остается добавить, что на глубине 660 км рингвудит трансформируется в «перовскит» и ферропериклаз.

считается как еще один аргумент в пользу ограниченной применимости ионной модели и использования размерных соотношений для описания всего разнообразия кристаллических структур (Hyde, 1986). Многие синтетические соединения этой супергруппы, кристаллизующиеся при температуре выше 1000 °С, характеризуются структурой обращенной шпинели, в которой в тетраэдрах расположена половина трехвалентных катионов, а в октаэдрах – все двухвалентные и половина трехвалентных катионов. Среди минералов такой структурой обладает магнетит $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})$

А.Е. Рингвуда, который ранее синтезировал его при давлении 155 кбар и температуре 800 °С в Австралийском национальном университете. Кроме метеоритных находок в 2014 г. эта γ -модификация оливина была установлена во включениях в ультраглубинных алмазах на территории Западной Бразилии. Таким образом, это пока единственный образец рингвудита земного происхождения. Важно отметить, что исследованный рингвудит содержал ОН-группы, указывая на возможное присутствие воды в мантии. По некоторым оценкам, количество воды в мантии должно в 3 раза превосходить объем воды из всех океанов на поверхности Земли. Остается добавить, что на глубине 660 км рингвудит трансформируется в «перовскит» и ферропериклаз.

Дефектной структурой шпинели обладает маггемит – ферромагнитная модификация $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_{2.67}\square_{0.33}\text{O}_4$ (рис. 6.41). Название минерала складывается из первых частей в названиях магнетита и гематита.

Предполагается, что красные железистые пески Марса, проявляющие магнитные свойства, содержат до 15% маггемита. Этим они отличаются от красно-бурых пород на поверхности Земли. Генезис маггемита обычно связан с окислением Fe в магнетите. Параметры кубической ячейки большой группы Fe-содержащих соединений со структурой шпинели приведены на рис. 6.42.



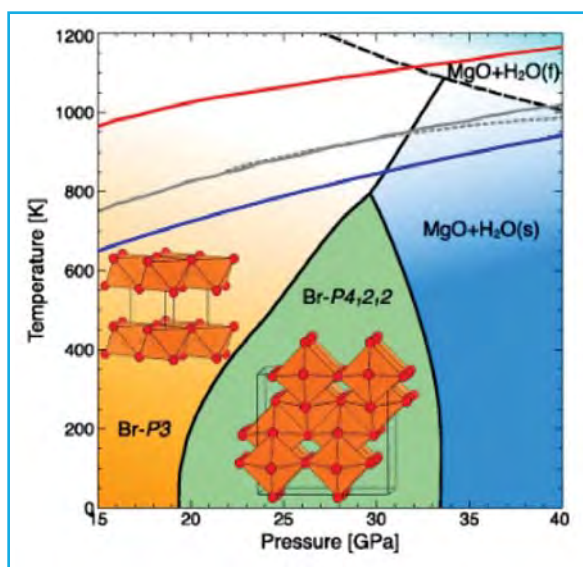
▲ **Рис. 6.42.** Fe-содержащие оксиды (M_3O_4) со с.т. шпинели: параметр элементарной ячейки как функция содержания железа (по Morrison et al., 2018)

Маггемитовые ореолы были установлены на юге Попигайской астроблемы в Якутии, где маггемит описан вместе с Au, платиноидами, хромитом, алмазом. Здесь содержания этих минералов сходны с породами ряда астроблем, в которых отмечена Ir-аномалия. Ir-аномалия впервые обнаружена в 1980 г. в тонком прослое железистой глины на контакте между известняками верхнего мела и палеогена вблизи итальянского города Губбио. Содержание Ir в этих глинах составляет 0.1 г/т. Кроме Ir в этих породах отмечено повышенное содержание Au, Pd, Pt, REE. Впоследствии Ir-аномалия установлена в породах того же возраста в 150 разрезах на континентах и на дне океанов, в том числе в породах Чиксулубской астроблемы (Мексика, Юкатан) с диаметром 180 км. Считается, что источником благородных металлов стала пыль от взрыва, произошедшего 65 млн лет назад при столкновении Земли с астероидом диаметром около 10 км.

Стабильность якутского маггемита связывают не с окислением, а с НТ-прокаливанием Fe-минералов – лимонита (смесь лепидокрокита FeOOH , гетита и других гидроксидов Fe) и сидерита при ударе метеорита. Кроме маггемита, лимонитовые конкреции, найденные в карбонатных палеозойских породах Якутии, также оказались магнитными. Стоит отметить, что намагниченность лимонита возникает при прогреве больших территорий (при взрыве ядерных бомб, ударах метеоритов). В Попигайском кратере установлены лонсдейлит, коэсит, стишовит. Т.о. маггемит может также рассматриваться как индикатор астроблем.

Структуры гидроксидов

Структура брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – аналог CdI_2 . До последнего времени считалось, что брусит не может рассматриваться как аккумулятор воды в верхней мантии из-за его неустойчивости к воздействию высокого давления. Вместе с тем, согласно расчетам, в интервале давлений 20–35 ГПа и при температуре 800 К возможно образование полиморфной модификации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ со структурным типом анатаза TiO_2 , который, как отмечено выше, характеризуется октаэдрическим каркасом (Hermann, Mookherjee, 2016). Дальнейшее повышение давления и температуры сопровождается трансформацией этой фазы в периклаз MgO и лед VIII (рис. 6.43).

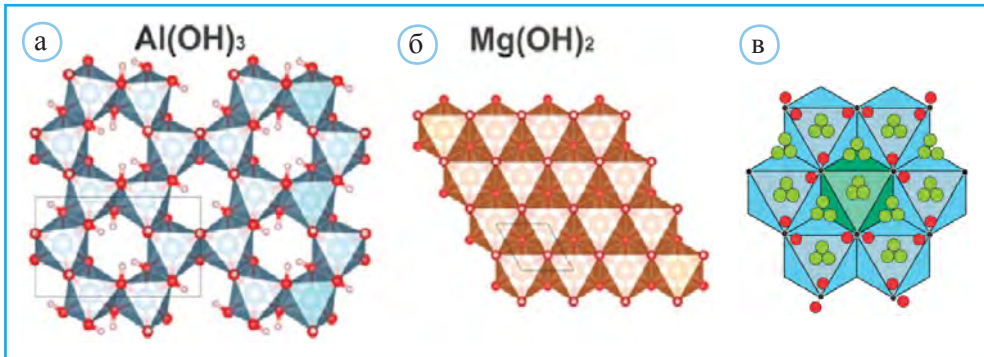


◀ **Рис. 6.43.** Последовательная трансформация $\text{Mg}(\text{OH})_2$ брусита в структурный тип анатаза и далее в периклаз MgO и лед (по Hermann, Mookherjee, 2016). Голубая и красная линии – «холодная» и плитовая геотермы (изменение температуры с глубиной в различных условиях обмена теплотой с окружающим пространством)

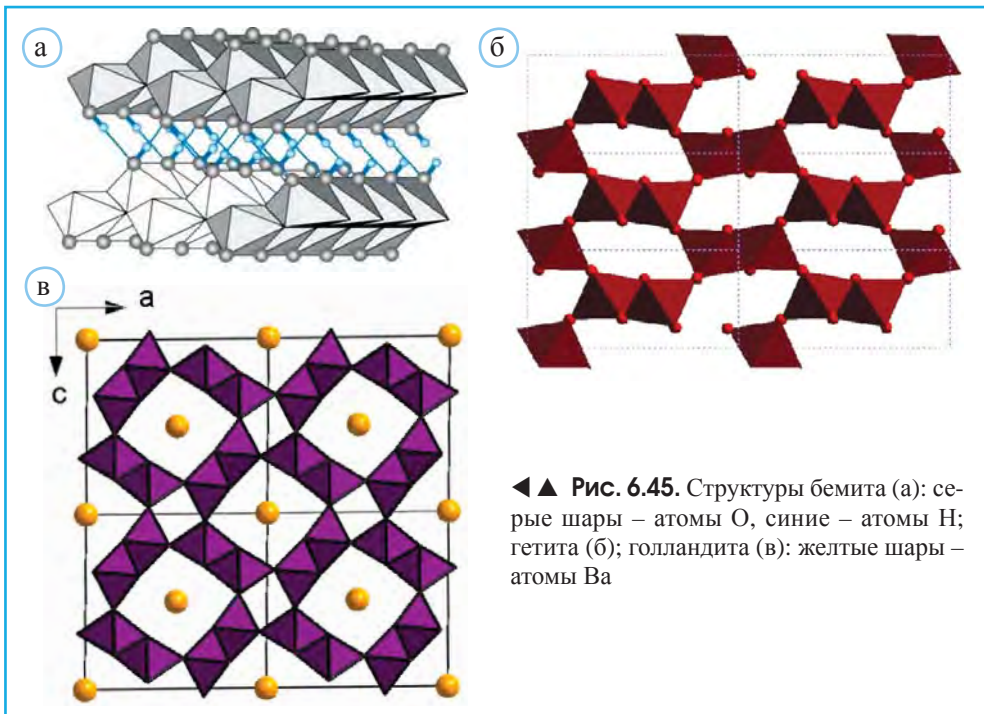
Подобно бруситу также дискретными октаэдрическими слоями характеризуется и гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$. Однако в структуре гиббсита в каждом слое $1/3$ октаэдрических пустот оказываются незаполненными катионами (рис. 6.44, а). В обеих структурах можно выделить гексагональную плотнейшую упаковку из групп (OH) , т.е. их можно считать производными от с.т. NaAs . Сплошные слои брусита (рис. 6.44, б) называются триоктаэдрическими, а гиббсита – диоктаэдрическими.

Компромисс структур брусита и гиббсита представляет собой октаэдрический мотив хлормагалюминита $(\text{Mg}_4\text{Al}_2)(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. В этой структуре Mg -октаэдры расположены аналогично Al -октаэдрам в слоях гиббсита. При этом Al заполняет пустые в гиббсите октаэдры, делая слои хлормагалюминита сплошными (рис. 6.44, в).

Гиббсит – продукт поверхностных минералообразующих процессов. В ходе метаморфических реакций, протекающих при температуре 150°C , этот минерал переходит в бемит $\text{AlO}(\text{OH})$, в структуре которого выделяются объемные пакеты из Al -октаэдров, связанные водородными связями (рис. 6.45, а). Аналогичной структу-



▲ **Рис. 6.44.** Структуры гиббсита (а) и брусита (б) и хлормагалюминита (в). На рис. в голубым и зеленым цветом выделены Mg- и Al-октаэдров соответственно, зеленые шары – атомы Cl, красные – атомы O в молекулах H_2O , расположенные между октаэдрическими слоями (по Zhitova et al., 2019)

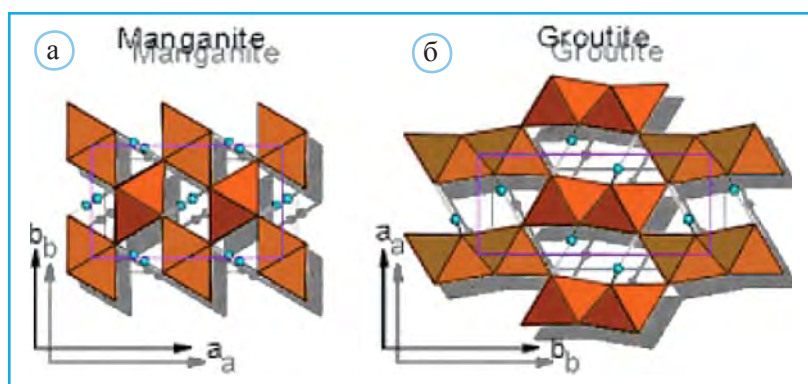


◀ ▲ **Рис. 6.45.** Структуры бемита (а): серые шары – атомы O, синие – атомы H; гетита (б); голландита (в): желтые шары – атомы Ba

рой обладает и лепидокрокит $FeO(OH)$. Более плотными структурами по сравнению с бемитом и лепидокрокитом обладают их полиморфные модификации – диаспор $AlO(OH)$ (его ювелирная разновидность султанит) и гетит $FeO(OH)$ (рис. 6.45, б). Оба эти минерала – продукты температурных изменений бемита (при $280\text{ }^{\circ}C$) и лепидокрокита. В их структурах выделяется гексагональная плотнейшая упаковка, образованная атомами O и группами (OH), в которой заселенные катионами

октаэдрические пустоты образуют вдвоенные прямые колонки, расположенные на разных уровнях. При их объединении образуется ажурный октаэдрический каркас с туннелями, сечение которых составляет 2×1 октаэдр (рис. 6.45, б). Ассоциация рассмотренных гидроксидов Al и Fe известна под названием «бокситы», связанным с районом их широкого распространения – провинцией Бо на юге Франции. Основу структуры голландита образует октаэдрический каркас с туннелями, сечение которых 2×2 октаэдра (рис. 6.45, в). В интервале давлений 6–7 ГПа гетит трансформируется в ϵ -модификацию FeOOH со структурой типа гвианита β -CrOOH – ромбического аналога рутила. При 7.7 ГПа в структуре ϵ -FeOOH зафиксировано HS \rightarrow LS изменение электронной структуры в атоме железа. Это – наименьшее давление для такой перестройки по сравнению с другими соединениями железа (Otte et al., 2009).

Завершающим звеном закономерных структурных изменений в рассматриваемом минералогическом ряду оказываются корунд Al_2O_3 и гематит Fe_2O_3 , получающиеся прокаливанием диаспора (температурный интервал 450–500 °C) и гетита при температуре 387 °C. В структурных типах гетита, рутила, анатаза, брукита и их производных основу составляют октаэдрические каркасы с сечением туннелей 2×1 (гетит) или 1×1 октаэдр (рутил). Оба вида таких каркасов формируют структуры двух полиморфных модификаций MnOOH – манганита γ -MnOOH и гроутита α -MnOOH (рис. 6.46).



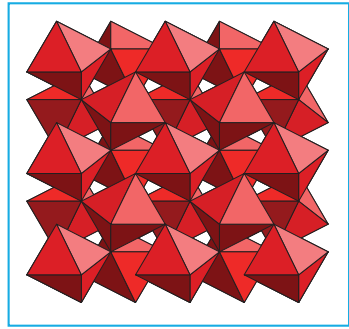
▲ Рис. 6.46. Структуры манганита γ -MnOOH (а) и гроутита α -MnOOH (б). Кружки в каналах обеих структур обозначают позиции протонов

В связи с этими гидроксидами следует отметить, что Mn – 10-й по распространенности элемент в земной коре и 2-й после Fe тяжелый металл в ее верхней оболочке. Среднее содержание Mn в горных породах составляет 0.1%. Известно более 30 Mn-оксидов, широко присутствующих в осадках на дне океанов и озер, в почвах и подземных водах.

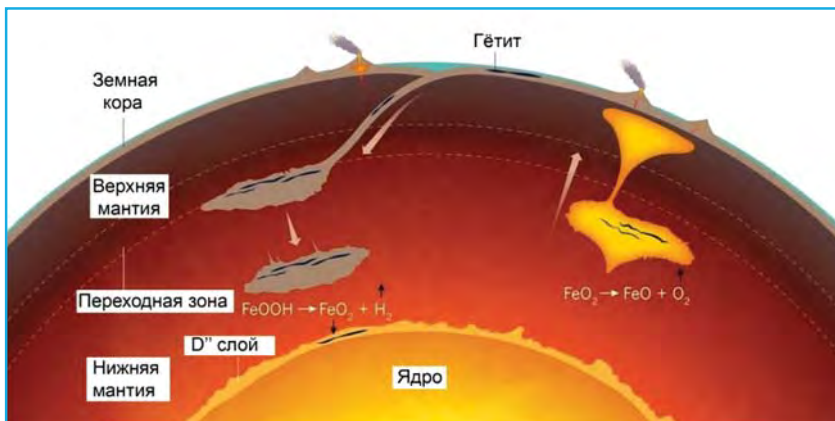
Гетиту как транспортеру воды в мантии принадлежит важная роль в развитии представлений о минералогии и геохимии глубинных геосфер. Надо признать, что вода (более правильно H_2O , OH^- или H^+) оказывает большое влияние на геологическую активность планеты, на процессы плавления и характер деформации пород в различных условиях. Отсюда интерес к переносу воды в глубинных геосферах.

Освобождаемая вода при пододвигании блоков в процессе субдукции существенно меняет характер магматизма и сейсмической активности. Пример – обезвоживание серпентиновых минералов в процессе преобразования ультраосновных пород с малым содержанием кремнезема. Серпентинизированные перидотиты содержат до 10% H_2O . Эта вода освобождается в зонах субдукции, влияя на метасоматоз в перекрывающих породах, способствует плавлению внедрившихся мантийных участков (клиньев) и островодужному магматизму. Предполагается, что с этими процессами связано проявление сейсмичности, поскольку дегидратация ведет к повышению порового давления и хрупкости литосферных пород.

С этим связан интерес к результатам синтеза и изучения структурных трансформаций Fe-минералов под влиянием высоких температуры и давления. Экспериментально обоснованная перестройка структуры гетита, $FeO(OH)$, в нижней мантии и на границе мантия – ядро служит одним из примеров такого рода. Гетит – один из главных минералов зон окисления полиметаллических месторождений океанского дна. Содержащие его породы в процессе субдукции испытывают погружение вплоть до глубинных частей нижней мантии. Проведенные эксперименты позволили предположить (Hu et al., 2016; Hu et al., 2017), что в условиях мантии на глубине более 1800 км под давлением 76 ГПа и при температуре 1800 К гетит трансформируется в обогащенный кислородом оксид FeO_2 со структурой пирита (рис. 6.47) и водород: $2FeO(OH) = 2FeO_2 + H_2$. Тяжелый оксид FeO_2 погружается дальше, до уровня D'' , т.е. до границы мантия–ядро, а освободившийся водород движется вверх, в сторону поверхности (рис. 6.48).



▲ Рис. 6.47. Структурный тип пирита, в котором может кристаллизоваться FeO_2 – продукт трансформации гетита при давлении 76 ГПа и температуре 1800 К



▲ Рис. 6.48. Формализованное представление трансформации гетита в условиях нижней мантии с образованием FeO_2 (структурный тип пирита, по Hu et al., 2016)

Однако несколько позже трансформация гетита была рассмотрена на основе иного процесса (Nishi et al., 2017). При этом экспериментально была установлена возможность образования полиморфа FeOОН также с пиритовой структурой (рис. 6.47) в интервале давлений 120–130 ГПа и температур 1400–1500 К, т.е. в условиях нижней мантии. В основании мантии этот пиритоподобный диоксид трансформируется в η -Fe₂O₃ со структурой постперовскита, освобождая молекулу H₂O. Этот процесс, протекающий на границе мантия–ядро, может способствовать присутствию водорода во внешнем ядре и образованию гидрида железа FeH_x со структурой, построенной по принципу двойной гексагональной плотнейшей упаковки (Nishi et al., 2017).

Эту модель можно связать с геохимией водорода. Согласно современным геохимическим данным, содержание водорода в Земле оценивается в 0.03 мас.%. При этом в мантии, составляющей большую часть объема планеты, эта величина не превышает 0.01 мас.%, тогда как в ядре она увеличивается до 0.06 мас.%. Соответственно, по некоторым оценкам, количество водорода в ядре должно быть в 10 000 раз больше по сравнению с гидросферой. Понятно, что формы концентрации этого элемента в ядре по-прежнему остаются предметом для будущих дискуссий.

Структурные особенности минералов железо-марганцевых конкреций (ЖМК)

Рассмотренные выше структурные принципы характерны и для большой группы (Fe,Mn)-оксидов и гидроксидов, установленных в железо-марганцевых конкрециях (ЖМК). Покрывая огромные площади Мирового океана, они рассматриваются как важный сырьевой ресурс таких химических элементов, как Ni, Co, Mn и др., причем их продуктивность в отдельных регионах достигает 20 кг с квадратного метра. В этой связи представляется неслучайным заключение одного из известных исследователей минералогии и кристаллохимии ЖМК Р. Бернса о том, что океанские конкреции – источник полиметаллов XXI в.

Малый размер частиц, полифазность и низкая степень упорядочения определяют трудности применения РСА для изучения минералов ЖМК, поэтому сведения об их структурах получены в основном на основе методов электронной микродифракции и рентгенографического полнопрофильного анализа (данные А.И. Горшкова и В.А. Дрица).

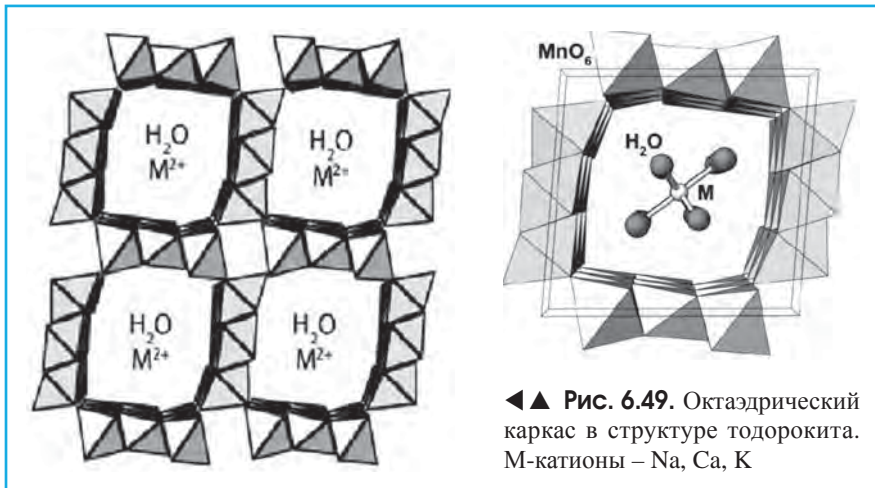
Структурная систематика этой группы минералов предполагает их разделение на две группы: каркасные и слоистые.

Каркасные минералы ЖМК

В качестве основного признака для классификации октаэдрических каркасов этих минералов используется размер содержащихся в них туннелей. При этом по мере увеличения размера туннелей в Mn-октаэдрах отмечается относительное воз-

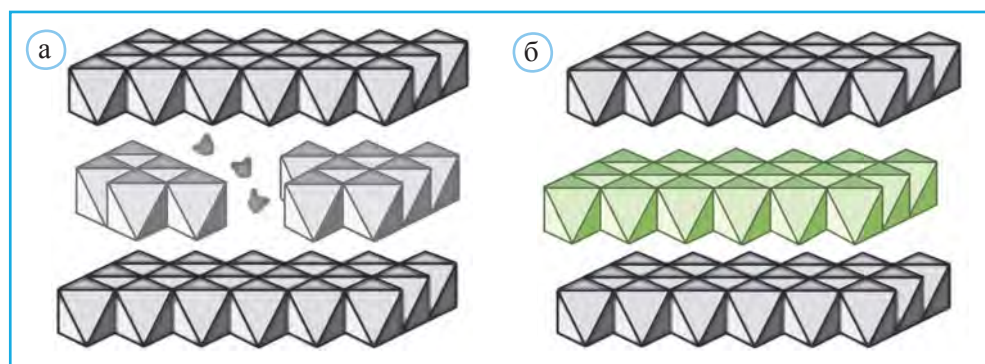
растание содержания Mn^{3+} . Упомянутый выше структурный тип голландита $(Ba,K)(Mn,Ti,Fe)_8O_{16}$ с сечением туннелей 2×2 октаэдра (рис. 6.45, в), по данным лабораторных экспериментов, оказался приемлем для К-содержащих алюмосиликатов, подвергнутых действию высоких давлений и температур. Так, К-полевой шпат $K(Al_{0,25}Si_{0,75})_4O_8$ при давлении 9–10 ГПа и температуре 700–1000 °С приобретает именно эту структуру с каркасом из (Al, Si)-октаэдров (рис. 6.45, в). Пустоты голландитового каркаса слишком велики для более мелких катионов Na, и с этим, по-видимому, связано то обстоятельство, что Na-алюмосиликат $NaAlSi_3O_8$ (аналог нефелина) при давлениях 24–30 ГПа и температурах 1000–1200 °С трансформируется в с.т. Са-феррита $CaFe_2O_4$ с октаэдрическим каркасом, в котором выделяются сдвоенные прямые колонки (рис. 6.18). Эта высокобарическая форма $NaAlSi_3O_8$, также содержащая атомы Al и Si в октаэдрах, получила название карнегита. Сдвоенные прямые колонки из октаэдров, взаимно перпендикулярные в структуре голландита и наклоненные одна по отношению к другой в структуре Са-феррита, позволяют рассматривать оба с.т. как производные от структуры рутила.

Значительно большие по ширине туннели размером от 3×3 до 3×7 октаэдров отличают каркасную структуру чрезвычайно характерного минерала ЖМК тодорокита $(Na,Ca,K)(Mn,Mg,Al)_6O_{12} \cdot 3-4H_2O$ (рис. 6.49). В эту же группу входят романешит $(Ba,H_2O)_2Mn_5O_{10}$ и два политипа (моноклинный и тетрагональный) криптомелана KMn_8O_{16} .



Слоистые минералы ЖМК

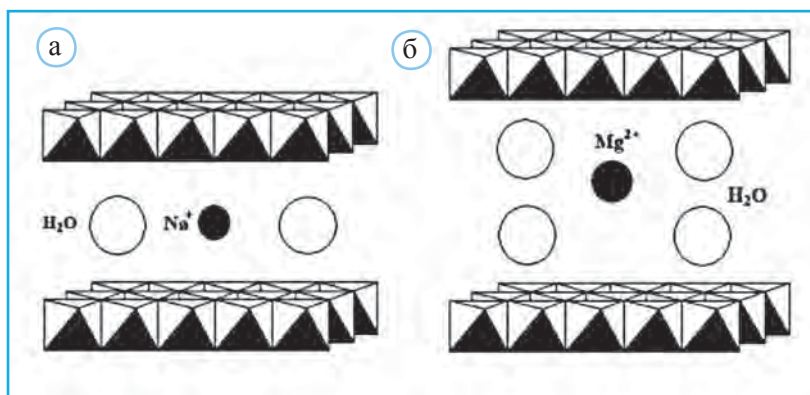
Структуры Mn-содержащих минералов этой подгруппы принято разделять на три основных типа, представителями которых являются асболан, литиофорит (рис. 6.50) и бернессит. Важными компонентами (Fe,Mn)-конкреций являются минералы семейства асболанов, к которым относится и бузерит $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 21H_2O$. Общая формула асболана $[Mn^{4+}O_{2-x}(OH)_x]^{x+}[R_y^{2+}(OH)_{2y+x}]^{x-} \cdot nH_2O$ где $R^{2+} = Co, Ni, Ca$. Характерная особенность асболанов, отличающая их от всех известных минералов,



▲ Рис. 6.50. Структуры Co,Ni-асболана (а) и литиофорита (б)

заключается в существовании непрерывных октаэдрических слоев бруситового типа в сочетании с дефектными (островковыми) слоями другого типа. Причем в Co- и Ni-асболанах островковые слои также состоят из (Co,Ni)-октаэдров (рис. 6.50, а), а в чисто Co-асболанах островковые слои построены из Co-тетраэдров. Интересно, что в отдельных структурах установлена инверсия катионного замещения, при которой Mn^{4+} размещается в островных тетраэдрических слоях, а сплошные октаэдрические слои кроме катионов Mn содержат Al, Cu, Ni, Zn.

Разорванные на ленты октаэдрические слои присутствуют в структуре бузерита. Образованные Mn-октаэдрами ленты имеют разную ширину и между ними расположены цепочки из вакантных октаэдров. Над и под ними формируются цепочки из заполненных октаэдров, которые связывают ленты в объемные слои, в межслоевых промежутках содержащие катионы Na. От близкого по составу бернессита, структура которого рассматривается ниже, бузерит отличается большим содержанием молекул воды в межслоевых пространствах (рис. 6.51). С этим связаны разные величины межплоскостных расстояний у базальных рефлексов обоих минералов:



▲ Рис. 6.51. Структура бузерита с молекулами H₂O и атомами Na в межслоях (а); бузерит с заменой в межслоях атомов Na на Mg (б)

7.1 Å у бернессита и 10 Å у бузерита. Оба минерала со слабо связанными катионами в межслоевых промежутках рассматриваются как перспективные электродные материалы в ионных аккумуляторах.

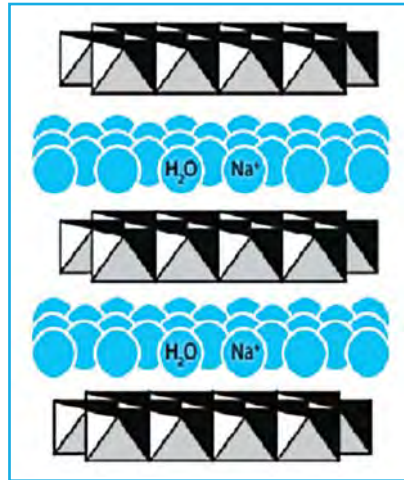
В структуре литиофорита $(\text{LiAl}_2)\text{Mn}_3\text{O}_6(\text{OH})_6$ нет островковых октаэдрических слоев. Она изображена на рис. 6.50, б, где показано, что в ней содержатся бруситоподобные слои из Mn-октаэдров, которые чередуются также со сплошными слоями из октаэдров $(\text{Al,Li})(\text{OH})_6$ (выделены зеленым цветом).

С асболанами и бузеритом структурно близок бернессит $(\text{Na,K,Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, у которого бруситоподобные октаэдрические слои, содержащие Mn^{4+} и Mn^{3+} , оказываются сплошными (рис. 6.52). Вместе с тем в межслоях бернессита, образованных октаэдрами $(\text{Na,Ca})\text{O}_3(\text{OH})_3$, появляются отдельные вакансии.

Среди минералов ЖМК выявлены смешанно-слоистые образования, содержащие фрагменты асболана и бузерита.

Общее структурное подобие минералов этой группы определяют фиксируемые между ними структурные переходы. Так, в процессе диагенеза современных осадков отмечена перестройка бузерита в бернессит. Экспериментально смоделирован и переход бузерита в асболан, сопровождающийся увеличением разрыва октаэдрических слоев.

Возможен и обратный переход, связанный с полным разрушением островковых слоев и внедрением на их место молекул H_2O . Кислотная обработка и прокаливание при 100 °С переводят каркасный тодорокит в слоистый бернессит. Отмечен и переход тодорокита в бузерит.



▲ Рис. 6.52. Структура бернессита

Еще в древности сульфиды были известны в качестве источника таких широко используемых металлов, как Cu, Zn, Ag, Hg, Pb, Bi, Au, Sn. Поэтому сульфиды – важный класс рудных минералов. В составе «черных курильщиков» – твердых сульфидных построек на океанском дне, которые образуются над активными гидротермальными источниками, установлены сфалерит, пирит, халькопирит, кубанит и другие представители класса сульфидов (рис. 7.1). Кроме минералов этого класса в ряде современных опто-электронных приборов благодаря особым электрическим, магнитным и оптическим свойствам применяются синтетические сульфиды.



▲ Рис. 7.1. «Черный курильщик» на дне Атлантического океана (снимок с борта автономного подводного аппарата)

Общая характеристика

В настоящее время сульфиды образуют более 260 минеральных видов, среди которых можно выделить ~25 наиболее распространенных и лишь 5 рассматриваются

как породообразующие. Это – пирит, пирротин, галенит, сфалерит и халькопирит. По многим характеристикам с сульфидами близки халькогениды – антимониды, висмутиды, селениды, арсениды и теллуриды. Помимо земной коры сульфиды установлены в метеоритах, в лунном веществе, а некоторые исследователи допускают их присутствие и в ядре Земли. Отличительная особенность сульфидов – участие в их составе определенной группы химических элементов, получивших название халькофильных и способных не только отдавать, но и принимать представляемые серой электроны (табл. 7.1). Кроме них соединения с серой образуют и сидерофильные (переходные металлы VIII гр.) элементы, тогда как в силикатах доминируют литофильные, а в атмосфере – атмофильные элементы.

Таблица 7.1

**Гольдшмидтовская классификация химических элементов
в Периодической таблице**

	1																18					
1	1 H	2															13	14	15	16	17	2 He
2	3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar				
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	(43) Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
6	55 Cs	56 Ba	57–71 Lan	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
7	87 Fr	88 Ra	89–103 Act	(104) Rf	(105) Db	(106) Sg	(107) Bh	(108) Hs	(109) Mt	(110) Ds	(111) Rg	(112) Cn	(113) Uut	(114) Fl	(115) Uup	(116) Lv	(117) Uus	(118) Uuo				
Лантаноиды			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	(61) Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu					
Актиноиды			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	(93) Np	(94) Pu	(95) Am	(96) Cm	(97) Bk	(98) Cf	(99) Es	(100) Fm	(101) Md	(102) No	(103) Lr					

Обозначения:

Атмофильные	Халькофильные	Литофильные	Сидерофильные	Редкие и отсутствующие в природе
-------------	---------------	-------------	---------------	--

Разработка сульфидных месторождений связана с рядом проблем, так как извлекаемые руды содержат всего несколько процентов, а чаще менее 1% полезных металлов (Cu). Это требует мелкого дробления и обогащения руд с последующей сепарацией (магнитной, электрической) и флотацией.

Вместе с тем с сульфидами связывают и опасные загрязнения окружающей среды, так как они являются источниками тяжелых металлов. В процессе переработки сульфиды загрязняют воздух, воду и почвы. Загрязнение воздуха связано и со сжиганием угля, содержащего как примесь серу. При выветривании сульфидов образуются серная кислота и токсичные металлы, которые при попадании в почву и воду представляют опасность.

Почти все сульфиды непрозрачны. Поэтому их изучают в отраженном свете. Особый интерес к сульфидам связан с гидротермальными системами на океанском дне. Допускается, что они являются катализаторами реакций, которые привели к возникновению жизни. Мелкие частицы Fe-сульфидов, называемых «аморфными сульфидами железа», найдены под слоями осадочных пород и почв. Они образуются в восстановительных условиях, а в их состав входят макинавит (тетрагональная полиморфная модификация FeS) и в меньшем количестве грейгит Fe_3S_4 со с.т. шпинели – значительно менее стойкий минерал по сравнению с пиритом и пирротинном.

Особое подразделение связано с сульфосолями $A_mT_nX_p$, в которых наиболее характерные элементы представлены $A = Ag, Cu, Pb$; $T = As, Sb, Bi$; $X = S$. Обычно они содержат уплощенные пирамиды TS_3 , в которых роль недостающей четвертой вершины играют неподеленные электронные пары As, Sb и Bi, находящихся в неполновалентном состоянии.

Структурно некоторые сульфиды похожи на оксиды. Элементы анионной гексагональной плотнейшей упаковки можно увидеть в структурах молибденита MoS_2 и брусита $Mg(OH)_2$, поскольку анионы S^{2-} и $(OH)^-$ обладают сопоставимой поляризуемостью и соответственно близким характером образуемых с их участием химических связей. В структурном типе шпинели кристаллизуется довольно емкая группа сульфидов переходных элементов RX_2S_4 ($R^{2+} = Co, Ni, Fe, Cu$; $X^{3+} = Co, Ni, Cr$).

Вместе с тем между находящимися в одной VI группе Периодической таблицы кислородом и серой имеется ряд различий, которые в значительной степени определяют особенности структур минералов, относящихся к классам оксидов и сульфидов (табл. 7.2).

Таблица 7.2

**Свойства анионов O^{2-} и S^{2-} ,
влияющие на химические связи с их участием**

Характеристика	Кислород O^{2-}	Серы S^{2-}
Электроотрицательность	3.44	2.58
Радиус, Å	1.35	1.84
Поляризуемость, см ³	$3.88 \cdot 10^{-24}$	$10.2 \cdot 10^{-24}$

Более высокая поляризуемость серы означает более легкое смещение ее электронов и соответственно усиление ковалентности межатомных связей в сульфидах по

сравнению с оксидами. Типичный пример – киноварь HgS . Ее основа – спиральные цепочки Hg-S-Hg-S с ковалентными *sp*-связями Hg-S 2.30 Å, в которых участвуют $6s^2$ -электроны ртути и $3p^4$ -электроны серы.

Переходя к рассмотрению структурной минералогии сульфидов, следует отметить, что 99% вещества Земли и планет сложено 12 химическими элементами (из 89 известных в природе) и среди них S занимает 8-ю по распространенности строку.

Первые структуры сульфидов – пирита и сфалерита – были определены В.Л. Брэггом в 1913 г., в год самой первой расшифровки структуры NaCl . Здесь следует отметить, что именно структура пирита поставила перед исследователями того периода ряд вопросов, ответы на которые внесли заметный вклад в развитие представлений об ионных радиусах и об ионной модели строения минералов и химических соединений. Трудность в создании шкалы ионных радиусов заключается в том, что на основе данных рентгеноструктурного анализа можно получить сведения лишь о расстояниях между атомами, но не о размерах самих атомов. В 1920 г. В.Л. Брэгг попытался установить эти размеры, опираясь на найденное в пирите расстояние S-S 2.10 Å в гантелях S_2 , что подводило к идее о том, что радиус серы должен быть равен 1.05 Å. Тогда, с учетом расстояний $\text{Fe-S} = 2.26$ Å радиус Fe^{2+} получался равным 1.21 Å. Таким образом, выходило, что радиусы катионов оказывались больше радиусов анионов, а это полностью противоречило теории валентности Г. Льюиса и В. Коссея.

Другое решение этой проблемы было предложено А. Ланде в том же 1920 г. Его подход можно проиллюстрировать сопоставлением близких по катионному составу сульфидов, селенидов и оксидов со структурами типа NaCl . Очевидно, что в структурах MgS и MnS , в которых анионы серы образуют плотнейшую упаковку, а размеры катионов практически не влияют на расстояния S-S , равные 3.68 и 3.69 Å, соответственно ионный радиус $\text{S}^{2-} = 1.84$ Å. Точно так же из анализа расстояний Se-Se в изотипных структурах MgSe и MnSe , равных 3.86 и 3.86 Å, соответственно следует, что радиус $\text{Se}^{2-} = 1.93$ Å (Урусов, Еремин, 2010). Понятно, что этот подход базируется на равенстве расстояний анион-анион в обеих парах, позволяющем заключить, что катионы (в данном случае Mg^{2+} и Mn^{2+}) на них не влияют и «чувствуют» себя достаточно свободно в октаэдрических пустотах. В оксидах MgO и MnO расстояния O-O уже не равны между собой (2.97 и 3.17), что указывает на раздвигание анионов O катионами Mg^{2+} и Mn^{2+} .

В последние десятилетия структурная минералогия сульфидов сделала большой шаг вперед в направлении изучения их внутреннего строения. В основном это связано с двумя обстоятельствами.

Во-первых, с выявлением перспективных в практическом отношении электрических и магнитных свойств у большой группы сульфидов, благодаря которым они нашли широкое применение в электронной промышленности как полупроводники, ячейки магнитной памяти и т.д.

Во-вторых, с развитием рентгено-спектрального микронзондового анализа, позволившего проводить детальное эксперсионное изучение химического состава полифазных сульфидов, характеризующихся тонким прорастанием, что привело к открытию внутри этого класса большого числа новых минералов.

Важнейшей предпосылкой, определяющей формирование того или иного структурного типа, является химическая связь, возникающая между атомами в сульфидных соединениях. Сложный характер химической связи в сульфидах проявляется в координации катионов, не соответствующей правилу Мангуса–Гольдшмидта. Так, например, MgS с меньшим по сравнению с ZnS отношением ионных радиусов (0.35 и 0.40 соответственно) характеризуется октаэдрической координацией Mg , тогда как атомы Zn в ZnS расположены в тетраэдрах.

Многие особенности атомного строения сульфидов интерпретированы Н.В. Беловым в работах о минералогических аспектах Периодической системы. При этом он опирался на представления об электронном строении образующих сульфидные соединения атомов. По Н.В. Белову, взаимоотношения между атомами в сульфидах определяются донорно-акцепторными взаимодействиями, модель которых предполагает, что на первом этапе катионы, отдавая сере свои валентные электроны, т.е. дополняя ее электронную оболочку, являются донорами, а на втором – принимают электроны от серы, комплектуя свою электронную оболочку, т.е. играют роль акцепторов. Готовность аниона S^{2-} быть донором по отношению к таким катионам определяется менее прочными связями его ядра с более удаленными по сравнению с анионами O^{2-} внешними электронами $3s^23p^6$. Кроме того, указанная модель может реализоваться лишь в том случае, если атомы металла способны принять предоставляемые серой электроны.

Рассмотренная чисто ковалентная связь в ряде сульфидов дополняется металлическими и остаточными взаимодействиями, результатом которых является формирование устойчивых электронных оболочек у всех составляющих атомов. Донорно-акцепторный механизм межатомных взаимодействий особенно четко проявляется в сульфидах, содержащих переходные элементы. Различные формы его реализации будут рассмотрены ниже.

Классификация сульфидов

Для сульфидов предложено несколько вариантов кристаллохимической систематики, основанных на различных подходах. Со времен Йёенса Якоба Берцелиуса сульфиды рассматривались как аналоги кислородных соединений с подразделением класса собственно сульфидов на простые (аналоги оксидов), многосернистые – персульфиды (перекиси) и сульфосоли (аналоги оксо солей). В различных современных классификациях эти чисто химические признаки дополняются кристаллохимическими, структурными, учитывающими к.ч. халькофильных элементов, строение сульфоанионов и т.п. В одной из них, разработанной в 1957 г. В. Росс, главными таксонами являются: 1) соотношение атомов металла и серы (+ мышьяк или теллур); 2) тип плотнейшей упаковки, образованной атомами S (табл. 7.3 и 7.4).

В табл. 7.3 в качестве примеров указаны лишь некоторые однокатионные сульфиды. Однако одно их упоминание требует некоторых пояснений.

Таблица 7.3

**Демонстрационная выборка из классификации сульфидов
(по Ross, 1957)**

M:S	КПУ	ГПУ
M ₂ S	Акантит Ag ₂ S-мон. Аргентит Ag ₂ S-куб.	Халькозин Cu ₂ S
MS	Галенит PbS Сфалерит ZnS	Никелин NiAs(FeS) Вюртцит ZnS
MS ₂	Пирит FeS ₂	Молибденит MoS ₂ Ковеллин CuS

Таблица 7.4

**Классификация сульфидов
по В. Росс**

Отношение M:S	Кубическая плотнейшая упаковка	Гексагональная плотнейшая упаковка	Смешанная группа
M ₂ S	<i>Тип антифлюорита</i> Простой (аргентит Ag ₂ S) Дефектный (дигенит Cu _{1,8} S) Сложный производный (α-штрмейерит CuAgS) Сложный дефектный производный (борнит Cu ₅ FeS ₄)	α-Халькозин Cu ₂ S	
		<i>Ценные структуры</i> (пираргирит Ag ₃ SbS ₃)	
MS	<i>Тип галенита</i> Простой (галенит PbS) Деформированный (киноварь HgS) Сложный деформированный производный (тиллит PbSnS ₂) <i>Тип сфалерита</i> Простой (сфалерит β-ZnS) Сложный производный (халькопирит CuFeS ₂) Сложный дефектный производный (тетраэдрит Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃) <i>Тип куперита</i> (куперит PtS)	<i>Тип вюртцита</i> Простой (вюртцит α-ZnS) Сложный производный (станнин Cu ₂ FeSnS ₄) <i>Тип никелина</i> Простой (никелин NiAs) Дефектный (пирротин Fe _{1-x} S) Производный (смайтит 'Fe ₃ S ₄ ')	<i>Тип ковеллина</i> (ковеллин CuS)
		<i>Ценные структуры</i> (галенобисмутит PbBi ₂ S ₄)	
M ₃ S ₄	<i>Тип штинели</i> Простой (линнеит Co ₃ S ₄) Сложный производный (пентландит (NiFe) ₉ S ₈)	<i>Ценные структуры</i> (галенобисмутит PbBi ₂ S ₄)	

Отношение M:S	Кубическая плотнейшая упаковка	Гексагональная плотнейшая упаковка	Смешанная группа
M_2S_3	Тип тетрадимита Простой (тетрадимит Bi_2Te_2S) Сложный производный (кобальтин $CoAsS$)	<i>Ценные структуры</i>	
		Простые (антимонит Sb_2S_3) Сложные производные (айкинит $PbCuBiS_3$)	(Аурипигмент As_2S_3)
MS_2	Тип пирита Простой (пирит FeS_2) Сложный производный (кобальтин $CoAsS$)	Слоистые структуры Тип $Cd(OH)_2$ (мелонит $NiTe_2$) Тип молибденита (молибденит MoS_2)	Тип марказита Простой (марказит FeS_2) Сложный производный (арсенопирит $FeAsS$) Сложный дефектный (скуттерудит $CoAs_{2.3}$)

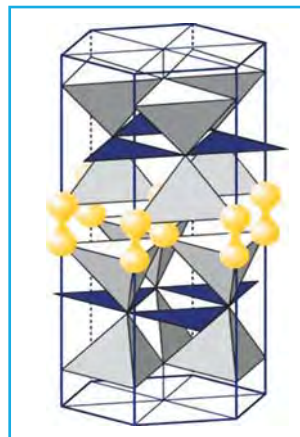
У автора долгое время возникал вопрос относительно гексагональной плотнейшей упаковки в структуре молибденита MoS_2 , в которой атомы Mo расположены в тригональных призмах (рис. 7.2), тогда как плотнейшая упаковка содержит исключительно октаэдрические и тетраэдрические пустоты.

На самом деле в этой структуре присутствует четырехслойная упаковка атомов S AABVAA..., в которой можно выделить элементы гексагональной шаровой упаковки. Молибденит – главный сырьевой источник технологически важного Mo.

С похожей ситуацией можно встретиться при анализе структуры ковеллина CuS , в которой упаковка атомов S обозначается как AABAAB. В этой структуре 1/3 атомов Cu находится в треугольниках S_3 с расстояниями Cu–S 2.19 Å, а 2/3 атомов Cu локализованы в тетраэдрах S_4 (рис. 7.3). Кроме того, 2/3 атомов S объединены в группы S_2 . Таким образом, структурная формула ковеллина может быть представлена в виде $Cu_4Cu'_2(S_2)_2S_2$. Ковеллин устойчив при температуре ниже 500 °C и является прово-



▲ Рис. 7.2. Структура молибденита MoS_2



▲ Рис. 7.3. Структура ковеллина CuS

дником электрического тока. Вместе с халькозином он входит в состав наиболее богатых медных руд.

В отличие от приведенной выше классификации В. Росс, в основе систематики А.С. Поваренных лежит не упаковка атомов серы, а характер объединения атомов или полиэдров в группы. Таким образом, выделяются шесть основных типов сульфидных структур: 1) координационные; 2) каркасные; 3) кольцевые; 4) островные; 5) цепные и 6) слоистые (табл. 7.5). Этот подход наиболее близок к принятой систематике силикатов.

Таблица 7.5

**Классификация сульфидов
по А.С. Поваренных, 1966**

Подкласс	Отдел
Координационные	<i>Простые</i> Например, группа троилита FeS группа галенита PbS
	<i>Сложные</i> Например, группа полидимита $(\text{Co,Ni})(\text{Co,Ni})_2\text{S}_4$ группа пентландита $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ группа борнита Cu_5FeS_4
Каркасные	<i>Простые</i> Например, группа аргентита Ag_2S
	<i>Сложные</i> Например, группа тетраэдрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Кольцевые	Например, группа реальгара As_4S_4
Островные	Например, группа пирита – марказита FeS_2 , группа кобальтина – арсенопирита CoAsS-FeAsS
Цепные	<i>Простые</i> Например, группа антимонита Sb_2S_3 группа никелина NiAs
	<i>Сложные</i> Например, группа бертьерита FeSb_2S_4 группа лаутита CuAsS
Слоистые	<i>Простые</i> Например, группа молибденита MoS_2
	<i>Сложные</i> Например, группа ковеллина $\text{Cu}_2\text{CuS}_2\text{S}$

* Включает все минералы из группы тиошпинели.

Авторы опубликованной в 1978 г. фундаментальной монографии по химии сульфидов Д. Воган и Дж. Крейг выделили в сульфидах с относительно простым составом 9 структурных групп (табл. 7.6): 1) дисульфиды (пирит FeS_2 , кобальтин CoAsS и т.д.); 2) с.т. галенита; 3) с.т. сфалерита; 4) с.т. вюртцита; 5) с.т. никелина NiAs ; 6) сульфиды со с.т. шпинели (полидимит Ni_3S_4 , индит FeIn_2S_4); 7) слоистые сульфиды (молибденит MoS_2); 8) сульфиды с избытком атомов металла по отношению к сере (пентландит $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, борнит Cu_5FeS_4); 9) сульфиды с кольцевыми или цепочечными структурами (киноварь HgS).

Таблица 7.6

Структурные группы сульфидных минералов (по Д. Вогану и Дж. Крейгу, 1981)

1. Группа дисульфидов (пирит-марказит-арсенипирит-лёллингит)	
<i>Структура пирита</i>	<i>Структура марказита</i>
Пирит FeS ₂ Катгертит CoS ₂ Везит NiS ₂ Гауерит MnS ₂ Бравонит (Fe,Co,Ni)S ₂ Вилламаннит (Cu,Co,Ni)S ₂ Фуучилит Cu ₃ FeS ₈ Лаурит RuS ₂ Эрликманит OsS ₂ Пенрозент NiSe ₂ Тротталит CoSe ₂ Сперрилит PtAs ₂ Геверсит PtSb ₂ Аурестибит AuSb ₂	Марказит FeS ₂ Ферроселит FeSe ₂ Хастит CoSe ₂ Куллерудит NiSe ₂ Костибит CoSbS
	↓
	Производные упорядоченным замещением
	Кобальтин (низкий) (Co,Fe)AsS Гердорфит (I) (Ni,Co,Fe)AsS Ульманит NiSbS Виллиамит (Co,Ni)SbS
2. Группа галенита (структура галита)	
Галенит PbS Клаусталит PbSe Алтаит PbTe Алабандин α-MnS Ольдамит CoS	
3. Группа сфалерита	
<i>Структура сфалерита</i>	Производные упорядоченным замещением
Сфалерит β-ZnS Хоулит CdS Металлинбарбит Hg(S,Se) Колорадоит HgTe Штиллит ZnSe	Халькопирит CuFeS ₂ Галлит CuGaS ₂ Рокезит CuInS ₂ Рагинит ?FePtS ₂ Станнин Cu ₂ FeSnS ₄
	→ Производные внедрения
	Талнахит Cu ₉ Fe ₈ S ₁₆ Мойхукит Cu ₉ Fe ₉ S ₁₆ Хейкокит Cu ₄ Fe ₃ S ₈

Продолжение табл. 7.6

<p>Искаженная «дефектная» производная</p> <p>Структура кунерита</p> <p>Куперит PtS</p> <p>Высоцит PdS</p> <p>Брэггит (Pt, Pd, Ni)S</p>	<p>Кёстерит Cu_2ZnSnS_4</p> <p>Бриаргит $Cu_3(FeZn)GeS_4$</p> <p>Сакурайит $(Cu, Zn, Fe)_3(In, Sn)S_4$</p> <p>Окартит Ag_2FeSnS_4</p> <p>Производные дальним упорядоченным замещением</p>	<p>Германит $Cu_{13}Fe_2Ge_7S_{16}$</p> <p>Рельерит $(Cu^{1+}, Zn)_4Fe_4(Ge, As)_2S_{16}$</p> <p>Моусонит Cu_3FeSnS_4</p> <p>Аргиродит $Ag_8(Sn, Ge)S_6$</p> <p>Лаулит $CuAsS$</p> <p>Люонит Cu_3AsS_4</p>
4. Группа вюрцитита		
<p>Структура вюрцитита</p> <p>Вюрцитит α-ZnS</p> <p>Гриноцит CdS</p> <p>Кадмоселит CdSe</p> <p>β-MnS</p> <p>Упорядоченные замещением</p> <p>Энаргит Cu_3AsS_4</p>	<p>Составные производные структуры</p> <p>Кубанит $CuFe_3S_3$</p> <p>Штернбергерит $AgFe_3S_3$</p> <p>Аргентопирит $AgFe_2S_3$</p> <p>Пикополит $NiFe_2S_3$</p>	<p>? Дальние производные</p> <p>Гексастаннин $Cu_3Fe_2SnS_6$</p> <p>Родостаннин $Cu_2FeSn_3S_8$</p> <p>Станноидит $Cu_5(Fe, Zn)_2SnS_8$</p> <p>Хемусит Cu_6SnMoS_8</p>
5. Группа арсенида никеля NiAs		
<p>Структура NiAs</p> <p>Никелин NiAs</p> <p>Брейтгауцит NiSb</p> <p>Паллестибит PdSb</p> <p>Плагстибит PtSb</p> <p>Лангисит CoAs</p> <p>Джайпурит CoS</p> <p>Фребольдит CoSe</p> <p>Ашавалит FeSe</p>	<p>Искаженные производные</p> <p>Троилит FeS</p> <p>Моллерит CoAs</p> <p>Кейнит MnAs</p> <p>Переходные между упорядоченными вычитания NiAs и $Cd(OH)_2$</p> <p>Смайтит $(Fe, Ni)_9S_{11}$</p> <p>Бржезинит Cr_3S_4</p> <p>Мелонит $NiTe_2$</p>	<p>Упорядоченные производные вычитания</p> <p>Моноклинный пирротин Fe_7S_8</p> <p>Гексагональный пирротин Fe_9S_{10}</p> <p>$Fe_{10}S_{11}$</p> <p>Седерхолмит $Ni_{1-x}Se$</p> <p>Вилькманит Ni_7Se_8</p>

Продолжение табл. 7.6

6. Группа тиошинелей		
Линнеит Co_3S_4 Полидимит Ni_3S_4 Грейгит Fe_3S_4 Виоларит $FeNi_3S_4$ Карролит $(Cu,Co)_3S_4$	Добреелит $FeCr_2S_4$ Индит $FeIn_2S_4$	Тиррелит $(Cu,Co,Ni)_3Se_4$ Борнхардтит Co_3Se_4 Трюстедтит Ni_3Se_4
7. Группа слоистых сульфидов		
<i>Структура молибденита</i> Молибденит MoS_2 Тунгстенит WS_2 ↓ <i>Производные ?</i> Кастайнгит $CuMo_2S_5$	<i>Структура Cd(OH)₂</i> Киткаит $NiTeSe$ Берндтит SnS_2 Мелонит $(NiTe_{2-3})$ <i>Тетрагональная структура</i> <i>PbO</i> Маккинавит $(Fe,Co,Ni,Cr,Cu)_{1-x}S$	<i>Структура ковеллина</i> Ковеллин CuS Клокманнит $CuSe$ Идаит $\sim Cu_3FeS_4$ <i>Структура аурипигмента</i> Аурипигмент As_2S_3
<i>Структура валлершита</i> Валлерит $3,34(Mg,Al)(OH)_2 \cdot 2FeCuS_2$ Точилинит $?3,34(Mg,Fe)(OH)_2 \cdot 4FeS$ Хаапсалаит $2(Fe,Ni)S \cdot 1,16(Mg,Fe)(OH)_2$		<i>Структура герценбергита</i> Герценбергит SnS ↓ <i>Производные ?</i> Тиллит $PbSnS_2$

Окончание табл. 7.6

8. Группа с избытком металла	
<p><i>Структура пентландита</i> Пентландит $(Ni,Fe)_9S_8$ (Ag, Cu и т.д.) Кобальтовый пентландит Co_9S_8</p> <p><i>Структура дигенита</i> —————→ <i>Производные упорядоченным замещением</i> Дигенит Cu_9S_5 Борнит Cu_5FeS_4</p>	<p><i>Структура аргентита</i> Аргентит Ag_2S Высокий науманнит Ag_2Se Крускит Cu_2Se</p> <p><i>Производные ?</i> Джарлеит $Cu_{1,96}S$</p> <p><i>Структуры сульфида никеля</i> Хизлеудит Ni_3S_2 Годлевскит $\alpha-Ni_7S_6$ Маухерит $?Ni_3As_2$ Орегонит $?FeNi_2As_2$ Миллерит NiS Мэкинениит $NiSe$</p>
9. Кольцевые или цепные структуры	
<p><i>Структура антимонита</i> Антимонит Sb_2S_3 Хоробетсуит $(Bi,Sb)_2S_3$ Висмутин Bi_2S_3 Гуанахуатит $Bi_2(S,Se)_3$ Паксит $?Cu_2As_3$</p>	<p><i>Структура киновари</i> Киноварь HgS</p> <p><i>Структура реальгара</i> Реальгар As_4S_4 Диморфит $?As_3S_3$</p> <p><i>Структура штромейерита</i> Штромейерит $\sim AgCuS$ Эвкайрит $?AgCuSe$</p>

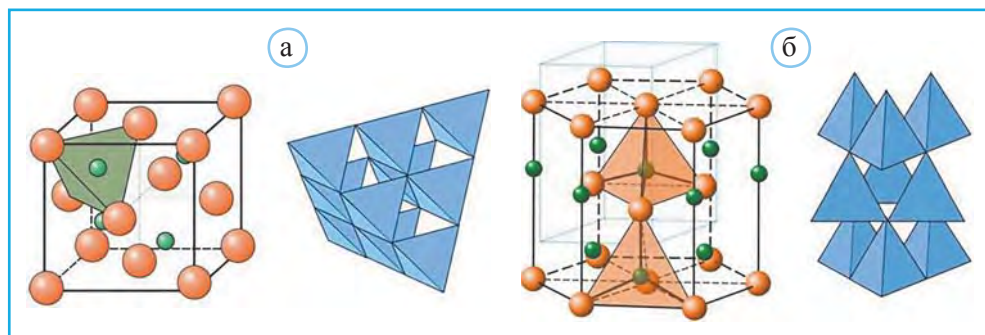
При этом отдельно рассматриваются сульфосоли, в структурах которых атомы серы совместно с атомами неполновалентных элементов (As, Sb, Bi и др.) образуют характерные группировки, состоящие из уплощенных тригональных пирамид, в основаниях которых три атома S, а в вершинах – As, Sb или Bi.

Все представленные выше систематики сильно различаются, прежде всего уровнем детализации и степенью охвата известных минералов. С учетом объема всего курса и данного раздела в лекциях о природных сульфидах минералы этого класса были сгруппированы следующим образом: тетраэдрические сульфиды, дисульфиды, кластерные сульфиды, сульфиды неполновалентных элементов и сульфосоли. В этой же последовательности они рассматриваются ниже в данном учебнике.

Тетраэдрические структуры сульфидов

Кубическая структура сфалерита, или цинковой обманки (обманкой его называют из-за внешнего подобия с галенитом) ZnS , характеризуется кубической плотнейшей упаковкой атомов S с заполнением атомами Zn половины тетраэдрических пустот (рис. 7.4, а). В более высокотемпературном вюртците, образующемся при температурах выше $1031\text{ }^{\circ}\text{C}$, атомы Zn также заполняют половину тетраэдрических пустот, но в гексагональной плотнейшей упаковке (рис. 7.4, б). При этом все заселенные тетраэдры в обеих полиморфных модификациях полярны, т.е. ориентированы вдоль одной и той же оси, с чем связаны их своеобразные пьезоэлектрические и электрооптические свойства. В процессе полиморфного перехода сфалерит – вюртцит, происходящего без изменения координационных чисел, могут образовываться различные политипы, характеризующиеся многослойными упаковками с изменяющимся числом слоев «г» и «к». В частности, отмечено существование структур с 5-, 7- и 11-слойными упаковками, большинство из которых установлено в природных образцах.

Н.В. Белов неоднократно подчеркивал парадокс четвертой координации Zn в сульфидах, поскольку ионный радиус Zn^{2+} приблизительно равен радиусу Fe^{2+} или



▲ Рис. 7.4. Структура сфалерита (а) и вюртцита (б)

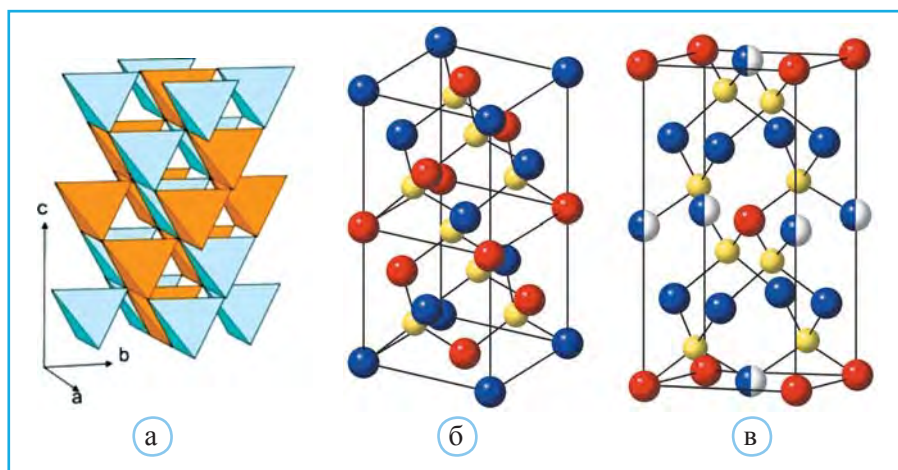
Co^{2+} , для которых характерна октаэдрическая координация. Объяснение этому факту он предлагал искать в особенностях межатомных взаимодействий в этих структурах.

В сфалерите и политипных вюртцитовых разновидностях катионы Zn^{2+} , отдав сере два валентных $4s$ электрона, сохраняют десять $3d$ -электронов и для формирования Kг-подобной конфигурации нуждаются в восьми электронах. Эти 4 электронные пары катионы Zn^{2+} получают от четырех окружающих их анионов S^{2-} , причем, поскольку в каждой вершине сходятся четыре Zn-тетраэдра, каждый анион S^{2-} предоставит Zn^{2+} два из своих внешних восьми $3s^23p^6$ электронов. С комплектацией внешних 18-электронных оболочек связана по этому принципу и четверная координация в сульфидах других катионов с десятью $3d$ -электронами Cu^+ , Ga^{3+} , Ge^{4+} , As^{5+} , Ag^+ , Cd^{2+} , In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} , Hg^{2+} , Tl^{3+} . Однако Н.В. Белов отмечал, что помимо 18-электронных криптоновых оболочек у ряда элементов могут оказаться устойчивыми и оболочки с половинным числом d -электронов. При этом в сфалеритоподобных структурах к пяти неспаренным d -электронам центрального катиона, образующим в соответствии с правилом Хунда относительно стабильную конфигурацию, добавятся восемь электронов, предоставляемых окружающими его четырьмя атомами серы, и таким образом число валентных электронов становится равным 13. Их стабильность объясняется тем, что в межатомных связях участвуют в основном s - и p -электроны, а d -электроны инертны и, таким образом, с этой точки зрения разница между атомами с 10 d -электронами или с пятью не должна быть слишком большой. Эти полуэмпирические закономерности, в которых выделена роль 18- и 13-электронных оболочек у ряда катионов в процессе формирования структур, получили название числовых законов Н.В. Белова.

Таковыми недостроенными конфигурациями характеризуются катионы с пятью d -электронами (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Re^{2+}). С этих позиций легко интерпретируются сфалеритоподобные структуры большой группы сложных по составу многокатионных сульфидов, в которых единая позиция Zn оказывается расщепленной на несколько занимаемых разными катионами, что понижает симметрию и увеличивает размеры элементарной ячейки. Таким образом, формируются структуры тетрагонального халькопирита CuFeS_2 , галлита CuGaS_2 , фаматинита Cu_3SbS_4 , станнина $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, великита $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$, а также других минералов и синтетических фаз (рис. 7.5). Аналогичное разделение одной позиции Zn в с.т. вюртцита на две отмечено в структуре энаргита Cu_3AsS_4 , на три – в $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ и его силикатном аналоге $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$.

Подобно этому не только разные валентности (1 и 3), но и разные электронные конфигурации Cu^+ (10 + 8) и Fe^{3+} (5 + 8) являются основной причиной строгой упорядоченности этих катионов в халькопирите CuFeS_2 (рис. 7.5, а). Этим же объясняется и отсутствие смесимости двух тетрагональных, с тождественной структурой минералов – халькопирита и галлита CuGaS_2 , в котором Ga^{3+} формирует свою электронную оболочку не как Fe^{3+} по правилу «13», а по правилу «18».

Структура станнина $\text{Cu}_2\text{Fe}^{2+}\text{SnS}_4$ получается «раскраской» одной позиции сфалерита уже не в два (как в халькопирите), а в три цвета (рис. 7.5, б). Таковую же структуру имеет великит $\text{Cu}_2^+\text{HgSnS}_4$. При этом атомы Cu и Sn в станнине и великите расположены в одинаковых позициях, а атомы Hg эквивалентны атомам Fe. Более важное различие обоих минералов заключается в том, что у Hg^{2+} в тетраэдрах формируется 18-электронная оболочка ($5d^{10} + 6s^26p^6$), тогда как у Fe^{2+} – 14-электронная



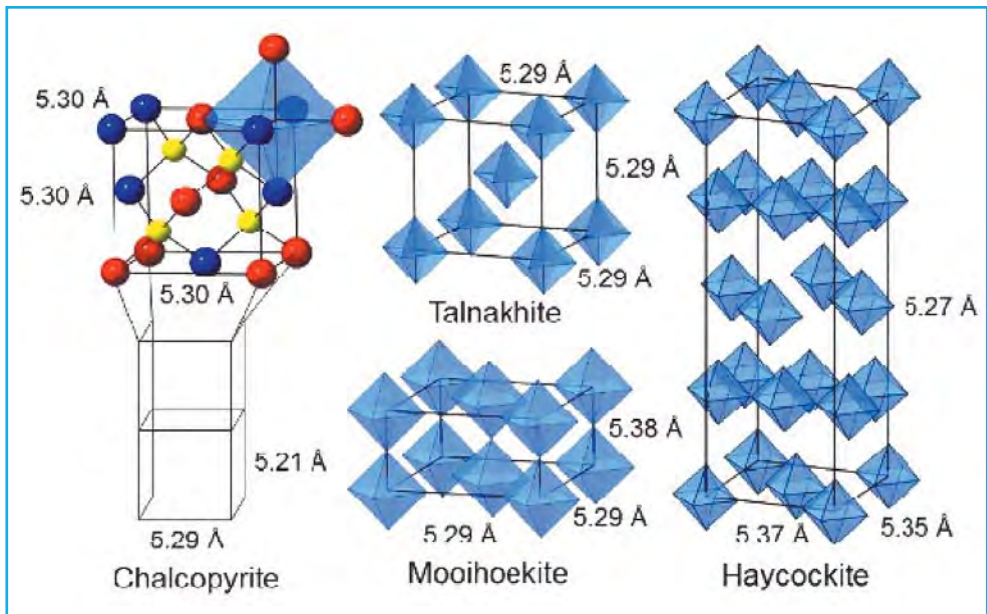
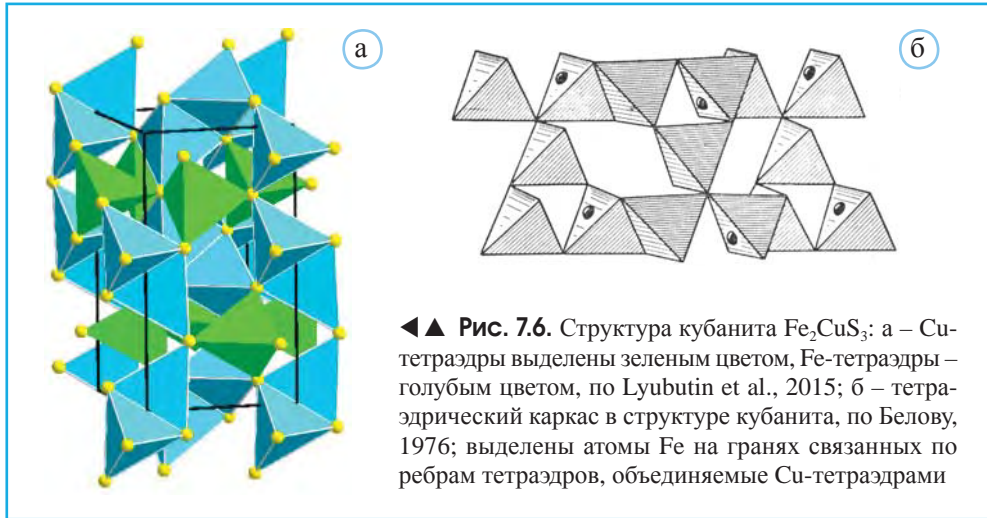
▲ **Рис. 7.5.** Структуры халькопирита CuFeS_2 (а и б) и станнина $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (в). Внутри синих тетраэдров (а) – атомы Cu, внутри коричневых – атомы Fe; На рис. б и в атомы Cu – синие шары, Fe – красные, S – желтые; атомы Sn в структуре станнина обозначены шарями с синей и серой окраской

($3d^6 + 4s^2 4p^6$). Поэтому изоморфная смесимость между станнином и великитом не наблюдается. В ряде сфалеритоподобных структур отмечен дефицит атомов металла (например, CdCa_2S_4 , CdIn_2Se_4) и уменьшение отношения $M:S < 1$.

В особую подгруппу выделяются сфалеритоподобные структуры, у которых количество атомов металла превышает количество атомов серы: $M:S > 1$. У таких минералов налицо избыток катионов, располагающихся в ранее не заполненных тетраэдрических пустотах плотнейшей электронной упаковки. Между собой тетраэдры обеих систем соединяются по ребрам. К этой группе относится борнит FeCu_5S_4 . Как и в сфалерите, атомы S в этой структуре создают плотнейшую кубическую упаковку. Четыре атома Cu (на одну формульную единицу) располагаются внутри нее, как атомы Zn в сфалерите. Позиция внутри тетраэдров с противоположной ориентацией статистически (на 50%) занята атомами Cu и Fe в отношении 1:1. Реберная связь между заполненными тетраэдрами позволяет рассматривать в этом ряду и структуру кубанита Fe_2CuS_3 (рис. 7.6), которая оказывается производной от структуры вюртцита. Атомы серы в обеих структурах образуют гексагональную плотнейшую упаковку. Однако, в отличие от полярной структуры вюртцита, в кубаните частично заселяются атомами Fe пустые тетраэдры, связанные с заполняемыми в вюртците по ребрам. Таким образом, структура кубанита сложена из двух вертикально вырезанных частей структуры вюртцита толщиной в два тетраэдра, имеющих противоположную ориентацию. Обе вырезки соединяются между собой по общим ребрам тетраэдров. При этом атомы Fe в таких спаренных тетраэдрах оказываются на укороченных расстояниях и выталкиваются на их внешние грани (рис. 7.6, б), образуя одновременно и грани пустого октаэдра.

Мы рассмотрели различные варианты заполнения тетраэдрических пустот в плотнейшей упаковке из атомов S у топологически связанных со сфалеритом суль-

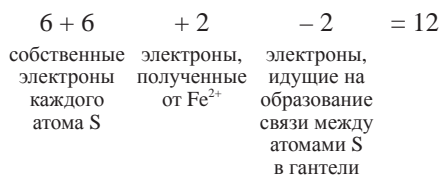
фидов. Наряду с этим существуют минералы, в структурах которых атомы металлов внедряются в незанятые в халькопирите октаэдрические пустоты. Расположение таких октаэдров в соразмерных с халькопиритом элементарных ячейках талнахита, мойхукита и хейкокита представлено на рис. 7.7.



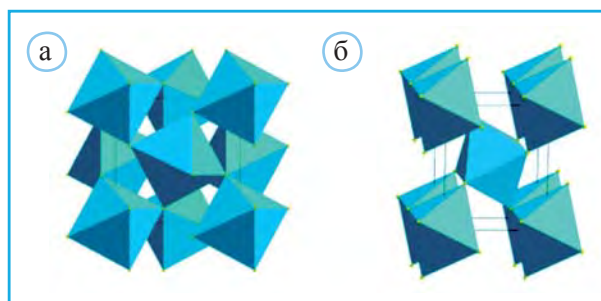
Структуры дисульфидов

Анион S^{2-} имеет наружную $3s^23p^6$ -оболочку и может выделить не более четырех донорных пар. Однако этого числа для катионов переходных металлов с меньшим 10 числом d -катионов, стабилизирующихся при создании 18-электронной оболочки, часто не хватает, и в кристаллических структурах выход может быть найден созданием ионных группировок с увеличенным числом донорных пар. Это, прежде всего, гантельная группа $[S_2]^{2-}$ в пирите. В структуре пирита FeS_2 катионы Fe^{2+} , отдавая два электрона, сохраняют шесть наружных $3d$ -электронов и им для образования 18-электронной конфигурации нужно получить 12 (6 пар) электронов.

Гантель $S:S$ способна предоставить катиону Fe^{2+} шесть пар донорных электронов, и в этом отличие Fe в пирите от Fe в халькопирите. Электронный баланс гантели может быть передан следующим уравнением:



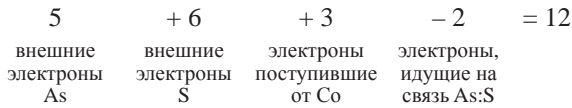
Учитывая, что каждая гантель $[S_2]^{2-}$ совместно с Fe^{2+} укладывается в подобную $NaCl$ структуру, т.е. и $[S_2]^{2-}$, и Fe^{2+} расположены в вершинах октаэдра, одна гантель предоставляет одному связанному с ней катиону Fe^{2+} только два электрона, а полный комплект из 12 электронов предоставляют 6 окружающих Fe^{2+} гантелей. В результате атомы Fe оказываются в октаэдрах, образованных атомами S (рис. 7.8, а). Можно предполагать, что формирующиеся таким путем связи оказываются чрезвычайно прочными, что проявляется в очень малых изменениях параметров элементарной ячейки пирита, практически не зависящих от условий его образования. Принято считать, что структура пирита обладает кубической симметрией, несмотря на часто устанавливаемую оптическую анизотропию у его кристаллов. Основываясь на этих данных, некоторые исследователи полагают, что в реальных структурах возможно понижение симметрии вплоть до триклинной.



◀ **Рис. 7.8.** Структуры пирита (а) и марказита (б), по Schmökel et al., 2014

Марказит FeS_2 – метастабильная по сравнению с пиритом полиморфная модификация. Его ортогональную ромбическую элементарную ячейку с несколько развернутыми гантелями и соответственно образованными атомами серы октаэдрами (рис. 7.8, б) можно получить, деформируя структуру пирита вдоль $[110]$. При нагревании до 400°C марказит трансформируется в пирит. Структурными аналогами марказита являются лелленгит FeAs_2 и раммельсбергит NiAs_2 .

Аналогичный пириту механизм формирования донорно-акцепторной связи отмечается и в структуре кобальтина CoAsS . Атомы Co , отдав три электрона (один $3d$ и два $4s$), сохраняют $3d^6$ внешних электронов, т.е., как и Fe^{2+} в пирите, они нуждаются в 12 электронах или комплектации Kr-подобной электронной оболочки. Электронный баланс гантели $[\text{AsS}]^{3-}$ передается уравнением:

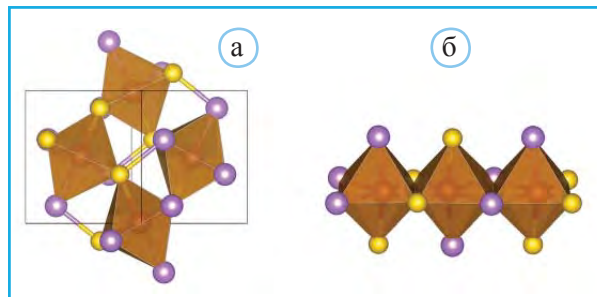


Поскольку на один катион Co^{3+} приходится одна гантель $[\text{AsS}]^{3-}$, этого числа достаточно для формирования заполненной электронной оболочки вокруг Co^{3+} . Гантели, подобные присутствующим в структурах пирита или кобальтина, установлены в структурах более чем 60 природных и синтетических соединений. В их числе – марказит, арсенипирит FeAsS , лелленгит $\text{Fe}[\text{As}_2]$, герсдорфит $\text{Ni}[\text{AsS}]$ и др. Ульманит NiSbS , кобальтин CoAsS и герсдорфит NiAsS образуют твердые растворы. Недавно открытый негевит NiP_2 – первый природный фосфид, кристаллизующийся в структурном типе пирита. Соответственно он – аналог других Ni-минералов, вазита NiS_2 , крутовита NiAs_2 и пенрозеита NiSe_2 , характеризующихся подобной структурой (Britvin et al., 2020).

В структуре самого распространенного As-содержащего минерала арсенипирита FeAsS атомы в гантелях неравноценны (рис. 7.9, а), и таким образом, структура оказывается не ромбической, а моноклинной с пр.гр. $P2_1/c$. В отдельных образцах отмечено упорядочение атомов в гантелях, приобретающих состав $[\text{S}_2]$ и $[\text{As}_2]$. При этом атомы Fe разбиваются на две системы с разным окружением: $4\text{S} + 2\text{As}$ или $4\text{As} + 2\text{S}$ в отличие от атомов Fe в типичном арсенипирите, окруженных $3\text{S} + 3\text{As}$ (рис. 7.9, б).

Для арсенипирита FeAsS характерна довольно значительная вариация состава, проявляющаяся как в повышении, так и в понижении отношения серы к мышьяку

► **Рис. 7.9.** Гантели As–S, создающие октаэдры вокруг атомов Fe в арсенипирите (а), и связанные по ребрам соседние октаэдры в этой структуре (б); атомы S – желтые шары, атомы As – фиолетовые шары, атомы железа расположены в центрах октаэдров, по Silva et al., 2015



от $\text{FeAs}_{1.08}\text{S}_{0.92}$ до $\text{Fe}_{0.99}\text{As}_{0.86}\text{S}_{1.14}$. Эти изменения в той или иной форме установлены во всех месторождениях арсенопирита.

Экспериментальное исследование системы Fe–As–S позволило установить устойчивость арсенопирита в области температур 400–750 °С. При этом отношение S/As зависит от температуры синтеза, увеличиваясь при ее понижении.

Широкий диапазон условий существования арсенопирита в земной коре определяет его присутствие в рудах большинства гидротермальных колчеданных месторождений. При этом состав арсенопирита непосредственно зависит от типа минерализации гидротермального месторождения. Схематически, по данным С.Г. Суставова, эта зависимость может быть представлена в следующем виде:

	Ранняя минерализация		Поздняя минерализация	
Сопутствующие элементы	Sn, W, Mo	Au, Fe, Bi	Cu, Pb, Zn	Sb, Ag, Hg
Отношение S/As	0.818–0.906	0.906–1.105	1.105–1.222	1.222–1.351

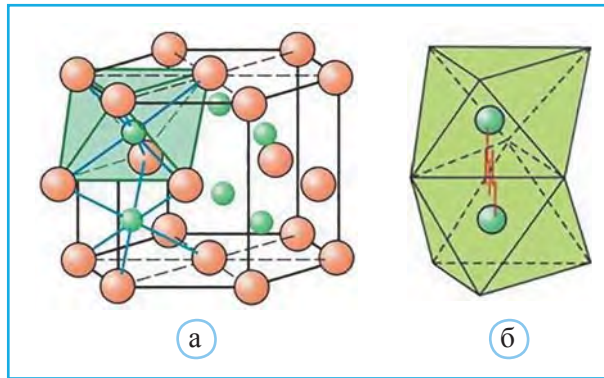
Таким образом, состав арсенопирита может служить основой для выявления типа минерализации гидротермального оруденения. Арсенопирит – главный источник мышьяка и весьма опасный загрязнитель окружающей среды.

Кроме того, арсенопирит является важным сопутствующим минералом золотоносных месторождений. Содержание золота в арсенопирите достигает 1 кг на тонну. При этом его состав может служить дополнительным критерием при оценке продуктивности Au-месторождений, поскольку наибольшей золотоносностью характеризуются руды, содержащие поздний арсенопирит с составом, близким к стехиометрическому.

Сульфиды с кластерными полиэдрическими группами

В модификациях ZnS , как и в пирите и изотипных минералах, комплектация благородногазовых оболочек вокруг атомов металла происходила за счет донорных электронов, предоставляемых атомами, способными переходить в анионное состояние. При недостатке таких электронов полиэдры атомов металла группируются в кластеры. В результате непосредственный контакт атомов металла приводит к образованию между ними металлических связей, в которые вовлекаются электроны, дополняющие их внешние валентные атомные оболочки и определяющие полупроводниковые и магнитные свойства таких халькогенидов. Этот тип связи характерен для пирротина Fe_{1-x}S – сложной производной никелина NiAs , в которой часть октаэдров, образованных расположенными по закону гексагональной плотнейшей упаковки атомами S, оказывается незаселенной атомами Fe. Эта же структура, но

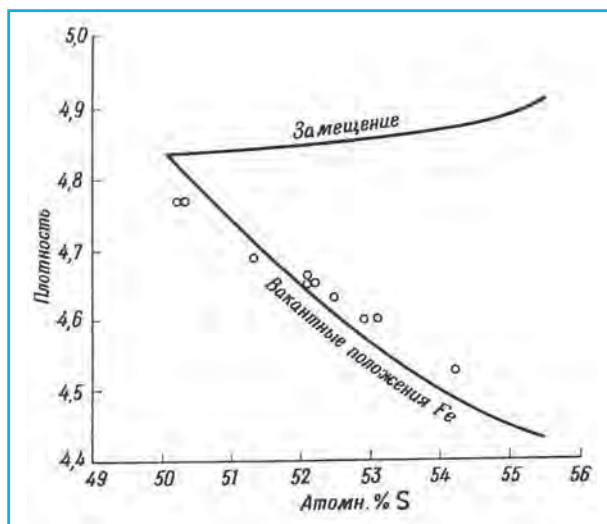
► **Рис. 7.10.** Структура троилита FeS (структурный тип NiAs) с полностью занятыми атомами Fe октаэдрическими пустотами (а). Колонки из связанных по граням октаэдров с атомами Fe, непосредственно обменивающимися электронами в структуре пирротина (б)



без Fe-вакансий соответствует троилиту FeS (рис. 7.10, а). Основная часть катионов железа в пирротине находится в 2-валентном состоянии, а значительно меньшая – в 3-валентном. Г.Б. Бокий с соавторами допускали, что все железо в пирротине окисляется двухвалентным, а часть атомов S вместе с протонами образуют группы (SH)⁻. Так или иначе, катионы Fe²⁺, как и в пирите, для комплектации криптоновой электронной оболочки нуждаются в 6 парах добавочных электронов. В пирротине на один катион Fe²⁺ приходится приблизительно один анион S²⁻, который в состоянии предоставить только 4 электронные пары. Кроме того, для Fe²⁺ в пирротине обосновано низкоспиновое состояние с радиусом 0.61 Å (радиус Fe²⁺ в высокоспиновом состоянии в пирите 0.78 Å), благодаря которому окружение крупных гантелей [S₂]²⁻ для этих катионов оказывается малоподходящим. Эти предпосылки определяют образование структуры пирротина, в которой Fe-октаэдры выстраиваются в колонки, «ложась» один на другой общей гранью, что позволяет атомам Fe непосредственно обмениваться собственными электронами (рис. 7.10, б). В итоге образования таких металлических связей каждый катион Fe²⁺ получает помимо восьми электронов, предоставляемых серой, еще четыре и полностью заполняет свою внешнюю валентную оболочку.

Нехватка предоставляемых серой электронов – причина присутствия в пирротине значительных количеств металлов, со следующими за Fe порядковыми номерами: Co, Ni и Cu. Большие порядковые номера этих атомов в Периодической таблице предполагают, что их электронные оболочки заполнены в большей степени, т.е. они нуждаются в меньшем количестве дополнительных электронов по сравнению с Fe. Таким образом, пирротин – один из основных природных источников Ni.

Помимо производной от NiAs гексагональной модификации с переменным составом Fe_{1-x}S пирротин характеризуется и моноклинной формой с более или менее постоянным составом Fe₇S₈, которая наряду с другими политипами Fe₉S₁₀, Fe₁₀S₁₁, Fe₁₁S₁₂ была установлена в природных образцах. В составе полиморфных модификаций пирротина фиксируется преобладание серы над железом. При этом трудно предполагать, что «лишние» атомы серы разместятся в структурных пустотах, которые для них слишком малы. Вариации состава пирротина можно объяснить либо замещением части атомов Fe на S, либо отсутствием части атомов Fe. Для ответа на этот вопрос А.В. Халл в 1933 г. оценил содержание серы в различных образцах и в



◀ Рис. 7.11. Зависимость плотности пирротина от его состава

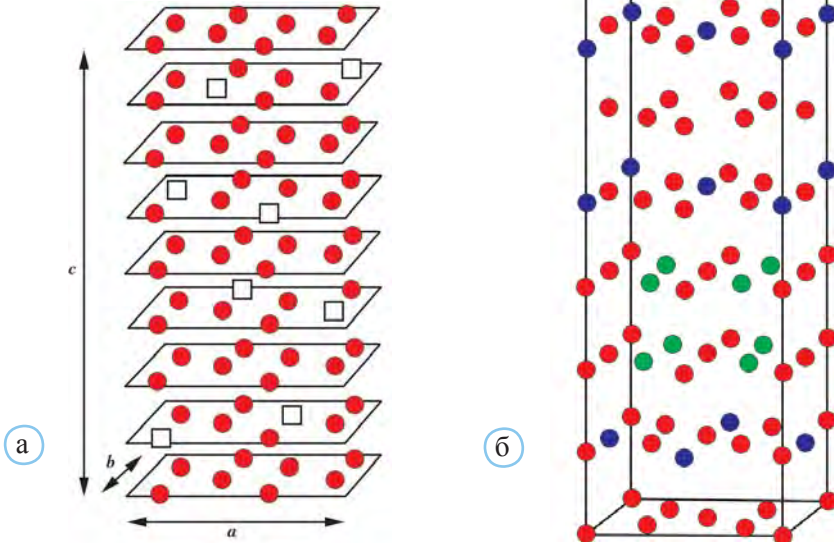
рамках обеих моделей рассчитал теоретические значения их плотности на основе определенных размеров элементарных ячеек. Полученные таким путем теоретические значения сопоставлялись с экспериментальными, и, таким образом, было доказано отсутствие в структуре части атомов Fe (рис. 7.11).

Вакансии Fe в гексагональном пирротине распределены статистически, тогда как в моноклинном — упорядоченно, сосредоточиваясь в каждом втором катионном слое (рис. 7.12). При этом параметр c в элементарной ячейке возрастает в два раза. Характер послойного распределения вакансий в моноклинном пирротине определяет его полиптипию в формировании 2-, 4-, 5-, 6- и 11-слойных структурных представителей (рис. 7.12). Эти формы моноклинного пирротина образуются в условиях пониженных температур и более медленной кристаллизации, тогда как гексагональный пирротин стабилен при температурах выше 290 °С.

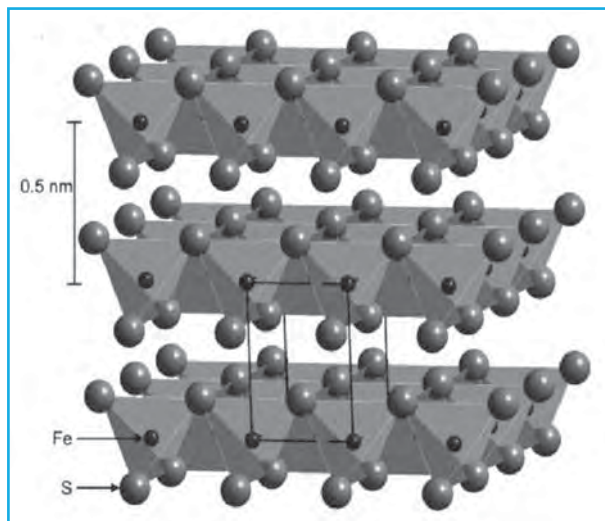
По составу пирротин близок тетрагональному макинавиту FeS_{1-x} , однако их структуры сильно различаются. Структура макинавита имеет ярко выраженный слоистый характер (рис. 7.13), который приближает ее к структуре литаргита PbO (рис. 6.26), приведенной в главе 6. В слоях макинавита атомы Fe расположены в тетраэдрах с необычайно короткими расстояниями Fe-Fe внутри слоя, равными 2.602 Å, тогда как крупные анионы S^{2-} препятствуют сближению соседних тетраэдрических слоев.

Обменные взаимодействия между атомами переходных элементов также характерны для кластерных структур никелина NiAs и миллерита NiS. В природном и синтетическом миллерите атом Ni, отдав два 4s-электрона, сохраняет восемь 3d-электронов и до 18 ему необходимо 10 электронов или 15 пар. Это число 10, возможно, определяет пятерную координацию Ni, предполагая как бы, что каждый анион S^{2-} , получивший от Ni два электрона и расположенный в вершине полуоктаэдра, в свою очередь, предоставит Ni два электрона. На самом же деле каждый анион S^{2-} связан с 5 атомами Ni, т.е. каждый S^{2-} передает Ni не 2, а 8/5 электронов, а 5 анионов S^{2-} из всего Ni-полуоктаэдра — только 8 электронов. Поэтому Ni-полуоктаэдры заполняют бесконечные пустые тригональные каналы, выполняемые их квадратны-

▼ **Рис. 7.12.** Схематическое изображение структуры политипа 4С пирротина Fe_7S_8 с вакансиями атомов Fe, расположенными в каждом втором слое вдоль оси [001], и с удвоенным параметром c никелина (а). Политип 5С пирротина Fe_9S_{10} с параметром $c = 5c$ никелина (б). На обоих рисунках показаны лишь позиции, занятые атомами Fe. Вакансии Fe на рис. а обозначены пустыми квадратами. Зеленые и синие кружки на рис. б – позиции Fe, заполненные наполовину. Только каждый пятый слой заселен полностью ▶



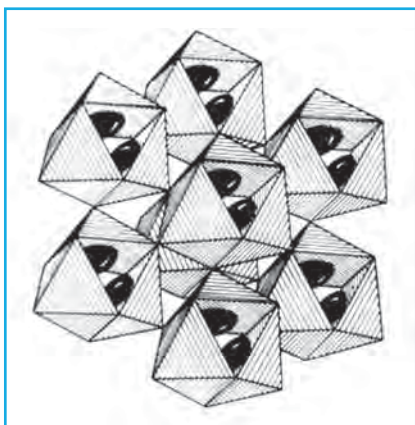
▶ **Рис. 7.13.** Структура макинавита FeS_{1-x} , по Jeong et al., 2008



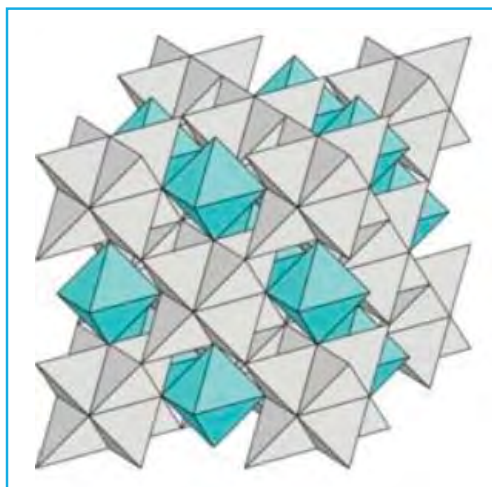
ми основаниями (рис. 7.14). Из этих оснований «выглядывают» атомы Ni, чтобы объединяться внутри каналов в тройки с полуметаллическим обменом электронами.

Миллерит – достаточно необычный в структурном отношении минерал с пятерной координацией Ni и поэтому он редок в природе. В основе же структуры никелина (NiAs) – гексагональная плотнейшая анионная упаковка из As с атомами Fe и Ni в октаэдрах. Другие незаполненные в плотнейшей упаковке полиэдры – тетраэдры, и именно их предпочитают атомы Fe и Ni в основном Ni-сульфиде – пентландите $(Fe,Ni)_9S_8$ (более распространенном в отличие от миллерита). Пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$ и продукт его изменений шпинелеподобный виоларит $FeNi_2S_4$ – главные минералы руд на Ni. Четыре атома S в вершинах тетраэдра предоставляют только 8 электронов, а Ni надо 10, поэтому выход – в создании кластера. Кластер создается путем «прилипания» 8 Ni-тетраэдров к пустому октаэдру, на гранях которого сосредоточены атомы (Fe,Ni). Эти кластеры $(Fe,Ni)_8S_8$ из 8 тетраэдров, расположенные в узлах F-ячейки, играют роль атомов Cl в структурном типе NaCl, а роль атомов Na – одиночный «девятый» атом (Fe,Ni) в октаэдрах, образованных атомами серы из вершин кластера (рис. 7.15).

Аналогичные кластеры из 8 тетраэдров выявлены и в (Cu,Ni,Fe)-сульфиде джерфшерите $K_6(Cu,Fe,Ni)_{23}S_{26}Cl$. При этом из четырех кластеров, приходящихся на элементарную ячейку пентландита, в джерфшерите сохраняются три, расположенные в центрах граней куба, а четвертый (в вершинах куба) – заменяется на атом Cl. Джерфшерит – необычный и редкий минерал, сочетающий в своем составе литофильные (K) и халькофильные (Cu,Ni,Fe) элементы. В последнее время совместимость подобных элементов в единой структуре выявлена у редких минералов чвилеваита $(Na(Cu,Fe,Zn)_2S_2$ и мурунсита $K_2Cu_3FeS_3$. При этом отмечено, что халькофильные свойства литофильных элементов (K, Cs и др.) проявляются в условиях высокой щелочности.



▲ Рис. 7.14. Структура миллерита NiS. Черные полусферы – атомы Ni, расположенные на внутренних гранях полуоктаэдров из атомов S, по Белову, 1976



▲ Рис. 7.15. Структура пентландита $(Fe,Ni)_9S_8$, по Белову, 1976

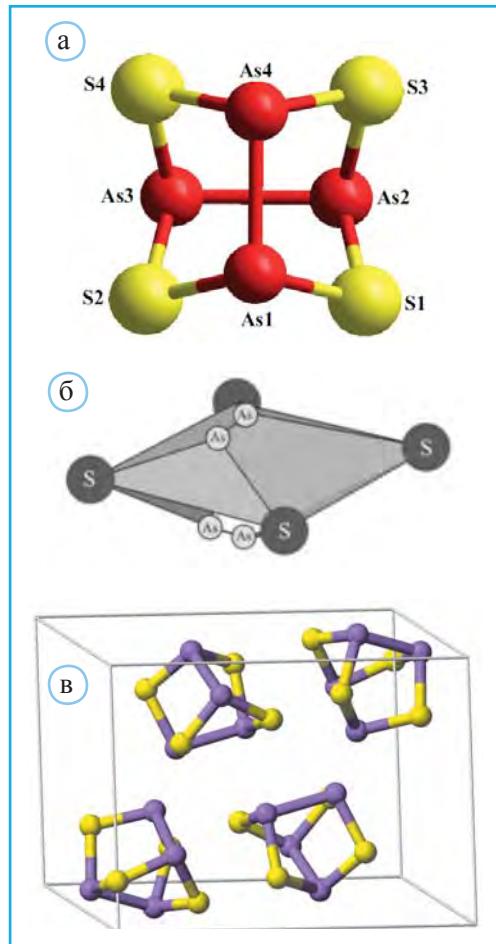
Простые сульфиды неполновалентных элементов

Атомы элементов Va подгруппы Периодической системы (As, Sb, Bi) характеризуются следующим строением внешних электронных уровней: $(n-1)d^{10}ns^2np^3$. В ряде сульфидных соединений в образовании межатомных связей с их стороны участвуют 3 и 5 электронов. Сохранение неподеленной электронной пары ns^2 , получившей название Е-пары, позволяет отнести эти элементы к категории так называемых неполновалентных. Содержащие эти элементы структуры могут служить интересными иллюстрациями предлагаемых природой решений для задачи комплектации внешних электронных оболочек.

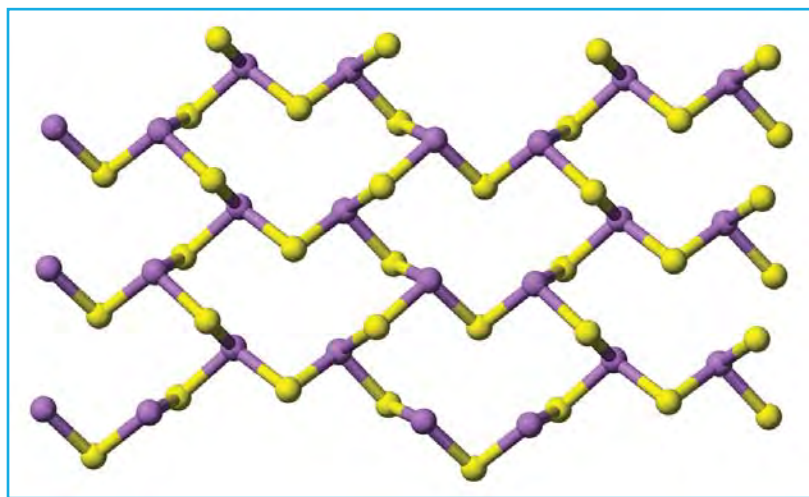
Одним из таких примеров является молекулярная структура реальгара As_4S_4 . Внутри молекулы выделяется квадрат из атомов S. Над и под плоскостью этого квадрата расположены атомы As (рис. 7.16). Отогнутые в одну сторону атомы As образуют связи между собой и с двумя атомами S.

Структура аурипигмента As_2S_3 может быть получена на основе молекулы реальгара, если отогнутые атомы As связать не непосредственно, а через атомы S. Таким образом, вокруг каждого As расположатся три атома S, а вокруг атома S – два атома As. Координацию As в аурипигменте Н.В. Белов называл «зонтичной», подразумеваемая под куполом неподеленную Е-пару и считая, что треугольное основание из атомов S прикрывает более компактную часть этого катиона. Такие уплощенные пирамиды AsS_3 соединяются по вершинам, образуя шестерные кольца и далее – гофрированные слои (рис. 7.17).

В обоих сульфиды не видно преимущественно катионной функции As или преимущественно анионной S. Во многих сульфиды и арсениды S^{2-} и



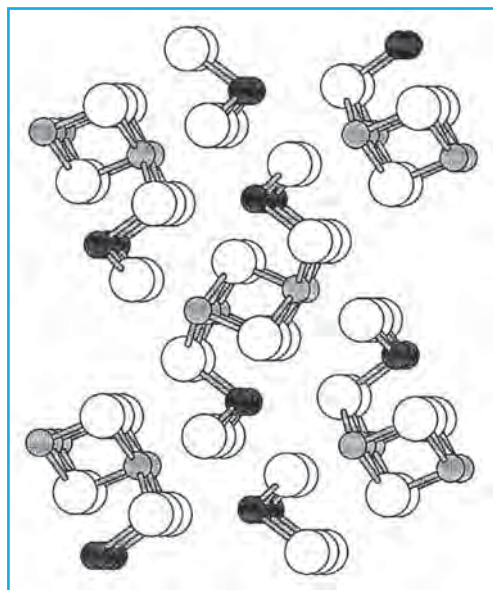
▲ **Рис. 7.16.** Молекула реальгара As_4S_4 (а и б), по Shpotyuk et al., 2018; расположение молекул As_4S_4 в элементарной ячейке реальгара (б): желтые шары – атомы S, фиолетовые – атомы As



▲ **Рис. 7.17.** Слоистая структура аурипигмента As_2S_3 с тройной (зонтичной) координацией атомов As (фиолетовые шары). Показан гофрированный слой из шестерных колец, по Gibbs et al., 2010

As^{3-} играют одинаковую роль, взаимно замещая друг друга. Лишь отношение атомных кларков (~500) делает значительно более распространенную серу ведущей по отношению к мышьяку. Одинаковая координация неполновалентных катионов отличает аурипигмент от стибнита (антимонита) Sb_2S_3 и висмутина Bi_2S_3 . Эти структуры

долго время оставались парадоксом, поскольку два кристаллографически независимых атома Sb и Bi соответственно имеют разные координации – тройную и пятерную (рис. 7.18).



▲ **Рис. 7.18.** Структура стибнита Sb_2S_3 , по Strunz, Nickel, 2001

Для объяснения этого эффекта Н.В. Белов проанализировал значения первых потенциалов ионизации ближайших к Sb ($Z = 51$) элементов. То, что у Xe ($Z = 54$) эта величина самая высокая среди элементов V периода, выглядит нормально. Менее привычно то, что у Ce ($Z = 58$) первый потенциал ионизации оказывается выше, чем у его соседей (159 ккал/г-атом по сравнению со 129 ккал/г-атом у La). Что это означает? Прежде всего то, что электронные конфигурации Xe и Ce более устойчивы и к ним должна стремиться электронная конфигурация сурьмы, возникающая при образовании хими-

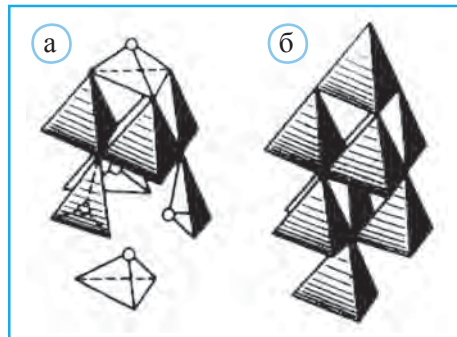
ческих связей. Тройная зонтичная конфигурация обеспечивает приближение Sb к Хе. При этом внешние электронные оболочки $Sb^{3+} - 4d^{10}5s^2$ приобретают 3×2 электрона, т.е. оказываются устойчивыми 18-электронными. Пятерная координация обеспечит приближение электронной конфигурации Sb^{3+} к Се ($4d^{10}5s^2 + 5 \times 2e = 22e$). По отношению к Хе ($Z = 54$) рассчитанный порядковый номер возрастает на 4 и становится равным порядковому номеру Се, т.е. 58. С числом внешних электронов, равным 22, наряду с 13, 14 и 18, включенными в «числовые законы» Н.В. Белова, приходится считаться, когда речь идет о переходных металлах с атомным номером, большим $Z_{Sn} = 50$. Таким образом, обе электронные конфигурации (Хе и Се) оказываются характерны для двух атомов Sb в антимоните.

Эти квазиквантовые закономерности легко прослеживаются и в других структурных типах, помогая разобраться в координационных числах катионов в образованных анионами полиэдрах, а также в возможностях изоморфных замещений между ними.

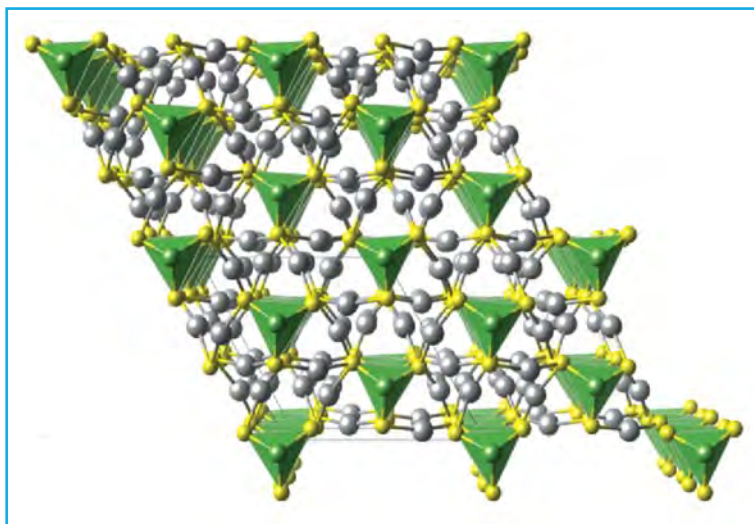
Структуры сульфосолей

Сульфосоли – минералы, сравнительно редко встречающиеся в полиметаллических гидротермальных рудных месторождениях. Это сложные халькогениды с общей формулой $A_xB_yC_z$, где $A = Pb, Cu, Ag, Hg, Tl, Fe, Mn, Sn^{2+}, Sn^{4+}$ и другие металлы, $B = As, Sb$ и Bi , находящиеся в основном в 3-ней координации, и анионы $C = S^{2-}, Se^{2-}$ и Te^{2-} .

Важно отметить, что в сульфосолях атомы As, Sb и Bi играют роль металлов, в отличие от сульфидов, где они выполняли близкую с серой функцию (например, арсенопирит $FeAsS$). Среди них достаточно емкую группу образуют тетраэдрические сульфосоли. В их структурах некоторые положения серы оказываются «пропущены», что приводит к аналогичной аурипигменту тройной зонтичной координации неполновалентных катионов As, Sb и Bi. Примером такой сульфосоли может быть акташит $Hg_3Cu_6As_4S_{12}$, в ромбоэдрической структуре которого при сопоставлении со сфалеритом легко выявляется «вакантная» позиция серы на оси 3-го порядка. Как и в сфалерите, в этой вершине должны стыковаться четыре тетраэдра. Однако ее отсутствие (рис. 7.19) приводит к тому, что атомы As оказываются



▲ **Рис. 7.19.** Структуры акташита $Hg_3Cu_6As_4S_{12}$ (а) и сфалерита (б), по Победимская и др., 1983. В акташите в центрах заштрихованных тетраэдров расположены атомы Hg и Cu. Белые кружки в вершинах уплощенных тетраэдров – атомы As



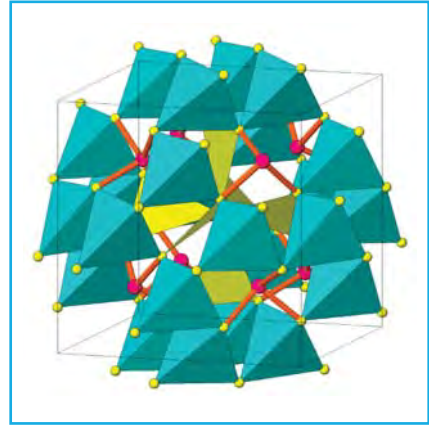
▲ **Рис. 7.20.** Структурный тип прустита Ag_3AsS_3 и пираргирита Ag_3SbS_3 : пирамиды AsS_3 в прустите и SbS_3 в пираргирите выделены зеленым цветом, серые шары – атомы Ag

ся в «ампутированных» тетраэдрах, приобретая тройную зонтичную координацию, и вместо пропущенного аниона S^{2-} в этом месте концентрируются четыре E-пары (8 электронов).

Подобную зонтичную координацию имеют атомы As и Sb в структурах прустита Ag_3AsS_3 и пираргирита Ag_3SbS_3 . При этом атомы Ag, формально находящиеся в тетраэдрах, смещаются к одному из их ребер, реально приобретая двойную координацию. Тем самым к одному 5s и десяти 4d-электронам катионов Ag^+ добавляются 4 электрона, т.е. их электронная конфигурация достраивается по правилу «13». В этих тригональных структурах атомы Ag образуют спиральные цепочки, закручиваются вокруг винтовых осей 3_1 пр.гр. $R\bar{3}c$, а уплощенные пирамиды As(Sb)S_3 , расположенные на осях 3, осуществляют связь между ними (рис. 7.20). Оба минерала наиболее распространены среди сульфоарсенитов и сульфоантимонитов серебра и имеют значение как источники этого металла. Наиболее часто они встречаются в ряде свинцово-цинково-серебряных месторождений Западного Верхоянья (Якутия).

К тетраэдрическим сульфосолям относятся и так называемые блеклые руды с общей формулой $\text{M}(1)_6\text{M}(2)_6[\text{XY}_3]_4\text{Z}$, где M(1) – катионы в тетраэдрической координации (Cu, Zn, Fe, Mg, Mn, Cd), M(2) – катионы в треугольной координации (Cu, Ag); X – As, Sb, Bi, Te; Y, Z – S, Se. Крайними членами в изотипной серии минералов этой группы с переменным отношением Sb/(Sb+As) являются теннантит с идеализированной формулой $4 \times \text{Cu}_3\text{AsS}_3$ и тетраэдрит $4 \times \text{Cu}_3\text{SbS}_3$. В основе их кубических структур – содалитоподобный (или сфалеритоподобный) каркас, образованный тетраэдрами $\text{M}(1)\text{Y}_4$. Шестерные кольца фонарей тетраэдрического каркаса центрируют атомы X (As в теннантите или Sb в тетраэдрите), имеющие тройную зонтичную координацию (рис. 7.21). Напротив четверных колец, ориентированных внутрь

фонарей, расположены шесть атомов $M(2)$ – Cu или Ag, связанные в первом приближении лишь с двумя атомами серы. Структуры минералов блеклых руд долгое время оставались предметом дискуссии. В настоящее время в основной модели в центре фонарей тетраэдрического каркаса установлен 13-й (Z) приходящийся на одну формульную единицу атом S или Se. Таким образом, $M(2)$ -атомы оказываются скорее в треугольниках, а 13-й атом S или Se – в центре октаэдра с атомами $M(2)$ в вершинах. Такие формулы блеклых руд на основе этой модели (например, теннантит $Cu_{12}As_4S_{13}$) указаны во многих минералогических справочниках. Кроме того, высказывается предположение о наличии в кристаллической структуре блеклых руд трех, а не двух металлических подрешеток и соответственно для них предполагается более сложная формула: $(Cu,Ag)_6Cu_4(Fe,Zn,Cu,Hg,Cd)_2(Sb,Te)_4S_{13}$.



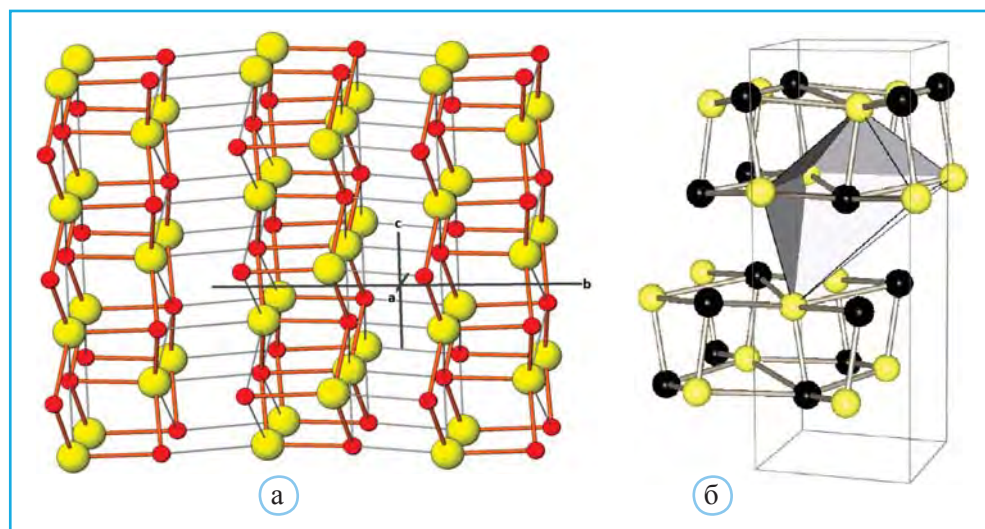
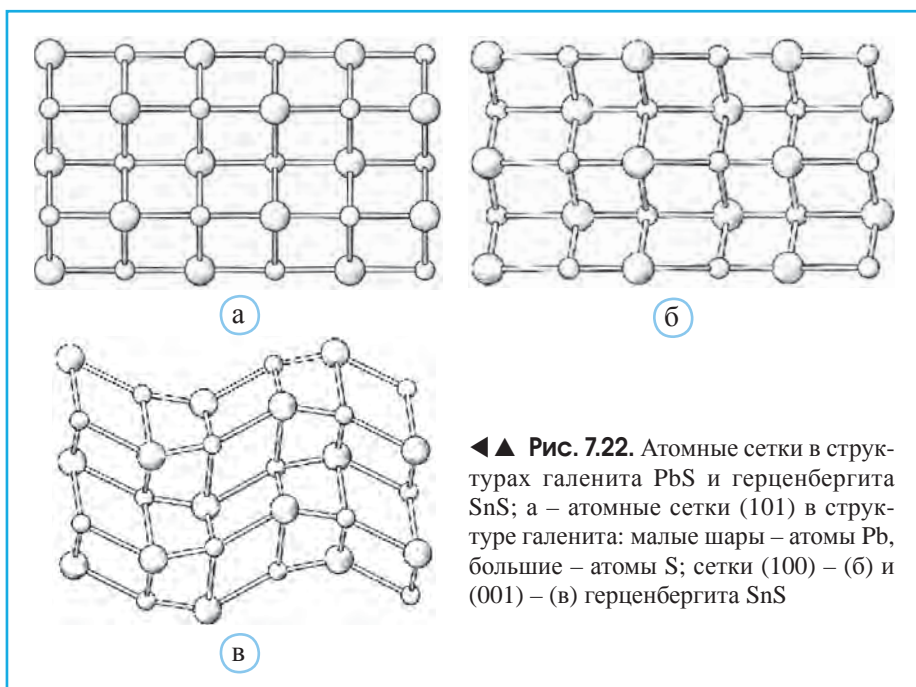
▲ **Рис. 7.21.** Структура теннантита $Cu_{12}As_4S_{13}$. Выделенные зеленым цветом тетраэдры заполнены атомами Cu, Fe и Zn (M1-позиция). Красные шары – атомы As. В желтых треугольниках, ориентированных внутрь центральной полости, размещаются атомы Cu в M(2) позициях, по Makovicky, 2018

Сульфосолевые нити в структурах минералов

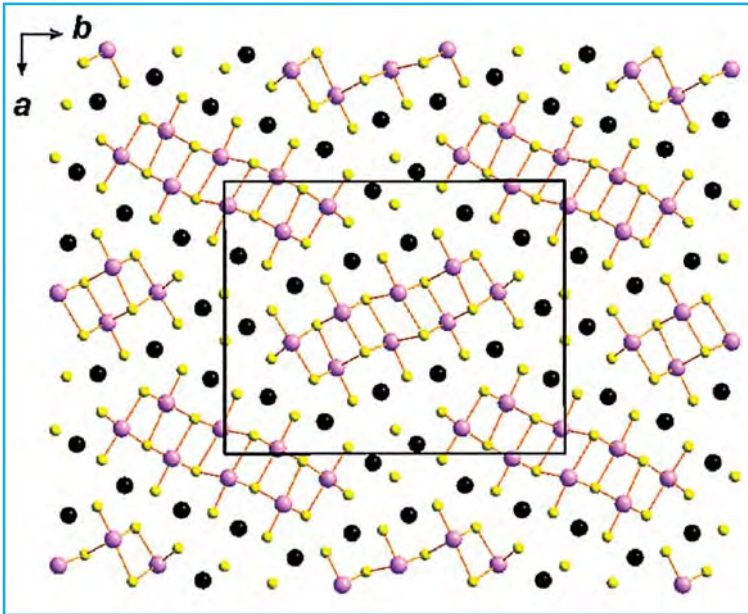
В рассмотренных структурах неполновалентные катионы As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} или Pb^{2+} имели тройную координацию, обеспечивающую им формирование благородногазовых электронных оболочек. Наряду с этим структуры большой группы сульфосолей характеризуются расположением этих катионов в плоскости квадратных оснований полуоктаэдров, образованных атомами S. Объединяясь по вершинам или через ребра квадратных оснований, полуоктаэдры создают сульфосолевые нити (цепочки), которые, в свою очередь, оказываются элементами стержней, колонок или блоков.

Прообразами (архетипами) большинства этих структур являются галенит PbS и герценбергит SnS (рис. 7.22). Обе структуры имеют много общего, но в герценбергите октаэдры вокруг атомов Sn значительно деформированы (рис. 7.23). Поэтому обычно они рассматриваются как полуоктаэдры SnS_5 или тригональные пирамиды SnS_3 , аналогичные пирамидам AsS_3 и SbS_3 в сульфосолях.

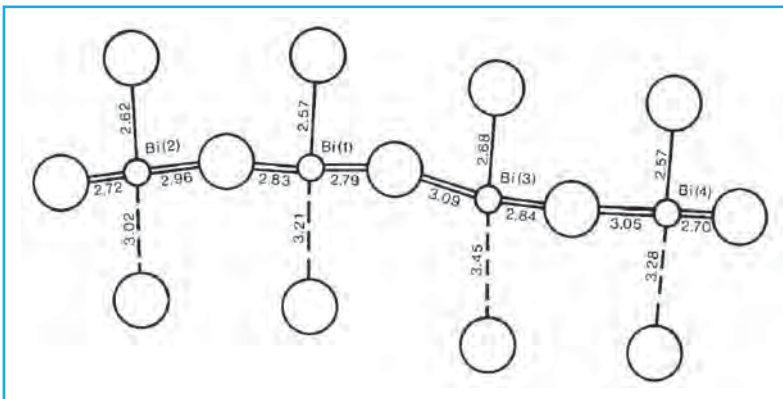
Примером сульфосоли со структурой, производной от галенита, может служить козалиит $Pb_2Bi_2S_5$. На рис. 7.24 приведено формализованное изображение его структуры, содержащей двоянные четырехрядные сульфосолевые ленты из связанных по ребрам полуоктаэдров BiS_5 . Соответственно ширину одной такой ленты состав-



▲ **Рис. 7.23.** Структура герценбергита SnS (α -SnS) со двойными слоями, в которых SnS_5 -полуоктаэдры связаны по ребрам. Отчетливо заметны более слабые межатомные связи между слоями (а), по Makovicky, 2018. Полиэдрическое изображение SnS_5 -полуоктаэдров (б). Неподделенные электронные пары у атомов Sn (черные шары на рис. б) ориентированы в сторону таких же атомов в соседних слоях, создавая между ними связи Sn-Sn, которые дополнительно укрепляются за счет удлиненных контактов Sn-S, по Ehm et al., 2004



▲ **Рис. 7.24.** Паркетная упаковка двойных четырехрядных сульфосолевых нитей из полуктаэдров BiS_5 в структуре козалита $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$. Фиолетовые шары – атомы Bi, желтые – атомы S, черные – атомы Pb



▲ **Рис. 7.25.** Четырехрядная лента Bi_4S_9 , образованная полуктаэдрами BiS_5 , в структуре козалита $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$. Ось ленты перпендикулярна плоскости рисунка, по Makovicky, 1993

ляют четыре сульфосолевые нити, показанные на рис. 7.25. Обозначенные на этом рисунке межатомные расстояния подтверждают полуктаэдрическую координацию атомов Bi. В связи с имеющейся у Bi неподделенной электронной парой шестой атом S, достраивающий Bi-полиэдр до октаэдра, удален на большее расстояние. Вариации размеров этих полиэдров определяются участием атомов Sb, замещающих атомы Bi в соответствующих позициях.

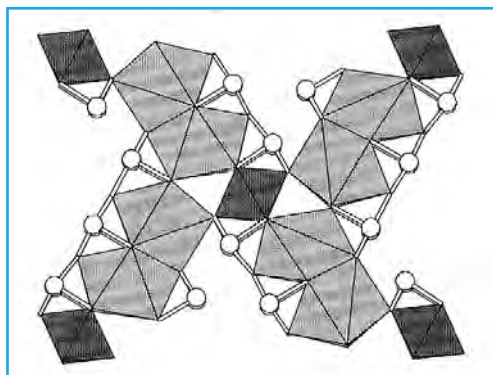


▲ **Рис. 7.26.** Объемная интерпретация атома неспаренного элемента с неподеленной электронной парой, расположенной в верхней более крупной части этой фигуры

Выше уже отмечалось, что пятерная координация у половины атомов Sb приводит в случае стибнита Sb_2S_3 к формированию Ce-подобной электронной конфигурации.

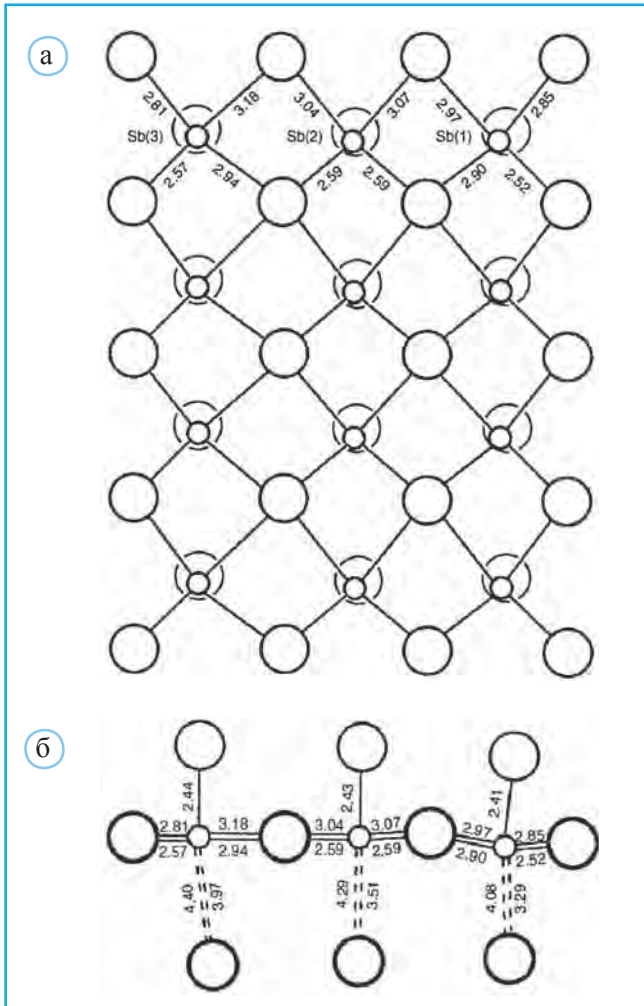
Во многих сульфосолях неподеленная электронная пара (Е-пара) у атомов неспаренных элементов располагается с внешней стороны квадратного основания полуоктаэдра. Связано это с тем, что, обладая определенным объемом, Е-пара не помещается внутри полуоктаэдра, который, по Н.В. Белову, прикрывает лишь «ножку» грибовидного образования (рис. 7.26), ассоциирующегося с атомом неспаренного элемента. Для «шляпки», в которой расположена Е-пара, требуется более просторное помещение, и оно создается добавлением к полуоктаэдру двух вершин, т.е. формированием над его квадратным основанием тригональной призмы с соответствующим увеличением к.ч. центрального атома с 5 до 7. Однако расстояния от центральных атомов As, Sb, Bi или Pb до дополнительной пары атомов S значительно превышают пять расстояний в полуоктаэдре и поэтому к.ч. 7 приходится записывать в виде $5 + 2$. Именно такую координацию имеют атомы Bi в галенобисмутине $PbBi_2S_4$. При крупном ионе Pb^{2+} достраиваемая полуоктаэдр тригональная призма может иметь дополнительные две вершины («шапочки», по Н.В. Белову). Эти вершины располагаются над двумя квадратными боковыми гранями тригональной призмы, формируя дополнительные полуоктаэдры. В свою очередь, эти полуоктаэдры становятся равноправными с основным и тем самым координационное число крупного атома Pb повышается до 9.

К сульфосолям этого типа следует отнести Pb-содержащий джемсонит – $FePb_4Sb_6S_{14}$ (рис. 7.27). В его структуре также содержатся уплощенные полуоктаэдры SbS_5 , которые цементируют полиэдрический каркас из Fe-октаэдров и Pb-семивершинников. Конфигурация производных от SnS сульфосолевых нитей и межатомные расстояния Sb–S приведены на рис. 7.28. На рис. 7.28, б отчетливо видно, что пятерная координация атомов Sb (следует обратить внимание на пары связей, выделенные



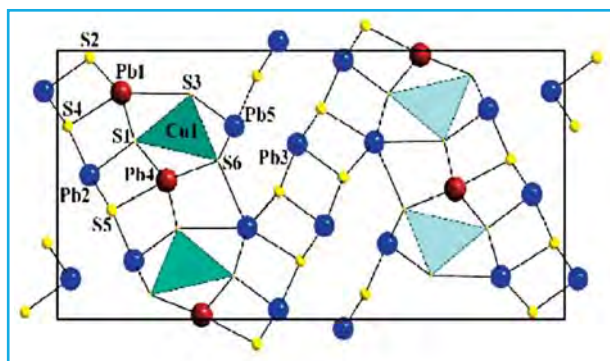
▲ **Рис. 7.27.** Структура джемсонита. Черным цветом выделены Fe-октаэдры, светло-серым – Pb-полиэдры, белые шары – атомы Sb, находящиеся внутри полуоктаэдров SbS_5 , которые участвуют в формировании трехрядных сдвоенных лент Sb_3S_7 , по Strunz, Nickel, 2001

сплошными линиями) дополняется двумя более удаленными атомами S (двойные пунктирные линии). Таким образом, с их участием полуоктаэдр SbS_5 надстраивается тригональной призмой, увеличивающей координационное число атомов Sb до семи.



▲ **Рис. 7.28.** Трехрядные двойные ленты Sb_3S_7 , образованные полуоктаэдрами SbS_5 в структуре джемсонита $FePb_4Sb_6S_{14}$: а – ось ленты ориентирована вертикально; б – ось ленты перпендикулярна плоскости рисунка, по Makovicky, 1993

Все варианты координационных полиэдров вокруг неполновалентных катионов проявились в модулированной структуре сульфосоли менегинита $CuPb_{13}Sb_7S_{24}$. При этом напротив неподеленной электронной пары атомов неполновалентных элементов оказываются два более удаленных атома S. В структуре этой сульфосоли (ее формализованная проекция (010) показана на рис. 7.29) заметны волнообразные изогнутые ленты, параллельные [010] и образованные Pb- и Pb/Sb-полуоктаэдрами



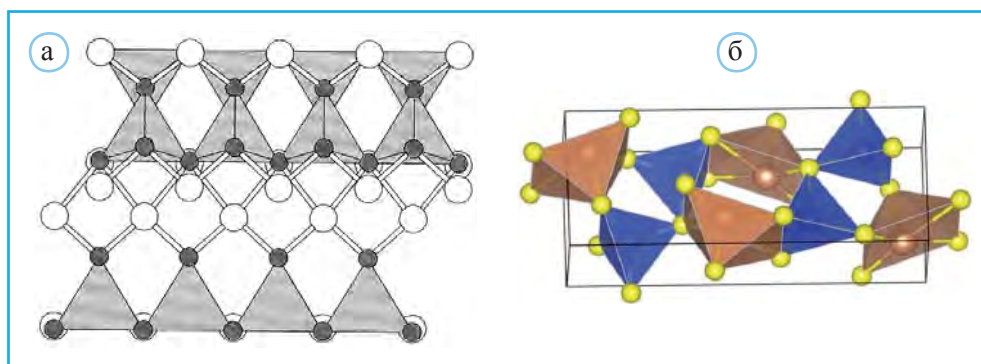
◀ **Рис. 7.29.** Структура менегинита $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$: красные шары – атомы Pb, синие – атомы Pb/Sb и желтые – атомы S. CuS_4 -тетраэдры (зелено-голубой цвет) расположены внутри волнообразных лент из Pb- и Pb/Sb-полуоктаэдров, по Bindi et al., 2017

с наиболее короткими расстояниями между центральным катионом и анионом S^{2-} . Координационные числа вырастают до 9, когда центральная позиция в полиэдре занята Pb, и уменьшаются до 7 с увеличением содержания в этой позиции Sb. Модулированный характер этой структуры связан с расщеплением Pb/Sb-позиций и упорядоченным распределением атомов Pb и Sb.

Подобно рассмотренному выше джемсониту менегинит относится к структурно-гомологической серии со SnS-элементами. В сдвоенных пятирядных лентах менегинита полуволна содержит пять полуоктаэдров в длину и два полуоктаэдра в ширину.

Кристаллические структуры халькостибита CuSbS_2 и эмплектита CuBiS_2 также рассматриваются как производные от структуры SnS (рис. 7.30). В этих структурах выделяются слои из вершинносвязанных тетраэдров CuS_4 , которые чередуются со слоями, образованными парами связанных по ребрам уплощенных квадратных пирамид $(\text{Sb,Bi})\text{S}_4$ с расстояниями $(\text{Sb,Bi}) - \text{S} > 3\text{Å}$. При этих расстояниях, меньших 3Å , тригональные пирамиды $(\text{Sb,Bi})\text{S}_3$ связаны по вершинам.

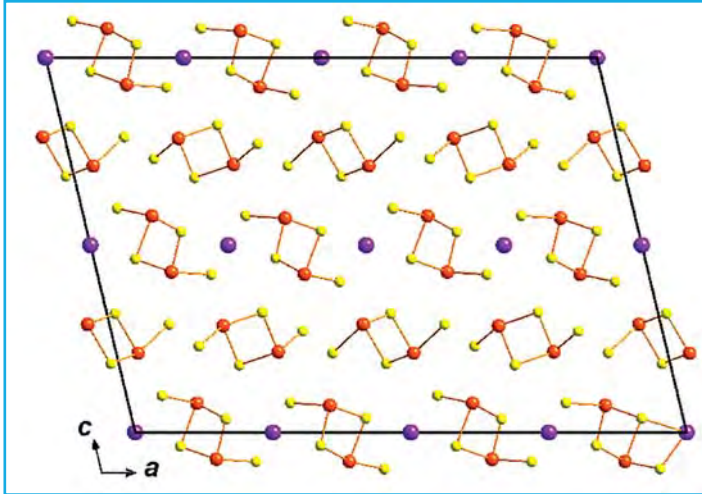
В структурах большой группы минералов отдельные сульфосолевые нити из полуоктаэдров, в квадратных основаниях которых размещаются неполновалентные катионы, соединяются в многорядные ленты. Ленты из двух таких нитей присутству-



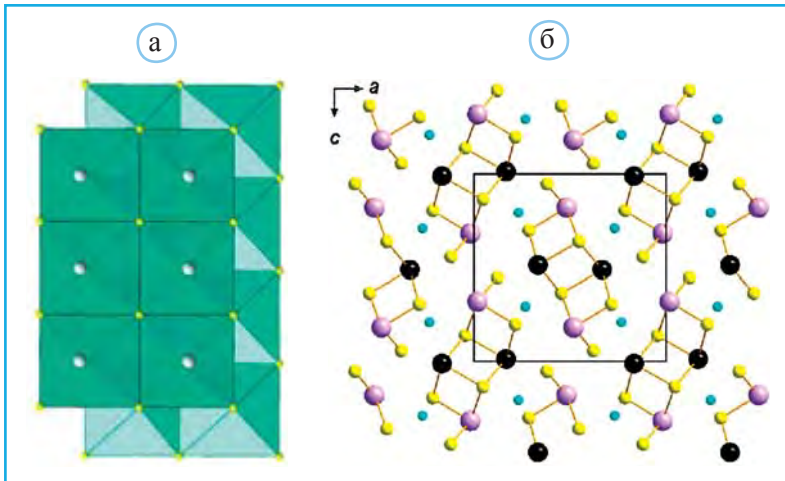
▲ **Рис. 7.30.** Структура эмплектита CuBiS_2 . Серым цветом выделены тетраэдры CuS_4 . Крупные шары – атомы Bi, по Strunz, Nickel, 2001. Структура халькостибита CuSbS_2 (б): коричневым цветом выделены Sb-полуоктаэдры, синим – Cu -тетраэдры, по Du et al., 2017

ют в ливингстоните HgSb_4S_8 (рис. 7.31). Имея наименьшую толщину, они должны открывать описание этого структурного семейства сульфосолей.

В структуре айкинита CuPbBiS_3 (рис. 7.32) выявлены четырехрядные сульфосолевые нити, на концах которых расположены Cu-тетраэдр, объединяющие их в



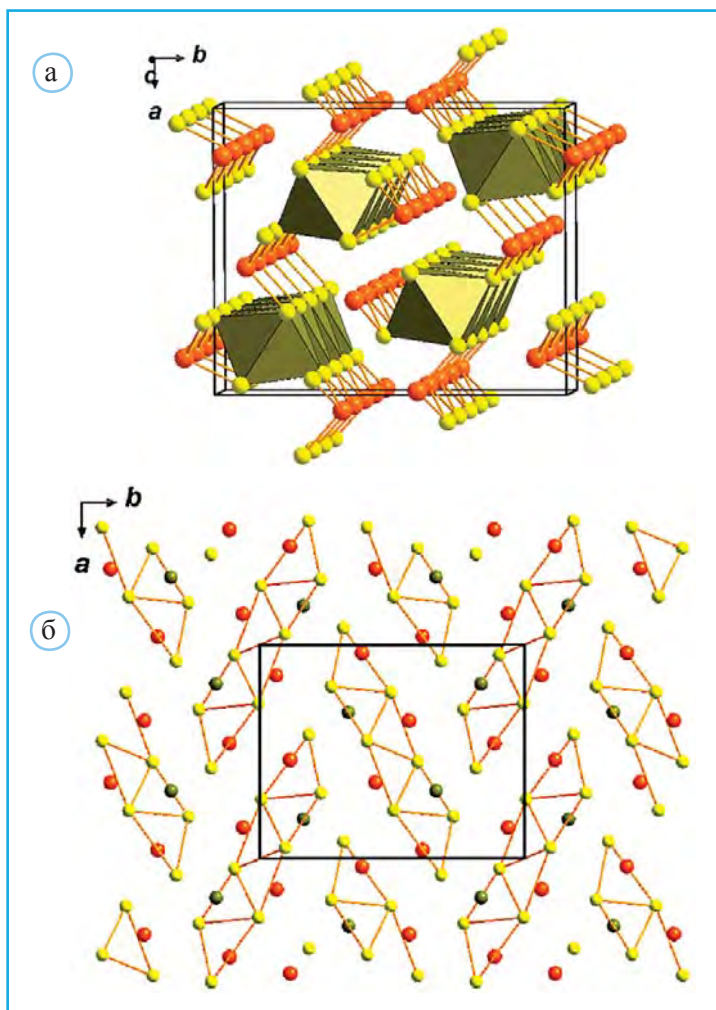
▲ **Рис. 7.31.** Структура ливингстонита HgSb_4S_8 . Показаны послойно расположенные двойные ленты из сульфосолевых нитей, образованных (Sb,S)-полиэдрами: красные шары – Sb, желтые – S. В каждом втором слое (001) связь между ними осуществляют атомы Hg (фиолетовые шары)



▲ **Рис. 7.32.** Структура айкинита CuPbBiS_3 . Формализованное представление двойных двухрядных сульфосолевых нитей из связанных по ребрам полуоктаэдров (а); проекция (001) структуры айкинита со двойными двухрядными лентами $[\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6]^{2-}$ (б). Черные шары – атомы Pb, фиолетовые – Bi, желтые – S, голубые – Cu. Для наглядности связи Cu–S не показаны

каркас. Минерал редкий, но в Березовском месторождении (Урал) айкинит служит хорошим признаком золотоносности кварцевых жил.

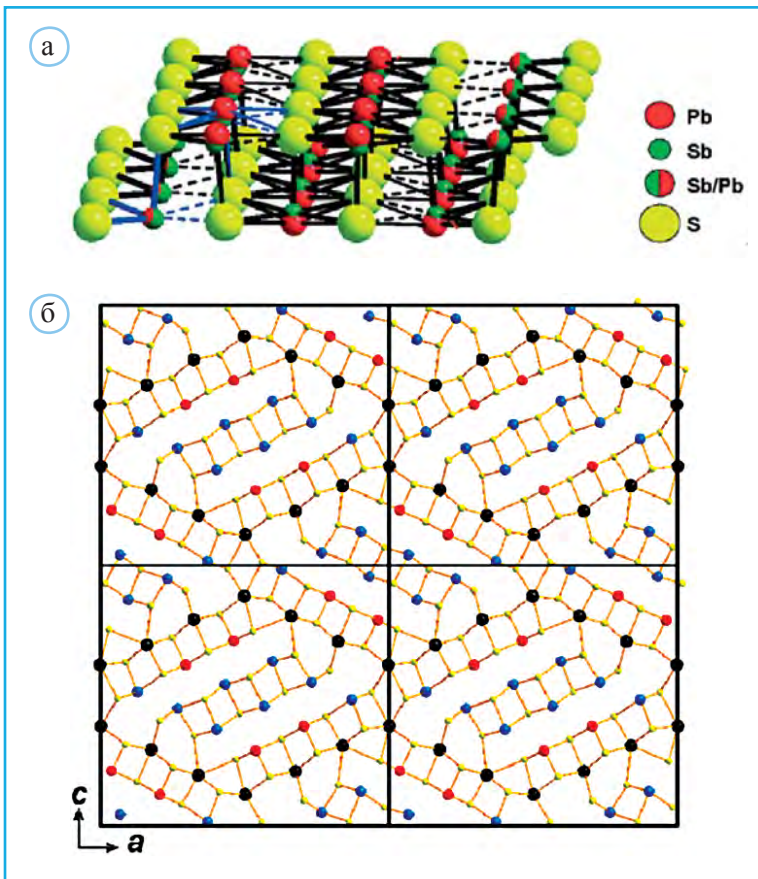
Три сульфосолевых минерала – бертьерит FeSb_2S_4 , клерит MnSb_2S_4 и гаравеллит FeSbBiS_4 (Bindi et al., 2005) образуют единую группу со структурами, производными от SnS . Колонки из связанных по ребрам октаэдров FeS_6 вытянуты вдоль $[001]$. Параллельно им ориентированы нити из связанных по ребрам SbS_3 и BiS_3 уплощенных тригональных пирамид, в которых $5s^2$ и $6s^2$ неподеленные электронные пары образуют отсутствующую четвертую вершину. Все три типа полиэдров образуют двоянные трехрядные ленты (рис. 7.33).



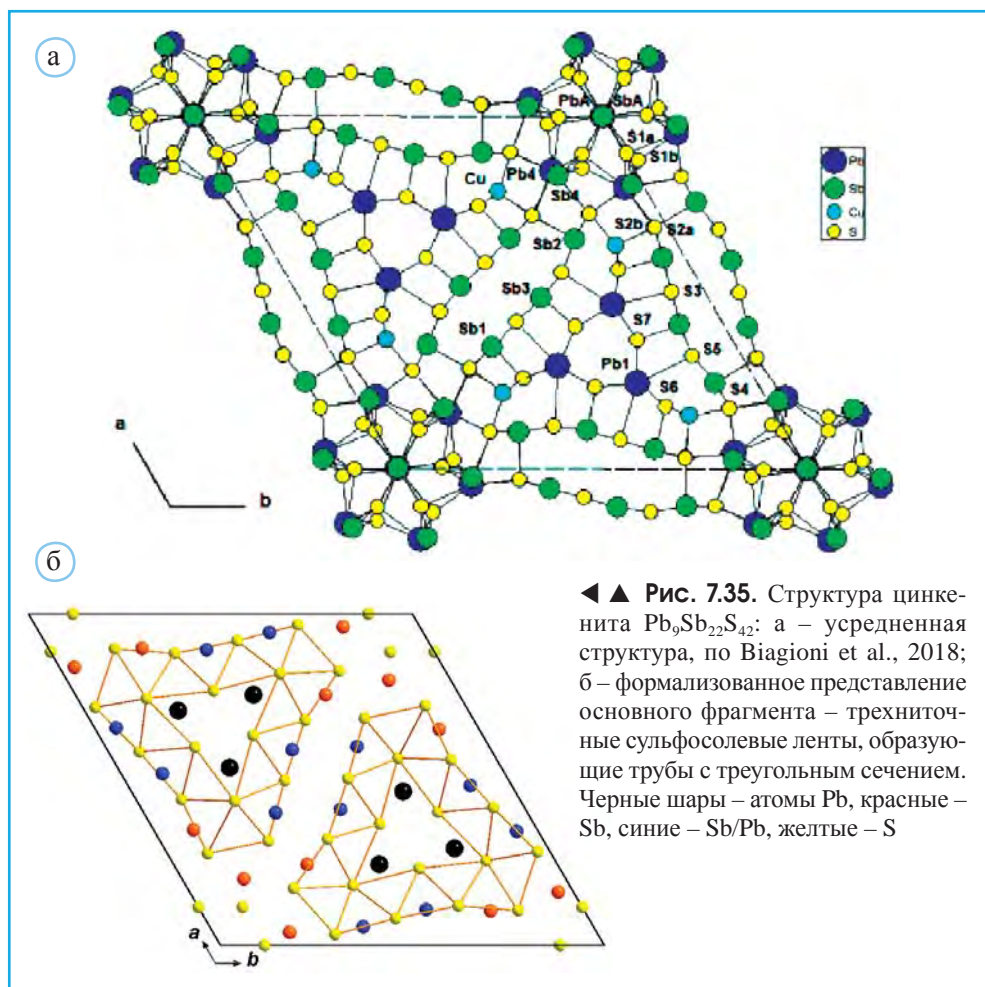
▲ **Рис. 7.33.** Структура бертьерита FeSb_2S_4 , содержащая колонки $[001]$ из связанных по ребрам FeO_6 октаэдров (оливковый цвет) и параллельные им сульфосолевые нити из уплощенных пирамид SbS_3 (атомы Sb – красные шары, атомы S – желтые) (а); формализованное изображение полиэдрических лент в структуре бертьерита (атомы Fe – оливковые шары) (б)

Структура буланжерита $Pb_5Sb_4S_{11}$ содержит два типа сдвоенных сульфосолевых лент в пропорции 1:1. Одна из них имеет состав $M_{12}S_{14}$, а другая – M_6S_8 ($M = Sb, Pb$). Таким образом, первая образована двенадцатью полуоктаэдрами MS_5 , а вторая – шестью (рис. 7.34). В работе (Schultz et al., 2017) отмечены слабые межатомные связи внутри лент $M_{12}S_{14}$, что позволяет рассматривать их как состоящие из двух частей M_6S_7 .

В ряде структур сульфосолевые нити образуют более сложные комплексы. В модулированной структуре цинкениита $Pb_9Sb_{22}S_{42}$, минерала, распространенного в месторождениях сурьмы, а также в других сульфидных рудах, трехниточные сульфосолевые ленты образуют трубчатые колонки треугольного сечения (рис. 7.35). Цинкениит – одно из наиболее распространенных соединений, кристаллизующихся в двойной системе $PbS-Sb_2S_3$.



▲ **Рис. 7.34.** Элемент 12-рядных сульфосолевых лент $M_{12}S_{14}$ в структуре буланжерита $Pb_5Sb_4S_{11}$, по Schultz et al., 2017 (а). Формализованная модель структуры буланжерита (б). Синие шары – позиции атомов Sb и Pb, черные – Pb, красные – Sb, желтые – S. Шести-рядные ленты образованы Sb/Pb-полуоктаэдрами; 12-рядные ленты состоят из двух половин с ослабленными связями между собой



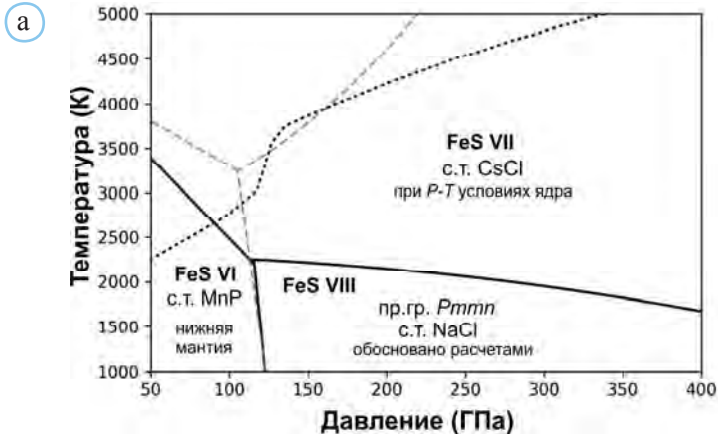
Атомы Pb расположены в трех-шапочных тригональных призмах с координационными числами 9, а атомы Sb – в уплощенных тригональных пирамидах с расстояниями Sb–S меньшими 2.70 \AA .

Сульфиды железа в ядре Земли

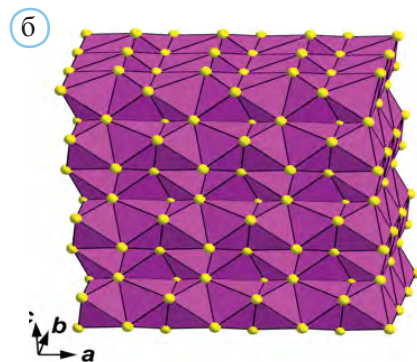
Подобно углероду и кремнию сера рассматривается как один из возможных партнеров железа и никеля в ядре Земли. Ее содержание оценивается в 1.9 мас.%. Соответственно в ряде публикаций в качестве предполагаемых в ядре сульфидов железа описываются соединения с относительно высоким отношением $Fe/S > 1$.

Их рассмотрение начнем с полиморфов троилита FeS. Этот минерал редко встречается в земных породах и более характерен для метеоритов. Троилит – самый распространенный сульфидный минерал на Луне: в образцах лунных базальтов, доставленных космическими кораблями, было установлено ~1% троилита. Он был открыт в метеорите, найденном в 1766 г. в итальянской провинции Модена. Свое название минерал получил в честь аббата Доменико Троили, который описал включения сульфида железа в упавшем метеорите.

Область высоких давлений на расчетной фазовой диаграмме FeS (Бажанова и др., 2017; Shorikov et al., 2018) выявляет поля устойчивости двух (из восьми) высокобарных полиморфов троилита – FeS VI и FeS VII (рис. 7.36, а). При этом более устойчивым в условиях ядра оказывается FeS VII со структурой типа CsCl, тогда как область кристаллизации FeS VI со структурным типом MnP (рис. 7.36, б) в большей степени соответствует температуре и давлению в основании нижней мантии.



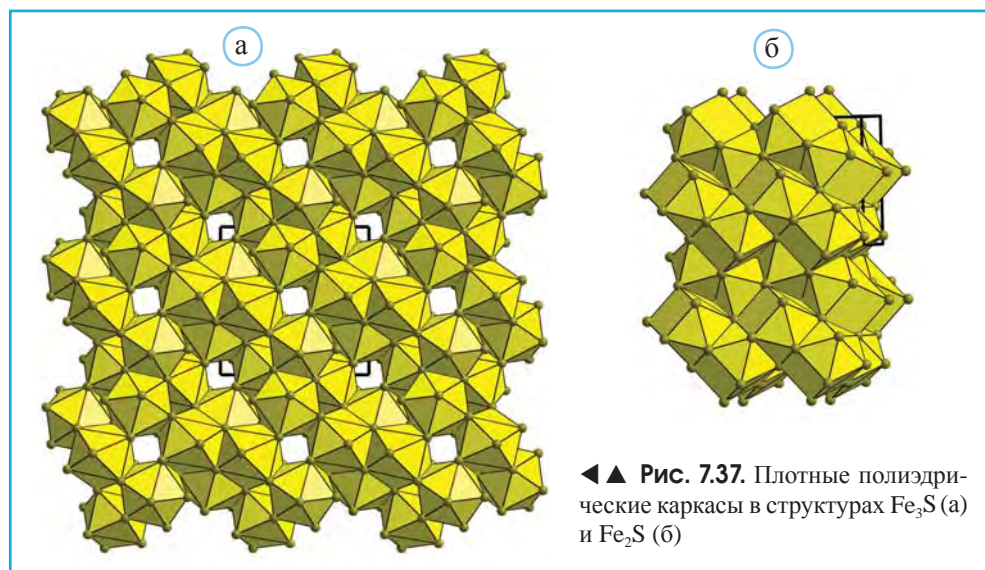
▲ **Рис. 7.36.** Область фазовой диаграммы FeS при высоких значениях температуры и давления (а): штриховые границы – данные (Бажанова и др., 2017), сплошные границы – уточненные данные (Shorikov et al., 2018), точечные линии – геотерма Земли. Структура FeS VI (с.т. MnP) – ромбически искаженная (пр.гр. Pnma) производная никелина NiAs (б). Атомы Fe расположены внутри связанных по граням и ребрам октаэдров, образованных атомами S (желтые шары на рисунке) ►



Согласно (Sherman, 1997), минералогически возможными сульфидами в ядре являются также Fe_7S и Fe_3S , имеющие структуры, производные от Cu_3Au . Однако несколько позже в отношении Fe_3S было высказано иное мнение (Fei et al., 2000). Рентгенографическое исследование этого соединения позволило связать его струк-

туру с близкими по составу фосфидами ряда других $3d$ переходных металлов: Cr_3P , Mn_3P , Fe_3P и Ni_3P (Owusu et al., 1972). Укороченные металл-металл связи определяют электрические и магнитные свойства этих соединений.

В соответствии с параметрами синтеза и результатами проведенных исследований (давление вплоть до 42.5 ГПа) Fe_3S вполне возможен в условиях переходной зоны, нижней мантии и даже ядра. Его структура, в основе которой каркас из SFe_6 полиэдров, представлена на рис. 7.37, а.



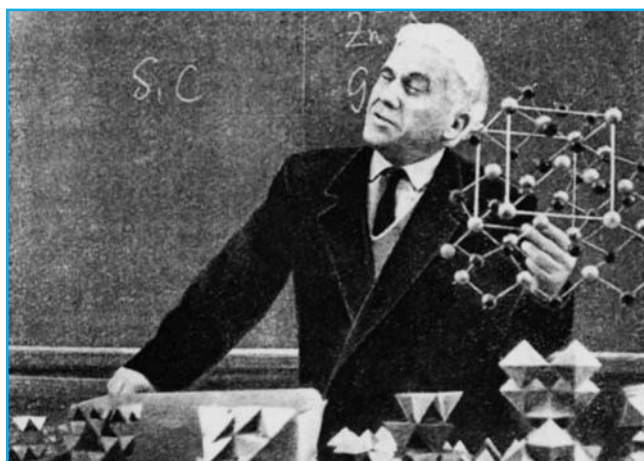
Геофизический интерес к этой фазе связан с ее возможным присутствием в ядре не только Земли, но и Марса. Отсутствие сейсмических данных пока не позволяет сделать вывод о том, является ли ядро Марса твердым или жидким. Вместе с тем космохимические соображения позволяют допустить присутствие в нем 14.2 мас.% S, и если Марс содержит твердое ядро, то 88% его состава должно приходиться на Fe_3S (Fei et al., 2000).

Теоретически смоделированная для давления 300 ГПа структура Fe_2S (рис. 7.37, б) содержит каркас из SFe_{10} полиэдров и также рассматривается как возможный компонент ядра Земли (Бажанова и др., 2017).

Общая характеристика структурных особенностей силикатов

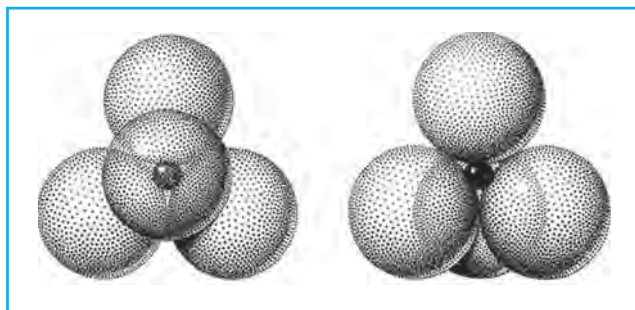
Одним из главных объектов структурной минералогии являются силикаты, составляющие более 95% земной коры и характеризующиеся слабой податливостью к взаимодействию с различными химическими реагентами. Именно это обстоятельство и определило особую эффективность метода РСА для изучения атомных структур силикатов. Неслучайно, что советская рентгенографическая школа сформировалась именно на основе структурного анализа силикатов.

Решающую роль в становлении российской школы рентгено-структурного анализа сыграли выполненные под руководством академика Н.В. Белова (рис. 8.1) успешные определения силикатных структур. Эти работы ввиду сложности и разнообразия строения силикатов, причины которых все еще не вполне понятны, внесли крупный вклад в развитие минералогии, материаловедения, неорганической химии и ряда смежных дисциплин (Пущаровский, 1986).



▲ Рис. 8.1. Н.В. Белов на лекции на Геологическом факультете МГУ (1967 г.)

В истории изучения кристаллических структур силикатов можно выделить два периода, первый из которых завершился к концу 1930-х годов. Уже на раннем этапе изучения силикатов была выявлена их главная структурная особенность – размещение атомов Si внутри тетраэдров из атомов O, чему благоприятствует отношение ионных радиусов $R_{Si}:R_O = 0,28$ (рис. 8.2).

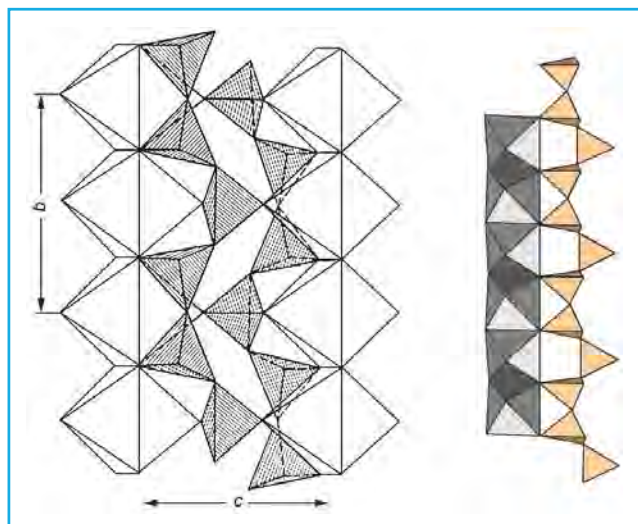


◀ **Рис. 8.2.** «Смотрящие» в противоположные стороны тетраэдры SiO_4

Основная часть расшифрованных в то время структур до некоторой степени случайно содержали ионы только двух размеров: крупные анионы O^{2-} и небольшие металлические катионы двух типов: магния-железа и кремния-алюминия. Соответственно кремнекислородная часть этих структур была представлена изолированными тетраэдрами $[SiO_4]$ или их производными. Это обстоятельство привело У. Брэгга, В.М. Гольдшмидта, Л. Полинга и других исследователей к выводу об очень большой жесткости построек из $[SiO_4]$ -тетраэдров.

Фундаментом для последующего исследования силикатных структур, несомненно, послужили выполненные Н.В. Беловым в 1937 г. переводы монографий В.Л. Брэгга «Структура силикатов», Э. Шибольда с тем же названием и В. Тэйлора «Природа алюмосиликатных основных структур и их свойства». Кроме того, начиная с 40-х годов XX в. Н.В. Белов со своими учениками в большой группе силикатов с крупными катионами (Na, K, Ba, группы редких земель и др.) установили другие структурные единицы – диортогруппы $[Si_2O_7]$, представляющие собой связанные по вершине два тетраэдра (рис. 8.3). В одной из своих лекций студентам геологического факультета МГУ Н.В. Белов сравнил положение, сложившееся в кристаллохимии силикатов в конце 40-х – начале 50-х годов, с известным кризисом в физике на рубеже XIX–XX вв. Дело в том, что выявившаяся распространенность диортогрупп $[Si_2O_7]$ в структурах с катионами иного размера отвергла утверждение о жесткости построек из SiO_4 тетраэдров и, наоборот, позволяла Н.В. Белову обосновать принцип приспособляемости кремнекислородных анионов к катионным мотивам. Тем самым давалось объяснение, почему в силикатах с небольшими катионами (Mg, Fe, Al) основным звеном служат Si-ортотетраэдры, а в силикатах с крупными катионами – диортогруппы $[Si_2O_7]$. Соответственно кристаллохимию силикатов стали разделять на две «главы»: первую, в которой основным элементом является тетраэдр $[SiO_4]$, имеющий общее ребро с октаэдром относительно мелкого катиона, и вторую, доминирующий фрагмент которой – диортогруппа $[Si_2O_7]$. При этом вершины диортогруппы $[Si_2O_7]$ опираются на ребра полиэдров более крупных катионов (рис. 8.3).

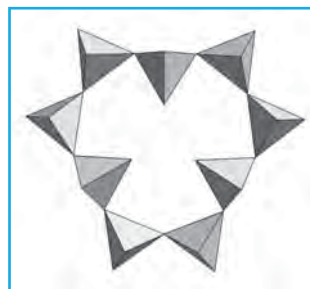
► **Рис. 8.3.** Соразмерность диортогрупп Si_2O_7 (элемента цепочек SiO_3) и ребер Ca-октаэдров в структуре волластонита CaSiO_3



Основой для этих заключений послужили результаты публикаций Н.В. Белова и его учеников, полученные после 1949 г. и посвященные структурным определениям турмалина, миларита, рамзаита, ильваита, диоптаза и десятков других минералов.

Предложенная Н.В. Беловым концепция формирования (Si,O) радикалов выглядит чрезвычайно обоснованно при сравнительном анализе силикатов с близким составом. В рамках этой концепции вхождение в структуру катионов среднего размера (Ti, Zr, Nb, Ta и др.) должно сопровождаться образованием так называемых компромиссных комплексов, т.е. включающих как ортотетраэдры, так и диортогруппы. Примером подобных комплексов может служить девятерное кольцо в структуре эвдиалита (рис. 8.4). Кремнекислородные комплексы, построенные полностью из диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, доминируют лишь в структурах, в которых крупные катионы явно преобладают по сравнению с Ti, Zr, Nb, Ta и т.д. Типичным примером структур этого типа может служить батисит $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{TiO})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ с цепочками из диортогрупп.

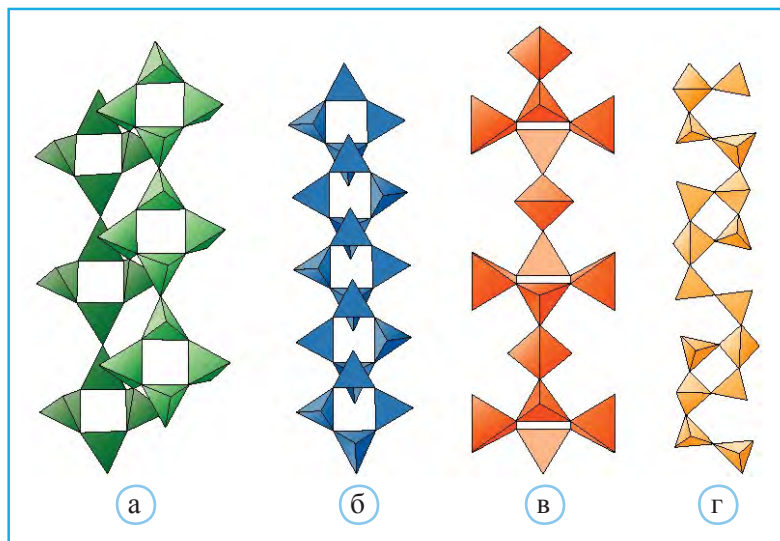
Приведенный фундаментальный тезис, впервые высказанный Н.В. Беловым в 1955 г., стал основой для развития новой структурной концепции силикатов, которая окончательно была сформулирована в его опубликованной в 1961 г. монографии «Кристаллохимия силикатов с крупными катионами», высоко оцененной учеными из разных стран. «Мы были не правы, что Si–O цепочка, будучи наиболее прочной частью, автоматически окажется наиболее жесткой частью. Белов и его школа показали противоположный подход», – позднее отмечал известный британский кристаллограф Дж. Бернал. В настоящее время этот качественный подход Н.В. Белова к определяющей роли катионов в силикатных структурах дополняется количественными



▲ **Рис. 8.4.** Девятерное кольцо из (Si,O) -тетраэдров в структуре эвдиалита

корреляциями между кристаллохимическими параметрами катионов и геометрическими особенностями (Si,O)-комплексов.

В наиболее распространенных классификациях силикатов (Ф. Махачки, У. Брэгг, И. Нарай-Сабо, Ф. Либау, Д.Ю. Пушаровский, Г.Б. Бокий) в качестве определяющего параметра используется тип сочленения $[\text{SiO}_4]$ тетраэдров. Если принять во внимание лишь состав (Si,O)-комплексов из тетраэдров и их наиболее бросающиеся в глаза геометрические особенности (например, период цепочек, число тетраэдров в кольцах, тип колец, образующих сетки и т.д.), то в настоящее время число различных кремнекислородных анионов превысило бы 120. Некоторое представление об этом разнообразии дают конфигурации лент из четверных колец в структурах силикатов (рис. 8.5). Можно предположить, что эта особенность кремния должна иметь общие предпосылки с расположенным над ним в IV группе Периодической системы углеродом, формирующим разнообразные структурные элементы в органических соединениях. Однако между кремнием и углеродом выявляются большие различия в характере образуемых ими химических связей [Либау, 1988]. Во-первых, атомы Si отличаются тем, что их четыре валентных электрона $3s^2 3p^2$ находятся дальше от ядра по сравнению с валентными электронами $2s^2 2p^2$ атомов С. Таким образом, расстояния между соседними С атомами оказываются значительно короче, благоприятствуя образованию двойных связей $\text{C}=\text{C}$, в то время как одинарные связи Si–Si хотя и известны, но оказываются гораздо слабее (энергия связи $\text{C}-\text{C}$ 346 кДж/моль, тогда как для Si–Si 222 кДж/моль). Другое отличие кремния от углерода проявляется в более высокой прочности связи Si–O (энергия связи Si–O 452 кДж/моль, а $\text{C}-\text{O}$ 358 кДж/моль). В атомах Si более высокий заряд ядра понижает энергию пустых $3d$ -орбиталей, и энергетически они оказываются близки $2p$ -орбиталям O. Таким образом, дополнительные π -компоненты, обусловленные боковым перекрытием



▲ Рис. 8.5. Кремнекислородные тетраэдрические ленты из четверных колец в структурах синтетических кристаллов $\text{Cs}_4(\text{NbO})_2[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$ (а), власовита (б), хейвиита (в) и нордита (г)

3d-орбиталей атомов Si и 2p-орбиталей атомов O, укрепляют связи между кремнием и кислородом, в результате чего экспериментально определяемые средние значения межатомных расстояний Si–O 1,626 Å оказываются меньше вычисленных 1,760 Å. Именно поэтому соединения, в которых атомы Si связаны мостиковыми атомами O, должны иметь большую устойчивость и меньшую реакционную способность.

Распространенность силикатов в природе и их применение в технологиях

Согласно современным взглядам, кремний и кислород входят в число сравнительно небольшой группы химических элементов – Si, Mg, Fe, Al, Ca и O, преобладающих как во Вселенной, так и на Земле, причем не только в земной коре, но и в глубинных геосферах (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Расчетные количества химических элементов, приходящиеся на 1 атом Si

Элемент	Вселенная	Земля	Земная кора	Мантия (увеличение глубины)	Пиролит
O	20,10	3,73	2,9	3,63–3,63	3,68
Na	0,06	0,06	0,12	$0,03-2 \cdot 10^{-3}$	0,02
Mg	1,08	1,06	0,09	0,97–1,09	1,24
Al	0,08	0,09	0,36	0,17–0,06	0,12
Si	1	1	1	1	1
P	0,01	–	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}-4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
S	0,52	–	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ca	0,06	0,06	0,14	0,05	0,09
Cr	0,01	–	$1 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,01
Fe	0,9	0,9	0,11	0,14	0,16
Ni	0,05	–	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$

Распространенность силикатов не связана с границами определенных геосфер нашей планеты. Силикатные минералы обнаружены в каменных метеоритах, на Луне, на Марсе (рис. 8.6, табл. 8.2) и в космической пыли. Размер отдельных установленных в межзвездном пространстве обломков пород, содержащих оливин, мелилит, циркон, пироксены, кварц, волластонит, полевые шпаты, нефелин и другие минералы, колеблется от сотых долей миллиметра до 10 см. Силикатные соединения принимают участие и в формировании таких растений, как рис, камыш, бамбук.



◀ **Рис. 8.6.** Марсоход Кьюриосити с установленным на борту рентгеновским аппаратом (размер – коробка от обуви). С августа 2012 г. по январь 2017 г. он проехал 15,26 км по поверхности Марса, анализируя минеральный состав горных пород

В человеческом организме содержание SiO_2 достигает 10 мг на 1 кг. При этом оксид кремния участвует в биосинтезе коллагена, вещества, формирующего в значительной степени волосы и ногти.

Таблица 8.2

Минеральный состав марсианских пород на пути движения марсохода Кьюриосити

Минерал	Содержание, мас.%
Плагиоклаз	30
Форстерит-Fe	16
Авгит	11
Пижонит	10
Магнетит	1.5
Ангидрит	1.1
Кварц	1.0
Санидин	1.0
Гематит	0.8
Ильменит	0.9
Аморфная масса	27

Ниже представлены объемные содержания основных породообразующих силикатов в континентальной коре:

Полевые шпаты 64%

Пироксены + амфиболы 9%

Кварц 18%
Биотит 4%
Оливин 1.5%
Всего 96.5%

Вместе с тем расчеты показывают, что это лишь 0,6% содержания силикатов в объеме всей Земли. Таким образом, как и в земной коре, силикаты должны доминировать и в мантии.

Силикаты характеризуются непрерывно возрастающим использованием в различных современных технологиях. Именно на их основе мировое производство цемента в настоящее время достигло 3.325 млрд т в год. В этой связи уместно напомнить высказывание В.И. Вернадского, который в 1933 г. в статье о кристаллохимии силикатов, опубликованной в *Zeitschrift für Kristallographie* писал: «Алюмосиликаты должны привлечь к себе гораздо большее внимание технологов, чем мы это видим сейчас. Минералы эти – тела очень распространенные, которые всюду нас окружают и которыми всегда можно располагать в любых количествах. В силу этого алюминий, кремний и их производные, несомненно, будут лежать в основе технологии будущего...».

Структурная минералогия силикатов

Среди 33 структур, расшифрованных в первые два года после открытия дифракции рентгеновских лучей, под № 28 упомянут кварц. Однако, несмотря на более чем 100-летнюю историю, темп рентгенографического изучения силикатов непрерывно растет и ежегодно публикуется более 100 работ, посвященных этой теме, а рентгенографическая база данных ISCD содержит ссылки на результаты более 9000 структурных исследований силикатов. Поэтому говорить о кристаллохимии такой обширной группы, как силикаты довольно непросто, и в этой части курса будут рассмотрены лишь важнейшие минералы, с различными типами кремнекислородных анионов, дающие представления о современном состоянии и проблематике минералогической кристаллографии этого класса.

Ортосиликаты

Среди породообразующих минералов к представителям основных структурных типов, содержащих ортотетраэдры, относятся группы оливина, граната, апатита-бритолита и др. Для этих минералов, где отсутствует конденсация анионотетраэдров, а также там, где она затруднена (сульфаты, молибдаты и др.), в качестве одного из главных критериев кристаллохимической классификации удобно выбрать

характер соединения Т-тетраэдров с катионными М-полиэдрами, характеризующимися следующими по прочности после Т–О связями М–О. При этом Н.В. Беловым показано, что такие катионы, как Nb, Ti, Zr, становятся равноправными партнерами Si в построении общего структурного мотива. Подобные постройку получили название «смешанные каркасы», и принципы их построения важны не только для систематики структур, но также и для выявления общих закономерностей строения химически различных соединений и прогноза физических свойств у кристаллов.

Структурный тип оливина

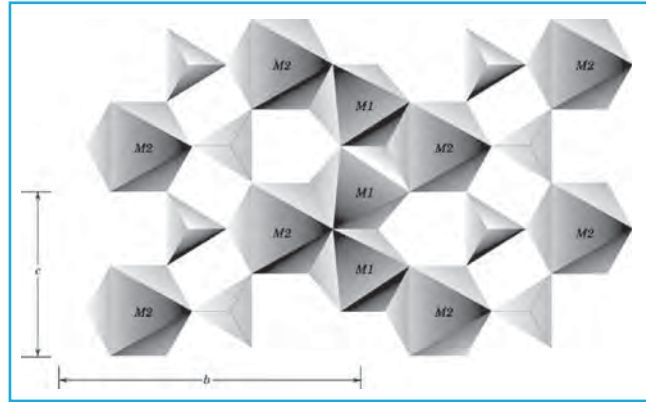
Минералогическая группа оливина $(Mg,Fe)_2SiO_4$ включает форстерит, Mg_2SiO_4 , фаялит Fe_2SiO_4 , либенбергит, $(Ni,Mg)_2SiO_4$, тефроит, Mn_2SiO_4 , монтичелит, $CaMgSiO_4$, кирштейнит, $CaFeSiO_4$, глаукохроит, $CaMnSiO_4$ (рис. 8.7).



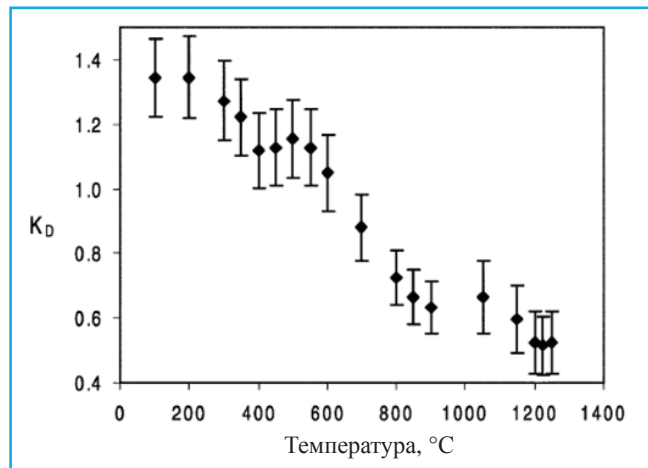
▲ Рис. 8.7. Кристаллы форстерита (а), фаялита (б), монтичелита (в) и глаукохроита (г)

Структуры этих минералов можно описать как искаженную гексагональную плотнейшую упаковку атомов O с заполнением двухвалентными катионами половины октаэдрических пустот и катионами Si^{4+} 1/8 тетраэдрических пустот. В полиэдрическом каркасе оливина отчетливо выделяются октаэдрические ленты со стержнями из M_1 -октаэдров и «зубцами» из M_2 -октаэдров (рис. 8.8). В сечении, перпендикулярном a -оси, соседние ленты проложены Si-ортотетраэдрами, совместно с которыми

► **Рис. 8.8.** Полиэдрический каркас в структуре оливина

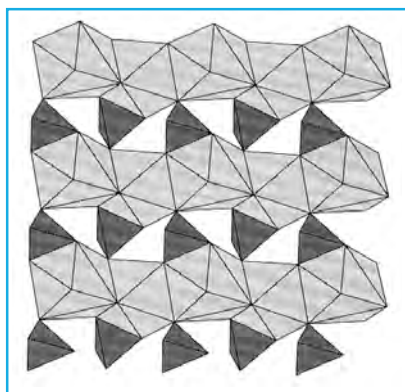


► **Рис. 8.9.** Температурная зависимость коэффициента распределения атомов Fe и Mg в структуре оливина с составом $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_2[\text{SiO}_4]$, по Redfern et al., 2000



они образуют слои. Симметрично связанные, соседние вдоль a -оси слои сдвинуты на $0.5 b$ -трансляции. Большое число реберных связей приводит к существенному искажению катионных октаэдров и Si-тетраэдров. Характер распределения атомов Fe и Mg в октаэдрах M1 и M2 связан с температурой кристаллизации и оценивается коэффициентом распределения $K_D = [\text{Fe}_{M1}] \cdot [\text{Mg}_{M2}] / [\text{Fe}_{M2}] \cdot [\text{Mg}_{M1}]$. При температуре ниже 630°C атомы Fe стремятся занять более жесткие, centrosymmetric октаэдры M1, а атомы Mg – более крупные октаэдры M2, сквозь которые проходят зеркальные плоскости симметрии. При этом значение $K_D > 1$. Выше этой температуры их предпочтения меняются и атомы Fe располагаются в более крупных октаэдрах M2. Таким образом, полное разупорядочение катионов в структуре оливина соответствует $K_D < 1$, а твердый раствор оливина становится менее идеальным при возрастании температуры (Redfern et al., 2000) (рис. 8.9).

Стержневой M_1 -октаэдр – менее стабильный полиэдр. Известны оливиновые структуры, в которых часть атомов Fe покидают эту позицию и выходят в междоузлия. Неслучайно, что и в лайхуните (окисленной разновидности фаялита $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}_{0.5}^{2+}\square_{0.5}[\text{SiO}_4]$ с моноклинно-искаженной структурой) Fe-вакансии сосредото-



▲ **Рис. 8.10.** Структура ларнита β - Ca_2SiO_4 . Ca-восьмигранники выделены светло-серым цветом, SiO_4 -тетраэдры – черным (по Strunz, Nickel, 2001)

в M_1 -октаэдрах (NiMgSiO_4). В отличие от природных оливинов, в которых Ca – самый крупный катион, синтетические соединения с этим с.т. существуют в очень широком диапазоне катионных замещений от Ni^{2+} с радиусом 0,07 нм до Ba^{2+} с радиусом 0,136 нм. Примерами несиликатных минералов, кристаллизующихся в этом с.т., служат хризоберилл Al_2BeO_4 , трифилин LiFePO_4 и синхалит MgAlBO_4 .

В качестве общего вывода можно заключить, что структурный тип оливина достаточно стабилен, когда катионы среднего размера (Mg, Fe, Mn, Ni, Zn) статистически распределены в этой структуре в позициях M_1 и M_2 . Кальцио-оливин α - Ca_2SiO_4 , с атомами Ca в обеих позициях M_1 и M_2 чрезвычайно неустоек со структурой оливина и на смену ему приходит моноклинный ларнит β - Ca_2SiO_4 . Его структура содержит колонки из связанных по граням Ca-восьмигранников, которые, имея общие ребра с Si-тетраэдрами (рис. 8.10), формируют трехмерный каркас.

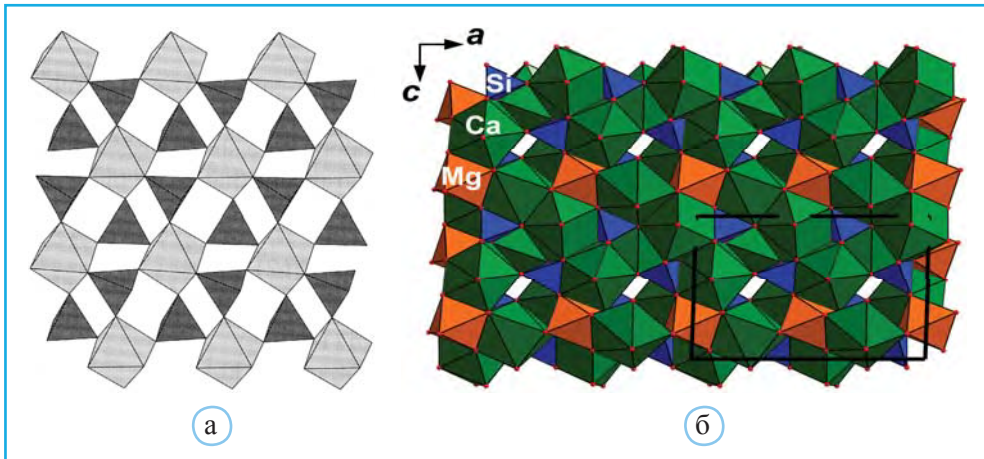
Другие высокобарные ортосиликаты, минералогически возможные в верхней мантии и в переходной зоне

Абсолютно иной структурный тип по сравнению с оливиноподобным монтичелитом (отношение Ca : Mg = 1:1) формируется у мервинита $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ (отношение Ca : Mg = 3:1). В его структуре (рис. 8.11) атомы Ca и O образуют плотнейшую упаковку. Атомы Mg, расположенные в октаэдрах, и атомы Si – в тетраэдрах, создают глазеритовые (глазерит – $\text{K}_2\text{Na}[\text{SO}_4]_2$) псевдогексагональные слои (рис. 8.11, а). Их основной элемент – «зубчатые шестерни» из центрального Mg-октаэдра, разделяющего все свои вершины с шестью Si-тетраэдрами. Связь Mg-октаэдров и Si-тетраэдров по вершинам предполагает минимальное катион-катион отталкивание. В результате получается исключительно плотный полиэдрический каркас, опреде-

точены именно в расщепившейся M_1 -позиции, занятой катионами Fe^{2+} . Аналогичное явление фиксируется и в производной от оливина моноклинной структуре саркопсиды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, в которой единая в оливиновой структуре правильная система точек M_1 распадается на две, одна из которых занята атомами Fe, а вторая вакантна.

Наиболее типичный состав оливинов земной коры соответствует формуле $\text{Fo}_{0,89}\text{Fa}_{11}$, в которой Fo означает форстеритовый компонент Mg_2SiO_4 , Fa – фаялитовый Fe_2SiO_4 , а подстрочные индексы – соответствующие молярные доли.

Основными катионами в природных силикатных оливинах являются Ca, Fe, Mg, Mn. При этом Ca преимущественно содержится в M_2 -октаэдрах (монтичелит CaMgSiO_4), а Ni –

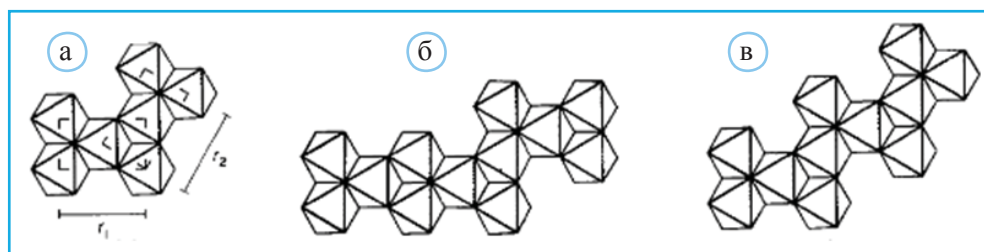


▲ **Рис. 8.11.** Псевдогексагональный (глазеритоподобный) слой из Mg-октаэдров и Si-тетраэдров в структуре мервинита (а). Общий вид структуры мервинита (б)

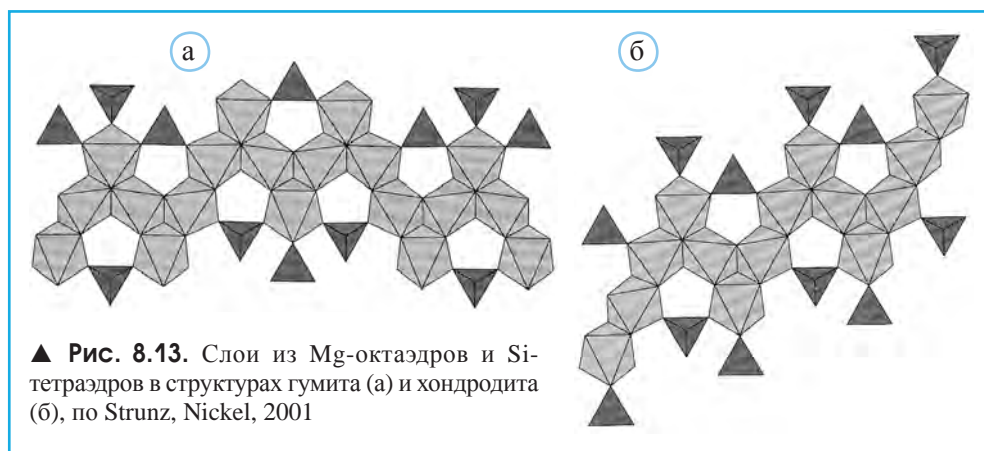
ляющий стабильность мервинита в условиях верхней мантии вплоть до давления 3.8 ГПа и температуры 1500 °С. Объем 1 атома О в его структуре 20.4 \AA^3 меньше по сравнению с другими Са-силикатами, которые при высоких давлениях сменяются этим минералом. Допускается, что мервинит может оказаться аккумулятором Na и K в верхней мантии.

Со структурой оливина часто сравнивают структуры минералов группы гумита, включающей норбергит $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$, хондродит $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$, гумит $3\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$ и клиногумит $4\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{Mg}(\text{F},\text{OH})_2$. Приведенные формулы подчеркивают структурную близость минералов этой группы с оливином, проявляющуюся в заполнении катионами Mg^{2+} половины октаэдрических пустот плотнейшей упаковки из анионов O^{2-} . Однако количество тетраэдрических пустот, занимаемых атомами Si, различно: в оливине атомы Si заполняют 1/8 тетраэдрических пустот, в норбергите 1/12, в хондродите 1/10, в гумите 3/28, а в клиногумите 1/9. Все же главное различие структурно-минералогических групп оливина и гумита определяется разным порядком заполнения октаэдрических пустот. В ряде работ последних лет при интерпретации катионного мотива оливиноподобных структур рассматривается характер повторяемости звена, состоящего из пяти катионных октаэдров, так называемой «бабочки». Эта группировка как основной элемент оливиноподобных структур была впервые выделена П.Б. Мором при описании структуры лейкофиницита. Символы r_1 и r_2 на рисунке обозначают по-разному ориентированные группировки из пяти катионных октаэдров. На основе этих символов катионный мотив лейкофиницита $3\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]\text{Mn}(\text{OH})_2$ может быть передан как $r_1r_1r_2r_1r_1r_2$, а оливина — $r_1r_2r_1r_2$ (рис. 8.12).

Вместе с тем с помощью подобных группировок, оказывается, совершенно невозможно описать структуры минералов группы гумита (рис. 8.13), хотя некоторую структурную близость октаэдрических элементов можно уловить. Таким образом, не раз отмечавшееся структурное подобие минералов семейства гумита и оливина в



▲ **Рис. 8.12.** Две различно ориентированные октаэдрические ячейки (r_1 и r_2), состоящие из пяти октаэдров и используемые для выявления подобия близких оливиновых структур (а). Основной катионный мотив лейкофеницита передается символами $r_1r_1r_2r_1r_1r_2$ (б) и оливина – $r_1r_2r_1r_2$ (в), по White, Hyde, 1983

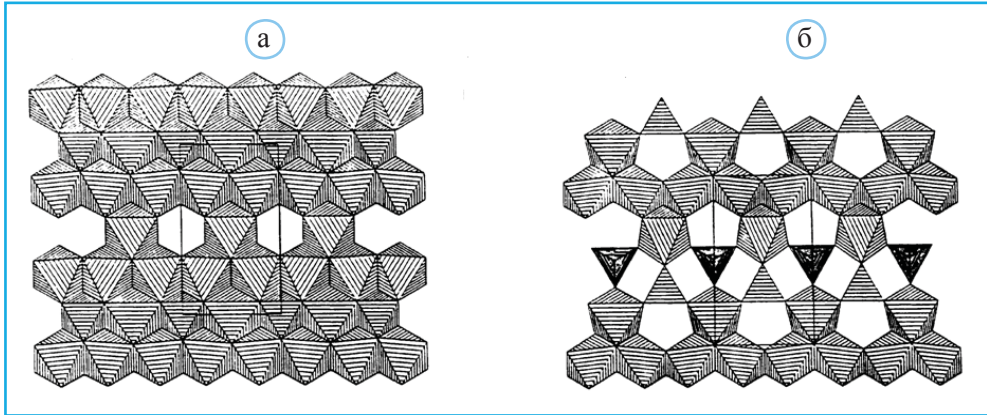


▲ **Рис. 8.13.** Слои из Mg-октаэдров и Si-тетраэдров в структурах гумита (а) и хондродита (б), по Strunz, Nickel, 2001

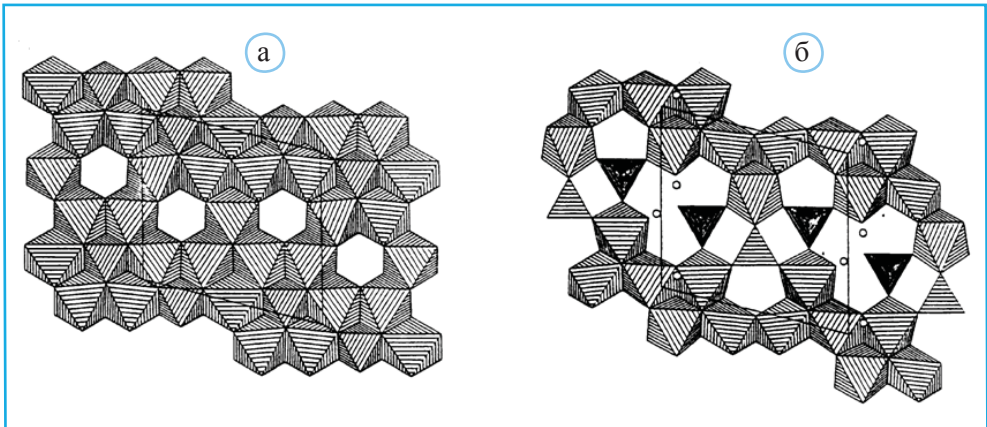
действительности недостаточно очевидно. Особенности состава и структуры минералов гумитовой группы позволяют рассматривать их как возможные аккумуляторы летучих компонентов (фтор) и воды (группы OH^-) в пределах верхней мантии в интервале глубин 50–150 км, т.е. при температурах 1000 °С.

В связи с этим допущением в последнее время выполнен ряд исследований по синтезу и структурной характеристике Mg-силикатов, минералогически возможных в условиях переходной зоны на глубинах 400–500 км. На рис. 8.14 и 8.15 изображены структуры двух соединений из этой серии – безводной фазы В, $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$ ($\rho > 3.2 \text{ г/см}^3$, $P 16.5 \text{ ГПа}$, $T 2653 \text{ К}$), и водной фазы В, $\text{Mg}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}(\text{OH})_2$ ($\rho 3.368 \text{ г/см}^3$, $P \sim 12 \text{ ГПа}$, $T 1473 \text{ К}$). В структуре безводной фазы В выделяются слои, образованные Mg- и Si-октаэдрами, чередующиеся с топологически близкими оливиновыми слоями из Mg-октаэдров и Si-тетраэдров (рис. 8.14). Водная фаза В также содержит слои, образованные Mg- и Si-октаэдрами, между которыми расположены слои гумитового типа из Mg-октаэдров и Si-тетраэдров (рис. 8.15). Соответственно запасы воды в переходной зоне могут быть связаны с такого рода соединениями.

Систематические исследования минералов, предпринимаемые на протяжении многих десятилетий, ставят одной из основных целей предсказание изменений их

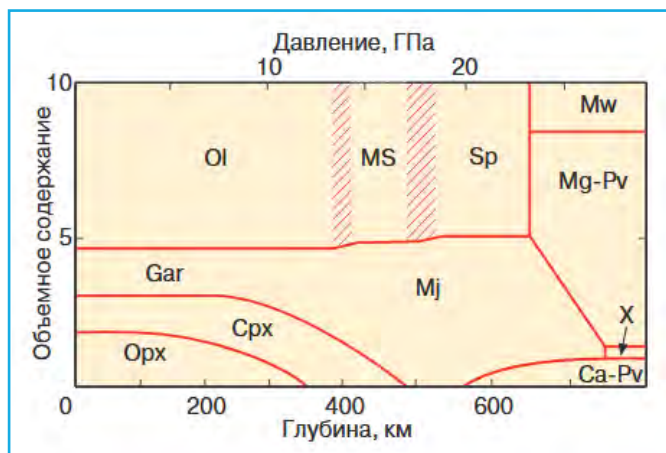


▲ **Рис. 8.14.** Структура безводной фазы В, $Mg_{14}Si_5O_{24}$: а – слой из Mg- и Si-октаэдров; б – оливиноподобный слой Mg-октаэдров и Si-тетраэдров



▲ **Рис. 8.15.** Структура водной фазы В, $Mg_{12}Si_4O_{19}(OH)_2$: а – слой из Mg- и Si-октаэдров; б – гумитоподобный слой Mg-октаэдров и Si-тетраэдров

структуры и физических свойств при высоких давлениях и температурах. В этих экспериментах важная роль принадлежит оливину как важнейшему компоненту пиролита – гипотетического вещества, которое, по мнению большинства исследователей, доминирует в верхней мантии (рис. 8.16). Оливин, пироксены и гранат в объемной пропорции 4:2:1, по мнению ряда исследователей, составляют основу верхней мантии (рис. 8.16). Это означает, что в рамках перидотитовой модели верхней мантии объемная доля оливина составляет 60%. Однако лабораторные измерения упругих свойств и скоростей сейсмических волн в породе, подвергнутой давлению 13.8 ГПа, выявили уменьшенные значения соответствующих величин. Это означает, что объемное содержание оливина в верхней мантии не должно превышать 40% (Duffi et al., 1995).



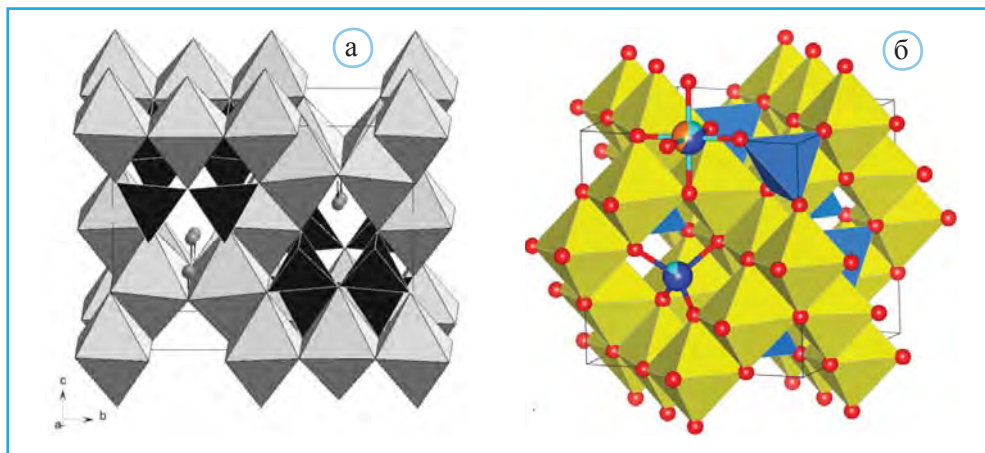
▲ **Рис. 8.16.** Объемные пропорции минералов в верхней мантии и переходной зоне, по Akaogi, 2007: Ol – оливин, Gar – гранат, Срх – моноклинные пироксены, Орх – ромбические пироксены, MS – «модифицированная шпинель» или вадслеит, β - Mg_2SiO_4 , Sp – шпинель, Mj – мейджорит $Mg_3(Fe,Al,Si)_2(SiO_4)_3$, Mw – магнезиовюстит $(Mg,Fe)O$, Mg-Pv – Mg-перовскит, Ca-Pv – Ca-перовскит, X – предполагаемые Al-содержащие фазы со структурами типа ильменита, Ca-феррита и/или голландита

Полученные при высоких давлениях рентгенографические данные позволяют заключить, что структура оливина оказывается устойчивой вплоть до давлений 13.8 ГПа, соответствующих глубинам ~410 км, ниже которых допускается образование вадслеита (β -фазы с оливиновым составом Mg_2SiO_4) с объединенными в диортогруппы Si-тетраэдрами и с менее искаженными как (SiO_4) -тетраэдрами, так и катионными полиэдрами (рис. 8.17). При этом в структуре вадслеита образованные исключительно октаэдрами слои чередуются со слоями из октаэдров и диортогрупп Si_2O_7 . Эта особенность полиэдрического каркаса вадслеита послужила основанием для первого названия его синтетического аналога – «модифицированная шпинель».

Соответствующий ракурс структуры шпинели представлен на рисунке 8.17, б.

Вадслеит рассматривается как важнейший компонент переходной зоны. Хотя вадслеит не содержит воду, его структурное исследование выявило недостаток в сумме валентных усилий у аниона O^{2-} , не участвующего в Si-тетраэдрах и координированного лишь пятью атомами Mg (Kudoh et al., 1996). Это позволило допустить вхождение в структуру некоторого количества протонов, образование групп OH и объяснить присутствие в минерале до 3 мас.% воды.

Отмеченная выше тенденция к уменьшению искажения полиэдров прослеживается и при последующей перестройке на больших глубинах (520 км) β -фазы в шпинелеподобную γ -модификацию оливина, рингвудит, характеризующуюся правильными Si-тетраэдрами и почти не искаженными катионными октаэдрами. Структурная преемственность в процессе этих переходов становится особенно понятной благодаря общим для оливина и для шпинели октаэдрическим колонкам из октаэдров.



▲ **Рис. 8.17.** Структура вадслеита $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ (а). Черным цветом выделены группы Si_2O_7 из связанных по вершинам тетраэдров. Маленькие шары – протоны, укрепляющие валентными усилиями анионы кислорода, не участвующие в SiO_4 тетраэдрах. Структурный тип шпинели (б), по Marín-Romero et al., 2017

Остается добавить, что обе высокобарические формы β - и γ - обнаружены в природе в метеоритном кратере Пис-Ривер (Канада).

Вадслеит и рингвудит рассматриваются как главные аккумуляторы воды в переходной зоне (410–660 км), запасы которой превышают объем Мирового океана. При этом даже незначительное содержание воды (0.1 мас.%) в переходной зоне эквивалентно покрывающей поверхность Земли водной оболочке мощностью в 1 км. С кристаллохимической точки зрения эта особенность состава формально безводных вадслеита и рингвудита определяется заменой в их структурах части анионов O^{2-} на гидроксильные группы OH^- . Соответственно допускается изоморфизм по схеме: $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$.

Принцип определяющей роли катионов в силикатных структурах, сформулированный Н.В. Беловым, оказывается весьма плодотворным, применительно к анализу структурных изменений, происходящих при высоких давлениях и температурах. Показательно в этом отношении сопоставление α -, β - и γ -форм синтетического форстерита Mg_2SiO_4 , характеризующихся уменьшением отношения $(\text{Mg}-\text{O})/(\text{Si}-\text{O})$ в модификациях, устойчивых при высоких давлениях. Ускоренное уплотнение Mg-октаэдров и соответственно увеличение валентного усилия Mg при переходе от структурного типа оливина к структурному типу шпинели становится причиной того, что Si-тетраэдры в этом полиморфном ряду не сокращаются, а расширяются: средние расстояния (Si–O) в оливиноподобном Mg_2SiO_4 1.636 Å, а в $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ 1.655 Å.

Как правило, более сложно выглядят связи между степенью совершенства атомной упаковки и структурными изменениями при высоких температурах. Теоретические заключения, приведенные И.Д. Брауном и Р.Д. Шенноном, предполагают, что с возрастанием средних расстояний в катионных полиэдрах должна

увеличиться разница между минимальными и максимальными расстояниями катион-анион, т.е. с повышением температуры должны возрастать структурные изменения. Однако однозначно эта тенденция в структурах практически не фиксируется. Например, в оливиноподобных структурах наряду с возрастающими искажениями M_1 - и M_2 -полиэдров отмечается увеличение степени совершенства Si-тетраэдров.

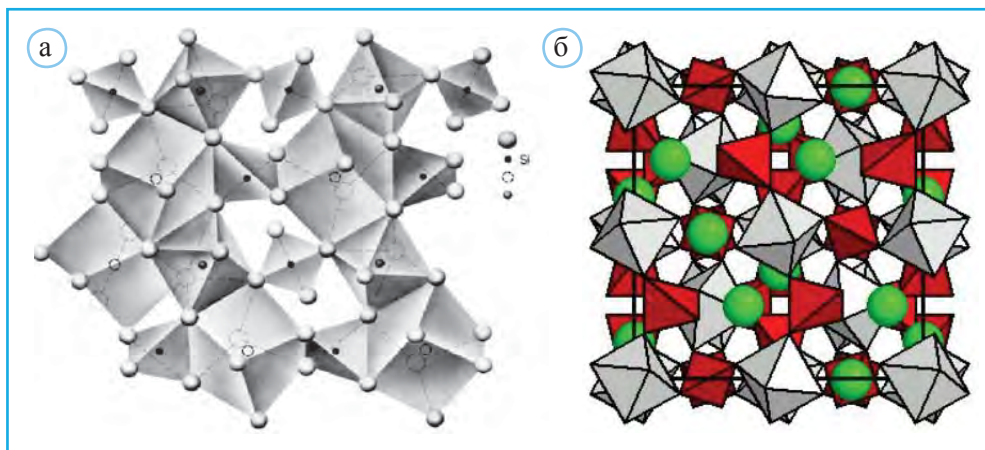
Структурный тип граната

Природные и синтетические соединения, относящиеся к структурному типу граната, характеризуются общей формулой $X_3Y_2Z_3O_{12}$, где двухвалентные катионы X, трехвалентные катионы Y и Z-катионы находятся в восьми-, шести- и четверной координации. Среди синтетических гранатов известны германатные, ванадатные, редкоземельные, галлиевые и железистые ($Z = Si, Ge, Ga, V, Ga, Fe$). Породообразующие силикатные гранаты подразделяются на две серии: уграндитовую ($X = Ca$) и пиральспитовую ($X = Ca; Y = Al$). К пиральспитам относятся пироп $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, альмандин $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ и спессартин $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$, а к уграндитам – уваровит $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, гроссуляр $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ и андрадит $Ca_3Fe^{+3}_2Si_3O_{12}$ (рис. 8.18).

Кубическая структура граната (рис. 8.19) представляет собой каркас, построенный из чередующихся ZO_4 -тетраэдров и YO_6 -октаэдров, связанных между собой по общим вершинам. Все катионы занимают частные позиции, тогда как атомы O



▲ Рис. 8.18. Кристаллы гранатов: уваровита (а), андрадита (б), альмандина (в) и спессартина (г)



▲ **Рис. 8.19.** Структура граната. Большие серые шары – атомы O, черные маленькие шары – атомы Si, пунктирные кружки – позиции X-катионов внутри томсоновских кубов, маленькие серые шары – позиции Y-катионов внутри октаэдров (а). Каркас из YO_6 -октаэдров и SiO_4 -тетраэдров (б). Зеленые шары – X-катионы внутри томсоновских кубов

расположены в общих положениях и могут смещаться в зависимости от состава соответствующих кристаллов. Двухвалентные X-катионы размещаются в восьми-вершинниках, имеющих форму томсоновских кубов. Таким образом, каждый атом O имеет одну связь с Si, одну – с Y и две – с Z-катионами.

В эту группу включены глубинные минералы, представляющие несомненный геофизический интерес. Они характеризуются значительными вариациями состава и структуры и наряду с оливином и пироксенами являются важнейшими компонентами верхней мантии. Относительно высокое координационное число атомов кислорода, равное 4 и предполагающее более плотную упаковку катионных полиэдров, способствует стабильности гранатовых фаз при высоких давлениях и объясняет направленность перехода пироксен → гранат, обоснованную для глубин ~350 км. Предполагается, что дальнейшее повышение давления может сопровождаться заменой тетраэдрической координации на октаэдрическую у 1/4 атомов Si.

Проведенные экспериментальные исследования выявили, что при давлениях 11 ГПа (глубины ~350 км) орто- и клинопироксеновые компоненты мантии при взаимодействии с гранатами создают твердый раствор, в котором часть кремния переходит из тетраэдрической координации в октаэдрическую. Этот минерал, получивший название мейджорит, $Mg_3[(AlMg)_{0,5}Si_{0,5}]Si_3O_{12}$, был открыт в метеорите Coogara (Западная Австралия) в 1970 г. Его важное отличие – одновременное присутствие Si в двух координациях и понижение симметрии до тетрагональной. Мейджорит рассматривается как продукт глубинных изменений пироксенов. При этом трансформация ортопироксена начинается уже на глубине 410 км, а клинопироксен преобразуется в мейджоритовый гранат только на рубеже «520 км». Ниже глобальной границы «670 км» мейджорит замещается перовскитоподобными фазами. В ходе экспериментов, соответствующих условиям глубинных частей верхней мантии



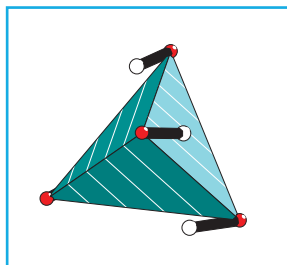
▲ **Рис. 8.20.** Область устойчивости силикатных гранатов при изменении радиусов X и Y катионов, по Novak, Gibbs, 1971

и переходной зоны, при температурах 1500–2100 °С и давлениях 11–20 ГПа был синтезирован Na-мейджорит, $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ (Bindi et al., 2011), который может рассматриваться в качестве главной Na-содержащей фазы в переходной зоне, т.е. в интервале глубин от 410 до 670 км.

Структурный тип граната оказался устойчивым в весьма широком диапазоне катионных замещений (рис. 8.20). Структуры катион-замещенных представителей этой группы продолжают привлекать внимание материаловедов благодаря своим своеобразным магнитным свойствам.

Например, иттрий-железистый гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ является ферромагнетиком, а $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – антиферромагнетиком. Таким образом, варьируя составом, удастся получать кристаллы с нужными магнитными свойствами.

Как отмечено выше, ОН-группы в структурах минералов гумитовой группы, вадслеита, рингвудита и др. являются одной из форм присутствия водного компонента в глубинных геосферах. Содержание воды в мантии, которое, согласно А.Е. Рингвуду, достигает 0,2%, связано и с гидрогранатами, в структурах которых ортотетраэды SiO_4 в ограниченном количестве могут замещаться группами $(\text{OH})_4$ (например, гидрогроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{SiO}_4)_{1-m}(\text{OH})_{4m}$, где m меняется от 0 до 1). Образование подобного гидрограната, обусловленное изоморфным замещением тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на тетраэдры $[\text{OH}]^{4-}$ в структуре пироба (рис. 8.21), который является одним из важнейших мантийных силикатов, доказано результатами прецизионного электронно-микросондового анализа, рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии, полученными К. Лангером с соавторами.

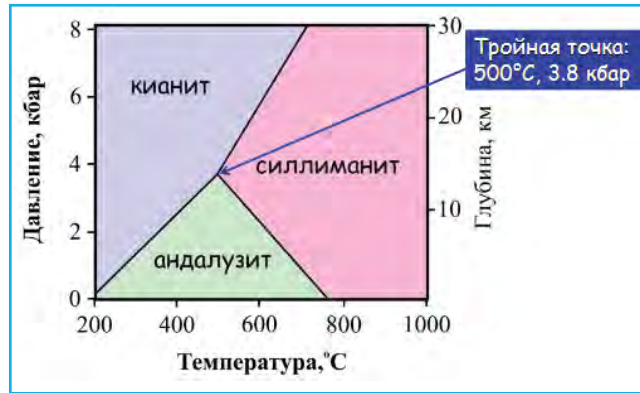


▲ **Рис. 8.21.** Тетраэдр $[\text{OH}_4]^{4-}$ в структуре гидрограната. Белые шары – атомы водорода, расположенные снаружи

Силикаты алюминия – индикаторы условий метаморфизма

В связи со структурным типом граната необходимо отметить, что минералы его группы относятся к индикаторным (индекс) минералам, широко используемым для градации метаморфизма и соответственно при картировании метаморфических пород. Выделение других зон и оценки температурных и барических (P, T)-условий этого процесса основывается на присутствии ортосиликатов алюминия, полиморфов Al_2SiO_5 – кианита, андалузита и силлиманита.

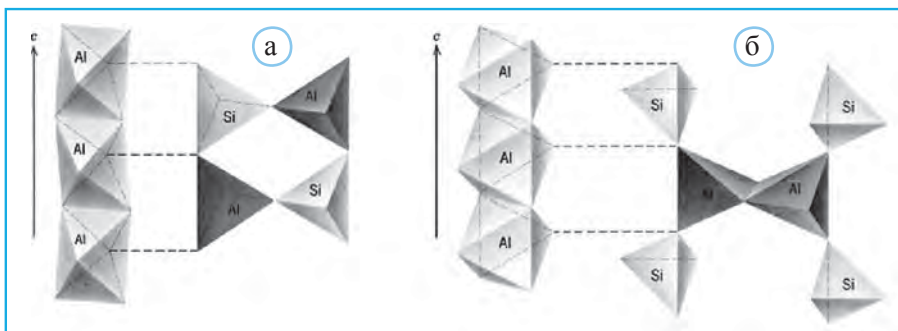
► **Рис. 8.22.** Фазовая диаграмма полиморфных модификаций Al_2SiO_5 (из презентации А.Л. Перчука)



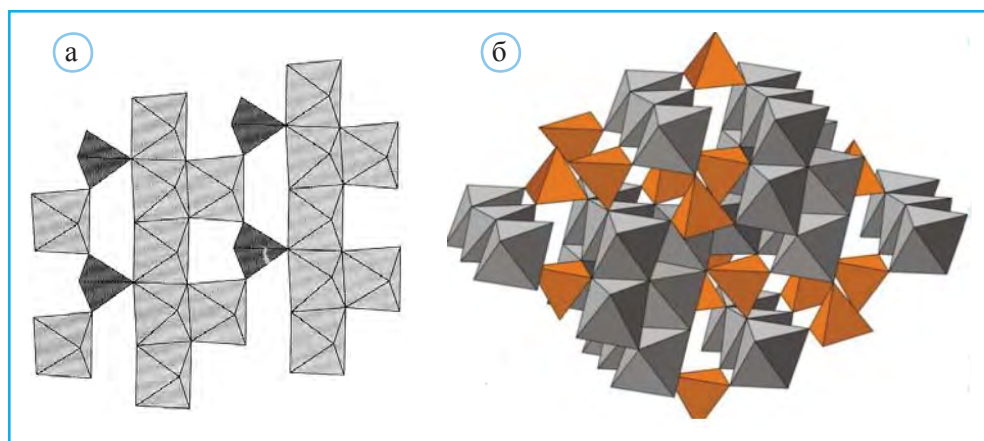
Приведенная на рис. 8.22 фазовая диаграмма этих минералов позволяет заключить, что силлиманит кристаллизуется при наиболее высоких температурах, кианит – при более высоких давлениях. Андалузит может рассматриваться как минерал, по условиям образования занимающий промежуточную позицию. Анализ структур указанных минералов подтверждает эти заключения.

Основу структуры силлиманита (рис. 8.23, а) составляют колонки из связанных по ребрам Al-октаэдров и контактирующие с ними тетраэдрические ленты из Si- и Al-тетраэдров. В структуре андалузита (рис. 8.23, б) сохраняются те же колонки из Al-октаэдров, но в лентах Si-тетраэдры объединяют димеры из связанных по ребрам Al-пятивершинников (тетрагональных пирамид). В кианите (рис. 8.24) Si-тетраэдры объединяют объемные стенки из Al-октаэдров. Таким образом, сравнение этих структур позволяет заключить, что повышение давления сопровождается увеличением к.ч. с 4 и 6 у Al в силлиманите, далее до 5 и 6 в андалузите и, наконец, до 6 в кианите.

Плотный полиэдрический каркас кианита определяет его высокую термическую стойкость. Этим обуславливается технологический интерес к его применению для производства различных огнеупорных изделий и фарфора. В России основные месторождения кианитовых сланцев, открытые в 1928 г., находятся на Кольском полуострове. В настоящее время известно порядка 30 месторождений с запасами около 2,6 млрд т руды, содержащих ~0,97 млрд т кианита.



▲ **Рис. 8.23.** Основные структурные фрагменты силлиманита (а) и андалузита (б)

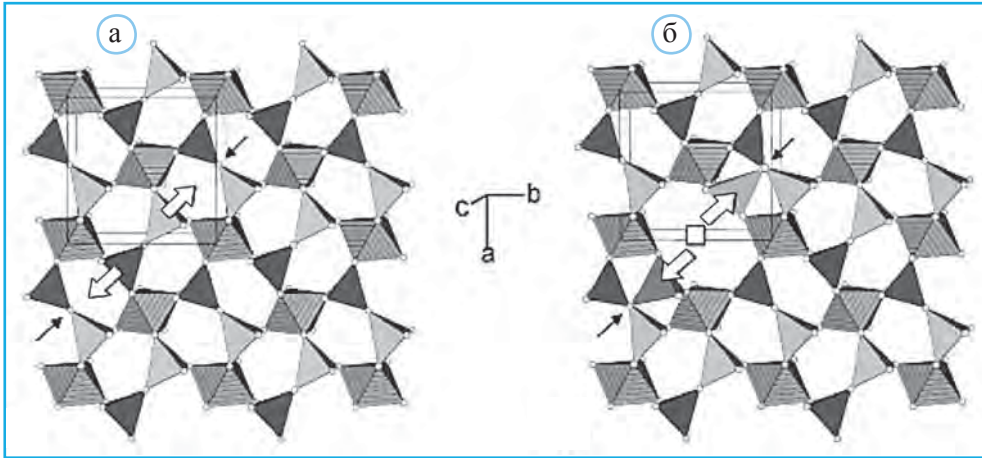


▲ Рис. 8.24. Структура кианита Al_2SiO_5 : проекция вдоль $[010]$ (а) и объемное изображение (б)

При $1100\text{ }^\circ\text{C}$ кианит разлагается на муллит и кварц: $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$. Среди силикатов глинозема муллит – самое высокотемпературное соединение. По составу он весьма близок к полиморфам Al_2SiO_5 . Это – высокотемпературный контактово-метаморфический минерал переменного состава $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, где $0.2 < x < 0.9$. Подобно силлиманиту структура муллита содержит колонки из связанных по ребрам Al-октаэдров, объединяемых лентами из Si- и Al-тетраэдров. Формально состав муллита соответствует замещениям по схеме $2\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square$, где \square – вакансии анионов O^{2-} . Число таких вакансий соответствует значению x в приведенной формуле муллита. Удаление этих анионов в структуре силлиманита, которые связывали два тетраэдра, в муллите сопровождается разворотом соответствующих тетраэдров и формированием так называемых «трикластеров» (рис. 8.25). Образующие «трикластеры» тетраэдры заняты атомами Al.

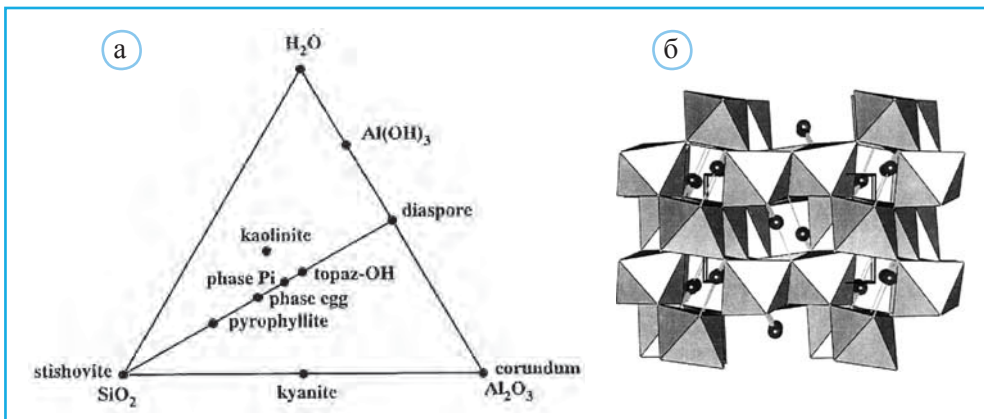
Помимо изменений в конфигурации тетраэдрических комплексов в муллите по данным ЯМР отмечается весьма умеренная по сравнению с силлиманитом степень упорядочения атомов Si и Al в образующих их тетраэдрах.

В связи с минералогически значимыми Al-силикатами следует подчеркнуть, что водосодержащие Mg- и Al-фазы, полученные в системах $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и устойчивые при высоких давлениях, привлекают внимание благодаря их участию во многих геодинамических процессах, связанных с землетрясениями, вулканической активностью, поддержанием водного баланса планеты. Содержащаяся в них вода способна понизить температуру плавления пород, повлиять на их деформацию, а также на области устойчивости мантийных минералов. Результаты структурных исследований соединений, относящихся к первой системе («алфавитных фаз»), отражены во многих публикациях и представляют большой интерес, поскольку основные мантийные породы имеют перидотитовый состав. Отличительная особенность большинства их структур – присутствие атомов кремния одновременно в тетраэдрической и октаэдрической координациях.



▲ **Рис. 8.25.** Проекция структур силлиманита (а) и муллита (б), по Schneider et al., 2008. Значком □ в структуре муллита помечена вакансия аниона O^{2-} . Большие стрелки на обоих рисунках обозначают направления движения тетраэдрически координированных атомов, а тонкие стрелки – атомов O

В Al-содержащей системе (рис. 8.26, а) в условиях земной коры наиболее устойчивы каолинит и пиррофиллит. При повышении давления в этой системе зафиксировано образование сначала фазы $Pi Al_3Si_2O_7(OH)_3$, а затем – топаза-ОН, $Al_2SiO_4(OH)_2$. При более высоком давлении 11 ГПа и температуре 700 °C была получена фаза Egg с отношением Al:Si = 1:1 и формулой $AlSiO_3(OH)$. Дальнейшие исследования подтвердили ее устойчивость вплоть до давления 17.7 ГПа и температуры 1300 °C (Schmidt et al., 1998). В связи с этими результатами предполагается, что фаза Egg может заместить ОН-топаз и кианит в субдукционных коровых блоках, являясь транспортером воды в переходной зоне.



▲ **Рис. 8.26.** Основные фазы в системе $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (а). Структура фазы Egg $AlSiO_3(OH)$ (б)

Структура этой фазы во многом близка стишовиту: упорядоченно расположенные атомы Si и Al находятся в октаэдрах, связанных по ребрам и по вершинам. В полостях образующегося каркаса расположены атомы H (рис. 8.26, б). Эта фаза с примесями Mg и Fe вместе со стишовитом была найдена в Бразилии во включениях в алмазе (Kaminsky, 2017). Предполагается, что фаза Egg, топаз-ОН, а также δ -AlOOH со структурой типа CaCl_2 могут оказаться аккумуляторами H_2O в условиях нижней мантии.

Структурные типы топаза и циркона

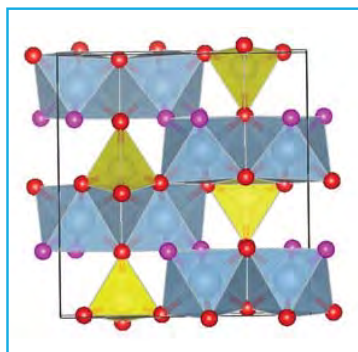
Среди других минералов со структурами, содержащими ортотетраэдры, заслуживают внимания достаточно распространенные и имеющие практическое использование топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$ и циркон ZrSiO_4 . Вес крупных кристаллов топаза достигает 240 кг. Благодаря высоким значениям показателей преломления, высокой твердости (8 по шкале Мооса) и широкому спектру окраски кристаллы топаза издавна используются в ювелирных украшениях. Образцы ювелирного топаза долгое время извлекали из бразильских месторождений. Помимо этого высокая твердость определяет его применение в качестве абразива для шлифовки различных поверхностей, а устойчивость к воздействию температуры и давления позволяет использовать его как керамический огнеупор высокого качества.

Топаз – акцессорный минерал, который присутствует в обогащенных F гранитных породах и кристаллизуется на заключительной стадии магматической дифференциации. Нередко он связан с пневматолито-гидротермальными месторождениями, а также с породами, подвергнутыми ультра-высокобарическому метаморфизму (Gatta et al., 2006). В основном месторождения топаза приурочены к камерным, миароловым и редкометальным пегматитам, грейzenам и сопровождающим их гидротермальным жилам (Наумов и др., 1971).

Топаз является одним из основных аккумуляторов анионов F и OH-групп в гранитных породах, он устойчив до 12 ГПа и T 1100 °С, что позволяет рассматривать его в качестве одного из важнейших транспортеров воды и фтора в условиях верхней мантии. При более высоком давлении и температуре топаз трансформируется в SiO_2 и фазу Egg (рис. 8.26), а только под воздействием высокой температуры продуктом его прокаливании оказывается кианит.

Структура топаза известна с конца 20-х годов XX в. В ее основе – 4-слойная плотнейшая упаковка АВАС из чередующихся слоев, образованных анионами кислорода и химически разнородных, содержащих одновременно F и O и имеющих состав F_2O (рис. 8.27).

Важнейший структурный элемент топаза – ступенчатые колонки из попарно связанных по ребрам



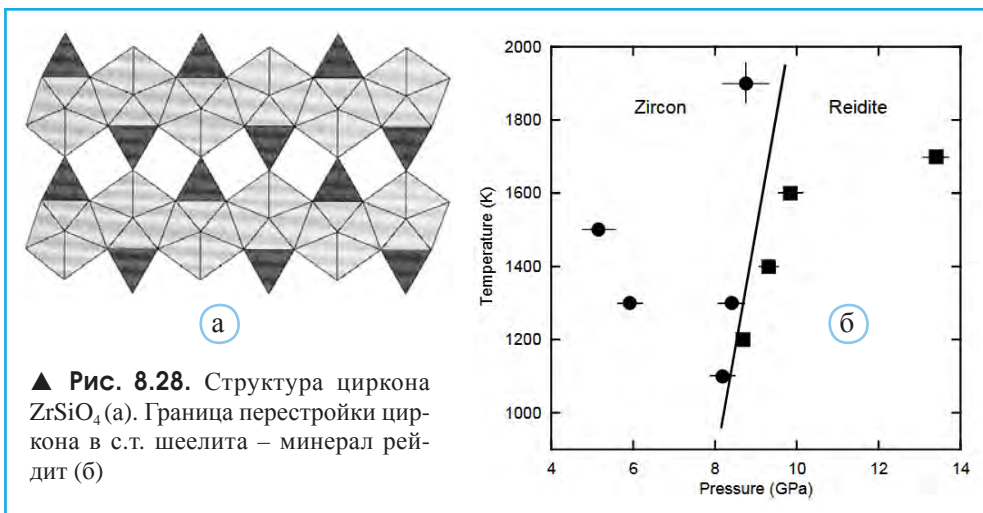
▲ **Рис. 8.27.** Проекция структуры топаза на плоскость (100). Ось b – направлена вертикально, ось c – горизонтально

$\text{AlO}_4(\text{OH},\text{F})_2$ октаэдров, по форме напоминающие коленчатый вал (рис. 8.27). Эти же колонки определяют призматический габитус $[001]$ кристаллов, их оптически положительный знак и совершенную $\{001\}$ спайность. Связи между соседними колонками укрепляются с помощью SiO_4 тетраэдров, и в результате формируется полиэдрический каркас.

В процессе уточнения структуры топаза в пр.гр. $Pbnm$ не были найдены позиции водорода. Затем было установлено, что единая Н-позиция во фторсодержащем топазе распадается на две с половинной заселенностью в ОН-содержащем образце. При этом допускалось, что упорядочение Н может привести к понижению симметрии до пр. гр. $Pbn2_1$, а каждый протон связан с тремя атомами О, образуя трифуркатные водородные связи. Позднее в структуре ОН-топаза были локализованы 4 неэквивалентные позиции, занимаемые атомами водорода, между которыми возможен динамичный обмен и позиционная разупорядоченность. Поэтому высказана мысль, что пр.гр. $Pbnm$ справедлива лишь для усредненной во времени структуры топаза, а у реальной структуры вполне возможно снижение симметрии до $P2_1/c$ (Mookherjee et al., 2016).

В ювелирной промышленности используется и циркон ZrSiO_4 . Кроме того, циркон – сырье для получения оксида ZrO_2 , применяемого при изготовлении чрезвычайно тугоплавких тиглей, в частности для плавления платины ($T_{\text{пл}} 1755^\circ\text{C}$).

Структура циркона представляет собой полиэдрический каркас, в каждой вершине которого сходятся два Zr-восьмигранника (томсоновских куба) и один Si-тетраэдр (рис. 8.28, а). При давлениях $\sim 8.5\text{--}9$ ГПа и температуре ~ 1200 К (глубина 270 км) ZrSiO_4 со структурным типом циркона трансформируется в с.т. шеелита (минерал рейдит) с увеличением плотности на $\sim 10\%$ (рис. 8.28, б) (Ono et al., 2004). В связи с этим следует отметить, что устойчивость силикатов с Si-тетраэдрами при давлениях, соответствующих мантийным условиям, в настоящее время рассматривается как уникальное явление. Рейдит – ZrSiO_4 со структурным типом шеелита – один из немногих примеров такого рода. Он был найден в нескольких импактных



кратерах и получил название в честь А.Ф. Рейда, впервые в 1969 г. синтезировавшего эту фазу в лабораторных условиях (Reddy et al., 2015). Рейдит характеризуется чрезвычайно низкой сжимаемостью и высоким модулем объемного сжатия (301.4 ГПа), что определяет стабильность его структуры при давлениях, соответствующих глубинам ~1300 км. Для сравнения следует отметить, что модуль объемного сжатия алмаза – наименее сжимаемого материала – составляет 444 ГПа, а следующего по твердости нитрида бора – 369 ГПа. При давлении, соответствующем большим глубинам, возможна трансформация рейдита с образованием ZrO_2 (с.т. коттунита) и SiO_2 (с.т. стишовита). Возраст образца рейдита из докембрийских импактитов на северо-западе Шотландии оценен в 1.18 млрд лет, а давления, сопутствовавшие его образованию, составляли 30 ГПа.

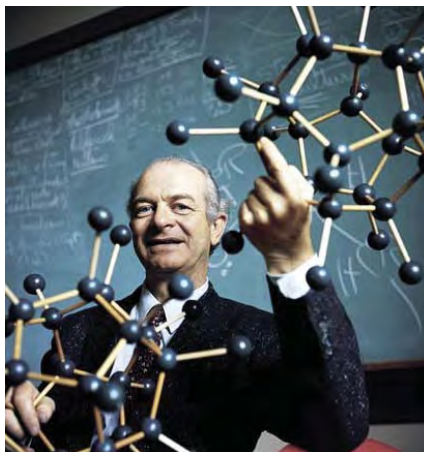
Циркон является одним из древнейших минералов на Земле. Имеет магматическое происхождение. Считается, что некоторые образцы образовались около 4,4 млрд лет назад, когда возраст Земли составлял всего 150 млн лет. Циркон является основным минералом-источником циркония и гафния. Кроме того, из него извлекают различные редкие элементы и уран. Высокое содержание урана в цирконе делает его удобным минералом для определения возраста методом уран-свинцового датирования. Словом «циркон» нередко ошибочно называют синтетический материал с сильным блеском – кубический диоксид циркония с примесью Се, Y – фианит, структурный аналог тажеранита.

Среди фосфатов со структурным типом циркона кристаллизуется ксенотим YPO_4 . Пара циркон–ксенотим – один из немногих примеров изоморизма между кремнием и фосфором. Некоторые минералы класса фосфатов рассматриваются в следующем разделе.

Кристаллохимические особенности природных фосфатов

В отличие от силикатов земной коры, характеризующихся широким разнообразием тетраэдрических комплексов, большинство структур минералов классов фосфатов, арсенатов, сульфатов и селенатов содержат исключительно изолированные тетраэдры $[TO_4]$. Основной ответ на вопрос, почему это так, связан с работой Нобелевского лауреата Л. Полинга, сформулировавшего принципы строения ионных кристаллов (рис. 8.29). В настоящее время имеется более 1000 ссылок на эту публикацию. Приведенное в ней пятое правило утверждает, что сумма валентных усилий (отношение заряда катиона к его координационному числу) от катиона в сторону аниона должна быть равна валентности аниона. В случае, когда в тетраэдре расположен катион, имеющий заряд +5 (P^{5+} , As^{5+}), при контакте двух таких тетраэдров у связывающего их мостикового аниона сумма валентных усилий окажется равной 2.5, что сделает такую структуру неустойчивой. В природе нарушение указанного баланса должно привести к легкому гидролизу связей T–O–T (T – тетраэдр-

► **Рис. 8.29.** Лайнус Полинг (1901–1994 гг.) и заголовок его статьи о принципах, определяющих строение ионных кристаллов ▼



[CONTRIBUTION FROM GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, No. 192]

**THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF
COMPLEX IONIC CRYSTALS**

BY LINUS PAULING

RECEIVED SEPTEMBER 5, 1928

PUBLISHED APRIL 5, 1929

рически координированный катион) и разрушению самой структуры. Образование фосфатов в природе приурочено к магматическим и постмагматическим процессам, протекающим в присутствии H_2O , поэтому среди более 450 известных на сегодня фосфатных минералов не более пяти содержат связанные по вершинам тетраэдры PO_4 . В связи с этим представляется уникальным радикал P_2O_7 , установленный в структуре канафита $CaNa_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$. Предполагается, что образование этого минерала, протекающее в присутствии щелочных и щелочноземельных элементов, связано с его низкотемпературными (до $250\text{ }^\circ\text{C}$) условиями, тормозящими гидролиз. Кроме канафита эти редкие для фосфатов комплексы установлены в структурах пирокопроита $K_2MgP_2O_7$ и вулдриджита $Na_2CaCu_2[P_2O_7]_2 \cdot 10H_2O$. Вместе с тем в организме человека отмечено присутствие анионов P_2O_7 , образующихся в процессе синтеза протеинов и других макромолекулярных веществ, являющихся компонентами крови. Неслучайно А.Е. Ферсман называл фосфор элементом жизни и мысли. Без него невозможно существование на Земле живого, а в теле человека его примерно 0.8 кг. Фосфор – основа нервных, мышечных, мозговых и костных тканей.

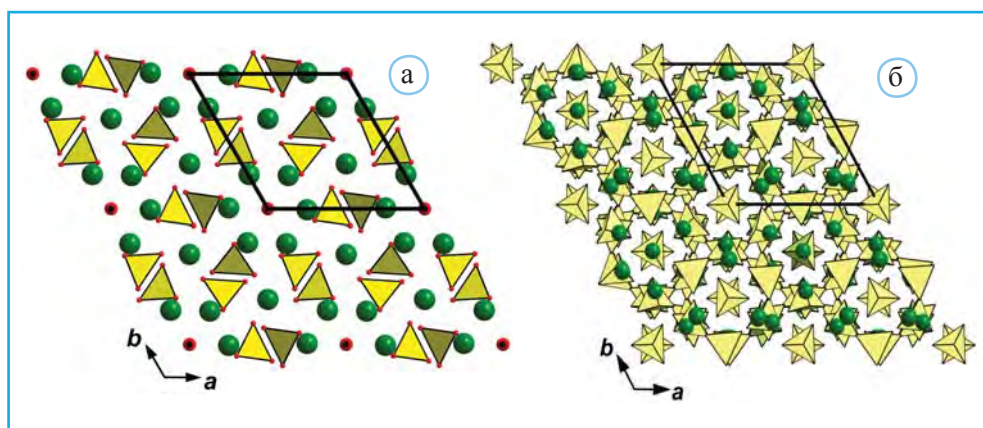
Среди природных фосфатов большое значение имеют минералы группы апатита, являющиеся компонентами апатитовых руд, связанных со щелочными магматическими породами и карбонатитами (магматическими горными породами, состоящими более чем на 50% из карбонатов). Апатит, $Ca_5[PO_4]_3(F,OH,Cl)$ – породообразующий минерал, аккумулирующий более 95% фосфора земной коры. Он – важный компонент фосфоритов – осадочных горных пород, состоящих преимущественно из

минералов его группы, находящихся в скрыто- или микрокристаллической форме. Кроме фосфатов кальция в состав фосфоритов входят нефосфатные минералы: доломит, кальцит, кварц, халцедон, глауконит. Апатитовые руды и фосфориты – основные источники фосфатных удобрений. В России открыто 23 апатитовых и 35 фосфоритовых месторождений. Запасы содержащегося в них оксида P_2O_5 – основного компонента фосфатных удобрений – оцениваются в 302 млн т, а его ежегодное потребление в сельском хозяйстве составляет 550 тыс. т: 30.5 кг на 1 га пашни.

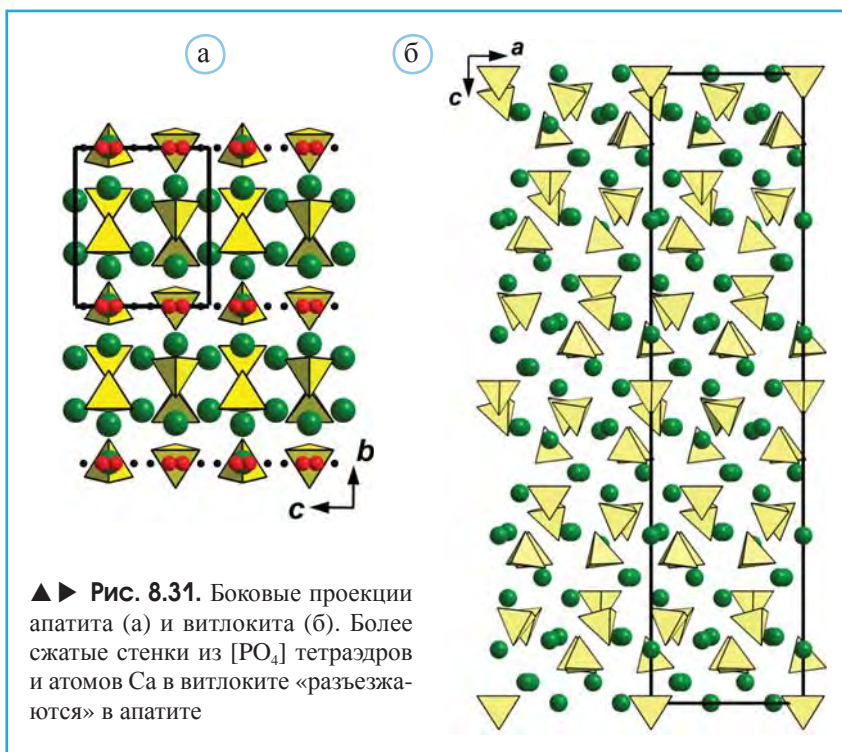
Структурные типы апатита-бритолита, витлокита и вивинита

Апатитоподобные минералы и синтетические соединения с общей формулой $M_5(XO_4)_3Z$ весьма многочисленны и характеризуются изоморфизмом в широких пределах: в катионной группе $M = Ca, Ba, Sr, Mg, Pb, TR, Li, Na, K, Mn, Fe, Cd$; в тетраэдрической группе $X = P, Si, Ge, As, V$ и анионы $Z = F, Cl, Br, I, OH, O, CO_3$. При этом r_X изменяется от 0.29 до 0.60 Å, а r_M – от 0.95 до 1.35 Å. Всего же в роли компонентов природных и синтетических апатитов участвуют не менее половины всех элементов Периодической системы. Это позволяет считать апатит потенциально возможным иммобилизатором радиоактивных отходов.

В апатитовых структурах катионы Ca^{2+} расположены в полиэдрах двух типов – семивершинниках и девятивершинниках. Вокруг главной оси b_3 тройки семивершинников соединены в колонки, окружающие центральный канал (рис. 8.30, а и 8.3, а). В катионные семивершинники входят «внерадикальные» атомы кисло-



▲ Рис. 8.30. Структуры апатита $Ca_5[PO_4]_3(F,Cl,OH)$ (а) и витлокита $Ca_3[PO_4]_2$ (б) в проекциях на (001)



рода, которые расположены на оси b_3 и являются общими для тройки таких полиэдров.

Полиэдры второго типа – девятивершинники, имеют форму трехшапочных скрученных тригональных призм. Эти полиэдры, скрепляясь основаниями, образуют вторую систему бесконечных колонок. Между полиэдрическими колонками двух сортов вокруг осей 2_1 располагаются связывающие их Р-тетраэдры.

Апатит – один из минералов, в которых широко проявлено замещение Са на TR-элементы. Подобные примеры позволили Н.В. Белову образно назвать редкоземельную группу «шлейфом» к их мощному кристаллохимическому «гегемону» Са. В структуре апатита этот $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$ изоморфизм сопровождается замещением тетраэдров $[\text{PO}_4]^{3-}$ тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и формированием бритолита $(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$. Существование апатитов допускается и в мантии, где под влиянием высоких давлений (12 ГПа) с его участием возможна реакция, приводящая к образованию более плотной структуры витлокита $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ (рис. 8.30, б и 8.31, б): $2\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{OH} + 3\text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

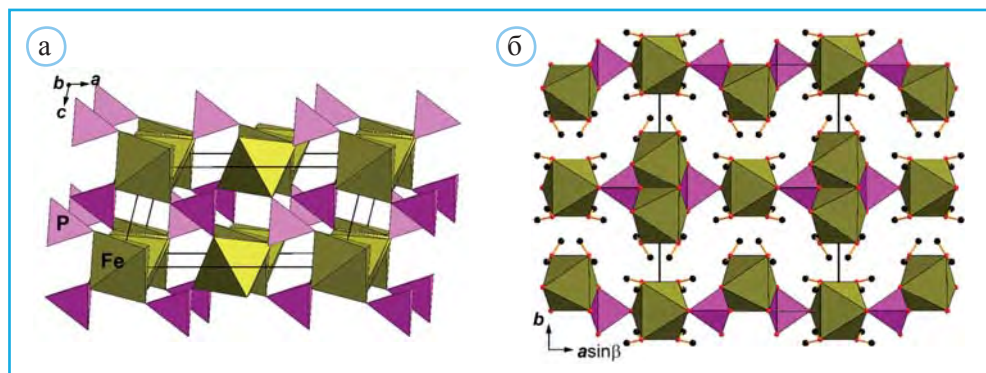
Интересный изоморфизм проявляется и в анионной части апатита. В частности, в биогенных карбонат-апатитах с внерадикальными группами $(\text{OH})^-$, по данным Д.К. Архипенко, возможно замещение группами $[\text{CO}_3]^{2-}$ как тетраэдров $[\text{PO}_4]$, так и групп $(\text{OH})^-$. При этом с повышением температуры группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ вначале замещают Р-тетраэдры, а вблизи 800°C – внерадикальные группы $(\text{OH})^-$. Выше 800°C группы $[\text{CO}_3]$ покидают структуру апатита.

Апатит – важнейший биогенный минерал. Как известно, в организме взрослого человека содержатся 208 костей и 32 зуба, состав которых изучается на протяжении 200 лет и в которых установлено более 25 минералов, относящихся к классам фосфатов, карбонатов, сульфатов, оксидов, оксалатов, хлоридов и др. Среди биоминералов наиболее распространен гидроксилapatит. В отличие от гексагонального фторапатита, этот биоapatит моноклинный. Именно в нем нередко фиксируется замена Ca на Na и анионов $[PO_4]$ на $[CO_3]$. Все эти замещения приводят к уменьшению размеров кристаллов и оказывают дестабилизирующее влияние на структуру. В зубных тканях на поверхности зубов анион OH замещается на F, создавая пленку фторапатита, который является наиболее устойчивым минералом этой группы. Среди других примеров биоминералов можно отметить Mg-содержащий витлокит, $Ca_9(PO_4)_6Mg(PO_3OH)$, отлагающийся в аорте, а также $NaC_5H_3N_4O_3 \cdot H_2O$, образующийся при подагре в суставах костей.

В веществе костей и зубов мелкозернистый гидроксил-apatит находится в контакте с биомолекулами и клетками, погруженными во флюид, который по составу аналогичен морской воде. При этом плотность минерального вещества зубной эмали оказывается выше плотности вещества зубов и костей (2.92, 2.51 и 2.35 г/см³ соответственно), но ниже по сравнению с гидроксил-apatитом (3.156 г/см³). Плотность биоapatита с годами заметно уменьшается, и соответственно растет вероятность переломов. Измерение средних размеров кристаллитов биоapatита в костях, зубах и эмали выявляет их удлинение вдоль оси *c*.

По результатам недавних исследований ИК-спектров апатита обосновывается предположение, согласно которому в его структуре могут содержаться и диортогруппы $[P_2O_7]$, характерные для малофтористых образцов. Объединение тетраэдров $[PO_4]$ и соответственно повышенное содержание диортогрупп $[P_2O_7]$ в апатите носит отчетливо выраженный типоморфный характер и является типичным для наиболее глубоких мантийных образований – карбонатитов и ультраосновных-щелочных пород, тогда как образцы апатита из кислых пород в большей степени соответствуют идеализированной кристаллохимической формуле.

Вивианит $Fe^{2+}_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ – родоначальник другой чрезвычайно емкой группы в классе фосфатов. В изображенной на рис. 8.32 его структуре заметно, что ато-



▲ Рис. 8.32. Проекции (010) (а) и (001) (б) структуры вивианита

мы Fe в двух позициях расположены внутри одиночных и двояных октаэдров. $[\text{PO}_4]$ -тетраэдры соединяют их в слои, которые объединяются слабыми Н-связями, что является причиной слабой спайности (010). Вивианит – вторичный минерал, найденный в зонах окисления. Принадлежащий этой же группе водный арсенат кобальта эритрин $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ рассматривается как индикатор Со-руд. Благодаря характерной темно-красной окраске эритрин применяется для окраски стекла.

Замещение кремния на фосфор в структурах минералов

Следствием того, что Р-тетраэдры не склонны к конденсации, является весьма редкое замещение Si на Р, которое полностью отсутствует в структурах с конденсированными анионами и лишь иногда отмечается в структурах с ортотетраэдрами. Помимо апатита-бритолита и их структурного аналога пироморфита $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, примерами таких структур могут служить циркон-ксенотим, а также монацит CePO_4 (Brunet, 2005). Природные оливин и гранаты содержат фосфор в количестве десятых долей мас.%. Однако известны метеориты, в которых содержание P_2O_5 в оливине достигает 6 мас.%. Синтетические гранаты, выращенные под давлением 3 ГПа и при температуре 850 °С, содержат 2 мас.% P_2O_5 . «Несовместимость» Si и Р в рамках единой структуры выглядит еще более необычно, если учесть, что изотипия формульных аналогов среди фосфатов и силикатов проявляется достаточно часто, например, кварц SiO_2 – берлинит AlPO_4 . Кроме апатита есть еще один минерал – высокобарный элленбергит $\text{Mg}_6\text{TiAl}_6\text{Si}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_{10}$, в плотной структуре которого Si широко замещается фосфором и предполагается, что этому способствует высокое давление, сопутствующее его образованию (Brunet et al., 1998). Гораздо чаще в единой структуре оба элемента занимают кристаллографически независимые позиции: фосинаит $\text{Na}_{13}\text{Ca}_2\text{Ce}(\text{SiO}_3)_4(\text{PO}_4)_4$, харрисонит $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_6(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$, аттаколит $\text{CaMn}^{2+}\text{Al}_4(\text{HSiO}_4)(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4$ и др.

Результаты экспериментальных работ (данные Р.С. Бредли с соавторами) указывают на то, что относительно слабый изоморфизм Si и Р в минералах определяется в значительной степени геологическими факторами. Так, например, экспериментально установлено, что при повышенной температуре (500–900 °С) оливиноподобные тефроит $\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$ и форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ способны, хотя и ограниченно, растворяться в литиофиллите $\text{LiMg}[\text{PO}_4]$. По-видимому, отсутствие в природе подобных твердых растворов объясняется в первую очередь более низкими температурами кристаллизации (400–600 °С) содержащих фосфаты пегматитов по сравнению с оливинсодержащими породами.

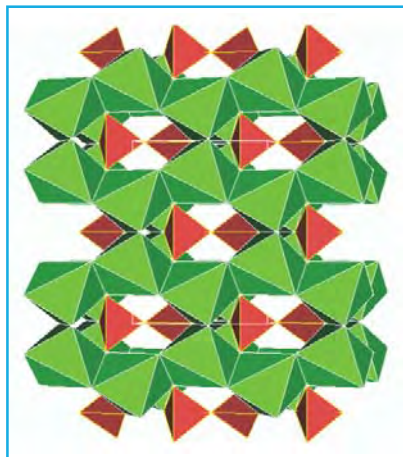
Вместе с тем чрезвычайно интересно отметить, что экспериментально при давлении 18 ГПа и температуре 1873 К обоснована возможность замещения Si на Р в структуре стишовита SiO_2 , в основе которой каркас из SiO_6 октаэдров. Увеличение координации фосфора с 4 до 6 и образование октаэдров PO_6 представляются весьма

важными для понимания минералогии и геохимии этого элемента в условиях глубинных геосфер. Как известно, содержание фосфора в мантии составляет примерно 0.25 мас.%. При этом в верхней мантии он в основном присутствует в оливине и гранате, замещая кремний в тетраэдрах. Приведенные данные позволяют заключить, что в нижней мантии, где во всех структурах кремний находится в октаэдрах, замещающий его фосфор также сосредоточен в силикатах (Brunet et al., 2007).

Силикаты с островными группировками из (SiO_4) -тетраэдров

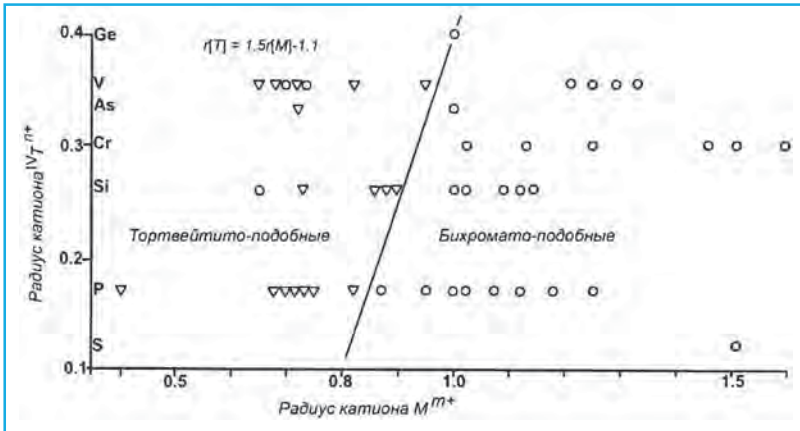
Диортогруппы из двух связанных одной вершиной тетраэдров характерны для большого числа прежде всего синтетических соединений, в которых катионы в центре тетраэдров могут быть представлены As, Be, Cr, Ge, P, S, Si, V. Среди них минимальным объемом обладает S^{6+} ($r = 0.012$ нм), а максимальным – Ge^{4+} ($r = 0.040$ нм). В структурах минералов наиболее часто диортогруппы сформированы Si-тетраэдрами. Из приблизительно 80 расшифрованных структур с различными по составу диортогруппами более 60 относятся к соединениям $\text{M}_x[\text{T}_2\text{O}_7]_y$. В результате этих работ установлено около 50 различных структурных типов, содержащих диортогруппы $[\text{T}_2\text{O}_7]$.

Разнообразные структурные типы однокаationных ($\text{M}_x[\text{T}_2\text{O}_7]_y$) соединений с диортогруппами $[\text{T}_2\text{O}_7]$ принято разделять на две большие серии: а) тортвейтита и б) бихромата $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В структурах первой группы угол T–O–T близок к 180° (180° в тортвейтите (рис. 8.33)). У минералов и соединений второй группы, устойчивых в широком диапазоне катионных замещений, угол T–O–T в диортогруппах обычно меньше 140° , а мостиковый O входит по крайней мере еще в один катионный полиэдр. Граница между двумя структурными группами соответствует уравнению $r\text{T} = 1.5r_{\text{M}} - 1.1$, где r – радиусы тетраэдрического (T) и нететраэдрического (M) катионов. Определяющая роль размеров катионов в приведенном выражении позволяет рассматривать его как иллюстрацию количественной интерпретации принципа Н.В. Белова (рис. 8.34).



▲ **Рис. 8.33.** Структура тортвейтита $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$: зеленым цветом выделены Sc-полиэдры, коричневым – Si-тетраэдры

Диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ наряду с $[\text{SiO}_4]$ тетраэдрами присутствуют в структуре важного порообразующего минерала эпидота, состав которого характеризуется широким спектром изоморфных замещений и передается общей



▲ **Рис. 8.34.** Области устойчивости тортвейтитоподобных и бихроматоподобных структур $M_x[T_2O_7]_y$, в зависимости от радиусов M- и T-катионов. Треугольники – тортвейтитоподобные, кружки – бихроматоподобные структуры (по Clark, Morley, 1976)

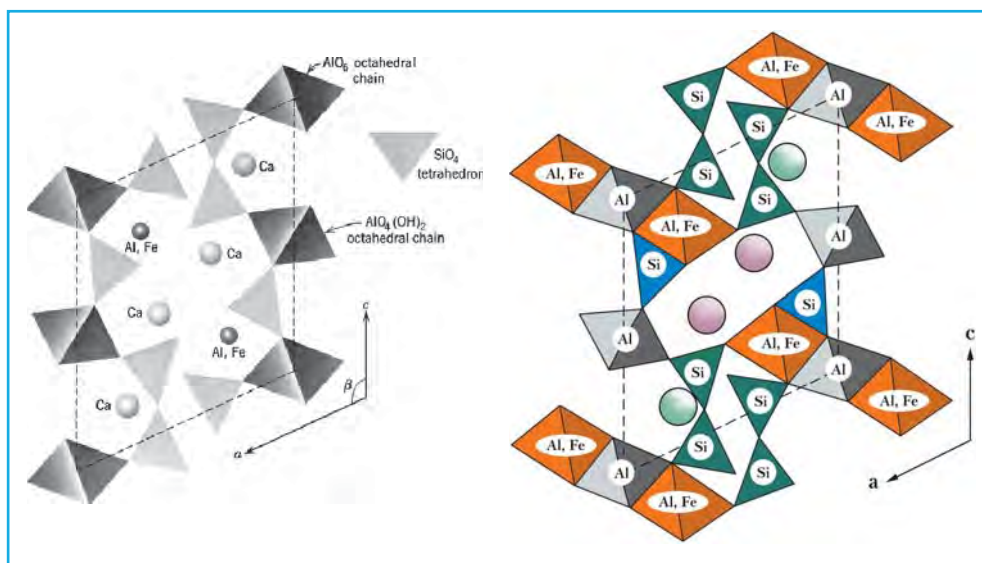
формулой $X_2Y_3Si_3(O,OH,F)_{13}$. Название «эпидот» предполагает, что в приведенной формуле $X = Ca$, а $Y = Fe^{3+} + Al$; алланит, если $X = Ca$ и TR (Ce, La, Y), а $Y = Al, Fe, Cr, V$; пьмонтит, если $X = Ca$, а $Y = Mn + Al$. В цоизите и клиноцоизите $X = Ca$, а $Y = Al$. Синяя и розовая ювелирные разновидности цоизита имеют особые геммологические названия – танзанит и тулит соответственно.

Состав эпидота определяет некоторые его свойства. Замена TR на U и Th делает алланит метамиктным: α -распад, связанный с присутствием радиоактивных элементов, сопровождается увеличением сил отталкивания между атомами и приводит к нарушению периодичности структуры. Однако нагрев может вернуть алланиту кристалличность. Цвет кристаллов эпидота связан с их составом (рис. 8.35). В зависимости от присутствия Fe он изменяется от зеленого у клиноцоизита до красноватого у ромбического цоизита с малым содержанием Fe.

Структурный тип эпидота изображен на рис. 8.36. Его характерная особенность – присутствие двух разнородных кремнекислородных комплексов диортогрупп $[Si_2O_7]$



▲ **Рис. 8.35.** Окрашенные кристаллы эпидота (а), алланита (б), тулита розовой разновидности цоизита (в) и танзанита синей разновидности цоизита (г)



▲ Рис. 8.36. Структурный тип эпидота. Проекция на плоскость (010)

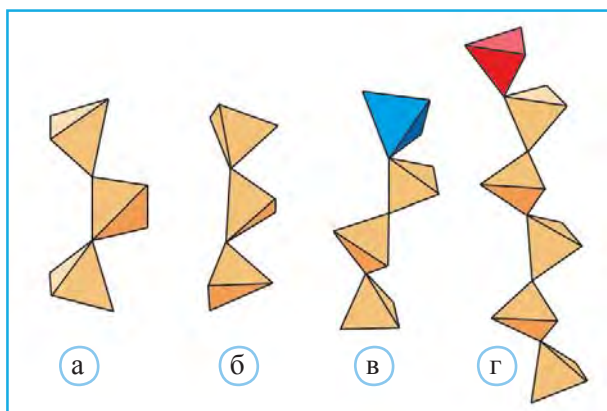
и $[\text{SiO}_4]$ тетраэдров. Расположенные в вершинах элементарной ячейки AlO_6 октаэдры связаны между собой по ребрам и образуют колонки, параллельные $[010]$, которые определяют призматический облик кристаллов.

Наиболее часто эпидот оказывается вторичным минералом, обычно связанным с метаморфическими процессами. Кроме того, он является продуктом изменения слюд, полевых шпатов, пироксенов, амфиболов и гранатов под воздействием гидротермальных растворов.

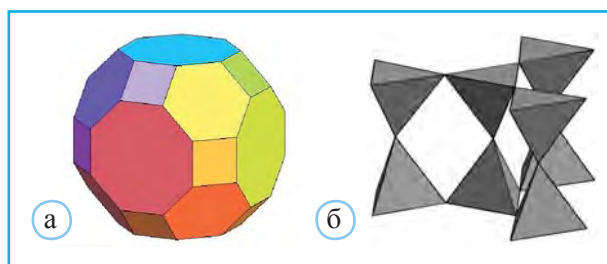
В настоящее время значительно расширилась группа структур, содержащих линейные островные анионы из тетраэдров. Вслед за открытыми более 40 лет назад триортогруппами $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ в структурах $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ и $\text{Na}_2\text{Cd}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, подтвержденные впоследствии в структурах розенханита $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$ и ориентита $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_4$, стали известны «линейки» из четырех Si-тетраэдров $[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ (руицит $\text{Ca}_2\text{Mn}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и из пяти тетраэдров $\text{Na}_4\text{Sn}_2[\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 8.37). В системе $\text{MgO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ получены Mg, Sc-силикаты с линейными островными анионами, образованными 8, 9 и даже 10 тетраэдрами.

В структурах некоторых минералов присутствуют комбинированные линейные радикалы, образованные химически различными тетраэдрами. К ним относятся тетрагруппы $\text{AsSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, получающиеся при соединении триортогрупп $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ с As-тетраэдром, которые установлены в структуре тирагаллоита $\text{Mn}_4[\text{AsSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$. Эту структуру интересно сопоставить с близким по составу арденитом, в котором триортогруппы Si_3O_{10} изолированы от AsO_4 -ортотетраэдров. Связи As–O–As, как и P–O–P, очень неустойчивы из-за легкого гидролиза, поэтому природные арсенаты содержат лишь изолированные As-тетраэдры. Трудность образования тетрагруппы $\text{AsSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ в структуре тирагаллоита подчеркивается размещением As-тетраэдров лишь на одном его конце. Таким образом, тирагаллоит и арденит можно рассматри-

► **Рис. 8.37.** Островные линейные группы в структурах силикатов: две конфигурации комплекса $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ (а, б); в – комбинированный анион $[\text{Si}_3\text{AsO}_{13}]$ в структуре тирагаллоита (As-тетраэдр выделен синим цветом); г – комбинированный анион $[\text{Si}_5\text{VO}_{18}(\text{OH})]$ в структуре медаита (V-тетраэдр выделен красным цветом)



► **Рис. 8.38.** Крупные островные комплексы в структурах ашкрофтина-Y (а) и фенкуперита $\text{Ba}_6\text{Fe}_3^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{23}](\text{CO}_3)_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б)



вать как свидетелей благоприятных (арденит) или неблагоприятных (тирагаллоит) условий гидролиза в ходе их образования.

Достаточно крупные островные линейные комплексы оказываются все же не столь впечатляющими по сравнению с уникальным по своим размерам островным $\text{Si}_{48}\text{O}_{128}$ полианионом, образованным 48 тетраэдрами (Pushcharovsky et al., 2016). Если представить Si-тетраэдры как точки, то сформированный ими комплекс, установленный в структуре K,Na,Y-силиката ашкрофтина, соответствует кубоктаэдру со скошенными вершинами, который относится к полуправильным телам Архимеда (рис. 8.38, а). Островной (Si,O)-комплекс $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ в структуре фенкуперита $\text{Ba}_6\text{Fe}_3^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{23}](\text{CO}_3)_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образован восемью SiO_4 тетраэдрами и состоит из трех связанных между собой четверных колец (рис. 8.38, б).

Кольцевые силикаты

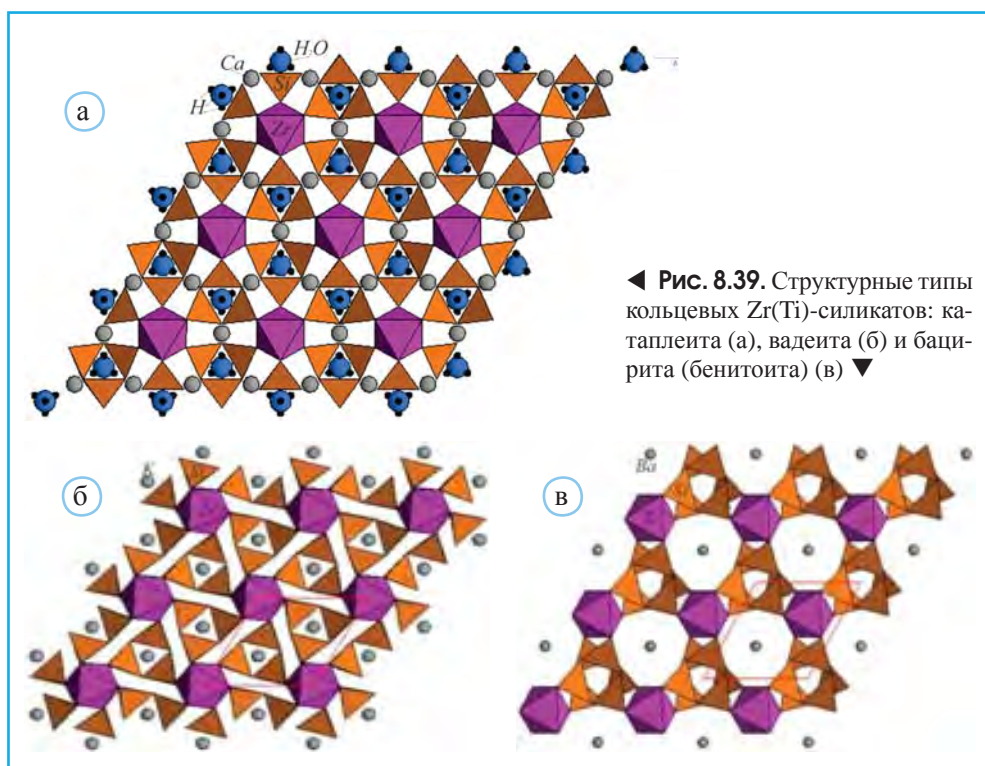
Среди структур метасиликатов с отношением $\text{Si}:\text{O} = 1:3$ можно выделить два достаточно емких класса: а) с островными кольцевыми группами и б) с одномерными цепочечными мотивами бесконечной протяженности. Среди структур метасиликатов с отношением $\text{Si}:\text{O} = 1:3$ можно выделить два достаточно емких класса: а) с

островными кольцевыми группами и б) с одномерными цепочечными мотивами бесконечной протяженности.

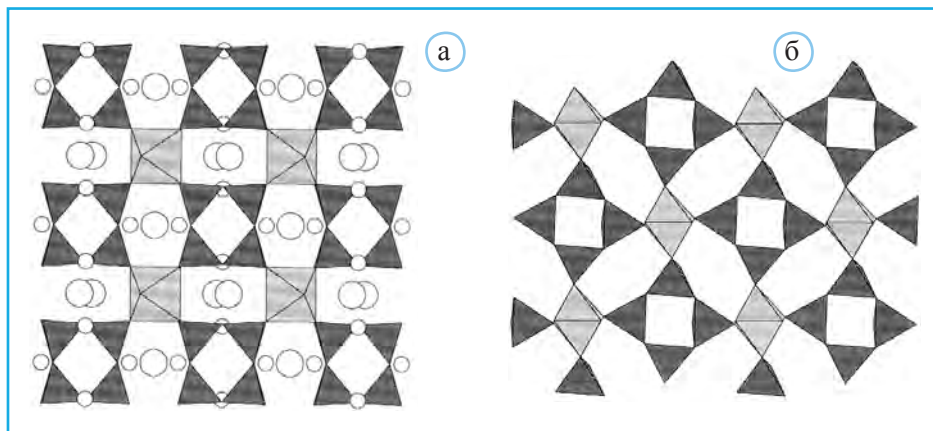
В структурах силикатов и их ближайших аналогов фосфатов и германатов известно 9 типов колец из тетраэдров, начиная от тройных и до 18-ных за исключением 7-ных, 11-ных и (13–17)-ных.

Кольца из трех тетраэдров – характерный элемент изоструктурных пар Ti- и Zr-минералов: вадеита $K_2Zr[Si_3O_9]$ и Ti-вадеита; бацирита $BaZr[Si_3O_9]$ и бенитоита $BaTi[Si_3O_9]$. Этот же комплекс установлен К. Бруновским в первой расшифрованной в СССР структуре катаплеита $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$. Малая устойчивость тройных колец Si_3O_9 связана с достаточно острым углом Si–O–Si 130° , предполагающим увеличение сил отталкивания между высокозарядными катионами Si^{4+} в соответствии 3 и 4 правилами Л. Полинга. На рис. 8.39 изображены структуры упомянутых минералов, отличительная черта которых – формирование смешанных каркасов, образованных SiO_4 тетраэдрами и октаэдрами катионов со связями металл–кислород, следующими по прочности после Si–O. Кольца из трех тетраэдров содержатся и в большой группе фосфатов, германатов, а также фторбериллатов, которые по Гольдшмидту, благодаря уменьшенным вдвое зарядам у ионов, образующих тетраэдры $[BeF_4]^{2-}$, по сравнению с тетраэдрами $[SiO_4]$ считаются ослабленными моделями силикатов.

Четверные кольца $[Si_4O_{12}]$ продемонстрированы в структурах более 25 минералов, среди которых кайнозит $Ca_2(Y,Ce)_2[Si_4O_{12}](CO_3)$, встречающийся в пустотах



◀ Рис. 8.39. Структурные типы кольцевых Zr(Ti)-силикатов: катаплеита (а), вадеита (б) и бацирита (бенитоита) (в) ▼



▲ **Рис. 8.40.** Смешанные каркасы в структурах ненадкевичита (а) и джоакинита-Сс (б). а – серым цветом выделены Nb-октаэдры, черным – Si-тетраэдры четверных колец. Большие кружки – атомы Na, малые – молекулы H_2O ; б – Ti-октаэдры выделены серым цветом; более темные – Si-тетраэдры четверных колец (по Strunz, Nickel, 2001)

гранитных пегматитов и щелочных комплексов, ненадкевичит $(Na, K, Ca)_{2-x}(Nb, Ti)_2(O, OH)_2[Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$ (рис. 8.40, а), джоакинит-Сс $Ce_2Ba_2NaFe^{2+}Ti_2[Si_4O_{12}]_2O_2(OH) \times H_2O$ (рис. 8.40, б), лабунцовит $(K, Ba, Na)(Ti, Nb)(Si, Al)_2(O, OH)_7 \cdot H_2O$, фосинаит $Na_{13}Ca_2Ce[Si_4O_{12}](PO_4)_4$, и др., присутствующие в щелочных породах Хибинского и Ловозерского массивов.

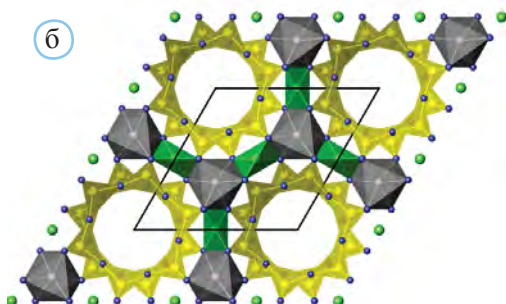
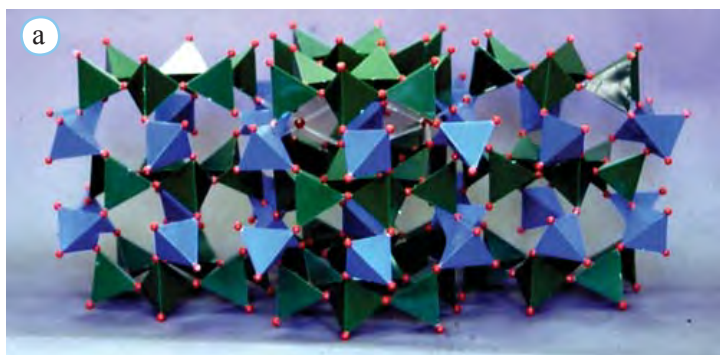
Структуры четырех основных групп силикатов содержат шестерные кольца $[Si_6O_{18}]$. Это – берилл, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (рис. 8.41), турмалин, $NaLi_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$, кордиерит $Mg_2(Al_2Si)[Al_2Si_4O_{18}]$ и ловозерит $Na_2Ca(Zr, Ti)[Si_6O_{12}(O, OH)_6]$, который рассматривается как эндемик агпайтовых пород и их пегматитов.

Берилл – широко известный минерал, в структуре которого основную роль играют кольца со строго гексагональной симметрией из шести тетраэдров $[Si_6O_{18}]$ (рис. 8.41, б). Соседние вдоль $[001]$ кольца $[Si_6O_{18}]$ развернуты на 30° и связаны с Be-тетраэдрами и Al-октаэдрами (рис. 8.41, б).

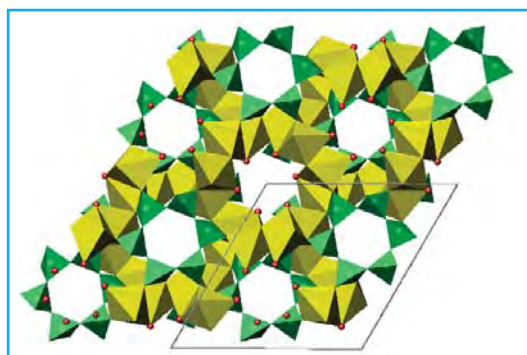
Деформированные по сравнению с бериллом шестерные кольца диоптаза $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$ подчиняются шестерной зеркальной оси, т.е. тетраэдры, «смотрящие» вверх по оси, чередуются с тетраэдрами, смотрящими вниз (рис. 8.42). Пары соединенных по ребрам искаженных $CuO_4(H_2O)_2$ октаэдров образуют димеры. Соседние димеры связаны между собой и с (Si, O) -кольцами по вершинам с образованием 3-мерного каркаса.

Шестерные тетраэдрические кольца с ромбической симметрией кордиерита $Mg_2(Al_2Si)[Al_2Si_4O_{18}]$ близки ориентацией к идеальным в берилле, однако в двух из шести тетраэдров каждого кордиеритового кольца происходит замена Si на Al (рис. 8.43).

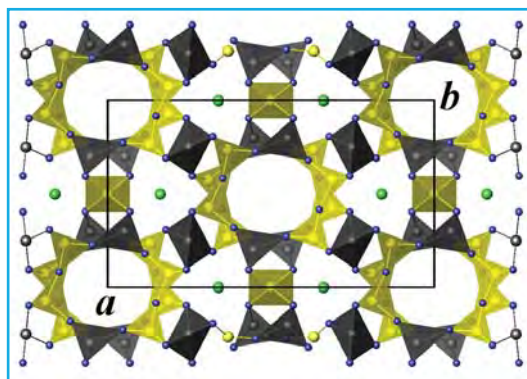
В высокотемпературной полиморфной форме кордиерита индиалите Al распределяется статистически и таким образом структура индиалита сохраняет полную аналогию с бериллом.



▲ ◀ **Рис. 8.41.** Тетраэдрический каркас в структуре берилла. Зеленым цветом выделены тетраэдры 6-ных колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, синим – Be-тетраэдры (а). Проекция структуры берилла на плоскость (001) (б)



◀ **Рис. 8.42.** Полиэдрический каркас из шестерных колец Si_6O_{18} и $\text{CuO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ октаэдров в структуре диоптаза в проекции вдоль [001]



◀ **Рис. 8.43.** Проекция структуры кордиерита вдоль [001]. Al-тетраэдры внутри шестерных колец и на их контактах выделены серым цветом, а Si-тетраэдры – желтым цветом. Зеленые шары – атомы Mg

Дитригональные полярные шестерные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ присутствуют в структуре турмалина. Этот минерал обладает пиро- и пьезоэлектрическими свойствами, широко применяется в радиотехнике, а также в ювелирной промышленности благодаря высокой твердости и очень красивой цветовой гамме, присущей окраске его кристаллов. Турмалины относятся к суперсемейству боросиликатов, объединяющему около 130 минеральных видов (Grew et al., 2017). По данным JCPDS 2016 г., более 620 публикаций посвящены их исследованию. В число боросиликатов входят 40 минеральных видов, включенных в наибольшую группу турмалина.

Кроме того, это одна из наиболее химически сложных групп класса силикатов [Ertl et al., 2018] с общей кристаллохимической формулой: $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{T}_6\text{O}_{18})[\text{BO}_3]_3\text{V}_3\text{W}$, где X – крупные катионы Na^+ , Ca^{2+} , K^+ или вакансии (\square); Y – октаэдры с катионами Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и др.; Z – деформированные октаэдры с катионами Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} и др.; T – Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , V^{5+} ; V – $(\text{OH})^-$, O^{2-} ; W – $(\text{OH})^-$, F^- , O^{2-} . Таким образом, минералы этой группы – сложные боросиликаты со значительными вариациями состава (рис. 8.44), связанными с изоморфным замещением содержащихся в их структурах катионов. Вместе с тем они – наиболее распространенные природные боросиликаты и основные аккумуляторы бора в различных породах. Стоит отметить, что содержание B и Si в боросиликатах сильно различается: от минералов с резким преобладанием Si (лейкосфенит $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{B}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{30}$, тяньшанит $\text{Na}_2\text{BaMnTiB}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}$), до почти чисто борных – хоулита $\text{Ca}_2\text{SiB}_5\text{O}_9(\text{OH})_5$ и гаррельсита $\text{NaBa}_3\text{B}_7\text{Si}_2\text{O}_{16}(\text{OH})_4$. В этом ряду турмалин занимает промежуточное место.

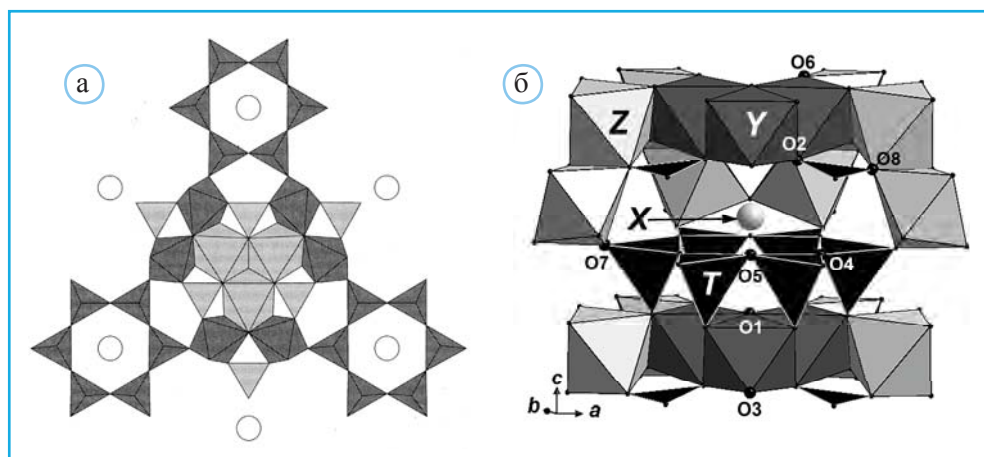
Структурный тип турмалина с указанными выше атомными позициями (рис. 8.45) можно представить как каркас, образованный деформированными ZO_6 - и более крупными YO_6 -октаэдрами. Его наиболее характерная особенность – «антигоритовый» фрагмент, образованный шестерными кольцами из Si, O-тетраэдров, опирающимися на триады из Y-октаэдров.

Петрологические исследования выявили распад турмалина при высоких давлении и температуре. В дравите (Y = Mg) это разрушение зафиксировано при $P = 7$ ГПа и $T = 900$ °C, а также при $P = 3$ ГПа и $T \sim 1000$ °C. Разница в этих параметрах определяется вариациями химического состава конкретных образцов. При этом увит (X = Ca, Y = Mg) не испытывает изменений при $P 18.1$ ГПа и $T 723$ К.

В последние годы опубликован ряд результатов, связанных с исследованием реакций этого структурного типа на высокobarические воздействия, но без одновременного нагрева. Соответственно они лишь с некоторой долей условности применимы для геологических реконструкций. Установлено, что структура шерла (X = Fe) остается стабильной при 27.8 ГПа. Монокристалльные исследования при высоких давлениях дравита (люминесцентная спектроскопия – 65 ГПа; рентгеновская монокристалльная съемка – 24 ГПа) и маруямаита – калиевого аналога окси-



▲ Рис. 8.44. Минеральные виды группы турмалина в зависимости от заселенности позиции Y, при X = Na



▲ **Рис. 8.45.** Структура турмалина. Проекция на плоскость (001) (а). Структура турмалина с выделенными атомными позициями (б). Черные треугольники соответствуют $[BO_3]$ -анионам

дравита (рентгеновская монокристалльная съемка при 20 ГПа) также не выявили реконструктивных изменений в их структурах. Согласно (O’Vannon et al., 2018), пространственная группа турмалина – $R3m$ в структуре кристаллов, подвергнутых сжатию под давлением 15.4 ГПа, может замениться на $R3$ в первую очередь ввиду искажений кремнекислородных T_6O_{18} колец при сохранении основной топологии полиэдрического каркаса.

В целом в обоих случаях отмечен близкий характер структурных изменений, однако более жесткие связи атомов К в X-позициях с тетраэдрами колец $[Si_6O_{18}]$ повышают устойчивость структуры маруямаита (Likhacheva et al., 2019), проявляющуюся в отсутствии изменений в интервале давлений 15–20 ГПа.

Стабильность турмалина контрастирует со структурными перестройками у других кольцевых силикатов – берилла и кордиерита, происходящими при высоком давлении и сопровождающимися формированием их полиморфных модификаций. Эти различия связаны с тем, что в структуре турмалина нет открытых каналов, присущих бериллу и кордиериту. Соответственно более плотные структурные фрагменты с участием 6-ных кремнекислородных колец определяют устойчивость турмалина к сжатию.

Турмалин – самый богатый по цветовой гамме драгоценный камень, причем некоторые образцы турмалина могут быть окрашены в два и более цвета одновременно (их еще называют *полихромными*). Даже само название камня говорит об этом – ведь оно происходит от сингальского слова «турамали», которое в переводе означает «разноцветный камень» или «смешанный камень». Присутствие в составе минералов группы турмалина различных катионов определяет их разную окраску. Из-за этого часто возникают зональные кристаллы с разной окраской. Эльбаиты цвета индиго или аквамарина известны под названием *индиголит*, а розового, малинового и красного цвета называются *рубеллитами* (рис. 8.46, а, б). Зеленые эльбаит-турмалины, похожие на изумруды, называют *верделитами*, бесцветные –

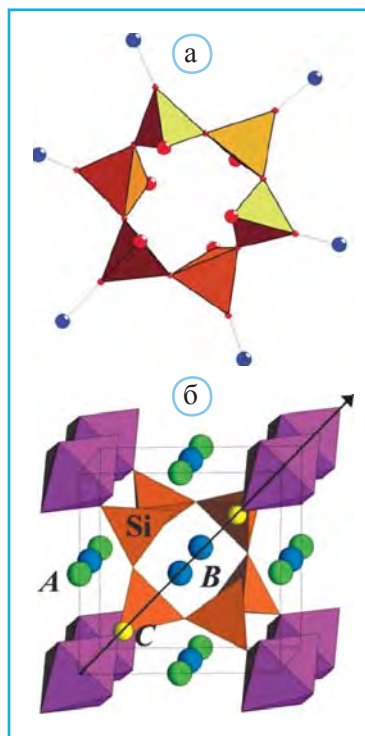


▲ **Рис. 8.46.** Окрашенные кристаллы эльбаита, $\text{Na}(\text{Al},\text{Li})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$: а – зеленый цвет связан с примесью Cr и V, малиновый (б) – с примесью Mn^{2+} и Mn^{3+} ; в – высокоценные параиба («неоновые» турмалины); г – арбузные турмалины ►

ахроитами, темно-красные – сибиритами, желтые – топазолитами, коричневые – дравитами, сиреневые – апиритами, а непрозрачные черные турмалины – шерлами. К эльбаитам относятся и параиба турмалины (или «неоновые» турмалины), обладающие ярким голубым или зеленовато-голубым цветом (рис. 8.46, в).

Среди полихромных турмалинов одни из самых известных – арбузные турмалины. Так их назвали потому, что камни очень похожи на арбузные ломтики – они обладают красной сердцевинкой и зеленой коркой (рис. 8.46, г). Турмалины с черной верхушкой называются «головой мавра». А если верхушка турмалина красная, то такие кристаллы получили название «голова турка».

В особую группу можно выделить соединения во главе с природным ловозеритом $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Zr},\text{Ti})[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{O},\text{OH})_6]$ с шестерными кольцами псевдотетрагональной симметрии (рис. 8.47, а). В проекции, параллельной (псевдо) четверной оси, эти кольца выглядят тетрагональными (рис. 8.47, б), составленными из четырех звеньев: двух диор-

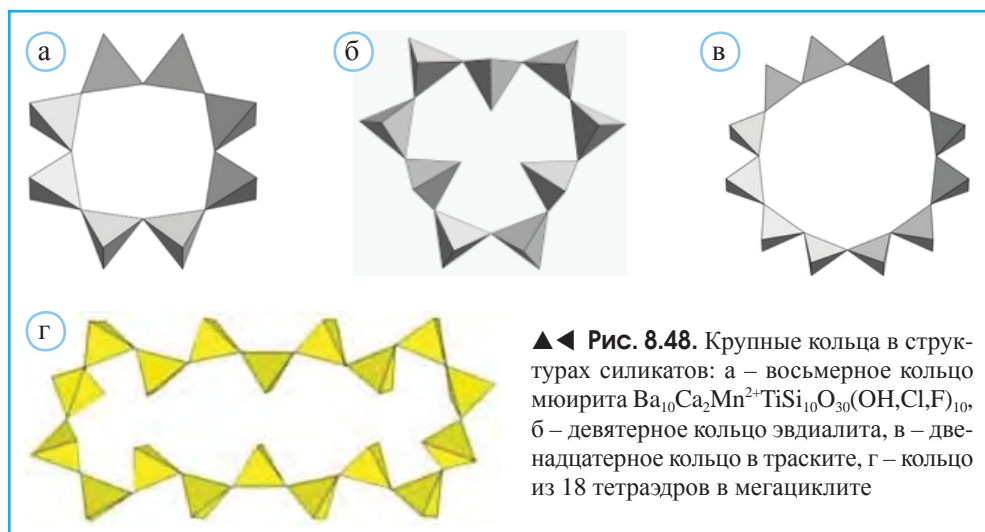


► **Рис. 8.47.** Структурный тип ловозерита: а – конфигурация кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{O},\text{OH})_6]$, синие шары – атомы водорода, образующие группы OH; б – смешанный каркас из Zr-октаэдров (фиолетовый цвет) и шестерного (Si,O)-кольца (в этой проекции – псевдотетрагонального). Буквами А и В отмечены позиции крупных катионов Ca и Na

тогрупп с осями, параллельными (псевдо) четверной оси, и двух ортотетраэдров, один из которых находится на уровне верхнего, а другой на уровне нижнего этажа диортогруппы (рис. 8.47, а). Таким образом, как отмечено Н.В. Беловым, в этом кольце оказалось компромиссное чередование Si, O-радикалов «Первой» и «Второй» главы кристаллохимии.

В целом структура содержит смешанный полиэдрический каркас, образованный кольцами $[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})_6]$ и Zr-октаэдрами, в полостях которого расположены более крупные катионы Na и Ca (А- и В-позиции на рис. 8.47, б).

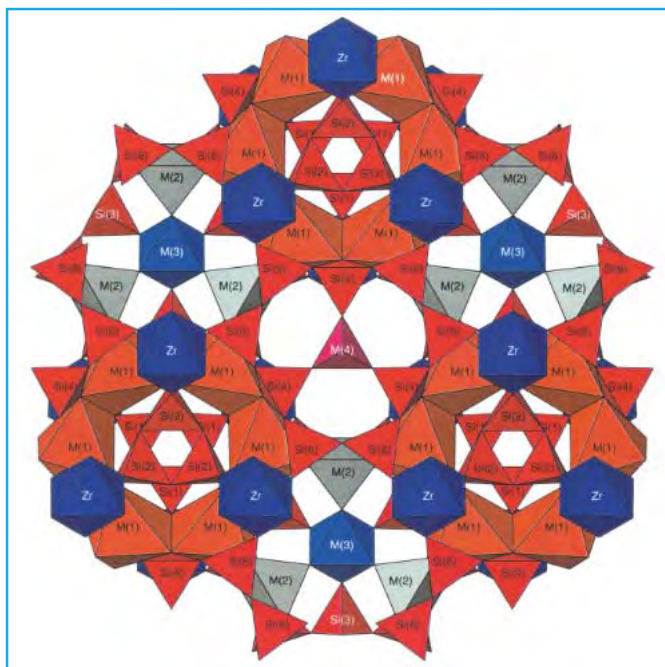
В структурах минералов установлены и чрезвычайно крупные тетраэдрические кольца (рис. 8.48), построенные из восьми тетраэдров (Ва-силикат мюирит $\text{Ba}_{10}\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{TiSi}_{10}\text{O}_{30}(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})_{10}$), девяти тетраэдров (эвдиалит, $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})_9(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})_2$), двенадцати тетраэдров (траскит, $\text{Ba}_{21}\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Ti})_4(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mg})_{12}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})(\text{Si}_2\text{O}_7)_6(\text{O}, \text{OH})_{30}\text{Cl}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) и даже восемнадцати тетраэдров (мегациклит, $\text{KNa}_8[\text{Si}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_9]19\text{H}_2\text{O}$) (рис. 8.48, г).



▲ ◀ Рис. 8.48. Крупные кольца в структурах силикатов: а – восьмерное кольцо мюирита $\text{Ba}_{10}\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{TiSi}_{10}\text{O}_{30}(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})_{10}$, б – девятимерное кольцо эвдиалита, в – двенадцатимерное кольцо в траските, г – кольцо из 18 тетраэдров в мегациклите

Среди них минералогически более значима группа эвдиалита, которая в настоящее время включает около 25 минеральных видов. Состав Na, Zr-минералов, входящих в эту группу, варьирует в широких пределах и включает катионы Ca, Fe, Mn, REE, Sr, Nb, K, Y, Ti, H, а также молекулы воды (Johnsen et al., 2003). Отличительная особенность этого структурного типа – присутствие разнородных (Si, O)-комплексов – девятимерных $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ и тройных $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ колец (рис. 8.49). Оба типа тетраэдрических колец вместе с шестерными кольцами из M1-октаэдров, вмещающих Ca, Na, Fe, Mn, и ZrO₆ октаэдрами образуют полиэдрический каркас, в полостях которого размещаются щелочные, щелочно-земельные, дополнительные крупные катионы, а также катионы гидрооксония, переходных металлов и молекулы воды (позиции M2-M4 на рис. 8.49) (Rastsvetaeva, Chukanov, 2012).

В структурах некоторых представителей этой группы в центре девятимерных колец располагается «десятый» Si-тетраэдр.

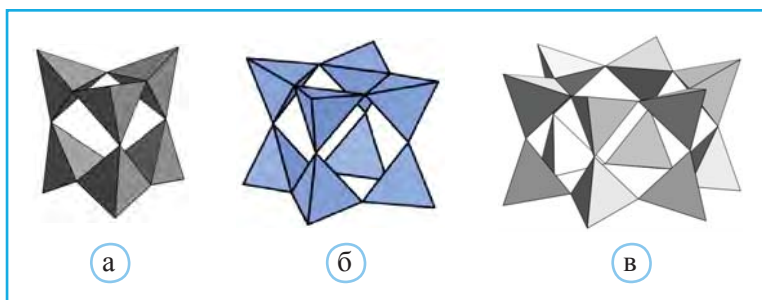


▲ **Рис. 8.49.** Структура эвдиалита вдоль оси [001], по Johnsen et al., 2003. Zr-октаэдры выделены синим цветом

Кольца траскита, $Ba_2Ca(Fe^{2+}, Mn, Ti)_4(Ti, Fe, Mg)_{12}(Si_{12}O_{36})(Si_2O_7)_6(O, OH)_{30}Cl_6 \cdot 14H_2O$, состоят из шести горизонтальных диортогрупп, все тетраэдры которых обращены своими концевыми вершинами в противоположную от центральной оси сторону. В этой структуре кроме таких колец содержатся и не связанные между собой диортогруппы $[Si_2O_7]$. Иную по сравнению с траскитом геометрию имеют плоские двенадцатерные кольца в структуре синтетических силикатов с общей формулой $Na_5TR[Si_4O_{12}]$ ($TR = Ho-Lu, Y$ и Sc). Si-тетраэдры этих колец можно разделить в отношении 1:1 на «внутренние» (обращены своими носиками к центральной оси Z) и «внешние» (с противоположной ориентацией).

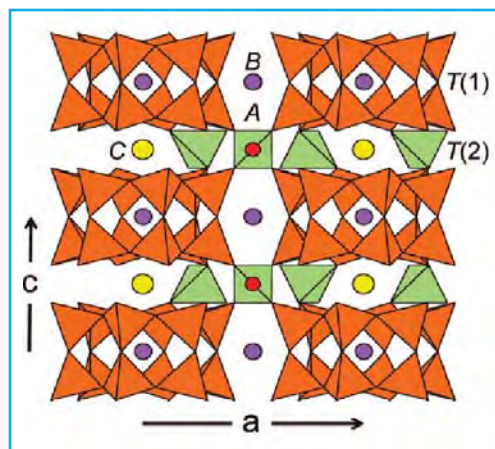
Сдвоенные кольцевые комплексы в структурах силикатов

В отличие от плоских тетраэдрических колец с формулой $[SiO_3]_n$, сдвоенные кольца, встречающиеся в силикатах, характеризуются формулой $[Si_2O_5]_n$ и подчиняются «основному» закону кристаллографии, допускающему только оси 2, 3, 4 и 6. При этом сдвоенные тройные и четверные кольца очень редки, тогда сдвоенные



◀ **Рис. 8.50.** Сдвоенные кольца $[Si_2O_5]_n$ в структурах москвинита-Y, $Na_2KYSi_6O_{15}$ (а), стисиита $K_{0,3}(Na,Ca)_2ThSi_8O_{20}$ (б) и миларита $K_2Ca[AlBe_2Si_{12}O_{30}](H_2O)$ (в)

шестерные кольца (рис. 8.50, в), впервые установленные в структуре миларита, позднее оказались основным компонентом осумилита, арменита, меррихьюита, брэннокита, реддерита, согдианита, дарапиозита, ягиита, сугилита и других минералов (более 23 минеральных видов) и более 20 синтетических соединений (Gagné, Hawthorne, 2016) (рис. 8.51).

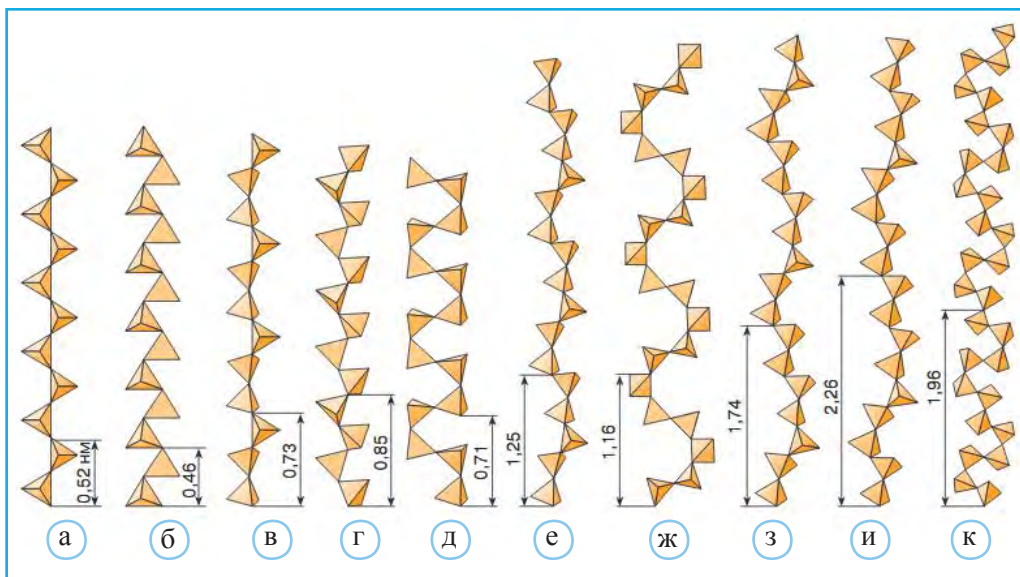


▲ **Рис. 8.51.** Структурный тип миларита, по Gagné, Hawthorne, 2016

На изображенной на рис. 8.51 боковой проекции структуры миларита обозначены катионные позиции, дающие представления о разнообразии состава минералов, относящихся к этой группе. Соответственно позицию T(1) занимают атомы Si и Al; T(2) – Li, Be, B, Mg, Al, Si, Mn^{2+} , Zn; A – Al, Fe^{3+} , Sn^{4+} , Mg, Zr, Fe^{2+} , Ca, Na, Y, Sc; B – Na, H_2O , □, K; C – K, Na, Ba, □. Таким образом, это – исключительно эластичный структурный тип, устойчивый в широком диапазоне изоморфных замещений.

Структурные типы силикатов с цепочками SiO_3 . Породообразующие пироксены

В самом начале этого раздела стоит отметить широкое топологическое разнообразие цепочек из тетраэдров, найденных в структурах силикатов (рис. 8.52). Их главные различия связаны с числом тетраэдров в периоде повторяемости и со степенью их изгиба.

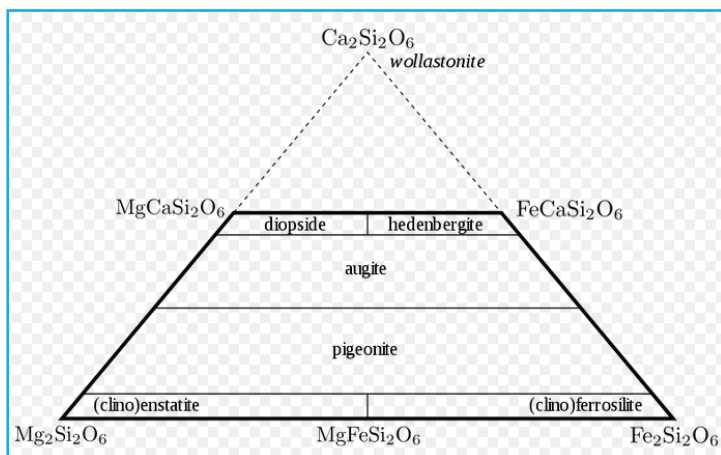


▲ **Рис. 8.52.** Основные виды кремнекислородных цепочек в структурах силикатов: а – энстатит $Mg_2Si_2O_6$; б – HT- $Ba_2Si_2O_6$; в – волластонит $CaSiO_3$; г – краускофит $Ba_2[Si_4O_8(OH)_4]$; д – харадаит $Sr_2(VO)_2[Si_4O_{12}]$; е – родонит $CaMn_4[Si_5O_{15}]$; ж – стоксит $CaSn[Si_3O_9] \cdot 2H_2O$; з – пироксферрит $(Fe,Ca)_7[Si_7O_{21}]$; и – ферросилит III $FeSiO_3$; к – алаомзит $Pb_{12}[Si_{12}O_{36}]$ (по Ф. Либау, 1988)

Цепочки с периодом повторяемости в один тетраэдр неизвестны в структурах силикатов, а в синтетическом $Cu[GeO_3]$, содержащем подобные цепочки, лишь менее 40% Ge способны заместиться на атомы Si. По-видимому, при данном способе конденсации между атомами Si, расположенными в меньших по размеру тетраэдрах, возникают значительные силы отталкивания. С этой точки зрения понятно образование цепочек с периодом в один тетраэдр, заселяемых более низкочарядными V^{3+} , в структуре кальциборита.

Цепочки с периодом два тетраэдра – характерный структурный элемент пироксенов, важнейших компонентов земной коры и верхней мантии. По ряду оценок, содержание пироксенов в объеме верхней мантии составляет 25%. Общая формула пироксенов $XY_2Z_6O_6$. Катионы X – Na, Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg и Li расположены в 6–8-вершинных полиэдрах (M2); катионы Y – Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} , Al, Cr, Ti – в октаэдрических M1 позициях и Z = Si, Al в тетраэдрах. Вариации химического состава пироксенов проявляется в предложенных для них 20 названиях (рис. 8.53), а для ряда представителей характерен полиморфизм. Например, при снижении температуры ниже точки плавления $1557^\circ C$ энстатит $MgSiO_3$ последовательно образует три модификации: прото-, орто- и клино-, различающиеся симметрией и размерами ячейки.

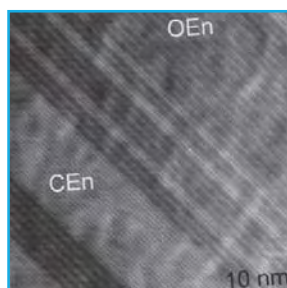
Как и многие породообразующие минералы, пироксены характеризуются широкими вариациями изоморфных замещений. Сподумен $LiAlSi_2O_6$ и жадеит $NaAlSi_2O_6$ со значительно различающимися катионами служат примерами этого утверждения. Внутри этой группы между отдельными представителями отмечаются различия в



▲ **Рис. 8.53.** Названия Ca-, Mg-, Fe-пироксенов: авгит $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)[(Si,Al)_2O_6]$ имеет промежуточный состав между диопсидом и геденбергитом, а пижонит $(Mg,Fe^{2+},Ca)_2Si_2O_6$ содержит все три сорта атомов, принадлежащих крайним членам на приведенной диаграмме составов

симметрии. Энстатит и ферросилит относятся к ромбической сингонии (пр.гр. *Pbca*), диопсид и геденбергит – к моноклинной (пр.гр. *C2/c*), а волластонит – к триклинной. Вместе с тем при давлении, соответствующем глубине 220 км, энстатит и ферросилит понижают свою симметрию до моноклинной (рис. 8.54). Полиморфные модификации этих минералов – акимотоит $MgSiO_3$ и хемлиит $FeSiO_3$ со структурным типом ильменита сравнительно недавно установлены в импактных зонах при падении метеоритов. Предполагается, что условия их образования – давление 20 ГПа и температура 2000 °С – соответствуют глубинам нижней части переходной зоны.

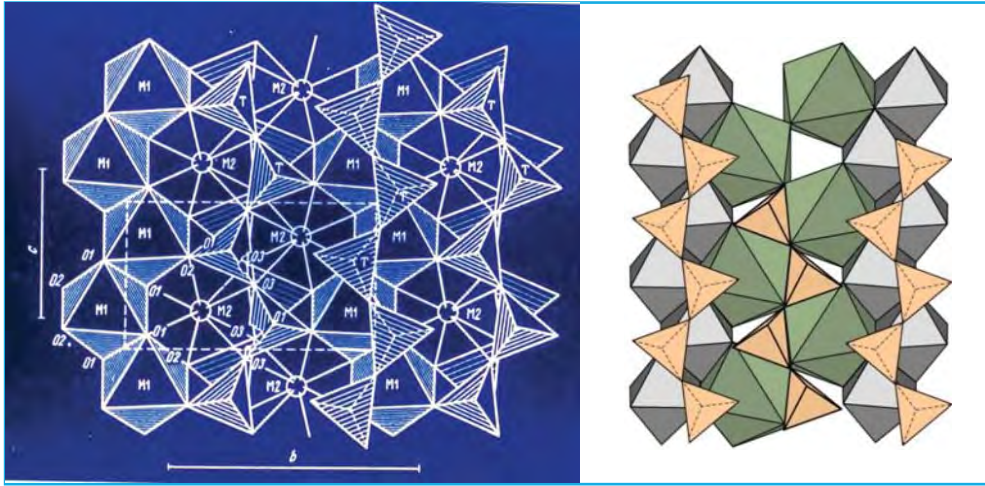
В полиэдрическом каркасе пироксенов выделяются ленты из связанных по ребрам октаэдров. Зигзагообразный стержень ленты образован M1-полиэдрами, во входящих углах между которыми расположены «зубцы» – M2-полиэдры (рис. 8.55).



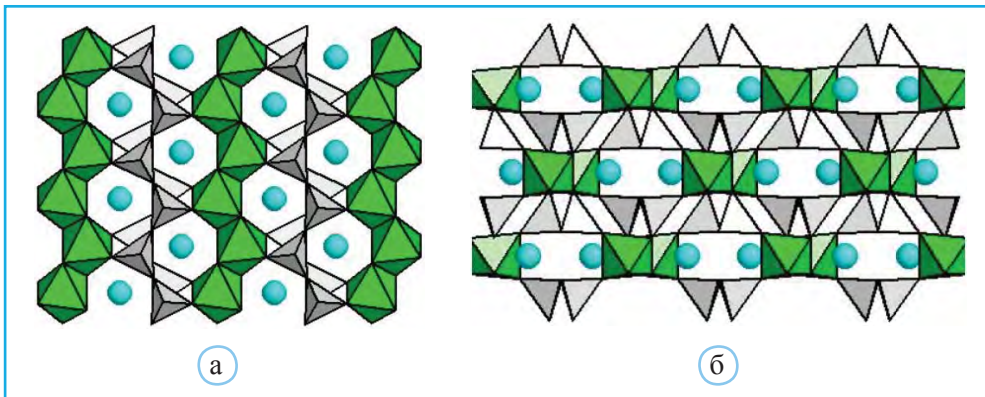
▲ **Рис. 8.54.** Нанострукты клино- (светлые области) и ортоэнстатита (темные области) $Mg_2Si_2O_6$

Таким образом, ширина лент, вытянутых вдоль [001], соответствует двум катионным полиэдрам. Зигзагообразные стержни лент задают изгиб опирающихся на них (Si,O)-цепочек, период которых соответствует двум тетраэдрам (рис. 8.56).

За последние десятилетия проведено свыше 90 прецизионных структурных расшифровок земных, лунных и метеоритных образцов. В результате этих работ удалось интерпретировать многие особенности пироксеновых структур, связав их не только с химическим составом, но и с условиями кристаллогенезиса. Оказалось, что определенную индикаторную роль для оценки температуры кристаллизации играет распределение катионов по двум кристаллографически независимым позициям M1 и M2.



▲ **Рис. 8.55.** Структура пироксена с обозначенными катионными позициями (по Cameron, Papike, 1981)

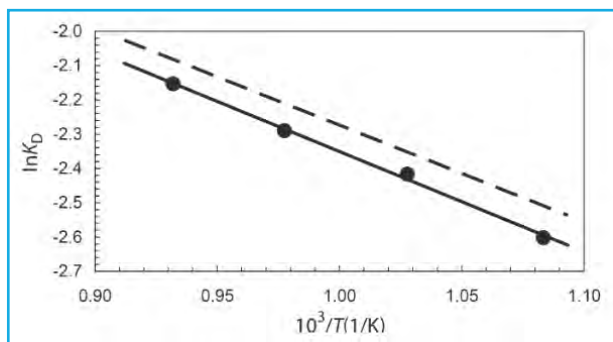


▲ **Рис. 8.56.** Проекция структуры пироксенов вдоль [100] (а) и вдоль [001] (б). Стержневые колонки из М1-октаэдров выделены зеленым цветом, позиции катионов М2 – голубым, цепочки SiO_3 – серым

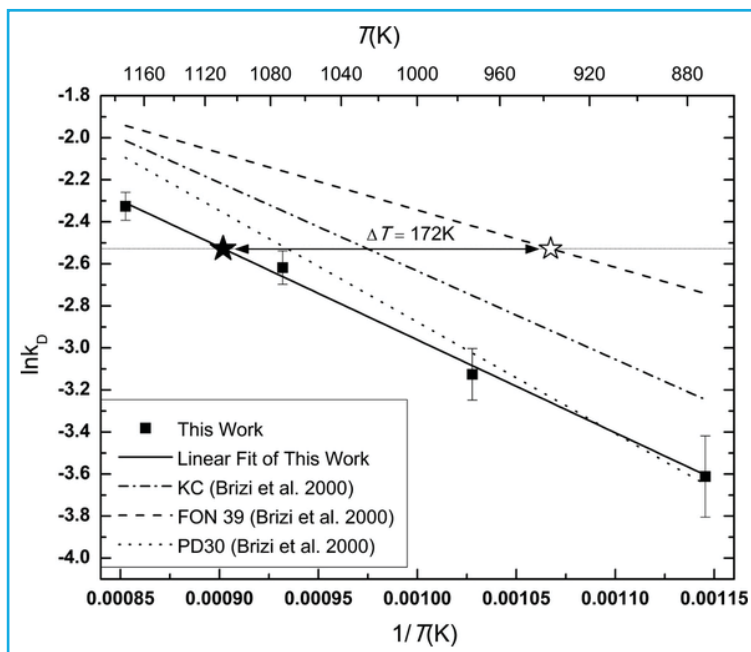
Важнейшими катионами большой группы пироксенов (авгита, энстатита, пижонита и др.) являются Fe и Mg. При этом более крупные атомы Fe преимущественно занимают позицию М2, а Mg – М1. В реальных структурах часть атомов Fe может быть сосредоточена в позициях М1, а Mg – в М2. Характер распределения этих катионов может быть оценен с помощью коэффициента упорядочения K_D : $K_D = [\text{Fe}_{\text{M1}}] \cdot [\text{Mg}_{\text{M2}}] / [\text{Fe}_{\text{M2}}] \cdot [\text{Mg}_{\text{M1}}]$. В этой формуле Fe_{M1} – содержание Fe в позиции М1 (в долях от 1) и т.д. Таким образом, чем меньше K_D , тем больше Fe сосредоточено в позиции М2, а Mg – в позиции М1, т.е. тем выше степень катионного упорядочения.

Оказалось, что значения K_D во многом зависят от симметрии и различаются у ромбических пироксенов (пр.гр. $Pbca$) и моноклинных (пр.гр. $C2/c$ и $P2_1/c$)

(Pasqual et al., 2000; Brizi et al., 2000; Alvaro et al., 2015). Зависимость коэффициента распределения K_D пижонита $(Mg, Fe^{2+}, Ca)_2Si_2O_6$ (пр.гр. $P2_1/c$) (рис. 8.57) и авгита $(Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)[(Si, Al)_2O_6]$ (пр.гр. $C2/c$) (рис. 8.58) от температуры выявляет тенденцию к разупорядочению Fe и Mg в обеих структурах при повышении T , указывая на условия, при которых произошла кристаллизация вмещающих пород.



▲ **Рис. 8.57.** Температурная зависимость коэффициента распределения K_D катионов Fe и Mg в структуре пижонита (пр.гр. $P2_1/c$: сплошная линия – по данным Domeneghetti et al., 2005, пунктирная – по данным Pasqual et al., 2000)

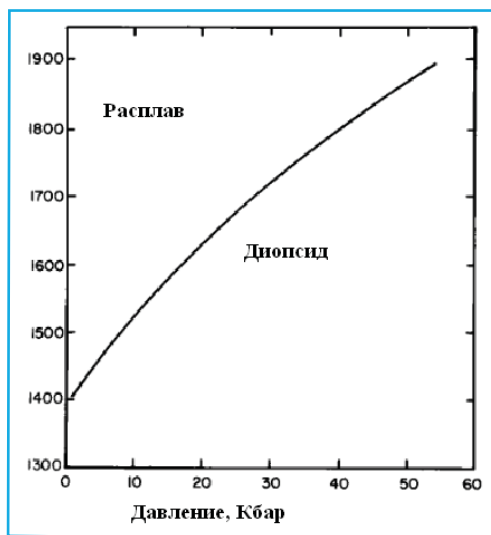


▲ **Рис. 8.58.** Температурная зависимость коэффициента распределения K_D катионов Fe и Mg в структуре авгита (пр.гр. $C2/c$) (по Alvaro et al., 2015). Сплошная линия – данные Alvaro et al., 2015; остальные линии получены Brizi et al., 2000 для трех разных образцов авгита

Однако величина K_D зависит не только от температуры исходного магматического расплава, но и от режима последующего посткристаллизационного (субсолидусного) остывания вмещающей данный минерал породы, а также от состава минерала.

В отличие от Fe,Mg-пироксенов в структуре Ca,Mg-диопсида при повышении температуры не меняется распределение Mg и Ca в M1 и M2 позициях. Повышение температуры плавления диопсида при росте давления показано на рис. 8.59.

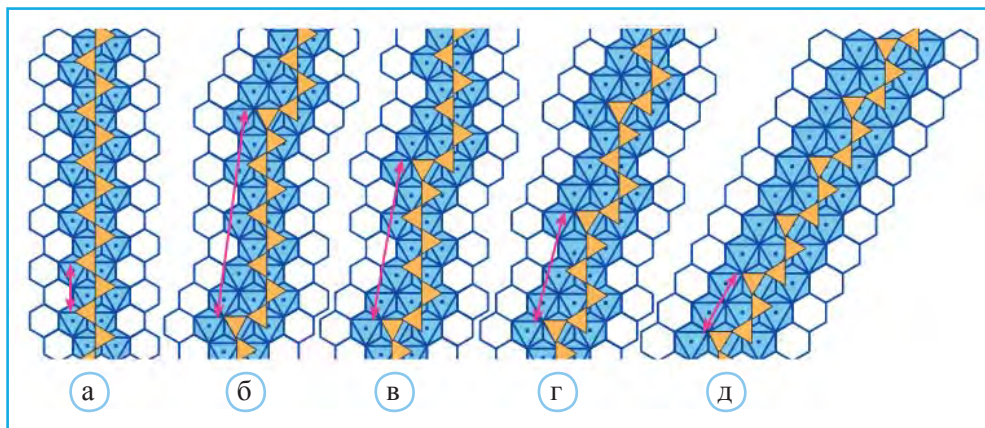
Реакция пироксеновых структур на высокие температуры характеризуется и другими проявлениями, имеющими определенные геологические следствия. При этом наиболее общая особенность пироксенов связана с последовательным увеличением средних расстояний M1-O и M2-O при практически неизменяющихся расстояниях Si-O. Расширение в разной степени соответствующих полиэдров приводит к различиям в относительном увеличении ребер элементарных ячеек, т.е. к анизотропии термических деформаций. Данные Л.В. Андриановой и С.К. Филатова с соавторами указывают на резко анизотропный характер структурных изменений при высоких температурах кальциевых пироксенов и на проявление меньшей деформационной анизотропии у щелочных. Тем самым можно допустить, что породы, содержащие Ca-пироксены, в большей степени подвержены разуплотнению и проницаемости для флюидов в условиях метаморфизма.



▲ Рис. 8.59. Фазовая диаграмма диопсида, по Boyd, England, 1963

Структурные типы пироксеноидов

Как отмечено выше, в основе пироксеновых структур лежит ассоциация октаэдрических лент и пироксеновых цепочек, в которых выделяются пары Si-тетраэдров с центрами, ориентированными под углом 30° по отношению к направлению вытянутости цепочек. В ряде структур легко просматриваются похожие элементы, позволяющие их объединить вместе с пироксенами в единый структурно-гомологический ряд. В таких структурах ширину лент могут составлять не два октаэдра, как в пироксенах, а три. На рис. 8.60 показано, что в этом месте в (Si,O)-цепочках появляется «выброс» в виде дополнительного тетраэдра, который задаст некоторый излом цепочки вдоль оси ее распространения. В зависимости от алгоритмов октаэдрических



▲ **Рис. 8.60.** Контакт (Si,O)-цепочек и октаэдрических лент в структурах энстатита (а), ферросилита-III (б), пироксферроита (в), родонита (г) и волластонита (д) (по Либау, 1988)

лент будет меняться и период (Si,O)-цепочек (табл. 8.3). Минералы с таким типом структур получили название пироксеноиды.

Таблица 8.3

Топология силикатов с пироксеноидными цепочками

Минерал	Ширина октаэдрической ленты	Число тетраэдров в периоде цепочки
Пироксен	2–2–2	2
Волластонит	3–3–3	3
Родонит	3–3–2–2	5
Пироксферроит	3–3–2–2–2–2	7
Ферросилит-III	3–3–2–2–2–2–2–2	9

Анализируя данные табл. 8.3, нетрудно уловить, что увеличение прокладок из двух октаэдров в ленте приводит к увеличению числа спаренных тетраэдров, расположенных между одиночными «выбросами» в тетраэдрических цепочках. Если в один ряд с пироксеноидами поставить и пироксены, то можно считать, что в их структурах «выброс» в виде одиночного тетраэдра случится через бесконечное число повторений спаренных тетраэдров. С этой точки зрения период пироксеновой цепочки как бы становится равным ∞.

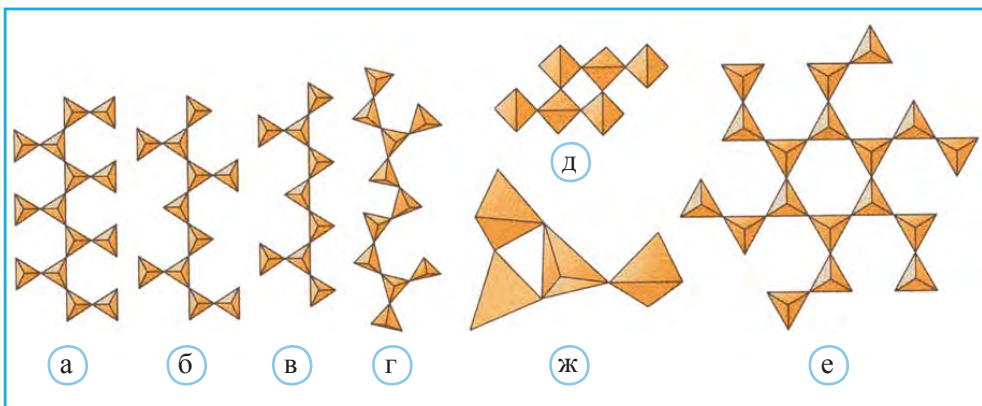
Пироксеноидные цепочки волластонитового типа с периодом, равным трем тетраэдрам, выявлены в структурах бустамита $\text{Ca}_3\text{Mn}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$, пектолита $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$, муракамиита $\text{LiCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$, маршаллзуссманита $\text{NaCaMnSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$, серандита $\text{NaMn}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ и танохатаита $\text{LiMn}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$.

Нельзя сказать, что сдвоенные и строенные октаэдры в пироксеноидных структурах оказываются полностью эквивалентными. Так, например, такие звенья в от-

ношении 1:1 содержатся в структуре родонита, в которой катионы соответственно расположены по пяти неэквивалентным позициям. При этом спаренные полиэдры оказываются более крупными и более изоморфоемкими. Неслучайно, что именно в них преимущественно сосредоточиваются более крупные по сравнению с Мп атомы Са и Mg.

Силикаты с разветвленными (Si,O)-комплексами

Метасиликатным отношением Si:O = 1:3 характеризуется небольшая группа кремнекислородных тетраэдрических комплексов, которые Ф. Либан предложил называть «разветвленными». В их основе можно выделить цепочки (рис. 8.61, а–г) или кольца (рис. 8.61, д–ж), к которым подвешиваются дополнительные тетраэдротростки. Если обозначить цифрой 2 диортогруппы, перпендикулярные к оси разветвленных цепочек, а цифрой 1 – ортотетраэдры, то формула такого комплекса в структуре астрофиллита $(K,Na)_3(Fe,Mn)_7Ti_2[Si_4O_{12}]_2(O,OH,F)_7$ примет вид 2–2–2–2 (рис. 8.61, а), а энigmatита $Na_2Fe_5^{2+}Ti^{4+}O_2[Si_6O_{18}] - 2-2-1-1$ (рис. 8.61, б). В структуре суринамита $(Mg,Fe^{2+})_3(Al,Fe^{3+})_4[BeSi_3O_{16}]$ (рис. 8.61, в) установлен подобный комплекс с формулой 1–1–1–2, т.е. дополнительные тетраэдры подвешены к каждому четвертому тетраэдру срединной пироксеновой цепочки. Разветвленный цепочечный тетраэдрический анион с формулой 2–1–1–1–1–2 присутствует в структуре санероита $Na_{2,29}Mn_{10}[(Si_{11}V)O_{34}(OH)_2](OH)_2$. В дополнительном тетраэдре, прикрепленном к каждому пятому тетраэдру срединной цепочки (рис. 8.61, г), статистически чередуются Si и V в отношении 1:1.



▲ **Рис. 8.61.** Разветвленные (Si,O)-комплексы в структурах астрофиллита (а), энigmatита (б), суринамита (в), санероита (г), икерита (д) и тяньшанита (е), а также (B,O)-комплекс уралборита (ж)

Представление о кольцевых разветвленных комплексах дают фрагменты структур икерита $\text{Ca}_2\text{SnAl}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тяньшанита $(\text{K},\text{Na})_5\text{CaBa}_3\text{Mn}_3\text{Ti}_3\text{B}_6[\text{Si}_{18}\text{O}_{54}](\text{O},\text{OH},\text{F})_7\text{F}$ (рис. 8.61, д, е). В икерите два из четырех Si-тетраэдров, образующих четверные кольца, находясь на противоположных концах диаметра, связаны через общие вершины с двумя дополнительными, т.е. с отростками от основного тетраэдрического мотива. Этот достаточно редкий кольцевой фрагмент из Si-тетраэдров повторяется и в структуре уссингита. Сходным с икеритом и уссингитом образом в тяньшаните к каждому Si-тетраэдру шестерного кольца прикрепляется отросток в виде диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В этот же структурный ряд можно поместить и зуньит, считая, что в его структуре четыре внешних Si-тетраэдра-отростка аналогичным способом соединяются с центральным Si-тетраэдром. Островной ветвистый анион $[\text{B}_4\text{O}_{12}]$ в форме тройного кольца с одним тетраэдром-отростком установлен в структуре уралборита (рис. 8.61, ж).

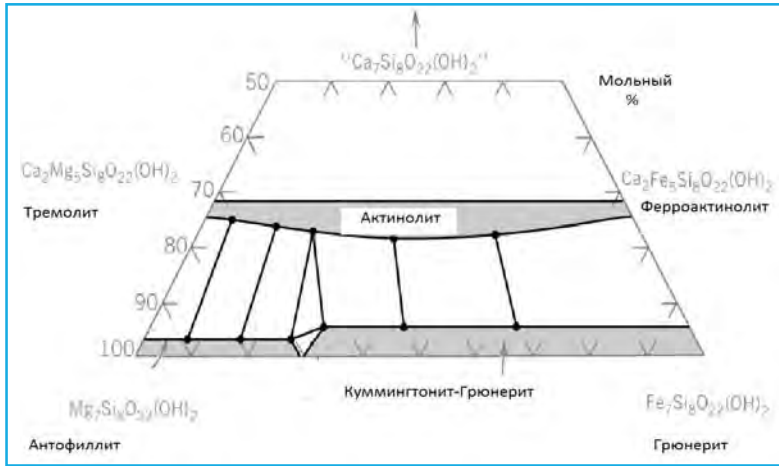
Структурные принципы ленточных силикатов: амфиболы, биопириболы и др.

Наиболее распространенную в силикатах ленту из (Si,O)-тетраэдров можно рассматривать как результат конденсации пироксеновых цепочек с помощью зеркальной плоскости *m*. Подобные ленты – характерный структурный мотив амфиболов, представляющих собой одну из важнейших составляющих земной коры.

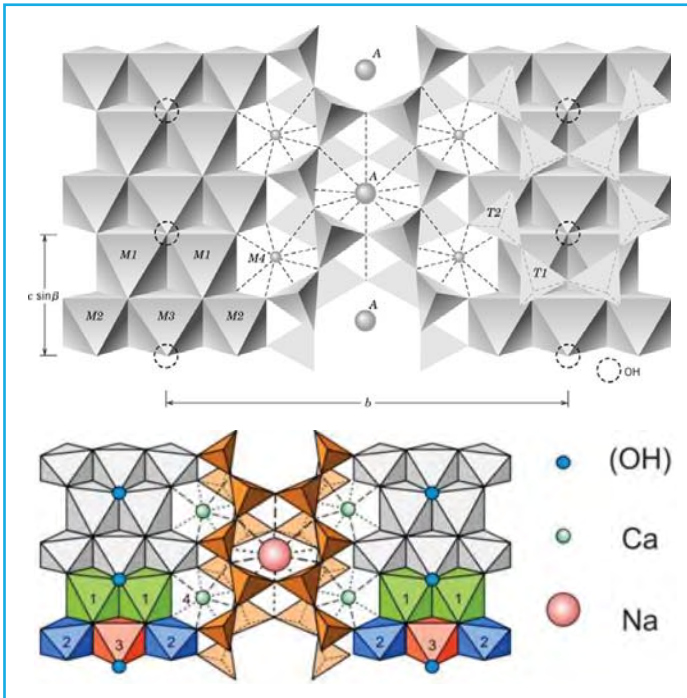
В общем виде состав амфиболов может быть передан формулой $\text{A}_{0-1}\text{B}_2\text{C}_5^{\text{VI}}\text{T}_8^{\text{IV}}\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$, где А = Na, К (к.ч. 6–12); В = Ca, Na, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg и Li (к.ч. 6–8; позиция М4); С = Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} , Al, Ti^{4+} (к.ч. 6; позиции М1, М2 и М3); Т = Si и Al (позиции Т1, Т2). В зависимости от типа катионов, занимающих М4-позицию, выделяют: 1) (Fe,Mg,Mn)-группу; 2) Ca-группу; 3) (Na,Ca)-группу; 4) щелочную группу. Составы некоторых представителей этих групп показаны на рис. 8.62.

Начало структурных исследований амфиболов относится к 1929 г., когда Б. Уоррен расшифровал структуру тремолита с ф.гр. *C2/m*. Год спустя была опубликована структура ромбического антофиллита с ф.гр. *Pnma*. Значительно позднее для минералов этой группы были установлены два других структурных типа, характеризующихся ф.гр. *Pnmn* и *P2₁/m*. Во всех четырех структурных типах могут быть выделены тетраэдрические и октаэдрические «слои». Тетраэдрические «слои» содержат дискретные, не связанные между собой ленты $[\text{T}_4\text{O}_{11}]$, а октаэдрические – ленты из соединенных по ребрам октаэдров, а также М4-полиэдров неправильной формы.

На рис. 8.63 представлена проекция структуры амфиболов. Как и в структурах пироксенов, в структурах амфиболов выделяются зигзагообразные колонки, образованные М1-, М2- и М3-октаэдрами, и таким образом формируется алгоритм октаэдрической амфиболовой ленты 3–2–3–2.

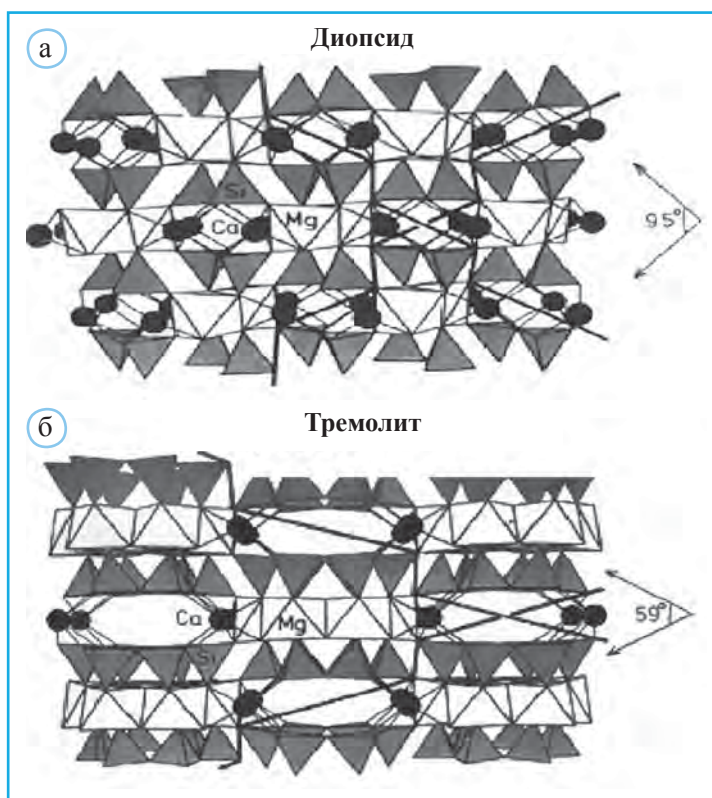


▲ Рис. 8.62. Составы Ca, Fe, Mg-амфиболов и их номенклатура



▲ Рис. 8.63. Проекция (100) структуры моноклинного амфибола с выделенными катионными позициями, по Parise, Cameron, 1976

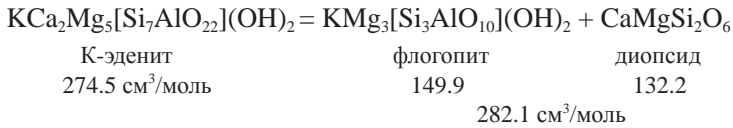
Изображенные на рис. 8.64 боковые (вдоль [001]) проекции структур диопсида и тремолита позволяют понять их различия в углах спайности, направления которой помечены жирными сплошными линиями.



▲ **Рис. 8.64.** Проекция структур диопсида (а) и тремолита (б). Выделены направления спайности, связанной со структурными блоками

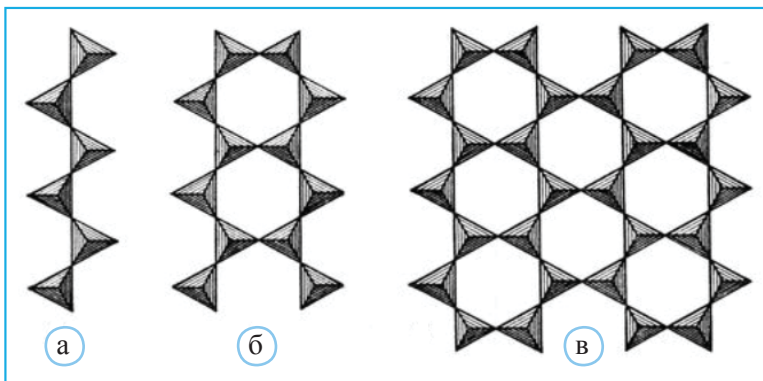
Проведенные в последнее время структурные исследования различных по составу амфиболов значительно расширили представления о проявлениях изоморфизма в этой группе минералов и связанных с ним пограничных проблемах. К ним относится анализ внутрифазового распределения изоморфных примесей в процессе кристаллогенезиса амфиболов и выявления его индикаторной роли. Например, при комплексном изучении структуры актинолита $(Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_8O_{22}](OH)_2)$ методами РСА, мёссбауровской спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения (данные О.Н. Зверьковой) была установлена концентрация атомов Fe в определенных участках полиэдрического каркаса, т.е. образование кластеров из граничащих между собой Fe-полиэдров. По существу эти кластеры представляют собой грюнеритовые фрагменты $Fe_7[Si_8O_{22}](OH)_2$, встроенные в актинолитовую структуру. По данным электронной микроскопии высокого разрешения, размер таких кластеров $\sim 1000 \text{ \AA}$, а их образование рассматривается как структурная модуляция (изменение), предшествующая распаду твердого раствора. Предполагается, что замедленная кинетика подобного распада, возможная при быстрой субсолидусной закалке, обуславливается малой скоростью диффузии атомов в кристалле.

Амфиболы рассматриваются как аккумуляторы К в глубинных базальтовых и мантийных породах. В большинстве пород земной коры этот элемент сосредоточен преимущественно во флогопите. Однако модельные эксперименты свидетельствуют о том, что под влиянием высоких давлений в условиях верхней мантии при взаимодействии флогопита с диопсидом происходит образование К-содержащих амфиболов (К-эденита), имеющих меньший мольный объем:

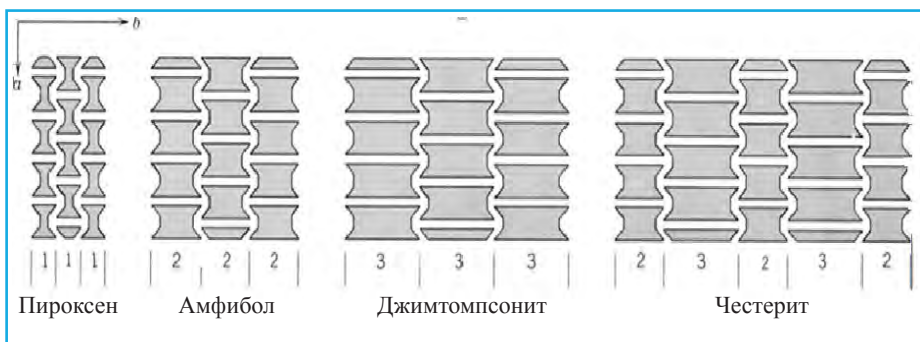


Между структурами пироксенов, амфиболов и слюд (о них пойдет речь ниже) существует определенное подобие (рис. 8.65). В их структурах можно выделить общие элементы – модули, на основе которых можно описать строение довольно емкой серии минералов, получивших название биопириболов (от минералов биотита, пироксена и амфибола). Этот подход впервые не совсем корректно был использован для описания структур гумитоподобных минералов, в которых была предпринята попытка выделить оливиноподобные Mg₂SiO₄ и бруситоподобные Mg(OH)₂ блоки. Однако именно структуры биопириболов способствовали развитию представлений о модулярном строении кристаллов и созданию полисоматической концепции (Ferraris et al., 2004). В ее рамках структуры минералов этой серии можно представить как результат сложения пироксеновых и амфиболовых блоков (рис. 8.66).

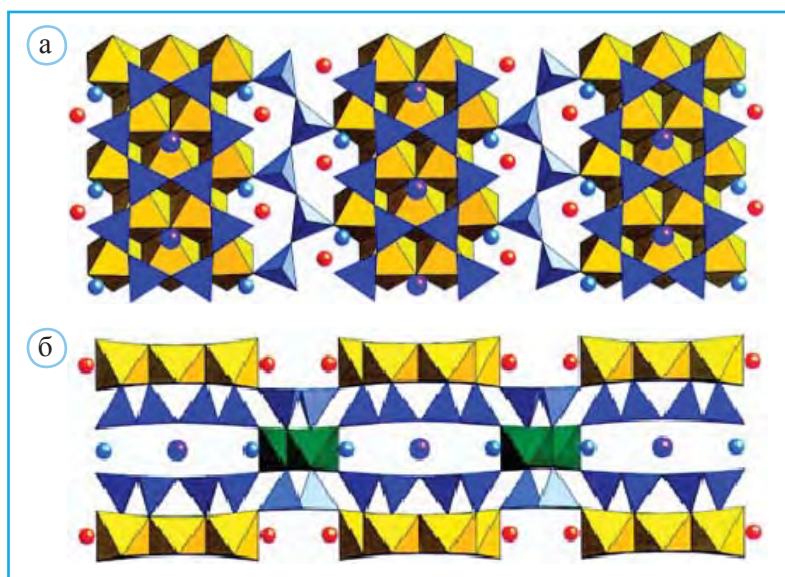
Изображенные фрагменты (рис. 8.66) позволяют понять, что структура пироксена содержит однорядную цепочку, структура амфибола – ленту из сдвоенных пироксеновых цепочек, джимтомпонита – ленту из трех таких цепочек, а в чештерите выделяются амфиболовые и джимтомпонитовые блоки. В некоторых структурах содержатся ленты из десяти и более пироксеновых цепочек, которые тем самым приближают их к слюдам.



▲ **Рис. 8.65.** Тетраэдрические кремнекислородные комплексы в структурах пироксенов (а), амфиболов (б) и слюд (в)



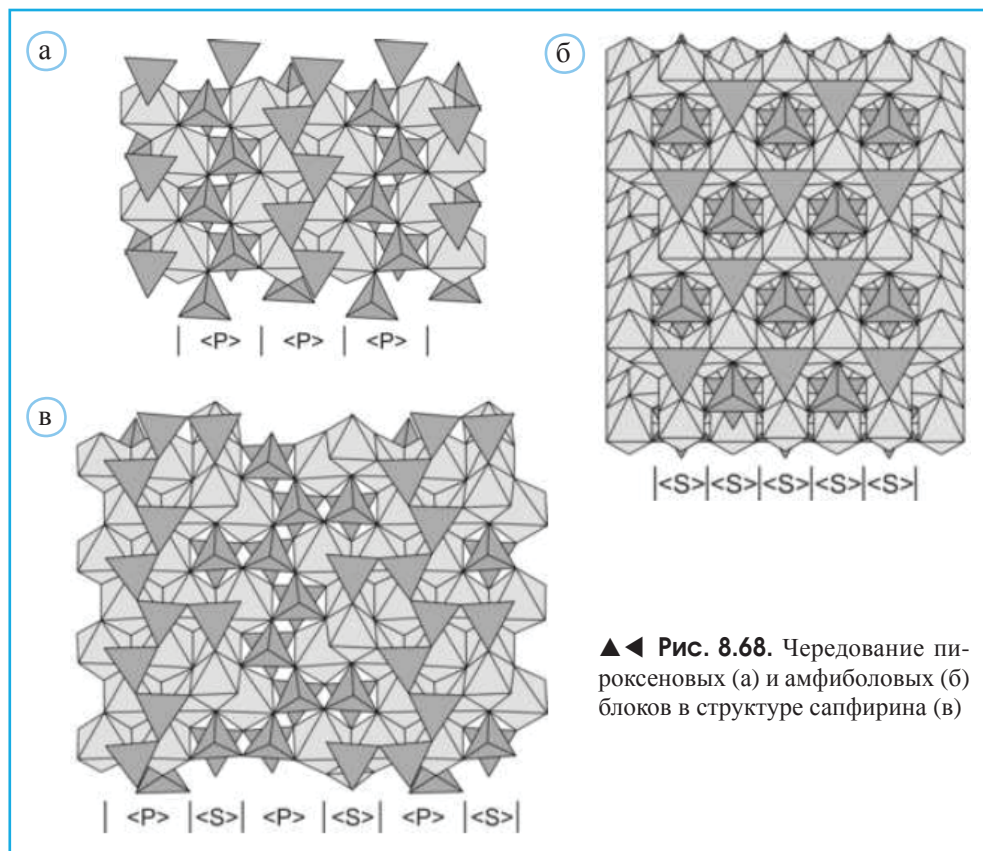
▲ **Рис. 8.66.** Формализованное представление структур серии биопироболов. Числа внизу означают ширину кремнекислородных лент



▲ **Рис. 8.67.** Структура синтетического биопироболо с чередованием пироксеновых и амфиболовых фрагментов. В амфиболовых фрагментах желтым цветом выделены октаэдры M1–M3. Красные шары обозначают позиции M4. Синие шары внутри лент – атомы К (а). На рис. б зеленым цветом выделены катионные полиэдры в пироксеновом фрагменте, по Yang et al., 2001

В структуре синтетического представителя серии биопироболов (рис. 8.67) установлено чередование пироксеновых (одинарные SiO_3 цепочки) и амфиболовых (сдвоенные (Si,O) -цепочки) фрагментов. Состав этих кристаллов описывается в виде суммы пироксеновой части: $2[\text{M}^2(\text{Ca}_{0,552}\text{Na}_{0,448})^{\text{M1}}(\text{Mg}_{0,439}\text{Al}_{0,561})\text{Si}_2\text{O}_6]$ и амфиболовой части: ${}^{\text{A}}\text{K}^{\text{M4}}(\text{Ca}_{0,416}\text{Na}_{1,424}\text{K}_{0,100}\text{Mg}_{0,060})^{\text{M1,3}}\text{Mg}_3^{\text{M2}}(\text{Mg}_{1,892}\text{Al}_{0,108})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. В формулах обеих частей надстрочные индексы обозначают катионные позиции в соответствующих структурах.

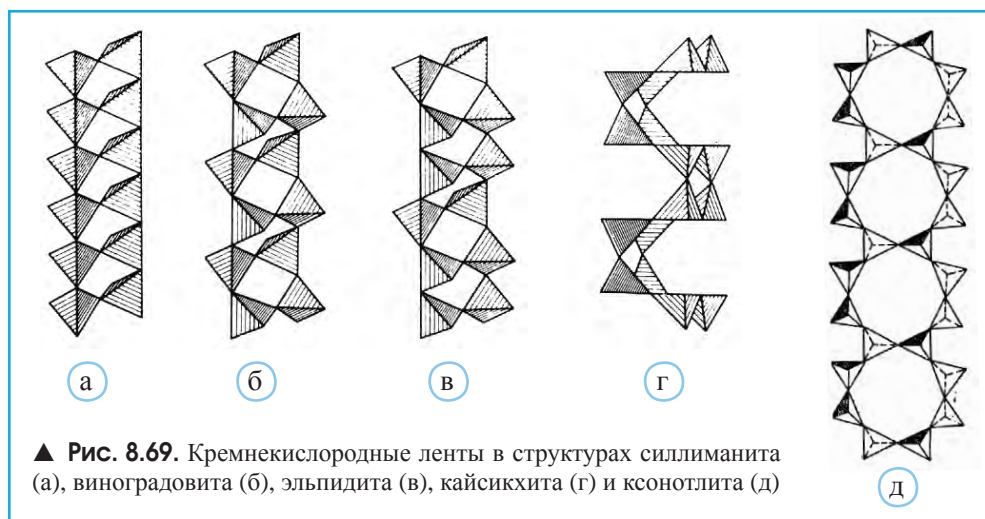
Очень выразительный пример описания минералов в терминах полисоматической концепции дает структура сапфирина $Mg_4(Mg_3Al_9)O_4[Si_3Al_9O_{36}]$ – силиката с разветвленным кремнекислородным комплексом. Как показано на рис. 8.68, она содержит модули пироксена и шпинели.



▲◀ Рис. 8.68. Чередование пироксеновых (а) и амфиболовых (б) блоков в структуре сапфирина (в)

Продолжая обзор ленточных силикатов, стоит отметить, что в цепочках с периодом в два тетраэдра, участвующих в образовании амфиболовых лент, половина тетраэдров имеет две мостиковые вершины, а другая половина – три. Конденсация подобных цепочек, но осуществляемая способом, при котором каждый тетраэдр имеет три мостиковые вершины, приводит к формированию лент, содержащихся в структуре виноградовита $Na_4Ti_4[Si_2O_6]_2[Si_4O_{10}]O_4 \cdot H_2O$. Состав этих лент $[Si_4O_{10}]$ указан во вторых квадратных скобках. Первые квадратные скобки заключают состав второго, не связанного с лентами $[Si_4O_{10}]$ кремнекислородного комплекса $[Si_2O_6]$ в виде изолированных пироксеновых цепочек. Силикаты, в структурах которых, как у виноградовита, присутствуют такие разнородные фрагменты из (Si, O) -тетраэдров, принято выделять в отдельную группу, насчитывающую более 20 минералов.

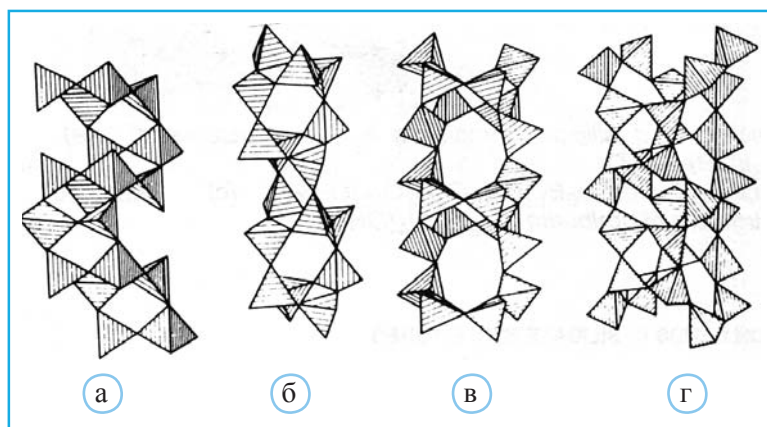
Аналогичной виноградовиту конденсацией цепочек с периодом в один тетраэдр получается лента $[SiAlO_5]$ силлиманита (рис. 8.69, а), в которой половина те-



тетраэдров заселена атомами Si, а другая половина – Al. Допустить существование силлиманитовой ленты, полностью составленной из Si-тетраэдров, вряд ли возможно, поскольку ее геометрия предполагает угол Si–O–Si $\sim 117^\circ$, при котором катионы Si^{4+} оказались бы на слишком коротких расстояниях (2.7 Å), что привело бы к неустойчивости подобного элемента. Наоборот, участие в тетраэдрах более крупных и низзарядных Al^{3+} приводит к удлинению связей Al–O и ослаблению отталкивающих взаимодействий между центральными в тетраэдрах катионами. Силлиманитовая лента «в профиль» подобна метагерманатовой цепочке CuCeO_3 , а виноградовитовая – пироксеновой (рис. 8.69, б). В отличие от них ленты, характерные для эпидидимита и эльпидита, в профиль повторяют волластонитовую цепочку с периодом в три октаэдра (рис. 8.69, в), а ленты касикхита – батиситовую цепочку, состоящую из диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (рис. 8.69, г). Сдвоенные родонитовые цепочки создают ленту $[\text{Si}_5\text{O}_{14}] \text{Ca, Mn}$ -силиката инезита. При этом только два тетраэдра из пяти, образующих период родонитовой цепочки, имеют три мостиковые вершины, а три тетраэдра – по две таких вершины.

Продолжением этого ряда можно считать тухуалитовую ленту, которая получается при объединении двух цепочек с периодом в шесть тетраэдров и в которой каждый тетраэдр имеет по три мостиковые вершины (рис. 8.70, а). Волластонитовые цепочки с периодом повторяемости, включающем одну диортогруппу и один ортотетраэдр, лежат в основе разнообразных кремнекислородных комплексов. При контакте двух таких цепочек, осуществляемом лишь через вершину ортотетраэдров, формируется лента $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$, установленная в структуре Ca-силиката ксонотлита.

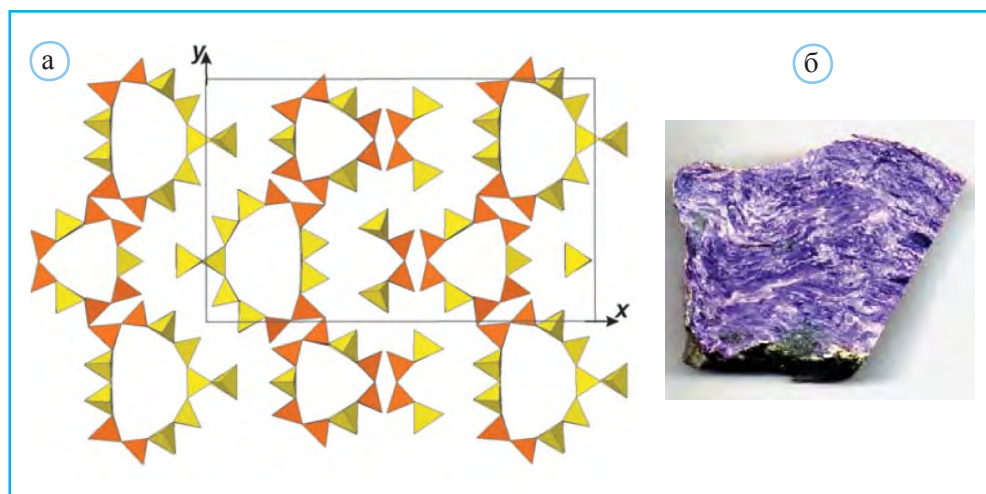
В отдельную группу принято выделять так называемые трубчатые ленты из (Si,O)-тетраэдров, в сечении которых выявляются кольца различного размера. Такая лента с квадратным сечением, построенная из двух батиситовых цепочек, продемонстрирована в структуре нарсарсукиита (рис. 8.70, б). Трубчатая лента с шестиугольным сечением обнаружена в структурах фенаксита $\text{NaKFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, агреллита $\text{NaCa}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и литидионита $\text{NaKCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (рис. 8.70, в). Трубки с наиболее широ-



▲ **Рис. 8.70.** Кремнекислородные ленты в структурах тухуалита (а), нарсарсукиита (б), фенаксита (в) и мизерита (г)

кими восьмиугольными кольцами в сечении характерны для структуры хибинского минерала канасита $K_2NaCa_3Na_3[Si_{12}O_{30}](OH,F)_4$, а также мизерита (рис. 8.70, г). Вдоль осей этих трубок выделяются волластонитовые цепочки, которые спариваются в ксонотлитовые ленты. В итоге восьмиугольные кольца из тетраэдров ориентированы не только перпендикулярно к оси трубки, но и параллельно ей.

Волластонитовые цепочки (рис. 8.52, в) – ключевой элемент трех разнородных кремнекислородных комплексов в структуре чароита (рис. 8.71): ксонотлитовых лент $[Si_6O_{17}]^{10-}$, а также двух трубчатых – $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ и $[Si_{17}O_{43}]^{18-}$, в сечение которых девятимерные и одиннадцатичленные кольца соответственно.



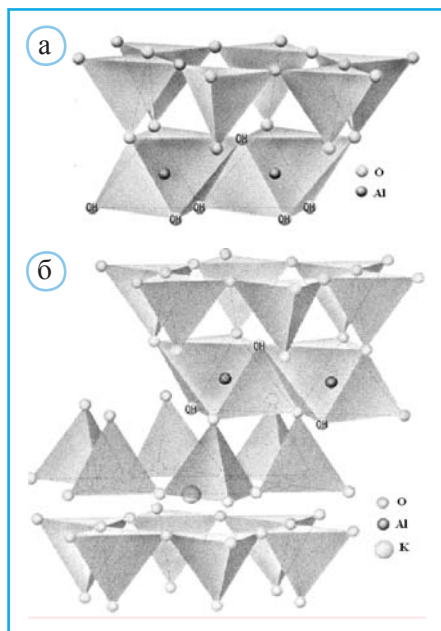
▲ **Рис. 8.71.** Чароит: три типа кремнекислородных лент в структуре чароита в проекции (001) (по Rozhdestvenskaya et al., 2010) (а) и образец минерала (б)

Основные типы слоистых силикатов

Силикаты со слоями из (Si,O)-тетраэдров – весьма обширная группа породообразующих минералов (11% объемного содержания земной коры), включающая слюды (4 об.% в земной коре), минеральные компоненты глин и другие минеральные виды. Слоистые силикаты характерны для осадочных толщ (каолинит, монтмориллонит и др.), метаморфических пород (мусковит, биотит, хлориты), гранитов (мусковит, биотит), гранитных пегматитов (мусковит, лепидолит), основных и щелочных пород (хлориты, биотит, вермикулит и др.).

Вторичные водные слоистые силикаты, алюмосиликаты и ферросиликаты составляют основную массу глин, аргиллитов и тонких (<0.005 мм) фракций некоторых других осадочных пород. Наиболее распространенные представители среди них – каолинит, монтмориллонит, бейделлит, галлуазит, иллит. Глинистые минералы являются продуктом выветривания преимущественно алюмосиликатов и силикатов магматических и метаморфических горных пород. Размеры частиц глинистых минералов большей частью не превышают 0.01 мм. Высокая удельная поверхность, изоморфные замещения, наличие нескомпенсированных зарядов придают глинистым минералам ионно-обменные свойства.

Структуры основных породообразующих слоистых силикатов в первом приближении можно рассматривать как плотную упаковку анионов О или ОН. Меньшие по размеру катионы (Si,Al) размещаются в тетраэдрических позициях, а более крупные (Mg,Fe²⁺,Al,Fe³⁺) – в октаэдрических.

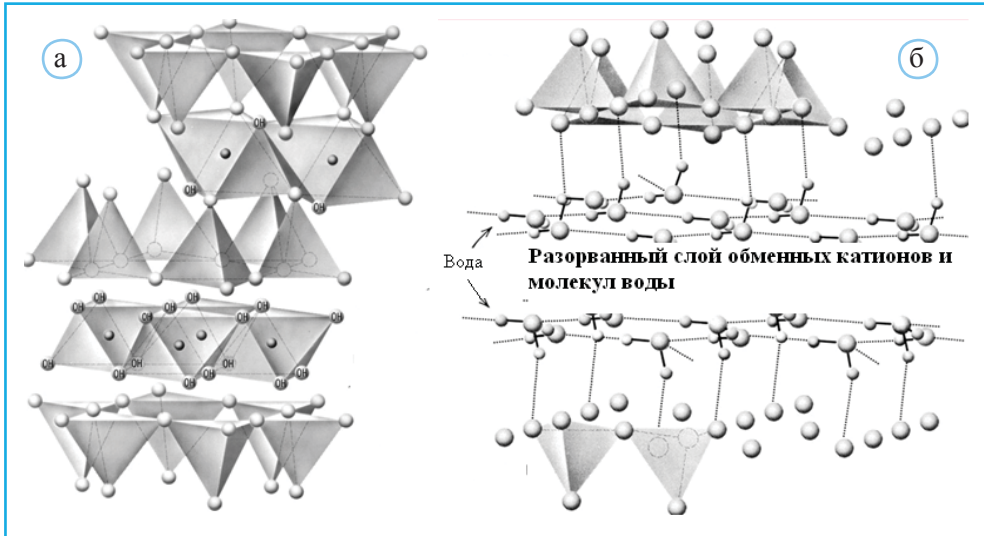


▲ **Рис. 8.72.** Двухслойный пакет 1:1 в структуре каолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (а); трехслойный пакет в структуре мусковита $\text{KA}l_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (б)

Таким образом, осуществляется чередование тетраэдрических (Si,O) или (Si,Al,O) и октаэдрических слоев. Соединяясь между собой, слои образуют пакеты, которые могут быть двухслойными или трехслойными (рис. 8.72).

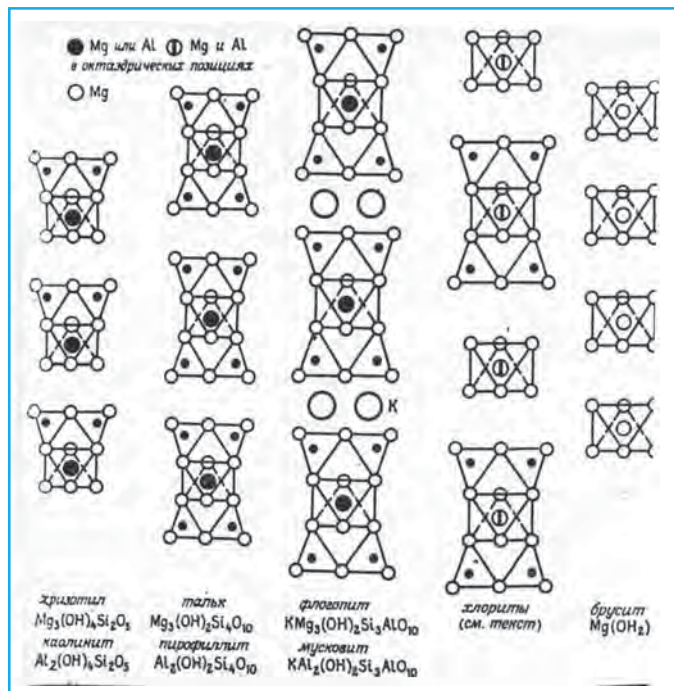
В двухслойном пакете объединяются один тетраэдрический и один октаэдрический слой, т.е. их отношение 1:1 (рис. 8.72, а). Этот тип пакетов называют каолинитовым $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В трехслойном пакете октаэдрический слой зажат с двух сторон тетраэдрическими, т.е. отношение тетраэдрических слоев и октаэдрических сеток 2:1 (рис. 8.72, б). Этот пакет называется слюдяным. Между трансляционными трехслойными пакетами может быть восстановлен дополнительный слой, по форме аналогичный бруситовому. В этом случае

отношение тетраэдрических и октаэдрических сеток 2:2 и такой мотив называется хлоритовым (рис. 8.73). Без такого октаэдрического прослоя получается структура пиррофиллита или талька.



▲ **Рис. 8.73.** Слоистые пакеты 2:2 в структурах минералов подгруппы хлорита (а); разорванные межпакетные прослои в структуре вермикулита $(\text{Mg,Fe,Al})_3[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \times 4.5\text{H}_2\text{O}(\text{Mg})_{0.35}$ (б)

► **Рис. 8.74.** Схема строения слоистых силикатов как результат чередования двухслойных и трехслойных пакетов

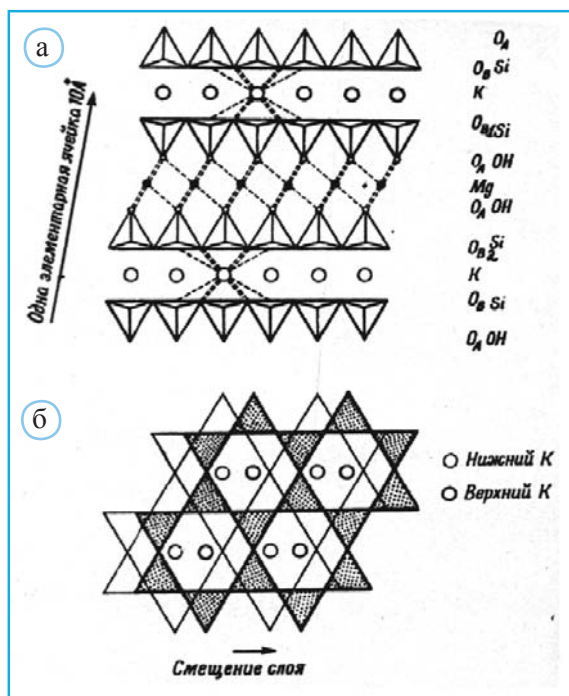


Монтмориллонит и вермикулит в промежутках между слюдяными пакетами содержат прерывистые бруситовые слои, в которых расположены гидратированные ассоциации переменного состава из Mg-октаэдров (рис. 8.73). Связь между структурами слоистых силикатов иллюстрирует рис. 8.74.

В октаэдрических слоях двухслойного и трехслойного пакетов катионы в зависимости от их валентности могут заселять либо все октаэдрические пустоты (Mg, Fe²⁺), либо 2/3 октаэдрических пустот (Al, Fe³⁺ и др.). Первый мотив называется бруситовым, а второй – гидрагиллитовым (Al(OH)₃). Слоистые силикаты с бруситовым мотивом заселения октаэдрических пустот относят к триоктаэдрическому типу, а с гидрагиллитовым – к диоктаэдрическому. В слюдах могут встречаться как диоктаэдрические слои (мушкет), так и триоктаэдрические (биотит).

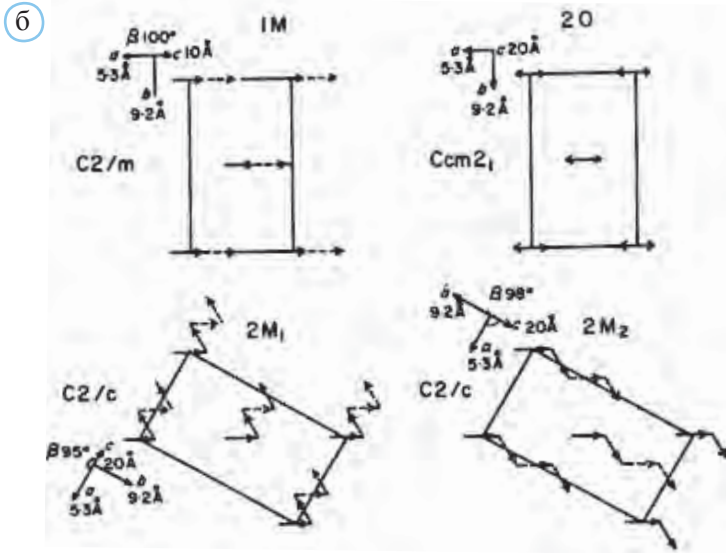
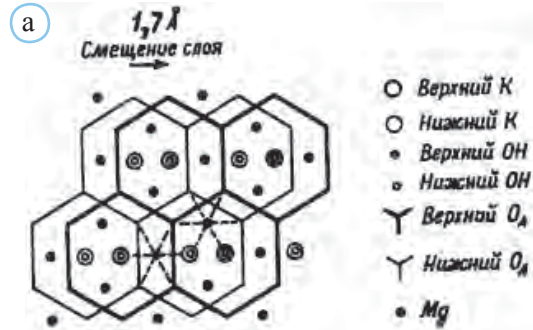
ПОЛИТИПИЯ В СЛЮДАХ

Для слюд характерна политипия – явление, усложняющее их реальную структуру. Представление о механизме возникновения политипных модификаций дает рис. 8.75, где изображена боковая проекция слюдяных пакетов, расположенных между двумя слоями щелочных катионов. Строение пакетов таково, что сетки, в узлах которых расположены атомы O_B, образующие основания смотрящих навстречу друг другу Si-тетраэдров, оказываются взаимно сдвинутыми. Этот сдвиг передан на рис. 8.75, б, где показаны сетки из мостиковых атомов O, соответствующие уровням O_{B1} и O_{B2} на рис. 8.69 и непосредственно контактирующие со слоями



▲ Рис. 8.75. Боковая проекция слюдяных пакетов в структуре мушкетита (а); O_B – мостиковые атомы кислорода, O_A – концевые атомы кислорода в Si-тетраэдрах. Взаимный сдвиг сеток, образованных атомами O_{B1} и O_{B2} (б). Кружки – позиции атомов K

► **Рис. 8.76.** Схема, иллюстрирующая взаимный сдвиг обращенных навстречу друг другу (Si,O)-сеток в слюдяных пакетах (а). Механизм формирования различных политипов в структурах слюд (б). Стрелки соответствуют направлениям сдвига сеток, образованных мостиковыми атомами кислорода в Si-тетраэдрах ▼



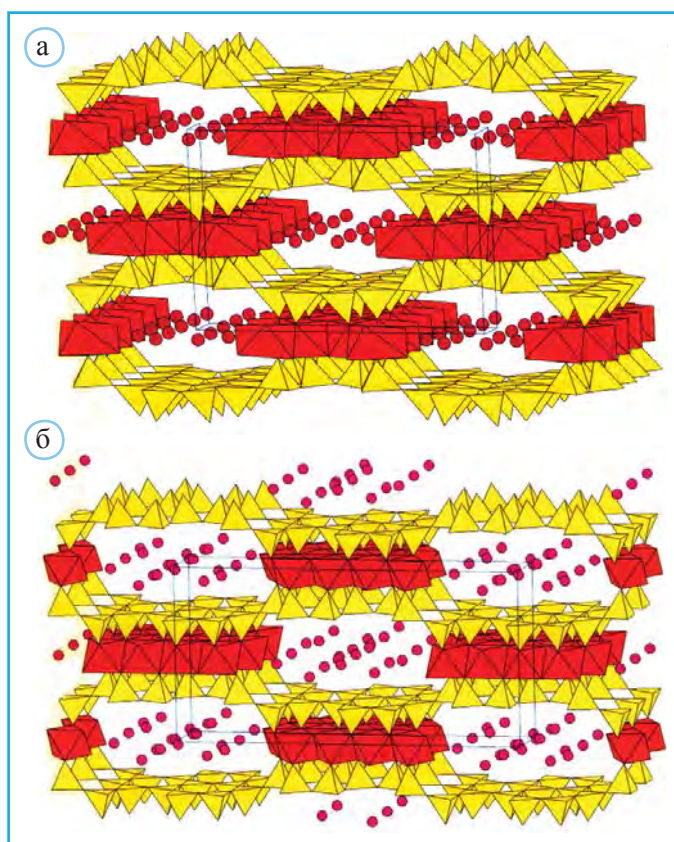
из К-атомов в структуре мусковита. Взаимное расположение этих слоев – основа для понимания формирования политипов (рис. 8.76). Так, например, если сетка O_{B1} следующего пакета повторяет сетку O_{B2} , то образуется моноклинный политип 1M, в символе которого цифра указывает на то, что трансляция вдоль оси c соответствует толщине одного пакета, а буква М – на моноклинную сингонию, предполагающую косой сдвиг соседних пакетов вдоль оси c . В другом варианте сетки O_{B1} в соседних пакетах идентичны, но O_{B2} следующего за первым пакета сместится в противоположную сторону по отношению к смещению слоя O_{B2} в первом пакете. В этом случае образуется ромбический политип 2O, в котором трансляция вдоль оси c равна толщине двух пакетов. Другие политипы получаются при взаимном развороте пакетов, когда в проекции (001) вектор сдвига соседних пакетов не совпадает с одной из координатных осей. Результирующее смещение отмечено подстрочным индексом, указывающим, вдоль какой из осей оно происходит (например, $2M_1$ – итоговое смещение вдоль оси x (рис. 8.76, б)).

Слюды определенного состава кристаллизуются в конкретных политипных модификациях. Например, диоктаэдрические слюды – 2M, а триоктаэдрические – 1M

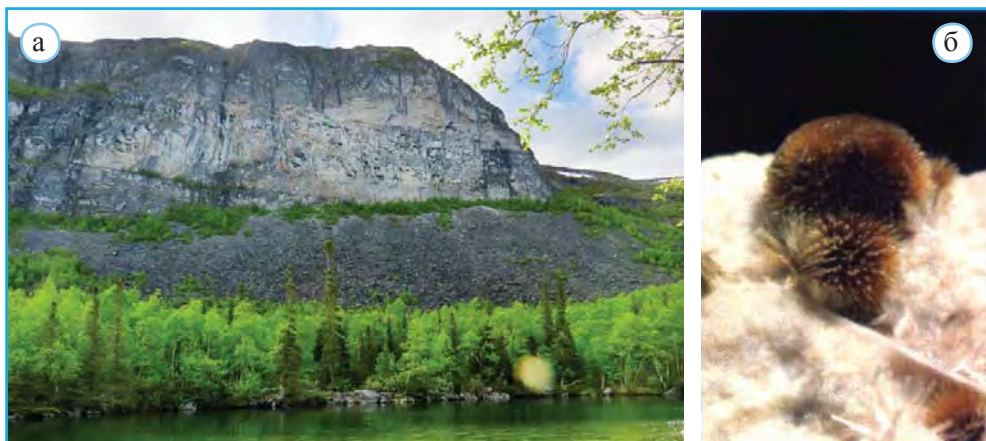
или 3Т. Диагностика политипов играет определенную индикаторную роль. Так, например, политип 1М мусковита приурочен к полям развития полиметаллической и золотой минерализации.

Ленточно-слоистые и смешанно-слоистые силикаты

Тетраэдрические сетки упомянутых выше минералов представляют собой полярные (неразделенные вершины (концевые) у всех тетраэдров ориентированы одинаково) слои с шестерными алюмокремнекислородными кольцами. Их можно рассматривать как результат объединения бесконечного числа пироксеновых цепочек. Вместе с тем среди силикатов со структурами, содержащими сетки из шестерных (Si,O)-колец, выделяются ленточно-слоистые, в слоях которых чередуются ленты с противоположной ориентацией свободных тетраэдрических вершин. Такие слои в структуре палыгорскита характеризуются сменой ориентировки тетраэдрических вершин полосами из двух пироксеновых цепочек, а в сепиолите – полосами из трех пироксеновых цепочек (рис. 8.77, а, б).

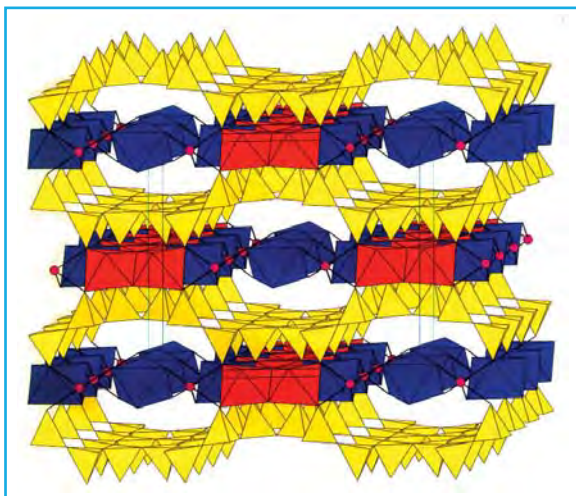


▲ **Рис. 8.77.** Структуры ленточно-слоистых силикатов палыгорскита (а) и сепиолита (б)



▲ **Рис. 8.78.** Пейзаж Ловозерской тундры, Кольский полуостров, – «чемпиона» по открытию новых минералов (а). Сферолит игольчатых кристаллов раита, размером до 2 мм (б)

На территории России в двух щелочных массивах Кольского полуострова – Хибинском и Ловозерском (рис. 8.78), описано более 500 минералов. Среди них – гидратированный Na, Mn-силикат раит – силикат со сложным составом $\text{Na}_3\text{Mn}_3\text{Ti}_{0,25}[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Он был открыт в 1973 г. в пегматитовой жиле Юбилейная, в пределах Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове (рис. 8.78, б). Название этому минералу дано в честь международной экспедиции, возглавляемой норвежским путешественником Т. Хейердалом на плоту «Ра». Структурное исследование выполнено на игольчатом кристалле раита диаметром ~0,003 мм (диаметр человеческого волоса ~0,06 мм, примерно в 20 раз толще) с использованием синхротронного излучения. Оказалось, что структура раита содержит аналогичные палыгорскиту кремнекислородные сетки с лентами из двух пироксеновых цепочек, «смотрящих» в противоположные стороны по отношению к ее плоскости (рис. 8.79).



► **Рис. 8.79.** Структура раита: сетки из $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров выделены желтым цветом; MnO_6 -октаэдры – коричневым, а NaO_6 -октаэдры – синим. Красные кружки – атомы Ti

Интересны деформации слоистых пакетов в серпентиновых минералах – хризотиле и антигорите. Из-за несоответствия ионных радиусов Mg и Si для двухслойных пакетов, ограниченных, с одной стороны, кремнекислородной сеткой из Si-тетраэдров, а с другой – бруситовым $Mg(OH)_2$ -слоем, характерна ярко выраженная тенденция к сворачиванию (рис. 8.80). При этом кремнекислородные слои оказываются с внутренней стороны свернувшихся серпентиновых пакетов с наружными бруситовыми слоями. О размерах неискаженной сетки из Mg-октаэдров можно судить по величине параметров ячейки брусита, а неизогнутой сетки из (SiO_4) -тетраэдров – по величине параметров ячейки каолинита (табл. 8.4).



Таблица 8.4

Значения параметров ячеек брусита и каолинита, свидетельствующие о несоответствии размеров тетраэдрических и октаэдрических слоев в минералах группы серпентина

Минерал	Параметры элементарной ячейки, Å	
	a	b
Брусит	5.39	9.33
Каолинит	5.16	8.90

Приведенные данные позволяют понять, почему кремнекислородные сетки оказываются на внутренней стороне свернувшихся пакетов. При этом в хризотиле такие пакеты сворачиваются в трубки, а в антигорите возникают волнистые слои, в соседних полуволах которых неразделенные вершины Si-тетраэдров «смотрят» в противоположные стороны.

Установлено, что частицы асбестовых минералов провоцируют злокачественные легочные заболевания. Вместе с тем, по ряду оценок, существуют различия между опасностью возникновения раковых болезней, связанных с воздействием материалов, содержащих хризотил-асбесты и амфибол-асбесты. Последние запрещены к

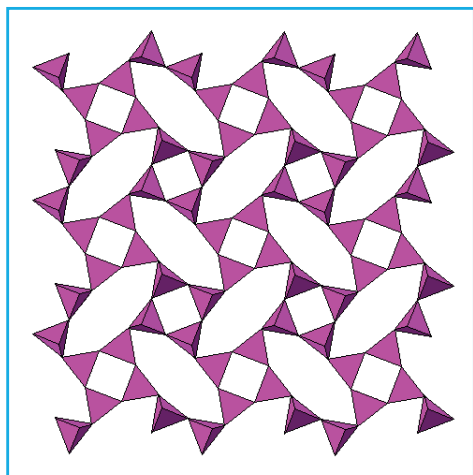
использованию во всем мире, тогда как хризотил-асбесты находятся под запретом лишь в странах, соблюдающих нормы Международного агентства раковых исследований. Удаление асбестовых фаз из различных продуктов – приоритетная задача индустриально развитых стран. В его основе – процессы термического разложения и переработки серпентина и амфиболов. При 1273 К эти минералы трансформируются в Mg,Fe-силикаты, которые затем перерабатываются в обычные керамики.

Среди слоистых силикатов, и прежде всего глинистых минералов, распространены смешанослойные структуры, в которых с разным содержанием и разной степенью порядка-беспорядка чередуются слои разных типов и разного состава. Наиболее распространены смешанослойные минералы, в структурах которых трехъярусные блоки из двух обращенных друг к другу тетраэдрических сеток с заключенным между ними слоем из катионных октаэдров разделены разными по составу и строению межслоевыми промежутками (рис. 8.81). В последние годы были установлены смешанослойные структуры, в которых встречаются силикатные слои разного типа, например структуры с чередующимися трехъярусными и двухъярусными блоками, в которых слой из катионных октаэдров непосредственно связан лишь с одной тетраэдрической сеткой.

Тетраэдры в рассмотренных сетках из шестерных колец имеют по три мостиковых и по одной концевой вершине. Соответственно легко вывести их формулу: $\text{SiO}_{1+3 \cdot 0,5} = \text{SiO}_{2,5}$ или после умножения стехиометрических коэффициентов на 2 – Si_2O_5 (или на 4 – Si_4O_{10}). Этим же составом характеризуются тетраэдрические сетки из восьмерных и четверных колец (рис. 8.82), установленные в структурах большой группы минералов, в частности апофиллита $(\text{K},\text{Na})\text{Ca}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.



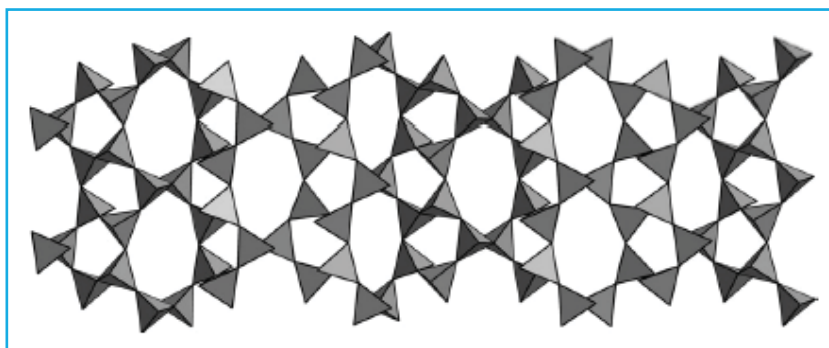
▲ **Рис. 8.81.** Четыре схемы строения смешанослойных минералов: А – слюдяной пакет, В – хлоритовый пакет



▲ **Рис. 8.82.** Тетраэдрический слой из четверных и восьмерных колец в структуре апофиллита

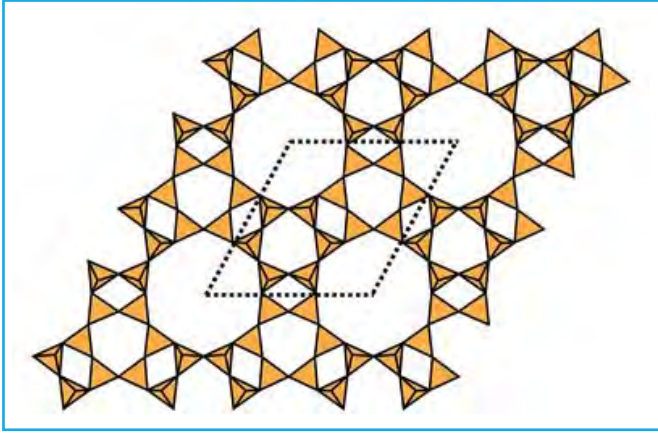
иллюстрирующих это заключение. Если ксонолитовые ленты конденсировать с помощью плоскостей скольжения, то получается сетка, в которой полосы из восьмерных колец чередуются с полосами из пятерных. Такой комплекс установлен в структурах оконита, некоита и зеравшаниита $Cs_4Na_2Zr_3[Si_{18}O_{45}](H_2O)_2$ (рис. 8.83). Три типа колец (двенадцатерные, шестерные и четверные в пропорции 1:2:2) содержатся в плоском слое ферропиросмалита $Fe_8[Si_6O_{15}](OH)_9Cl$ и его Mn-аналога – манганопиросмалита. При этом тетраэдры шестерных колец ориентированы одинаково, а в четверных и двенадцатерных кольцах половина тетраэдров «смотрит» вверх, а половина – вниз по отношению к плоскости слоя (рис. 8.84).

В ряде силикатных структур плоские тетраэдрические сетки попарно объединяются с образованием двухэтажных объемных пакетов. Подобный пакет с формулой $[Si_9O_{22}]$, установленный в структуре армбрюстерита $K_5Na_7Mn_{15}[Si_9O_{22}]_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O$,

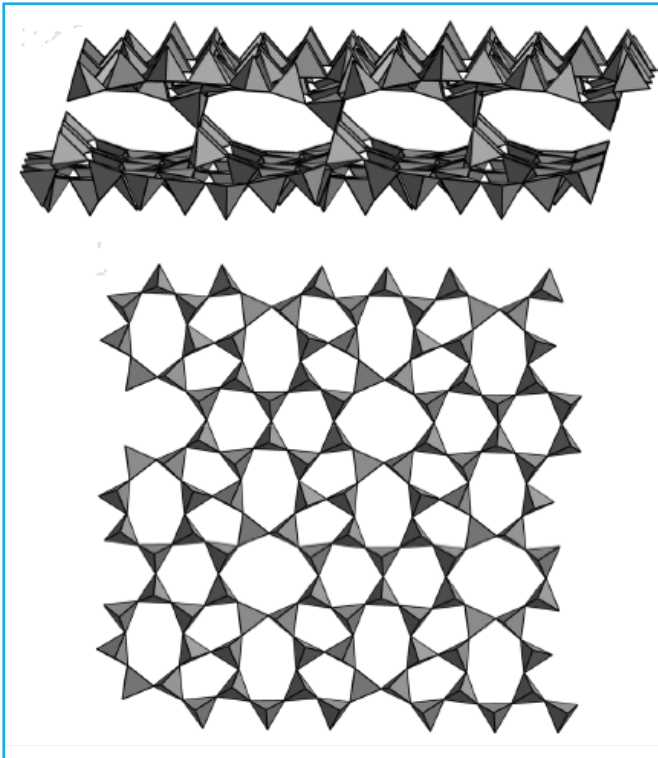


▲ **Рис. 8.83.** Слой $[Si_{18}O_{45}]$ их восьмерных и пятерных колец в структурах оконита, некоита и зеравшаниита, по Uvarova et al., 2004

получается при конденсации двух сеток с четырьмя типами колец: 5-, 6-, 7- и 8-ных колец (рис. 8.85).



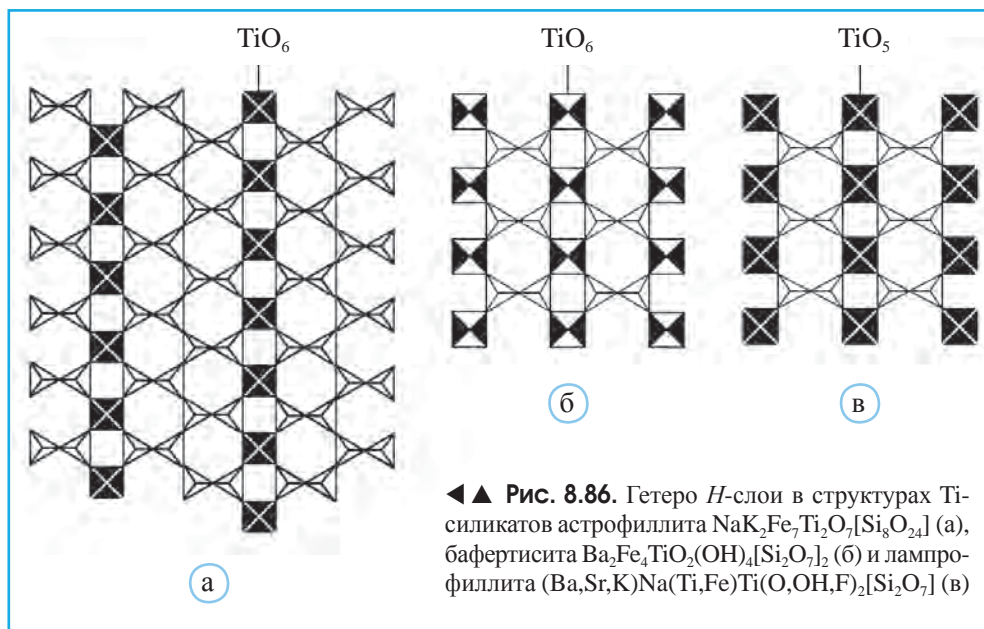
▲ Рис. 8.84. Слой пиросмалита-(Fe), по Hawthorne et al., 2018



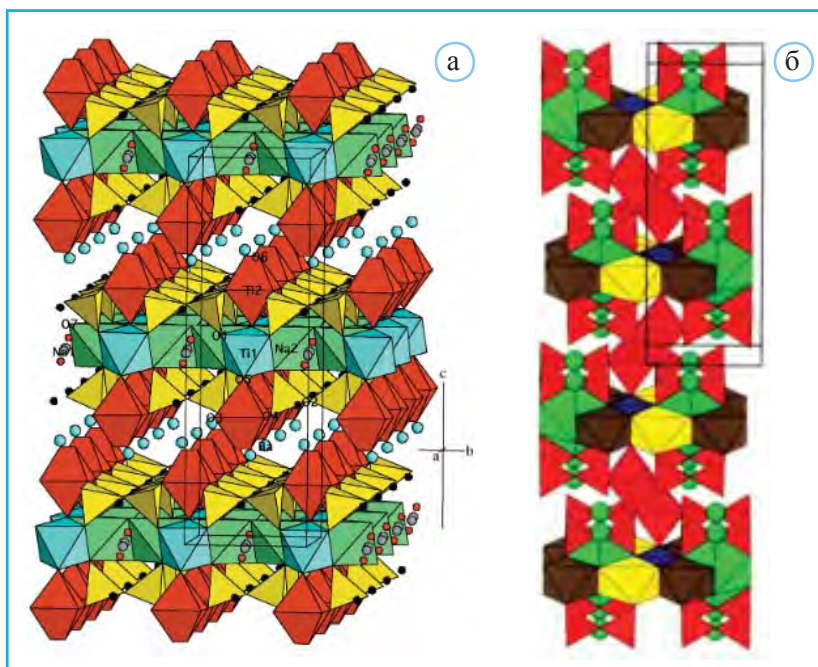
▲ Рис. 8.85. Двойной слой армбрюстерита (вверху). Плоская тетраэдрическая сетка, составляющая двойной слой (внизу), по Yakovenchuk et al., 2007

Структурные особенности гетерофилосиликатов

Завершая этот раздел, следует отметить особый тип слоистых комплексов в структурах гетерофилосиликатов. В основе их кристаллических структур лежат трехслойные *НОН*-пакеты, образованные двумя внешними гетерослоями *H* (от hetero) и внутренним октаэдрическим слоем *O*. Гетерослой *H* можно получить из тетраэдрических слоев слоистых силикатов внедрением цепочек из 5- или 6-координированных атомов Ti, Zr или Nb (рис. 8.86). Из-за этого в обозначении *TOT* рассмотренных выше трехслойных пакетов 2:1 буква *T* заменяется на *H*. Как и в случае слоистых силикатов, разнообразие кристаллических структур гетерофилосиликатов существенно увеличивается за счет всевозможных межслоевых вставок. У сейдозерита $(\text{Na,Ca})_8(\text{Zr,Ti,Mn})_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{O,F,OH})_8$ толщина *НОН*-слоя вместе с межслоевой вставкой составляет 8.93 Å, тогда как у полифита $\text{Na}_{17}\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{Ti,Mn})_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{PO}_4]_6\text{O}_2\text{F}_6$ она увеличивается до 26.48 Å.



В настоящее время среди примерно 30 известных титаносиликатов более половины содержат *НОН*-слои. Как показано на рис. 8.86, в формировании *H*-слоев астрофиллита и бафертисита участвуют Тi-октаэдры, а у лампрофиллита – Тi-полуоктаэдры. Структурный тип бафертисита наиболее широко распространен. В нем кристаллизуются около 30 минералов. К этой же группе относятся делиндеит $\text{Ba}_2\{(\text{Na,K})_3(\text{Ti,Fe})[\text{Ti}_2(\text{O,OH})_4\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{H}_2\text{O,OH,O})_2\}$ (Ferraris et al., 2001) и сейдозерит (Пушаровский и др., 2002) (рис. 8.87).



▲ **Рис. 8.87.** Гетерослои *НОН* в структурах делиндеита (а) и сейдозерита (б). В структуре делиндеита голубым, красным и зеленым цветом выделены Ti(1), Ti(2) и Na(2) полиэдры соответственно. Серые и голубые шары – позиции атомов Na(1) и Ва соответственно. В структуре сейдозерита черным, желтым, синим и зеленым цветом выделены образующие *O*-слой Mn-, Ca-, Ti- и Na(2)-полиэдры. Красным цветом показаны Si-тетраэдры и Zr-октаэдры *H*-слоя. Зеленые шары обозначают позиции атомов Na(1)

Каркасные силикаты

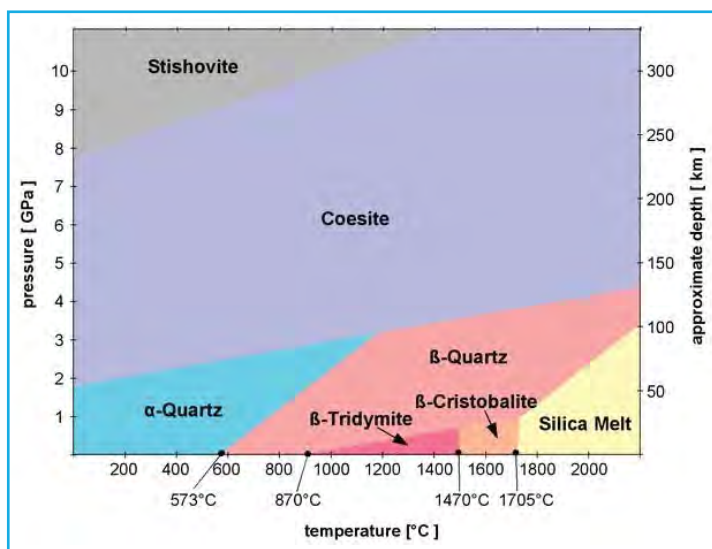
Силикаты с каркасами из кремнекислородных тетраэдров составляют около 70% объема земной коры. Пространственная геометрия содержащихся в их структурах каркасов чрезвычайно разнообразна, как и размер их полостей. Границы этих пустот обычно образованы достаточно широкими кольцами. Ловдарит $K_4Na_{12}[Si_{28}Be_8O_{72}]$ – единственный пример каркасного силиката с мелкими тройными кольцами. Именно размер колец, формирующих виртуальные грани объемных полостей в каркасных структурах, является определяющим признаком в подразделении силикатов на три класса (Либау, 1988): пикнолиты, клатрасилы и цеолиты.

Пикнолиты – этот термин в переводе с греческого языка означает плотный, прочно упакованный. В структуре минералов этого класса даже малые молекулы H_2O удерживаются очень крепко и могут быть освобождены только при перестройке каркаса. К пикнолитам относятся полиморфные модификации SiO_2 и их «напол-

ненные» производные, например эвкрипит $\text{Li}[\text{AlSiO}_4]$, полевые шпаты, нефелин $(\text{Na},\text{K})[\text{AlSiO}_4]$, лейцит $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, бикитаит $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\text{H}_2\text{O}$ и другие минералы.

Полиморфные модификации SiO_2

Среди минералов со структурами, содержащими трехмерные постройки из (Si,O) -тетраэдров, чрезвычайно разнообразием характеризуются модификации кремнезема, число которых достигло 18. Основные полиморфные модификации кремнезема обозначены на его фазовой диаграмме (рис. 8.88). В минералогических справочниках полиморфные формы SiO_2 часто относят к группе оксидов. Однако именно на основе структурного подобия присутствующих в них (Si,O) -каркасов большинство кристаллохимиков объединяют их вместе с каркасными мотивами других силикатов.



▲ Рис. 8.88. Фазовая диаграмма кремнезема (в общественном доступе)

Существующие при атмосферном давлении полиморфные формы SiO_2 связаны в единый ряд последовательных структурных перестроек, протекающих при высоких температурах. При этом на первом этапе при температуре 573°C тригональная модификация с пр.гр. $P3_22$, α -кварца (рис. 8.89) трансформируется в гексагональную β -модификацию с пр.гр. $P6_22$.

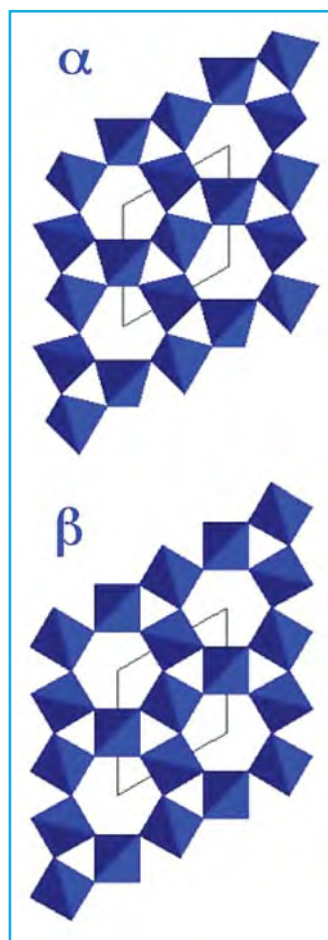
Полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$ деформационный, сопровождающийся незначительным искажением структуры. Температура этого перехода подвержена влиянию так называемого фазового размерного эффекта, связанного с тем, что в тонкодисперсных кристаллах количество поверхностных атомов с уменьшенными координационными числами вполне соизмеримо с количеством атомов в объеме, характеризующихся большими к.ч. Таким образом, уменьшение размеров кри-

сталлов в известном смысле аналогично влиянию температуры, приводящему к менее плотной атомной упаковке, т.е. к уменьшению к.ч. атомов. Так, по данным Л.С. Дубровинского и Г.О. Пилюяна, уменьшение размеров сферических кристаллов кварца от 2000 до 1000 Å снижает температуру инверсии $\alpha \rightarrow \beta$ -кварца на 10° .

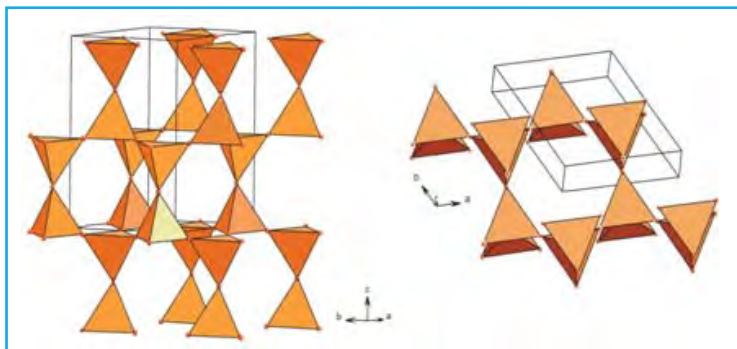
Аналогами обеих модификаций кварца являются две полиморфные формы редкого минерала берлинита AlPO_4 . Однако синтезированные кристаллы этого соединения вызывают большой технологический интерес благодаря высоким значениям пьезомодуля, которые в два раза выше, чем у α -кварца. Это свойство позволяет создавать на их основе миниатюрные высокопроизводительные акустоэлектрические приборы, широкополосные фильтры, перестраиваемые резонаторы и др. Кроме того, способность синтетических кристаллов берлинита и его Ga-аналога сохранять пьезоэлектрические константы до высоких температур ($\sim 900^\circ\text{C}$) позволяет эксплуатировать такие устройства в экстремальных условиях.

Последующие переходы β -кварца в тридимит (температура перехода 870°C) и далее в кристобалит (температура перехода 1470°C) реконструктивные, сопровождающиеся разрывом межатомных связей. Оба минерала, тридимит и кристобалит, подобно кварцу образуют структурно близкие модификации (α и β).

Для тридимита установлены семь различных модификаций, но наиболее обычные для него при атмосферном давлении – ромбическая α и гексагональная β (рис. 8.90). Отмечается, что при крайне редких



▲ Рис. 8.89. Проекция структур тригонального (α) и гексагонального (β) кварца

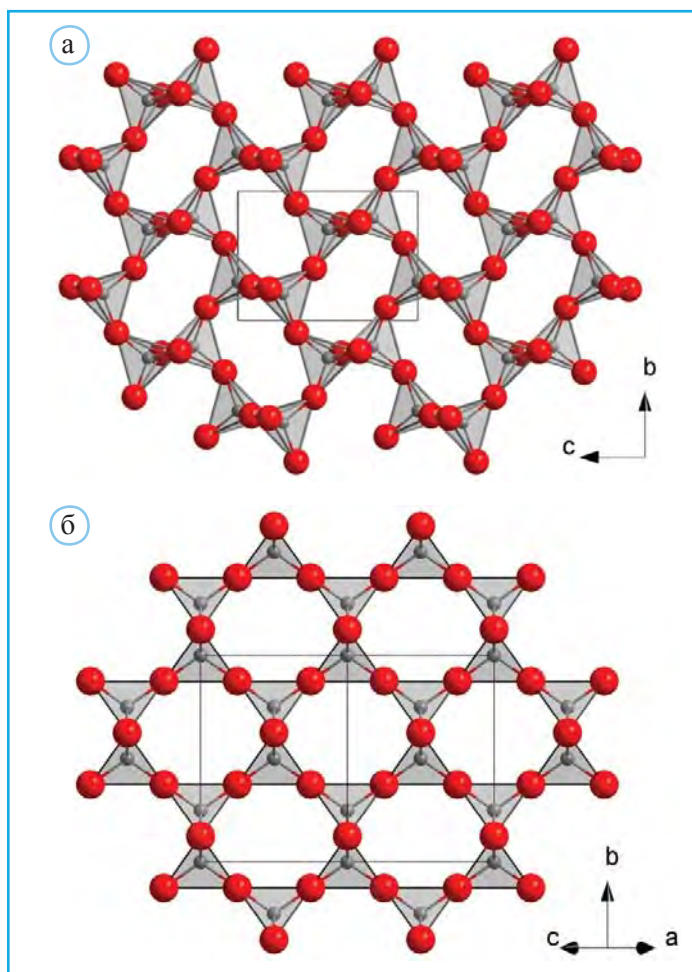


▲ Рис. 8.90. Структуры α - и β -модификаций тридимита

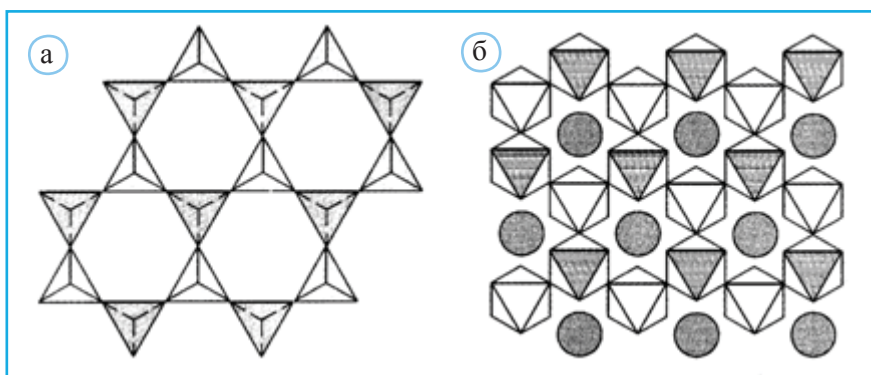
находках тримита на Земле в декабре 2015 г. в рамках проекта «Марсианская Научная Лаборатория» при движении марсохода Кьюриосити большие скопления тримита были установлены на Марсе.

При дальнейшем нагревании до 1470 °С α -тримит трансформируется в кубический β -кристобалит (high), который при быстром охлаждении при 270 °С переходит в тетрагональный α -(low) кристобалит (рис. 8.91).

Структуры этих минералов легко сопоставляются с полиморфными модификациями углерода, поскольку атомы Si в тримите и кристобалите размещены так же, как и атомы углерода в лонсдейлите и алмазе соответственно. Кроме того, каркасы из (SiO_4) -тетраэдров в кристобалите и Cu_4 -тетраэдров в одной из фаз Лавеса $MgCu_2$ совершенно аналогичны. Разница между двумя структурами определяется тем, что в кристобалите тетраэдры заселены атомами Si, а в $MgCu_2$ атомы Mg располагаются внутри пустот, имеющих форму лавесовских полиэдров. Не менее интересна и ана-



▲ Рис. 8.91. Структуры α - и β -модификаций кристобалита



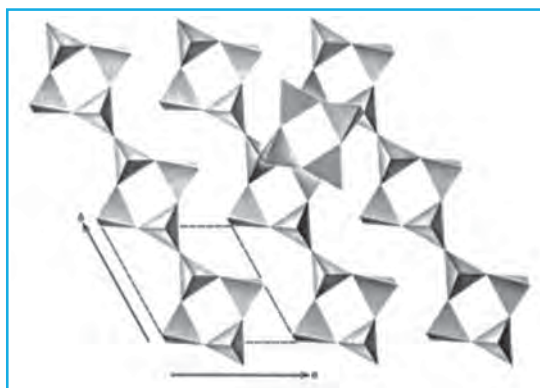
▲ **Рис. 8.92.** Проекция каркасов из тетраэдров β-кристобалита (а) и октаэдрического перовскита CaTiO_3 (б)

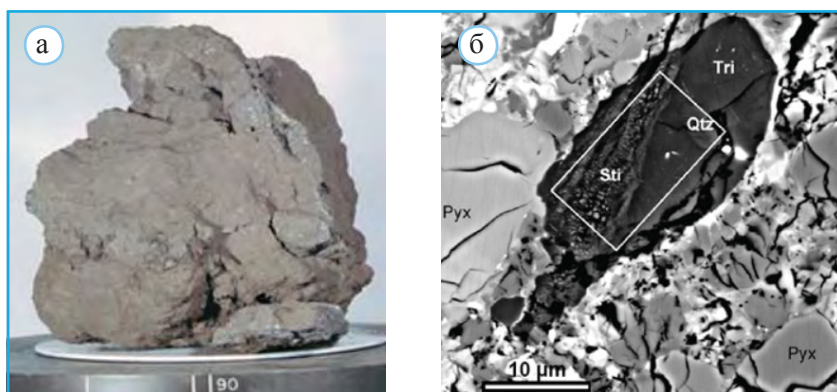
логия между тетраэдрическим каркасом кристобалита и октаэдрическим каркасом перовскита (рис. 8.92).

Помимо рассмотренных высокотемпературных модификаций у кремнезема есть и три высокобарические – китит, коэзит и стишовит. Тетрагональный полиморф SiO_2 китит был сначала синтезирован в 1954 г. (температура 380–585 °С, давление 0.3–1.2 кбар), а открыт как минеральный вид в 2013 г. в виде небольших включений в диопсиде в составе ультра-высокобарической гранат-пироксенитовой породы. В отличие от структур кварца, тридимита и кристобалита, которые содержат лишь эквивалентные тетраэдры SiO_4 , в структуре китита имеются два типа Si-тетраэдров. В итоге в образованном из них каркасе выделяются волластонитовые цепочки с периодом в три тетраэдра.

По сравнению с кититом коэзит – более высокобарическая полиморфная модификация кремнезема. Его искусственный аналог был синтезирован в 1953 г. (температура 700 °С, давление 4 ГПа), а в 1960 г. минерал коэзит был открыт в песчаниках импактного метеоритного кратера Каньон Дьявола в Аризоне (США). Его моноклинная структура с плотностью на 14% выше по сравнению с кварцем представлена на рис. 8.93. В ее основе – каркас из власовитовых лент, содержащих характерные четверные кольца.

► **Рис. 8.93.** Ленты власовитового типа, которые можно выделить в тетраэдрическом каркасе коэзита. Показано также четверное кольцо из ленты, расположенной на следующем уровне вдоль [001]

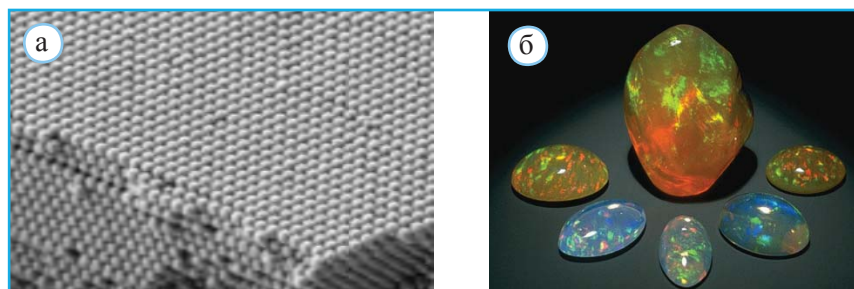




▲ **Рис. 8.94.** Образец лунного реголита – породы, подвергнутой космическому выветриванию, который доставлен на Землю космическим кораблем Аполлон-15 (а). Фото в отраженных электронах (б) с обозначениями диагностированных минералов: стишовит Sti; кварц Qtz; тридимит Tri; пироксен Pyx (по Kaneko et al., 2015)

В 1961 г. была синтезирована (температура 1200–1400 °С, давление 16 ГПа) рутилоподобная модификация кремнезема с плотностью 4.35 г/см³, что на 60% больше по сравнению с кварцем (2.53 г/см³). Через год появилось сообщение о находке минерала с аналогичной структурой в содержащих коэзит песчаных породах Коконино Аризонского метеоритного кратера, который назвали стишовитом. Теперь стишовит установлен и в образцах лунных пород (рис. 8.94). Структура рутила подробно рассмотрена в главе 6. Здесь же следует отметить, что открытие стишовита, содержащего атомы Si в 6-ной октаэдрической координации, явилось началом новой эпохи в изучении минералогии глубинных геосфер. Именно стишовит наряду с бриджманитом и магнизовюститом входит в число наиболее распространенных минеральных фаз нижней мантии.

В заключение этого раздела отметим, что сферические частицы аморфного кремнезема размером от 150 до 300 нм, уложенные по закону кубической или гексагональной плотнейшей упаковки, формируют драгоценный опал (рис. 8.95, а).



▲ **Рис. 8.95.** Упаковка сферических SiO₂-частиц в опале на фото (1 мкм) в электронном сканирующем микроскопе (а), по Norris et al., 2004. Разноцветная игра цветов кашононов из опала (б)

Опалы, образующиеся из кремнезема выветривающихся силикатных пород, не имеют кристаллической структуры, свойственной минералам, а в промежутках между сферическими частицами из SiO_2 содержится вода в количестве от 0,4 до 32 мас.%. На некоторых рентгенограммах опала проявляется подобие с кристобалитом. Однако явное отсутствие дальнего порядка в расположении SiO_4 -тетраэдров и присутствие воды в структуре опала указывают на его несомненное отличие от кристобалита. В июле 2015 г. появилось сообщение NASA, согласно которому опал, а соответственно и вода были установлены в марсианских породах. Опалы удивительно переливаются и люминесцируют, и с этим их свойством связана легенда об их происхождении. По этой легенде они появились благодаря победе бога Зевса над титанами. Величественный бог-громовержец после победы расплакался от счастья, и слезы его, падая на землю, превращались в опалы. Именно так в древнюю эпоху объяснялась не знающая границ цветовая игра опалов, и то, что каждый камень сияет по-своему (рис. 8.95, б).

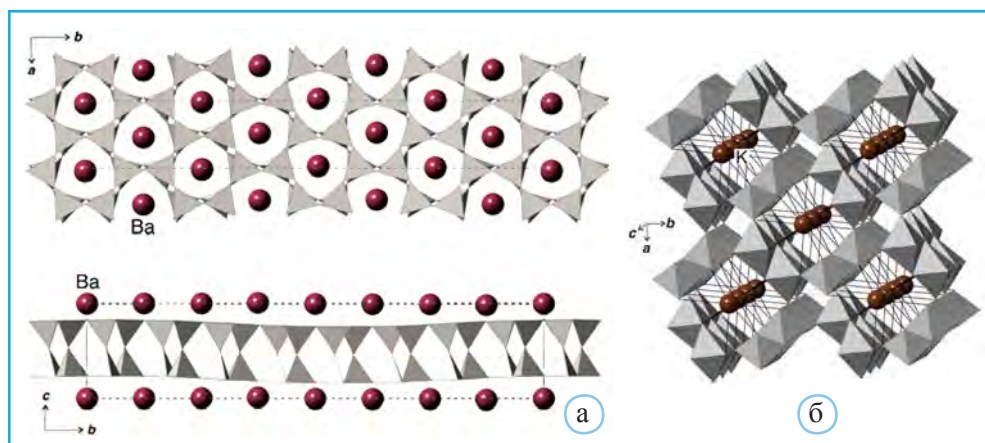
Полевые шпаты

Полевые шпаты – наиболее распространенное в земной коре семейство минералов. Их объемное содержание в континентальной коре достигает 58%. Широкая распространенность в породах самого различного генезиса определяет их большое значение в качестве объекта при петрогенетических исследованиях. При этом структурные особенности, выявляемые в процессе их рентгенографического изучения, играют важную индикаторную роль, помогающую воссоздать историю формирования и последующую эволюцию вмещающих эти минералы пород.

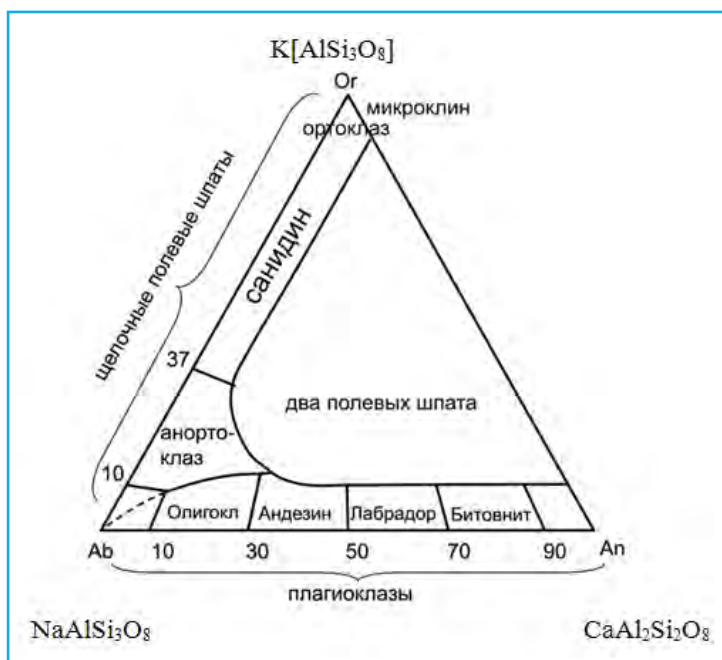
Представления о разнообразии состава, о структурных особенностях, о полиморфизме и областях устойчивости минералов этого семейства в последнее время значительно расширились. Согласно (Krivovichev, 2020), состав 29 относящихся к нему минералов характеризуется общей формулой $M[\text{T}_4\text{O}_8]$, где $M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, (\text{NH}_4)^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, $\text{T} = \text{Be}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{B}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{As}^{5+}, \text{P}^{5+}$. Один из них – маскелинит, представляющий собой переплавленный в аморфное стекло плагиоклаз (битовнит), встречается в метеоритах и метеоритных кратерах. Минералы этого семейства подразделяются на две группы: содержащие тетраэдрические и октаэдрические комплексы из (Т,О)-полиэдров. Более обычные компоненты горных пород содержат тетраэдрические каркасы, и основные их особенности будут рассмотрены ниже. Менее известные структуры полевых шпатов с двумерными тетраэдрическими слоями и октаэдрическими каркасами изображены на рис. 8.96.

Состав большинства природных полевых шпатов в традиционном понимании этого семейства соответствует области внутри треугольника с вершинами $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (Or)– $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (Ab)– $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (An). К,Na-полевые шпаты называются щелочными, а Na,Ca – плагиоклазами (рис. 8.97).

Полная характеристика полевых шпатов включает в себя описание не только состава, но и структурного состояния – распределения Al и Si в тетраэдрических позициях. Структурное состояние зависит от температуры кристаллизации образца и его последующей температурной истории.



▲ **Рис. 8.96.** Кристаллическая структура кимрита $Ba[Al_2Si_2O_8] \cdot H_2O$ в проекции вдоль осей c (вверху на рис. а) и a (внизу на рис. а); не показаны молекулы H_2O . Кристаллическая структура либерманнита $K[AlSi_3O_8]$ (б). Октаэдры TO_6 закрашены серым, катионы K^+ показаны коричневыми сферами (по Krivovichev, 2020)



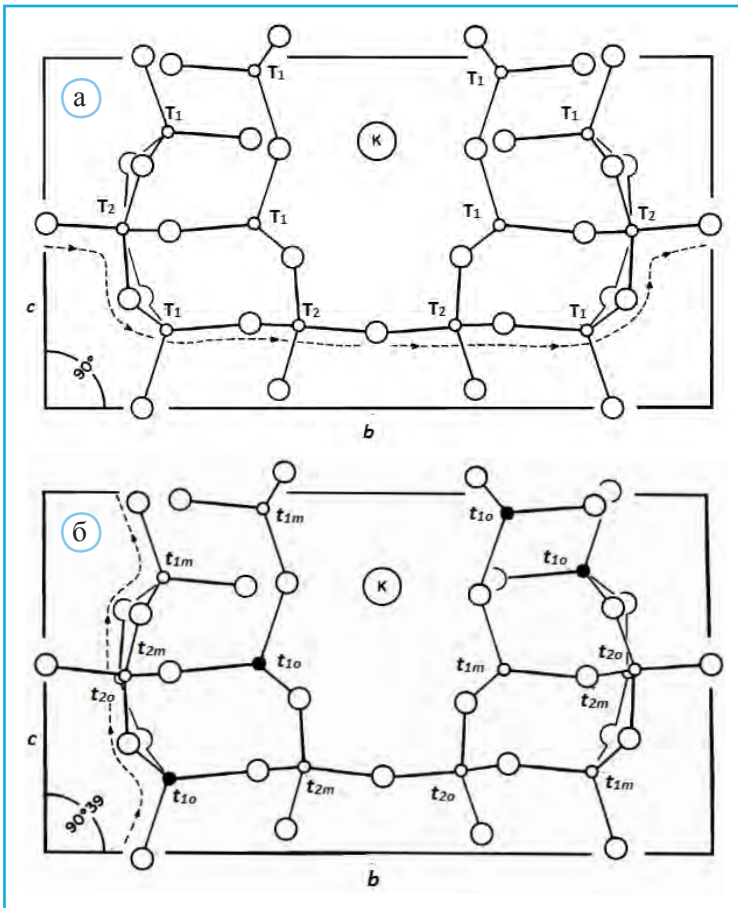
▲ **Рис. 8.97.** Диаграмма составов и номенклатура полевых шпатов

Твердые растворы щелочных п.ш. $K[AlSi_3O_8] - Na[AlSi_3O_8]$ характеризуются сложными субсолидусными (происходящими после кристаллизации) превращениями, к которым относятся:

- распад твердого раствора на Na и K-компоненты;
- упорядочение Al и Si по неэквивалентным тетраэдрическим позициям;
- связанное с (Si,Al)-упорядочением преобразование (инверсия) моноклинного п.ш. в триклинную структуру.

Эти фазовые превращения осуществляются уже после кристаллизации п.ш. Рентгенографическое исследование конкретных образцов направлено именно на оценку их структурного состояния (в широком смысле), знание которого способствует воссозданию посткристаллизационных условий (давления, температуры, скорости остывания) соответствующих пород.

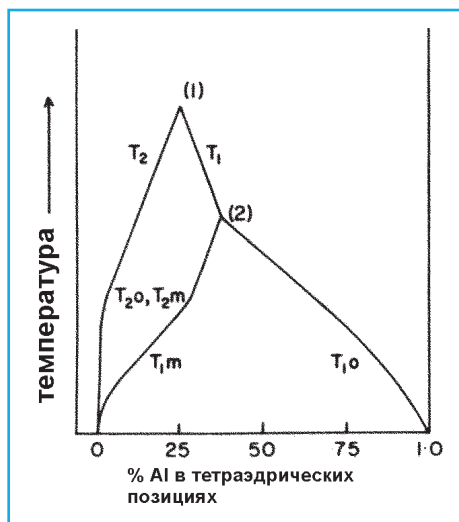
Для полевых шпатов характерны две модификации: моноклинная $C2/m$ и триклинная $C-1$, а число формульных единиц в обеих ячейках $Z = 4$. Моноклинную симметрию имеют высокотемпературные формы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 . Они характеризуются двумя восьмикратными тетраэдрическими позициями (T_1 и T_2) (рис. 8.98), а триклинные – четырьмя четырехкратными (t_{1o} , t_{1m} и t_{2o} , t_{2m}).



▲ Рис. 8.98. Проекция моноклинной (а) и триклинной (б) структуры полевого шпата вдоль [100]

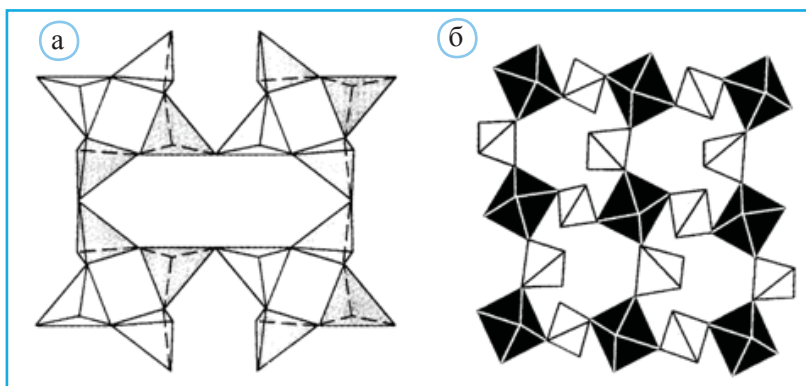
Высокотемпературная моноклинная разупорядоченная модификация $K[AlSi_3O_8]$ называется *высокий санидин*, а высокотемпературная моноклинная разупорядоченная модификация $NaAlSi_3O_8$ *мональбит*. Обе они характеризуются полным разупорядочением Al и Si (равномерным распределением Al по двум независимым позициям в моноклинной структуре). Разупорядочение означает, что атомы Al распределены поровну в каждом из двух независимых тетраэдров, т.е. в каждом тетраэдре 25% атомов Al. С понижением температуры развивается процесс упорядочения Si и Al в моноклинной структуре $K[AlSi_3O_8]$. Это означает, что атомы Al группируются преимущественно в позициях T_1 при сохранении моноклинной симметрии каркаса. Таким образом, содержание Al в T_1 -тетраэдрах повышается до 50%. Такая моноклинная структура называется *низким санидином*. Крупный атом K при этом препятствует схлопыванию моноклинного каркаса (уменьшение пустоты, в которой расположен K), тогда как уменьшение тепловых колебаний более мелкого атома Na в Na-полевых шпатах приводит к замене моноклинного каркаса на триклинный. Таким образом, моноклинной формы $NaAlSi_3O_8$ с упорядоченным (Si,Al)-распределением нет.

Более полное упорядочение Al возможно при понижении симметрии до триклинной (рис. 8.99), в рамках которой каждая из двух T-позиций моноклинной структуры распадается на две: t_{1o} , t_{1m} и t_{2o} , t_{2m} . Полное упорядочение предполагает, что в t_{1o} сосредоточен весь Al (степень заполнения Al этой позиции 100% или 1), тогда как в трех остальных позициях его нет. В моноклинных п.ш. содержание Al в t_{1o} и t_{1m} было одинаковым, так как обе эти подпозиции составляют одну позицию



▲ **Рис. 8.99.** Динамика процесса упорядочения Al при понижении температуры в тетраэдрическом каркасе K-полевого шпата. Точка 1 – разупорядоченная моноклинная структура; точка 2 – симметрия структуры понизилась до триклинной

T_1 . Триклинные структуры характеризуются повышением содержания Al в позиции t_{1o} . Такое состояние соответствует *низкому упорядоченному микроклину* и *низкому альбиту*. Предельно упорядоченный микроклин называют *максимальным*. Разупорядочение (Si,Al) в триклинной структуре соответствует *высокому микроклину* и *высокому альбиту*. С увеличением разницы в содержании Al между t_{1o} и t_{1m} растет степень отклонения структуры п.ш. от моноклинной симметрии, так как в моноклинной структуре эти позиции сливаются в одну. Поэтому разность $t_{1o} - t_{1m}$ характеризует степень триклинности п.ш. (меняется от 0 для моноклинных фаз до 1 у триклинных); последние соответствуют сосредоточению Al в t_{1o} , т.е. полностью триклинной форме. Триклинные K-полевые шпаты всегда характеризуются некоторым преобладанием Al в позициях $t_{1o} + t_{1m} = T_1$. Это означает, что нет полностью разупорядоченных триклинных



▲ Рис. 8.100. Полиэдрические слои, выделяемые в структурах анортита (а) и гроссуляра (б)

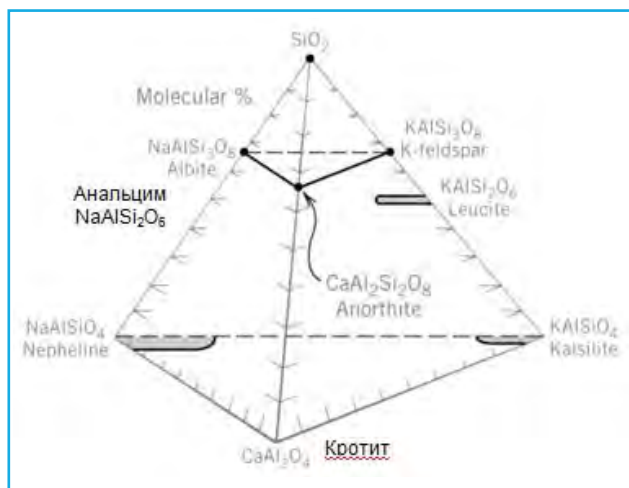
К-полевых шпатов. Иными словами, скорость остывания расплава, первоначально имевшего пусть даже высокую температуру, может быть достаточной, чтобы превратить первоначально разупорядоченный материал в частично упорядоченный. У моноклинных полевых шпатов вариации Al в T_1 ($t_{1o} + t_{1m}$) соответствуют всему интервалу значений заселенности и меняются от 0.25 до 0.5 (для восьмикратной позиции).

Моноклинный К-полевой шпат с содержанием Al в T_1 от 0.35 (2.8 атома Al) до 0.5 (4 атома Al) называют *ортотклазом*. Этот минерал фактически представляет собой низкий санидин с относительно высокой степенью упорядоченности. Моноклинные Na-полевые шпаты крайне редки, так как более мелкие по сравнению с K катионы Na не способны зафиксировать алюмокремнекислородный каркас, который при охлаждении моноклинного минерала с таким составом трансформируется в каркас с моноклинной симметрией. Этот триклинный разупорядоченный Na-полевой шпат называется *анальбит*, а образование мональбита возможно лишь в процессе чрезвычайно быстрого охлаждения (закалки) исходного расплава (Wu et al., 2004).

Химически анортит сопоставим с гроссуляром. Представляя формулы обоих минералов в следующем виде: анортит $Ca_3Al_6Si_6O_{24}$, гроссуляр $Ca_6Al_4Si_6O_{24}$, нетрудно заметить, что гроссуляр содержит больше атомов Ca. Это различие связано со структурными особенностями. В тетраэдрическом каркасе анортита можно выделить слои из четверных и восьмерных колец (рис. 8.100, а), тогда как в смешанном каркасе из Al-октаэдров и Si-тетраэдров слои образованы лишь более крупными восьмерными кольцами (рис. 8.100, б). Понятно, что эти большие полости могут вместить большее количество крупных катионов Ca^{2+} .

Состав и структуры фельдшпатоидов

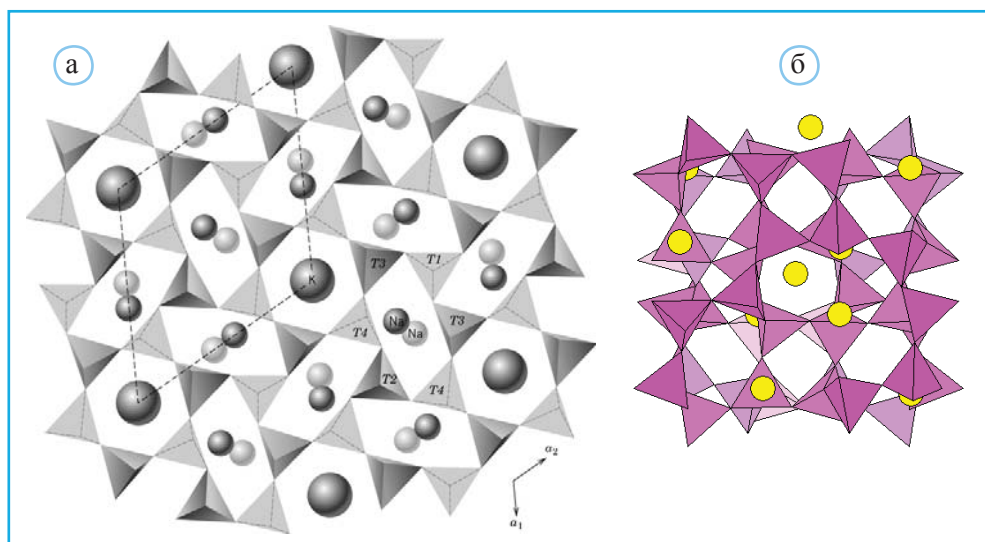
Внутри изображенной на рис. 8.101 пирамиде составов Na, K, Ca-силикатов полевые шпаты и кремнезем занимают ее верхнюю часть. Ниже пространство за-



◀ **Рис. 8.101.** Диаграмма составов и номенклатура фельдшпатоидов

нято каркасными алюмосиликатами Na, K, Ca, которые во многом близки полевым шпатам, но содержат меньше SiO_2 . Эта подгруппа минералов, образующихся из магм, бедных SiO_2 , получила название фельдшпатоидов.

Самые распространенные представители этих минералов – нефелин NaAlSiO_4 и лейцит KAlSi_2O_6 . У каждого из них есть структурные аналоги: у нефелина – калсилит KAlSiO_4 , а у лейцита – анальцим $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$. Их тетраэдрические алюмокремнекислородные каркасы изображены на рис. 8.102.



▲ **Рис. 8.102.** Проекция гексагональной структуры природного нефелина $(\text{Na}_{0.67}\text{K}_{0.33})\text{AlSiO}_4$ (а). Позиции атомов К – крупные шары в гексагональных пустотах, позиции атомов Na обозначены шары меньшего размера. Проекция структуры лейцита KAlSi_2O_6 (б). Желтые шары – позиции атомов К

Нефелин преимущественно содержится в ультращелочных (гиперагпаитовых) породах и кристаллизуется на последней стадии низко-температурного пневматолитового (в условиях равновесия между твердой и газовой фазами), а также пегматитового (остаточный флюид обогащен летучими компонентами) процессов. Вместе со щелочными полевыми шпатами нефелин – типичный минерал нефелиновых сиенитов. Чрезвычайно интересны трансформации нефелина в условиях высоких давления (3.5–27 ГПа) и температуры (950–1600 °С). В результате проведенных экспериментов (Акаоги et al., 2002) установлено, что при давлении 4 ГПа нефелин диссоциирует с образованием жадеита $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ и $\beta\text{-NaAlO}_2$ со структурой искаженного цинкита ZnO . Затем при 7 ГПа возникает ассоциация жадеита с $\alpha\text{-NaAlO}_2$ со структурой искаженного галита NaCl и лишь после этого при давлении 18–20 ГПа образуется NaAlSiO_4 со структурным типом Са-феррита, который подробно рассматривался в главе 6. Эта полиморфная модификация NaAlSiO_4 , не встречающаяся в природе и содержащая атомы Si в 6-ной октаэдрической координации, получила название карнегиит.

Лейцит в основном содержится в обогащенных калием эффузивных и субвулканических породах с широкими вариациями состава от ультраосновных до кислых вулканогенных, в которых Fe и Mg перестают быть главными компонентами. В процессе их охлаждения, при температуре примерно 600 °С, кубическая модификация лейцита (а также анальцима) сменяется тетрагональной. Предполагается, что причиной этой перестройки служат слишком объемные полости даже для крупных катионов K и Na, поскольку такая трансформация не наблюдается у изоструктурного с лейцитом поллуцита $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, сохраняющего кубическую симметрию при стандартных условиях. В отличие от лейцита, характеризующегося участием Al во всех трех кристаллографически неэквивалентных тетраэдрах (Phillips et al., 1989), в структуре химически близкого лисицианита KBSi_2O_6 отмечено полное упорядочение атомов бора и кремния.

При давлении 10–12 ГПа и температуре ~1000 °С структура лейцита перестраивается, становясь аналогом голландита, содержащего каркас из связанных по ребрам SiO_6 -октаэдров. Сечение туннелей в таком каркасе имеет размер 2×2 октаэдра, что по размеру подходит для крупных атомов K, но слишком велико для атомов Na. Именно поэтому НР-модификация нефелина (карнегиит) кристаллизуется в структурном типе Са-феррита.

Смена структурных типов в процессе магматической дифференциации

Завершая эту часть, следует указать на закономерную смену структурных типов в процессе магматической дифференциации. Впервые в самом начале XX в. внимание к процессу кристаллизации магматического расплава привлек норвежский петролог Й.Г.Л. Вогт, отметив подобие минерального состава шлаков, образующихся при выплавке металла в доменных печах, и некоторых горных пород. Затем в конце 20-х годов XX в. ряд идей, относящихся к этому интересному разделу структурной минералогии, с использованием полученных к тому времени результатов лабора-

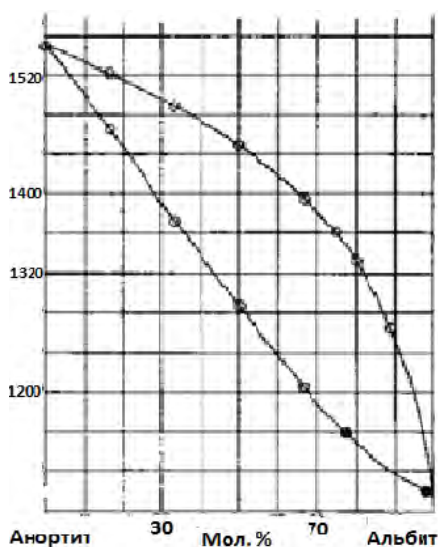
а



б



в

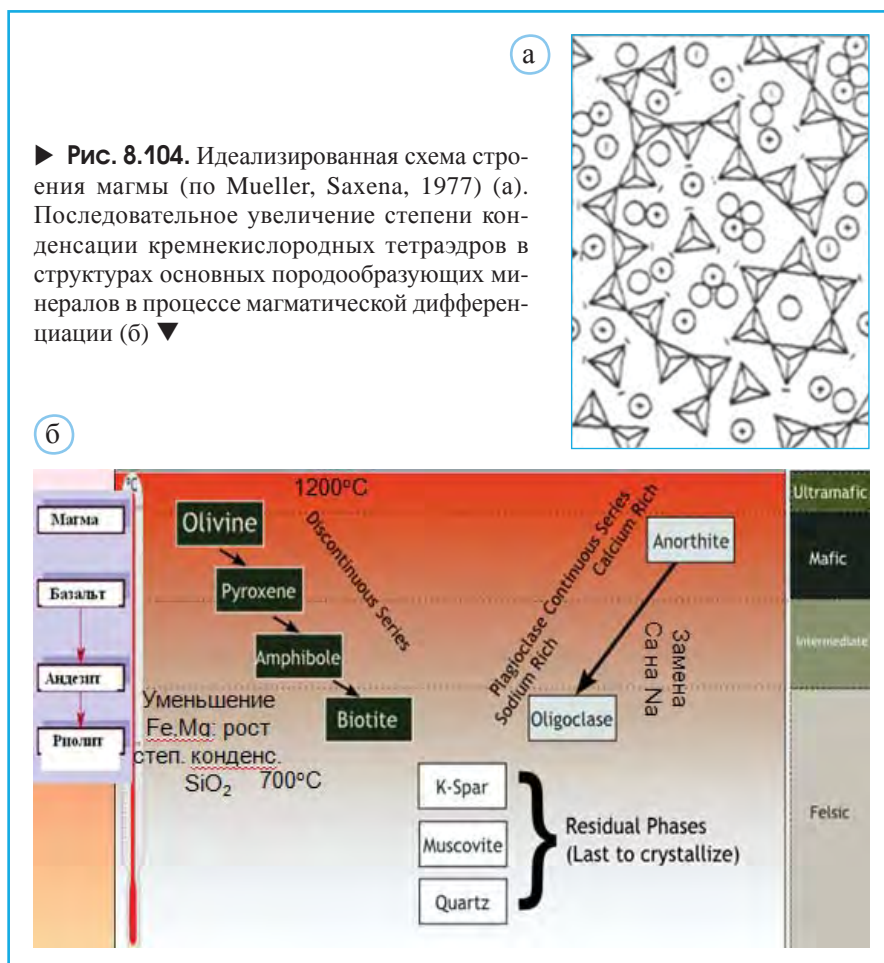


▲ Рис. 8.103. Норман Л. Боуэн (1887–1956) – один из основателей экспериментальной петрологии (а). В начале карьеры он занимался геологической и геодезической съемкой (б). Фазовая диаграмма двухкомпонентной (альбит–анортит)-системы с известной в начале XX в. температурой плавления анортита – результат одного из первых экспериментально-петрологических исследований Н.Л. Боуэна (в)

торных химико-петрологических исследований силикатных систем, был сформулирован Н.Л. Боуэном (Bowen, 1928) (рис. 8.103). На основе лекционного курса, прочитанного в Принстонском университете в 1927 г., Н.Л. Боуэн опубликовал монографию «The Evolution of the Igneous Rocks», в которой отражена химическая история магматических пород. В качестве главных причин их дифференциации были отмечены процессы диффузии, фракционной кристаллизации при разных температурах, ликвационной несмесимости, а также газотранспортные реакции, продуктами которых, за исключением кристаллизующегося вещества, являются легко удаляющиеся газы.

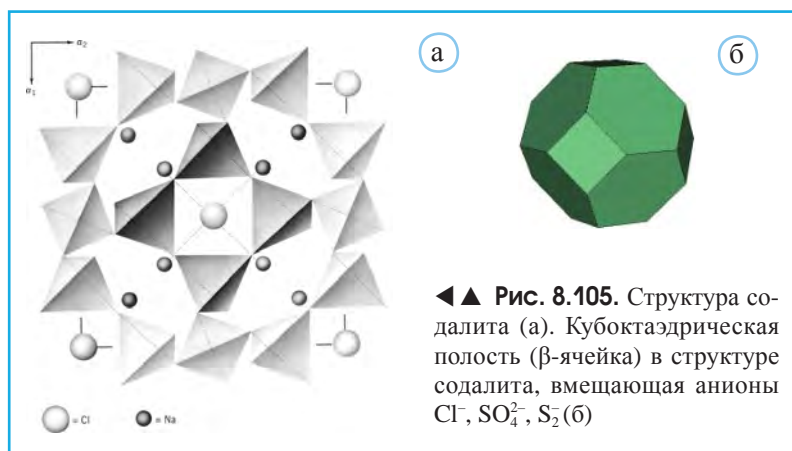
Дальнейшее развитие этих представлений, основанное на глубоком понимании кристаллохимии минералов, содержится в работах Н.В. Белова (Белов, 1976).

В настоящее время в магматическом расплаве допускается существование нерегулярных комплексов из кремнекислородных тетраэдров, которые по мере его охлаждения становятся зародышами будущих кристаллов силикатных минералов (рис. 8.104, а). При этом на первом этапе среди меланократовых минералов, входящих в состав базальтов, кристаллизуются Mg-оливин и Mg-, а также (Ca-,Mg)-пироксены, содержащие в своих структурах гексагональную плотнейшую упаковку анионов O^{2-} (рис. 104, б). Далее из андезитовой магмы среднего состава выделяются кристаллы амфиболов, а затем по мере увеличения содержания в расплаве SiO_2 из риолитовой – кислой, магматической, эффузивной магмы образуется биотит со слоями из (Si,O)-тетраэдров. Параллельно на лейкократовой ветви происходит смена состава полевых шпатов в ряду анортит – альбит. Наконец, из остаточного, богатого кремнеземом расплава кристаллизуются K-полевой шпат, мусковит и кварц. Как общий вывод можно отметить последовательное увеличение степени конденсации кремнекислородных тетраэдров в процессе рассмотренной магматической дифференциации.



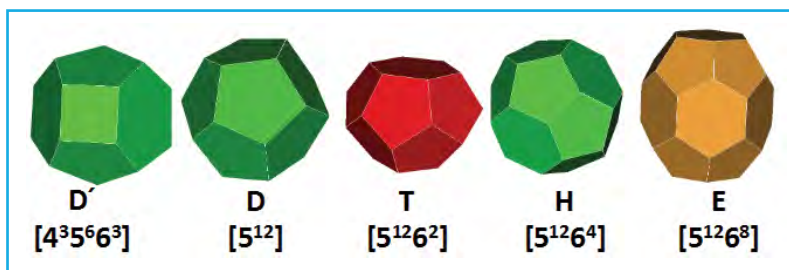
Особенности состава, строения и технологически важные свойства клатрасилов и цеолитов

Клатрасилы (термин образован сочетанием слов «клатрат» – соединение, в котором гостевые атомы и молекулы связаны с каркасом только остаточным или ван-дер-ваальсовыми силами, и «силикон» – кремний). Структуры минералов, относящихся к этому классу, содержат емкие пустоты, но со слишком маленькими окнами, чтобы дать возможность расположенным внутри атомам или молекулам покинуть структуру. Примером клатрасилов может быть содалит $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. В этом структурном типе (рис. 8.105, а) в алюмокремнекислородном каркасе выделяются кубоктаэдрические β -полости (рис. 8.105, б), внутри которых размещаются атомы Cl (содалит) или группы SO_4 (лазурит, $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$). Синтетический лазурит получил название ультрамарин.



Цеолиты (выделяющаяся при нагревании из этих минералов вода определила их название; в переводе с греческого языка цеолит означает кипящий камень). Природные цеолиты известны около 250 лет. Их изучение началось в 1756 г., после открытия А. Кронстедтом стильбита. За прошедшие десятилетия определение цеолитов несколько изменилось, и сейчас к ним относят соединения, основу атомного строения которых составляют каркасы из тетраэдров, содержащие туннели или пустоты (рис. 8.106), обычно занятые молекулами воды или внекаркасными катионами. В рамках этого определения к цеолитам не обязательно должны относиться алюмосиликаты, например такие минералы, как вейнебенейт, $\text{Ca}_4[\text{Be}_{12}\text{P}_8\text{O}_{32}(\text{OH})_8] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ или голтит, $\text{Na}_4[\text{Zn}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ также рассматриваются как цеолиты. При этом технологически важные цеолиты – все же алюмосиликаты.

В настоящее время к цеолитам относят более 60 минеральных видов и 200 синтетических соединений с большим числом структурных разновидностей. Названия



▲ **Рис. 8.106.** Строительные блоки в цеолитных структурах. Каждая вершина – центр Si-тетраэдра. В квадратных скобках – n -угольные грани, а надстрочные индексы – их число (из презентации Th. Lunkenbein, 2017)

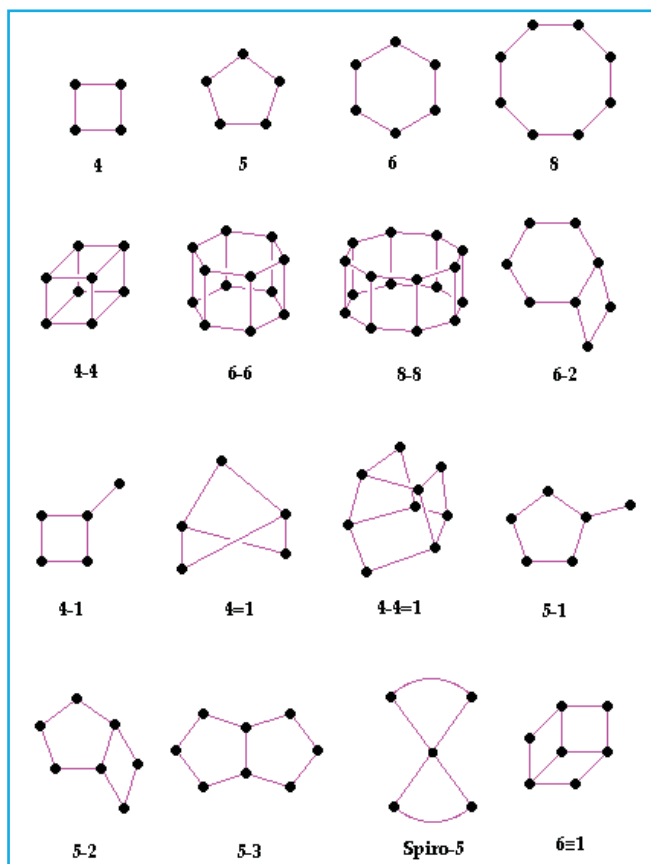
многих синтетических цеолитов связаны с лабораториями, в которых они были получены: Линде А, Линде X/Y – фирма проф. Von Linde, основанная в 1879 г. в Германии, ZSM-5 – цеолит (Z) фирмы Сокони (S) Мобил (M), VPI – Virginian Polytechnical Institute, ULM – University Le Mans, MIL – Materials of Institute Lavoisier и т.д.

В общем виде химическая формула цеолитов имеет вид $M_{2/n}O-Al_2O_3-ySiO_2-wH_2O$, где n – валентность катиона, компенсирующего отрицательный заряд алюмо-кремнекислородного каркаса, $2 < y < \infty$, w – число молекул H_2O (Vilà-Nadal, Cronin, 2017). Отношение Si/Al в составе цеолитов меняется в широких пределах, от 1 до 6. Каналы и пустоты цеолитов составляют примерно половину их объема, приводя к огромной площади внутренней поверхности $\sim 100-200 \text{ м}^2$ для массы в 1 г. По размеру полостей цеолиты подразделяются на микропористые $< 2 \text{ нм}$, средне(мезо)-пористые: от 2 до 50 нм и макропористые $> 50 \text{ нм}$.

Тетраэдрические каркасы цеолитов характеризуются низкой плотностью (FD – framework density), которая рассчитывается по формуле: $FD = 1000n_T/V_{\text{cell}}$, где V_{cell} – объем элементарной ячейки, n_T – число атомов Si и Al в элементарной ячейке. Обычные значения FD для нецеолитных структур составляют 20–21, а для цеолитов ~ 12 . Для сравнения: $FD = 12.7$ в цеолите фожазите $(Na, Ca_{0.5})[Al_2Si_5O_{14}] \cdot 10H_2O$, тогда как в коэзите (высокобарическая форма SiO_2) эта величина возрастает до 29.3.

В топологически различных каркасах цеолитов можно выделить тетраэдрические строительные единицы, из которых может быть построен каждый конкретный каркас. В качестве первичных элементов при формировании цеолитных каркасов принято рассматривать тетраэдры $[TO_4]$, в которых $T = Al, Si, P, Ga$ и другие элементы. Они участвуют в образовании так называемых вторичных строительных единиц (или secondary building units – SBU (Baerlocher et al., 2001)), содержащих до 16 тетраэдров. На рис. 8.107 приведены SBU конечных размеров, а общее их число, включая цепочки и слои бесконечной протяженности, достигло 20. Следует также иметь в виду, что некоторые цеолитные каркасы можно построить из нескольких различных SBU.

Общее число структурных типов цеолитов достигло 135. Детальному анализу их строения, условиям синтеза и технологическому значению посвящен ряд обзорных



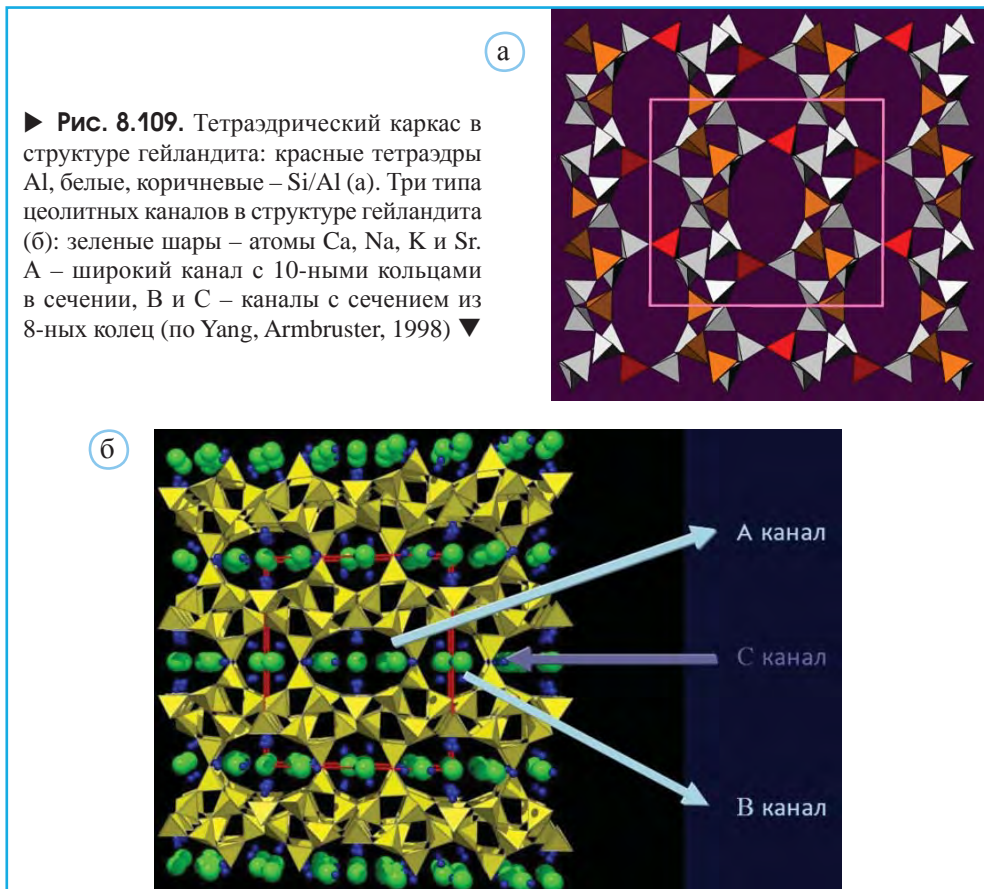
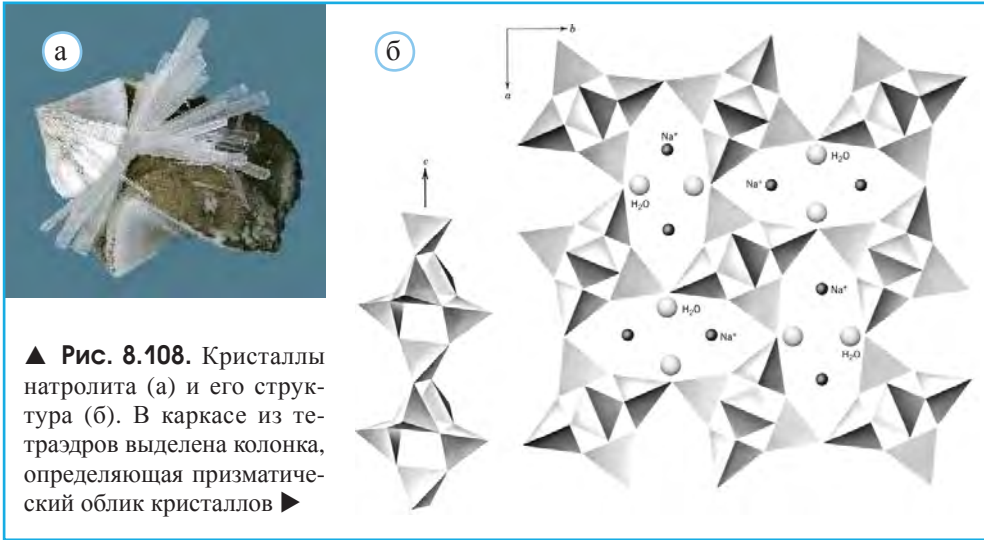
◀ **Рис. 8.107.** Примеры вторичных строительных единиц (SBU) конечных размеров, участвующих в формировании цеолитных каркасов. Каждая вершина – центр тетраэдра (Т-катион), по Baerlocher et al., 2001

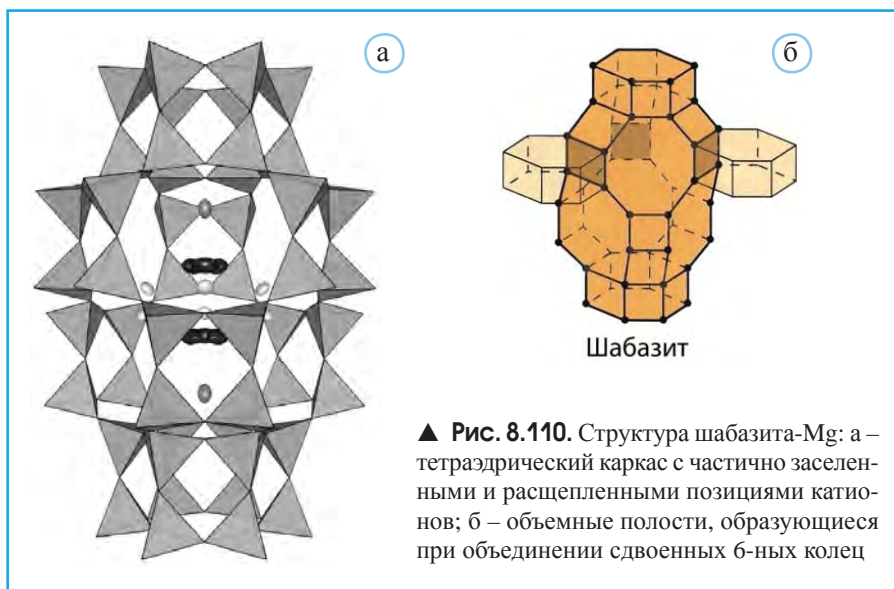
работ. В рамках настоящего курса рассматриваются структуры лишь отдельных представителей этого семейства.

По внешнему габитусу кристаллов цеолиты делятся на волокнистые (натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), листоватые – слоистые (гейландит $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и изометричные – кубические (шабазит $(\text{Ca}, \text{Na})_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и фожазит $(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Удлиненные призматические кристаллы натролита и его структура изображены на рис. 8.108. Характерная особенность его каркаса – вытянутые вдоль [001] цепочки из четверных колец, связанные дополнительным тетраэдром. В результате формируются широкие каналы, заполненные катионами Na, Ca, Ba и молекулами H_2O . Близкими структурами обладают 8 минералов этой группы, включая гоннардит, томсонит, сколецит, эдингтонит и др.

Среди цеолитов со слоистыми элементами в тетраэдрических каркасах важнейшей является группа гейландита $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, включающая клиноптилолит, брюстерит, стильбит и другие минералы. В представленном на рис. 8.109 каркасе хорошо заметна более плотная упаковка тетраэдров в слоях (010). Одновременно видны широкие каналы 8- и 10-угольного сечения, заполненные катионами и молекулами H_2O .





Шабазит с общей формулой $(Ca_{0,5}, Na, K, Sr, Mg)_4 [Al_4 Si_8 O_{24}] \cdot 12H_2O$ – один из самых распространенных природных цеолитов, с широким технологическим применением. Он был первым структурно изученным представителем этой минералогической группы (Montagna et al., 2010).

В структуре шабазита при объединении двояных шестерных колец (рис. 8.110) образуется 3-мерная система каналов 6- и 8-угольного сечения. Благодаря этому шабазит поглощает относительно небольшие молекулы CO_2 , аргона и др.

При описании структуры клатрасила содалита было отмечено, что характерный элемент его кремнекислородного каркаса – непосредственный стык β -ячеек (полостей кубоктаэдрической формы, рис. 8.105, б) из тетраэдров путем обобществления 4-ных колец. Как показано на рис. 8.111, а, контакт такого рода β -ячеек, при котором не обобществляются их 4-ные кольца, приводит к образованию цеолита, называемого Линде А $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$. Если же соседние β -ячейки обращены друг к другу 6-ными кольцами, то возникает структуры природного фожазита $NaCa_{0,5}[Al_2Si_3O_{14}] \cdot H_2O$, Линде X и Линде Y (рис. 8.111, б). Последние два соединения различаются отношением Al/Si.

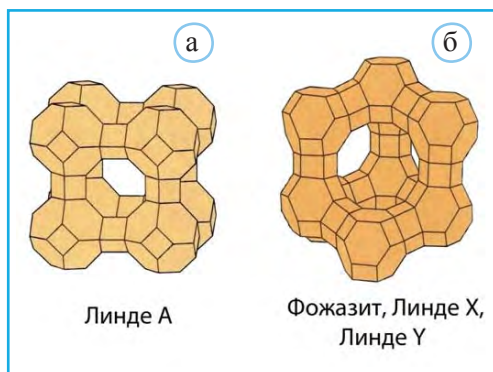
Благодаря структурным особенностям цеолиты находят применение для поглощения атомов радиоактивных элементов, разделения и крекинга углеводородов, а также в других современных технологиях. Одно из главных применений цеолитов – ионный обмен. Теория ионного обмена возникла раньше, чем были открыты цеолиты. На ее основе обоснована фиксация радиоизотопов Cs и Sr в структурах Na-цеолита филлипсита, (K,Na)-цеолита клиноптилолита $K_2Na_2Ca[AlSi_5O_{12}] \cdot 8H_2O$ и (Ca,Na)-шабазита $(Ca,Na)_2[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6H_2O$. Неслучайно, что в зоне Чернобыльской АЭС ~500 тыс. т цеолитных пород (в основном – клиноптилолит) было использовано для поглощения радиоизотопов. Са-содержащий клиноптилолит – ломонтит, $Ca(Si_4Al_2O_{12}) \cdot 4H_2O$ (рис. 8.112) используется для извлечения катионов NH_4 из

сточных вод на космических кораблях НАСА во время длительных полетов. Ионный обмен с участием цеолитов применяются для поглощения катионов тяжелых металлов Pb и Cd, а также для очистки бассейновых вод.

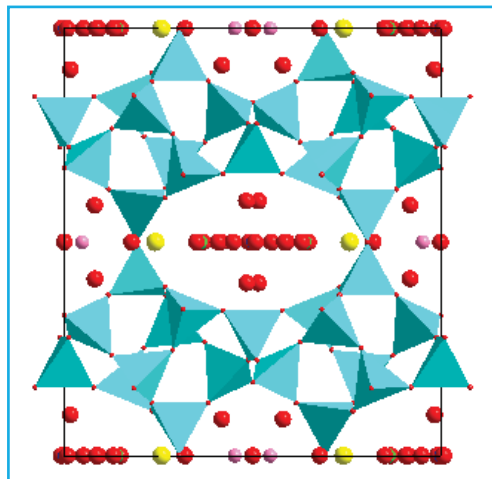
Цеолиты широко используются в качестве молекулярных сит. Например, шабазит (рис. 8.110) способен поглотить широкий спектр соединений, содержащих относительно небольшие молекулы (воду, муравьиную кислоту, метиловый и этиловый спирты и другие вещества).

Впервые синтезированный специалистами компании Union Carbide цеолит Линде А (рис. 8.111, а) с относительно небольшим размером полостей может освободить бензин от нежелательных углеводородов с удлиненными молекулярными цепочками (рис. 8.112), которые при сгорании взрываются. Тем самым более высокая концентрация кольцевых и разветвленных молекул углеводородов улучшает качество бензина. Этот же цеолит используется и для очистки от воды гидравлических тормозных систем.

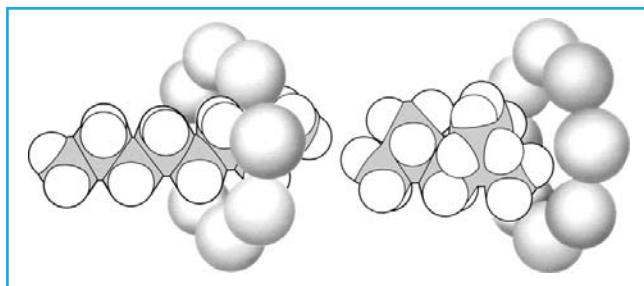
В последние годы существенно расширилось применение цеолитов в процессах селективного катализа. Важные каталитические свойства в значительной степени связаны с размерами полостей и каналов в их каркасах (0.35–0.75 нм; в какоексените диаметр каналов достигает 1.5 нм). Поэтому в недрах их кристаллов могут образовываться лишь такие продукты реакций, молекулы которых соразмерны с величиной каналов и пустот в их структурах. Впервые для этих целей стал использоваться цеолит Линде Х, структура которого приведена на рис. 8.111, б. Активация этого цеолита связана с замещением атомов Na, расположенных в полостях структуры, на Al. Это замещение имеет большое значение для последующего взаимодействия кристаллов Линде Х с молекулами тяжелых углеводородов, поскольку сопровождается появлением у цеолита кислотных свойств: катионы Al^{3+} оттягивают на себя (ОН)-группы, разрушая молекулы воды и оставляя H^+ в каналах структуры. Именно кислотные свой-



► Рис. 8.111. Построенные из β -ячеек – кубоктаэдров (Si,Al)-каркасы в структурах промышленно важных цеолитов



► Рис. 8.112. Структура ломонтита с обозначенными позициями внекаркасных катионов (Са – фиолетовые шары, К – желтые шары) и молекул воды (красные шары)



▲ **Рис. 8.113.** Разделение удлиненных и кольцевых углеводородных молекул при использовании цеолитных мембран

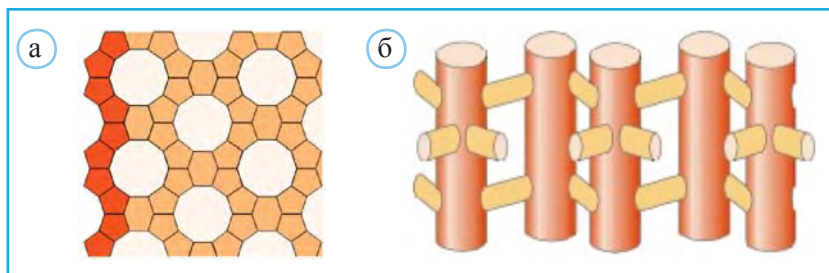
ства цеолита обеспечивают каталитическое расщепление крупных молекул тяжелых углеводородов, которое во многих странах используется при производстве бензина.

Среди цеолитов широкое каталитическое применение находят пентасилы, каркасы которых содержат пятичленные кольца из тетраэдров. Например, цеолит *ZSM-5* $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$) (рис. 8.114) используется в процессе реакции трансформации метанола в топливные углеводороды.

При 520°C в каналах *ZSM-5* толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ превращается в параксилол $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ и бензин; мета- и орто- превращаются в параксилол, меняя расположение метильных групп CH_3 (рис. 8.115).

В 1982 г. группой исследователей под руководством Э. Фланигена были получены алюмофосфаты, структуры которых связаны со структурами цеолитов, но в отличие от них содержат Al не только в тетраэдрической координации. Для их гидротермального синтеза требуются нейтральные среды, и образование полиэдрического каркаса идет вокруг органических молекул. Спустя четыре года, Дж.Л. Гут положил начало синтезу из фторсодержащих кислых сред новой группы микропористых (с размером пустот до 30 \AA) материалов, характеризующихся присутствием F в полостях полиэдрических каркасов. Образующиеся при этом различные координационные полиэдры вокруг Al^{3+} , Ga^{3+} и других катионов существенно меняют архитектуру всего каркаса. Одно из наиболее известных соединений этой серии, кловертит, содержит пустоты, очерченные 20 полиэдрами, уступая по размерам лишь полостям новых мезопористых материалов, диаметр которых $\sim 100 \text{ \AA}$.

Новая группа микропористых материалов, синтезированная французскими исследователями под руководством проф. Ж. Ферейя, включает оксикислородные Al- и Ga-фосфаты, смешанные каркасы которых сформировались вокруг молекул

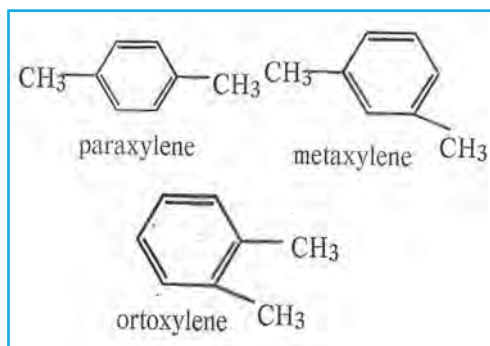


▲ **Рис. 8.114.** Тетраэдрический каркас (а) и система каналов в структуре цеолита *ZSM-5*

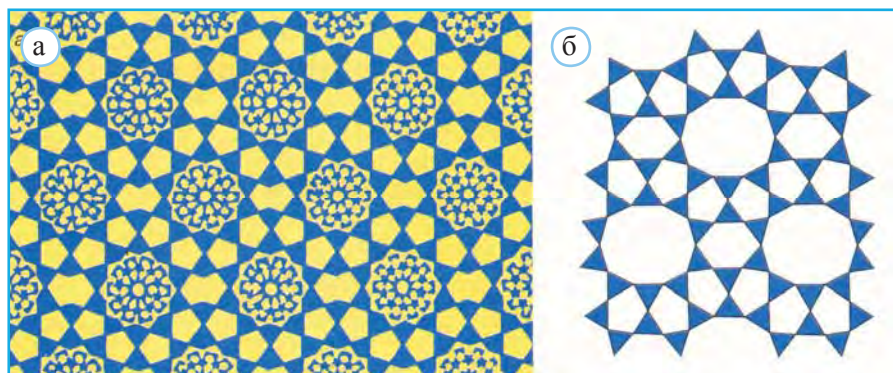
диамин. Названия этих соединений (ULM и MIL) связаны с аббревиатурой научных центров (Universite' Le Mans и Materials of Institute Lavoisier), где они были синтезированы. Замена Al и/или Ga в их структурах на переходные металлы (Fe, V и др.) сопровождается появлением необычных для микропористых материалов антиферро- или ферромагнитных свойств с температурой магнитного упорядочения 10–40 К. В настоящее время уже выявлены 25 структурных типов для соединений этой группы и их всестороннее исследование активно продолжается.

Следует отметить, что отдельные элементы, образующие каркасные мотивы, могут впоследствии встретиться и как самостоятельные анионы. В частности, возможность существования восьмерных двухэтажных колец $[Si_{16}O_{40}]$ подтверждается структурой $Ba[AlSi_2O_6](Cl,OH)$, в которой подобные кольца объединены в трехмерный каркас.

Заканчивая краткий обзор кремнекислородных комплексов, нельзя не восхищаться их разнообразием, неизменно волнующим наше воображение. Их анализ нередко подтверждает совпадение движущих сил природы и помыслов человека в сознании прекрасного. В подтверждение этого тезиса на рис. 8.116 изображен орнамент древнего иранского мавзолея Маджи и Джами, а рядом – проекция структуры цеолита феррьерита. Глядя на эти удивительные узоры, начинаешь понимать, почему в Древнем Риме было принято писать научные трактаты в стихах, тем самым подчеркивая неразрывную связь между наукой и искусством. И можно надеяться, что у кристаллографов впереди еще немало открытий, связанных, по выражению П.Б. Мора, с элегантной и таинственной структурной минералогией силикатов.



▲ Рис. 8.115. Структурные различия между пара-, мета- и ортоксилолом



▲ Рис. 8.116. Мозаика мавзолея Маджи и Джами (Исфахан, Иран) (а). Проекция структуры феррьерита $(Na,K)_2(Si,Al)_{18}O_{36}(OH) \cdot 9H_2O$ (б)

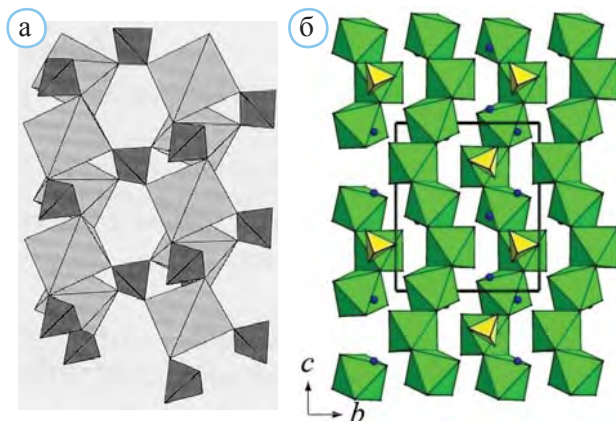
Общая характеристика

Среди химических элементов по распространенности в континентальной коре сера занимает 15-е место, а в морской воде – шестое (Hawthorne et al., 2000). Встречающиеся в природе сульфаты образуют около 370 минеральных видов. Практически полное отсутствие конденсированных комплексов из S-тетраэдров отличает сульфаты от других минералогических групп с тетраэдрическими анионами и в первую очередь от силикатов, характеризующихся заметным разнообразием геометрически различных построек из Si-тетраэдров. Поэтому для сульфатных минералов и их синтетических аналогов в качестве главного критерия кристаллохимической классификации принято использовать тип доминирующего в структуре фрагмента, образованного при соединении S-тетраэдров с катионными M-полиэдрами, характеризующимися следующими по прочности после S–O связями M–O (Расцветаева, Пушаровский, 1989). Такие фрагменты получили название смешанных комплексов, поскольку в их формировании участвуют не только тетраэдры, но и октаэдры. В зависимости от конфигурации смешанных комплексов структуры сульфатов подразделяются на островные, цепочечные (ленточные), слоистые и каркасные.

Структуры с островными комплексами

Типичным представителем островных сульфатов является структура низкотемпературной модификации Na_2SO_4 , известной под названием тенардит. В этой структуре (рис. 9.1, а) изолированные $[\text{SO}_4]$ -тетраэдры связаны катионами Na^+ , имеющими искаженную октаэдрическую координацию. Поскольку связи Na–O значительно слабее связей S–O, Na-октаэдры не могут быть включены в смешанный комплекс. Таким образом, несмотря на то что Na-октаэдры соединены гранями в трех направлениях и объединяют связанные с ними по вершинам и ребрам $[\text{SO}_4]$ -тетраэдры, эта структура относится к категории островных. В эту же группу включается и мирабилит

► **Рис. 9.1.** Структура тенардита (а). Вдоль вертикальной оси ориентированы колонки из связанных по ребрам Na-октаэдров (серый цвет), объединяемые SO_4 -тетраэдрами (черный цвет). Структура мирабилита (б): цепочки из Na-октаэдров вытянуты вдоль [001]. Синие шары – молекулы H_2O , которые не участвуют в Na-полиэдрах



$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{H}_2\text{O})_2[\text{SO}_4]$, название которого происходит от характерных для него восхитительных (admirable) удлинённых кристаллов. В структуре мирабилита полностью гидратированные катионы Na находятся в слегка искаженном октаэдрическом окружении молекул H_2O (рис. 9.1, б). Связанные по ребрам H_2O – H_2O Na-октаэдры образуют цепочки $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$. Контакт S-тетраэдров с Na-октаэдрами осуществляется через H-связи с участием протонов, принадлежащих молекулам H_2O , входящим в Na-полиэдры, а также кристаллогидратным, занимающим структурные пустоты. Открытый в XVII в., этот минерал имеет еще одно название – глауберова соль.

Широко применяемый в строительстве и при реставрационных работах портланд-цемент, содержащий в основном (~70%) трех-кальциевый силикат Ca_3SiO_5 с добавками 3–7% гипса, нередко является источником формирования на поверхности архитектурных сооружений тенардита, представляющего для них серьезную опасность. Проблема с этим растворимым сульфатом заключается в его способности поглощать воду из воздуха, трансформируясь из одного гидрата в другой. Трансформация в конечном итоге тенардита в мирабилит представляет большую опасность для памятников архитектуры, поскольку мольный объем мирабилита примерно в четыре раза превосходит мольный объем тенардита. Поэтому, заполняя поры, он создает внутри каверн высокое давление, приводящее к разрушению соответствующего сооружения. Именно поэтому портланд-цемент не рекомендуется использовать при реставрации сооружений, построенных из пористого камня.

Подобно мирабилиту молекулы H_2O полностью формируют окружение Mg-катионов в структуре гексагидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9.2, а). При этом все вершины Mg-октаэдров вовлечены в H-связи с SO_4 -тетраэдрами. Однако непосредственного контакта Mg-октаэдров с S-тетраэдрами в данном случае нет, что позволяет рассматривать эту структуру как островную.

Семиводный Mg-сульфат эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, кроме комплексов $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ и $[\text{SO}_4]$ содержит дополнительные молекулы H_2O (рис. 9.2, б). Это соединение, как и гексагидрат, малоустойчиво и на воздухе теряет воду.

Наибольшее содержание H_2O отмечено в двойных сульфатах со структурным типом квасцов $\text{A}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая структура, изображенная на

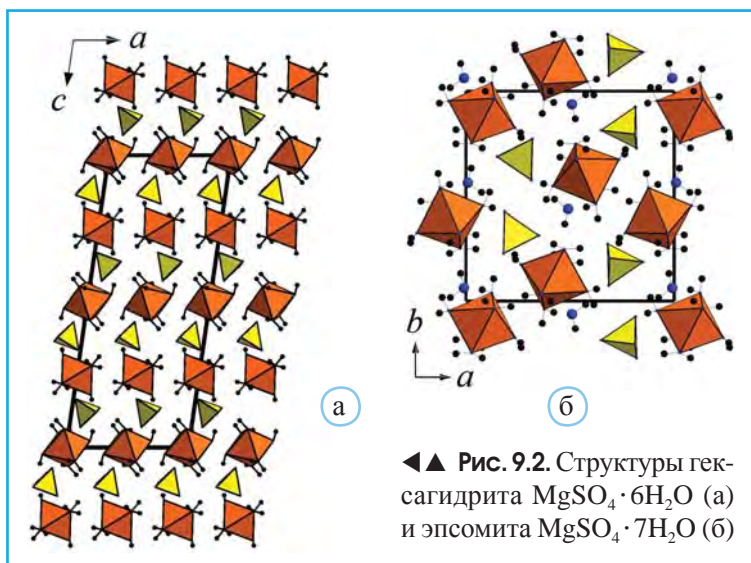
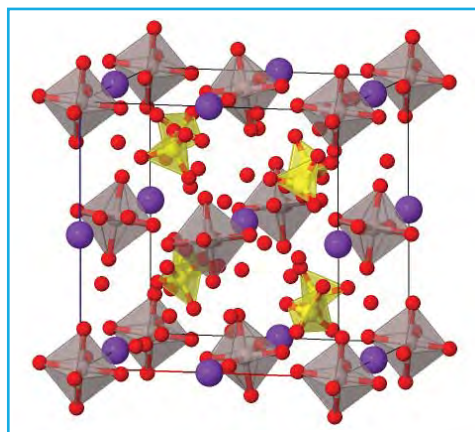


рис. 9.3, характеризуется кубической симметрией, проявляющейся в богатстве внешней огранки квасцов, вызывавшей неизменный интерес на протяжении нескольких веков. Специфическая особенность структуры квасцов (рис. 9.3) состоит в том, что не только трехвалентные, но и щелочные катионы имеют в своем окружении молекулы H_2O . Иными словами, несмотря на высокую степень гидратированности, структура не содержит несвязанных H_2O -молекул. В этих соединениях исключительно важную роль играют водородные связи, мощная и разветвленная система которых объединяет сульфатные и октаэдрические группы, а также А-катионы в единую постройку.



▲ **Рис. 9.3.** Кристаллическая структура квасцов. Фиолетовые шары – одновалентные катионы. Красные шары – молекулы H_2O . Тетраэдры SO_4 выделены желтым цветом, а октаэдры трехвалентных катионов – серым

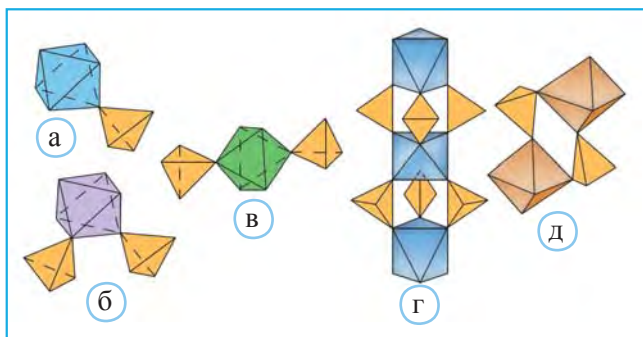
Структурный тип квасцов чрезвычайно емкий. В нем кристаллизуются соединения состава $\text{A}^+\text{M}^{3+}(\text{RO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где $\text{A}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, (\text{NH}_3\text{CH}_3), (\text{NH}_3\text{OH})$; $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{In}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Tl}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{R} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Они используются для обработки тканей перед крашением, как дубящее средство в кожевенной промышленности, как кровеостанавливающее средство.

Смешанные островные радикалы, образованные при непосредственном контакте S-тетраэдров и сопоставимых с ними по прочности связей катионных полиэдров, могут иметь разную форму. Например, димеры из одного октаэдра и одного тетраэдра, связанных общей вершиной, установлены в минасрагрите, $\text{VO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (рис. 9.4, а), а уголкового

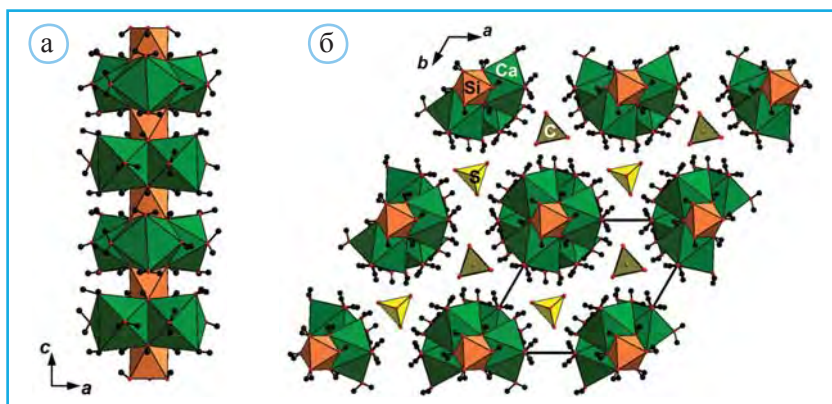
и линейные тримеры, в центрах которых – Fe-октаэдры, соединенные вершинами с двумя S-тетраэдрами, присутствуют в структуре ремерита и бледита (рис. 9.4, б и в).

Сочетание смешанных тримеров и димеров отличает структуру квенстедтита, $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Островной линейный комплекс из трех M-октаэдров, попарно стянутых S-тетраэдрами, открыт в структурах кокимбита и солей Мауса $\text{A}_3\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где A = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , Tl или их комбинация (рис. 9.4, г). Кольцо из двух Mg-октаэдров и двух S-тетраэдров (рис. 9.4, д) установлено в старкеите $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Изолированные катионные октаэдры и $[\text{SO}_4]$ -тетраэдры содержатся в структурах десяти минералов, входящих в группу эттрингита-флейшерита $\text{Ca}_6\text{M}_2(\text{OH})_{12}\text{R}_{3-4} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M = Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Mn^{4+} , Ge; R = SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{PO}_3\text{OH}^{2-}$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Характерной их особенностью являются колонки из M-октаэдров, связанные по ребрам с тремя CaO_8 -полиэдрами (рис. 9.5, а). Эти колонки объединены водородными связями, а также R-тетраэдрами (SO_4)²⁻ и R-треугольниками (CO_3)²⁻ на рис. 9.5, б.



▲ **Рис. 9.4.** Изолированные структурные комплексы в структурах сульфатных минералов: а – димеры в минасрагрите $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, б – тримеры в ремерите $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, в – тримеры в бледите $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, г – островной комплекс в кокимбите $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, д – кольцо из двух SO_4 тетраэдров и двух Mg-октаэдров в структуре старкеита $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



▲ **Рис. 9.5.** Структурный тип эттрингита $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$: а – колонка из Al-октаэдров (коричневый цвет) и CaO_8 -полиэдров (зеленый цвет). Проекция (001) структуры (б)

Одномерные и слоистые смешанные комплексы в структурах сульфатов

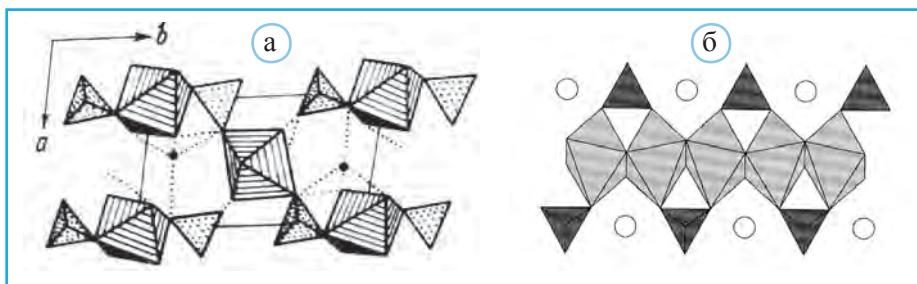
Большая группа сульфатов содержит смешанные комплексы, бесконечно протяженные в одном направлении. Представителем таких сульфатов является халькантит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в цепочках которого Cu-октаэдры чередуются с S-тетраэдрами (рис. 9.6, а). Соседние изогнутые цепочки объединяются в трехмерную постройку H-связями с участием протонов, принадлежащих четырем молекулам H_2O , входящим в Cu-октаэдр, и одной кристаллогидратной.

В смешанных цепочках катионные полиэдры могут быть непосредственно связаны между собой. Подобные цепочки установлены в структуре линарита $\text{PbCu}[\text{SO}_4](\text{OH})_2$, в которой Cu-октаэдры соединены через общие ребра OH–OH, а необходимые для компенсации заряда катионы Pb расположены в восьмивершинниках, осуществляя связь между цепочками (рис. 9.6, б).

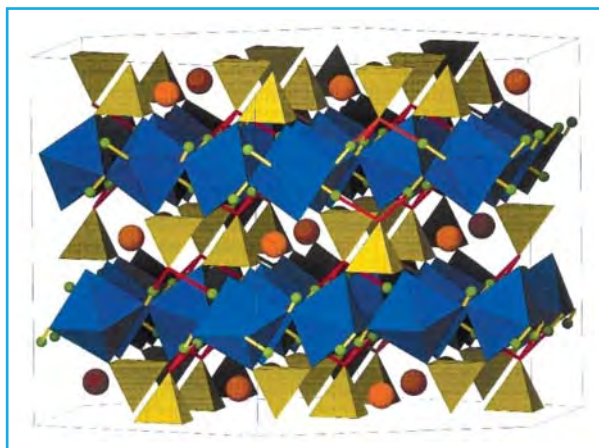
Алунит $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и изоструктурный с ним ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – характерные примеры сульфатных структур со слоистыми смешанными радикалами. Оба минерала представляют серию сульфатов с общей формулой $\text{MR}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$; М – крупные катионы в 12-ной координации, обычно H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ , NH_4^+ , $1/2\text{Pb}^{2+}$ или $1/2\text{Hg}^{2+}$; R – Al (алунит), Fe (ярозит) – в октаэдрах.

Основа слоев в их структурах образована Al-(Fe)-октаэдрами, концевые вершины которых формируют основания S-тетраэдров. При этом каждый второй октаэдрический слой присоединяет S-тетраэдры лишь с одной стороны (рис. 9.7). Зависимость параметров элементарных ячеек у минералов и соединений этого ряда от их составов представлена на рис. 9.8. В целом у ярозита и его синтетических аналогов заметно увеличение параметров ячеек по сравнению с алунитом и его аналогами.

Наиболее плотные слои образуются при конденсации по ребрам анионных полиэдров. Такие стенки с реберной связью между CaO_8 -полиэдрами и S-тетраэдрами известны в структуре гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Объединение стенок в трехмерную постройку происходит H-связями с участием молекул H_2O , расположенных в межслоевых промежутках (рис. 9.9, а).

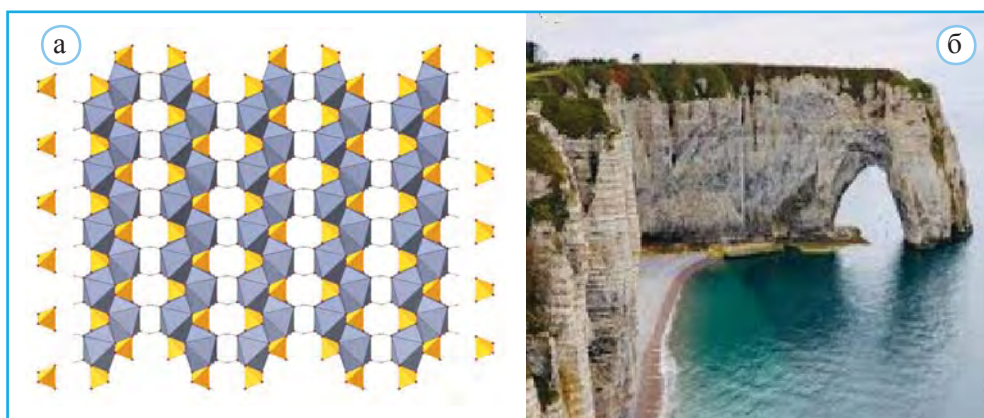
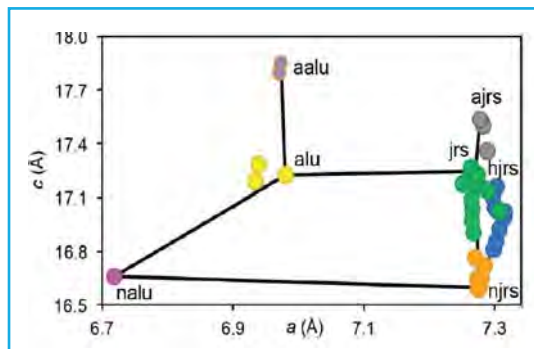


▲ **Рис. 9.6.** Зигзагообразные цепочки из Cu-октаэдров и SO_4 -тетраэдров в структуре халькантита (а). Смешанные цепочки из связанных по ребрам Cu-октаэдров и SO_4 -тетраэдров в структуре линарита (б); белые кружки – позиции атомов Pb

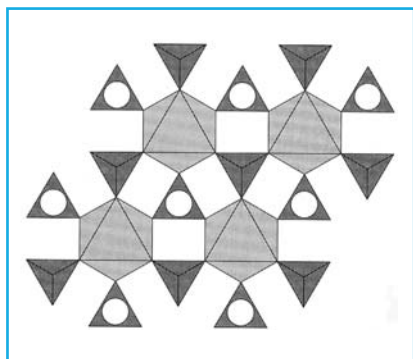


▲ **Рис. 9.7.** Структурный тип алуниита-язрозита $K[Al(Fe)]_3(SO_4)_2(OH)_6$ со слоями из SO_4 -тетраэдров (желтый цвет) и связанных по вершинам $Al(Fe)$ -октаэдров (синий цвет); красные шары – К-катионы

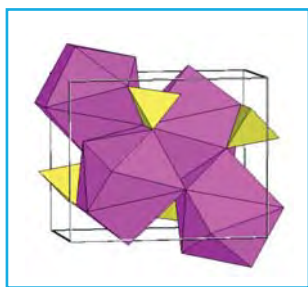
► **Рис. 9.8.** Корреляция составов соединений ряда алуниит-язрозит и параметров их элементарных ячеек (по Morrison et al., 2018): alu – алуниит, aalu – (NH_4) -алуниит, nalu – Na-алуниит, jrs – ярозит, ajrs – (NH_4) -язрозит, hjrs – (H_3O) -язрозит, njrs – Na-язрозит



▲ **Рис. 9.9.** Структура гипса (а) со слоями из CaO_8 -полиэдров (серый цвет) и SO_4 -тетраэдров (желтый цвет). Алебастровые скалы в северной Нормандии (Этрета), сложенные гипсом и кальцитом (б)



▲ **Рис. 9.10.** Структура афтиталита (глазерита) $K_3Na[SO_4]_2$. Показан характерный для многих минералов и неорганических соединений слой с тригональной симметрией из Na-октаэдров и SO_4 -тетраэдров. Белые кружки – позиции атомов K, по Strunz, Nickel, 2001



▲ **Рис. 9.11.** Структура барита: 12-вершинные полиэдры атомов Ba выделены фиолетовым цветом, а SO_4 -тетраэдры – желтым

катионов (рис. 9.11). В 12-вершинных полиэдрах щелочно-земельных катионов достаточно четко проявляется дифференциация связей, шесть из которых лежат в меньших пределах: Sr–O 2.52–2.68 Å; Ba–O 2.76–2.82 Å; а шесть – в больших: Sr–O 2.82–3.25 Å; Ba–O 2.91–3.32 Å. Таким образом, анизотропия связей в Ba-полиэдре позволяет рассматривать эту формально островную структуру как слоистую. Барит, а также Ba-карбонат витерит $BaCO_3$ широко применяются в качестве минералогических консервантов архитектурных сооружений. При этом на первой стадии из вмещающих пород удаляется гипс посредством воздействия раствора карбоната аммония: $(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$. Далее обработка поверхности раствором $Ba(OH)_2$ приводит к образованию полностью нерастворимого $BaSO_4$, а избыток $Ba(OH)_2$ трансформируется в нерастворимый карбонат $BaCO_3$.

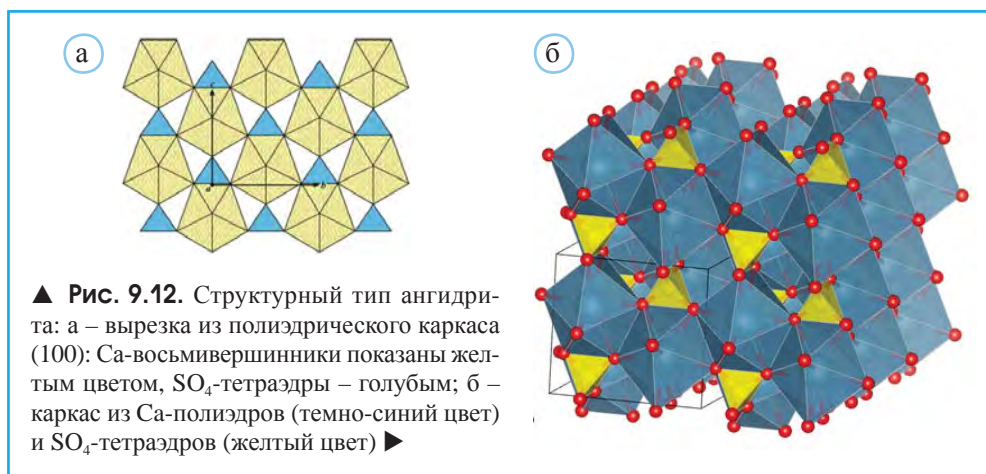
Гипс широко применяется в строительной индустрии в качестве дизайнерского и отделочного материала. Изделия из него получаются долговечными и выглядят очень красиво, а производство гипса достаточно дешевое. Прочность содержащих гипс пород, не подверженных выветриванию и разрушению, связанному с работой моря, проявляется и в природе (рис. 9.9, б).

К безводным сернокислым соединениям со структурой, содержащей смешанные слои, относится афтиталит (синоним – глазерит) $K_3Na[SO_4]_2$ (рис. 9.10). Название афтиталит принято в минералогическом сообществе, тогда как исторически при сопоставлении структур с характерными «шестернями» в виде октаэдра и шестерки связанных с ним тетраэдров используется сочетание «глазеритовый фрагмент».

В минералогических музеях в разделах, посвященных сульфатам, обычно привлекают внимание красивые кристаллы изоструктурных барита $BaSO_4$, целестина $SrSO_4$ и англезита $PbSO_4$. Барит и англезит образуют твердые растворы $(Ba,Pb)SO_4$, однако подобная смесимость между баритом и целестином зафиксирована лишь при повышении давления, когда в результате сжатия сокращается разница в размерах щелочно-земельных катионов. Выделение смешанных комплексов в структурном типе барита, в которых тетраэдры $[SO_4]^{2-}$ объединяются катионами Ba^{2+} или Sr, предполагает анализ межатомных расстояний в полиэдрах этих

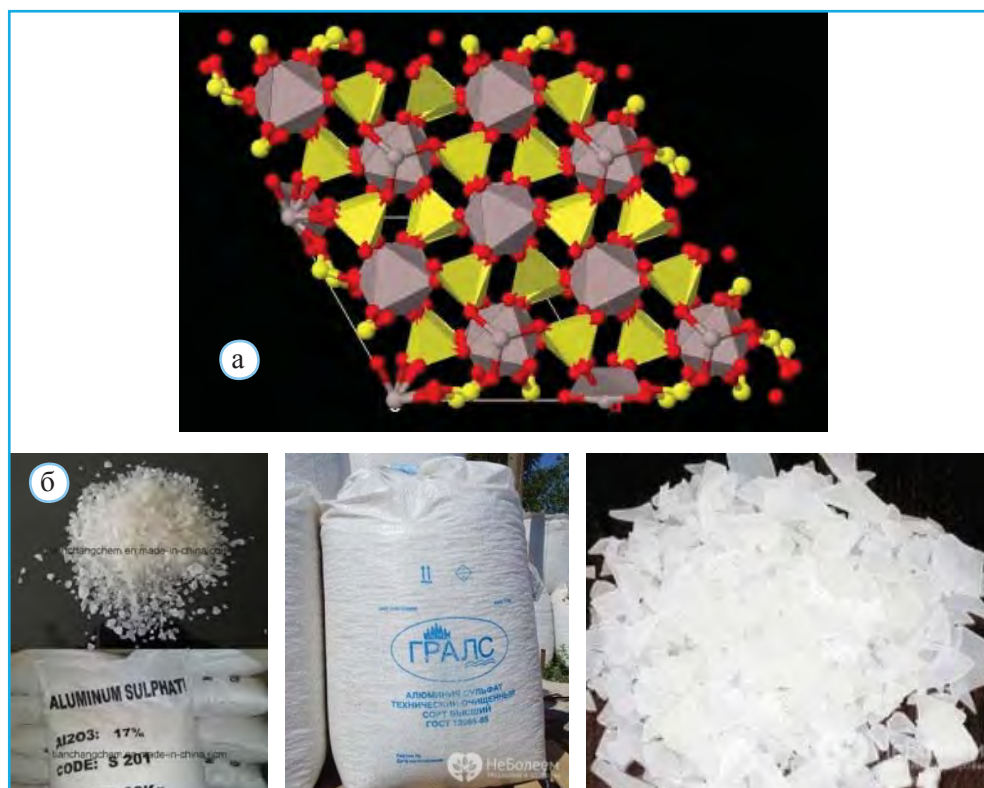
Структуры сульфатов со смешанными каркасами

Среди всех сульфатов помимо гипса в земной коре наиболее распространен ангидрит CaSO_4 – представитель сульфатов со смешанными каркасами. В этой близкой циркону структуре выделяется полиэдрический каркас из CaO_8 -додекаэдров, связанных между собой и с S -тетраэдрами по ребрам и вершинам (рис. 9.12). Экспериментальные результаты позволяют заключить, что ангидрит устойчив при высоком давлении – 85 ГПа. Соответственно он рассматривается как возможный переносчик окисленной серы в процессе субдукции и как ее концентратор в нижней мантии (Bataleva et al., 2018). Неслучайно и то, что ангидрит найден во включениях в алмазах.



Безводные сульфаты с трехвалентными катионами весьма редки в природе. Находки двух из них – изоструктурных миллозевичита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и микасаита $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в основном связаны со сгоревшими угольными отвалами в России и Японии. Температура в центральной части отвалов, с которыми связано открытие микасаита, оценивается в 307°C (Miura et al., 1994), и, по-видимому, это определило отсутствие воды в его составе. Структуры обоих минералов содержат смешанные каркасы из $\text{Al}(\text{Fe})$ -октаэдров и SO_4 -тетраэдров (рис. 9.13). Химический продукт с составом, аналогичным миллозевичиту, и с объемом производства 80 млн т в год широко применяется для очистки воды, при производстве бумаги и в текстильной промышленности, закрепляя цвет ткани.

В рассмотренных структурах атомы S располагались в тетраэдрах. Наряду с ними известны соединения, называемые сульфитами, структуры которых содержат пирамиды SO_3 . В другой группе сернокислородных соединений, называемых тионатами, радикал с формулой S_nO_6 ($n = 2, 3, 4$) имеет форму тригональной призмы с атомами



▲ Рис. 9.13. Структура миллозевичита (а); товарный продукт $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (б)

О в вершинах, содержащей цепочки из непосредственно связанных атомов S, число которых варьирует от двух до четырех (например, тетрагидрат $\text{Na}_4\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Особенности сульфатных структур

Участие в составе сульфатов молекул H_2O или дополнительных одновалентных анионов, которые в смешанном комплексе расположены в концевых вершинах М-полиэдров, приводит к уменьшению его степени многомерности и соответственно прочности. Так, за редким исключением, число молекул H_2O у островных сульфатов варьирует от 12 до 4, для цепочечных – от 5 до 0, для слоистых – от 4 до 0, а для каркасных – от 1 до 0. В этом отношении показательным может быть сопоставление трех Al-сульфатов: алуногена $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, джурбанита $\text{Al}(\text{SO}_4)\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и алюминита $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в которых Al-октаэдры соответственно дискретны, сдвоены и полимеризованы в цепочки. При этом число молекул H_2O на один атом

Al в этих структурах убывает от 6 до 4 и 2.5 (в расчет не принимаются кристаллогидратные молекулы H_2O).

По структурному разнообразию сульфатные минералы, как и силикатные, значительно превосходят синтетические соединения, что легко связать с большими вариациями природных условий и большей продолжительностью природного кристаллогенезиса. Вместе с тем эта особенность минералов не столь заметна у сульфатов. Связано это, в первую очередь, с меньшей устойчивостью сульфатов и, в частности с их легким гидролизом – растворимостью. Эту легкую растворимость и неустойчивость сульфатов нетрудно интерпретировать с точки зрения соблюдения баланса валентностей на анионах. Для этого рассмотрим связь S–O–M. Вклад со стороны S в мостиковый O = 6/4. Дополнить баланс до 2 можно контактом лишь с одним катионным полиэдром, т.е. структурный мотив в этом случае будет довольно ажурным (к.ч. O = 2). В силикатах же к.ч. O, как правило, 3 или 4, т.е. структуры более прочные. Неслучайно поэтому, что среди всех сульфатов с островными и цепочечными структурами, в полиэдрах которых содержится относительно большее число концевых вершин и которые, следовательно, легче подвергаются гидролизу, с.т. минералов составляют немногим более 50%, а среди слоистых и каркасных – 70–75%.

В заключение этого раздела стоит напомнить, что на протяжении последних шестидесяти лет эксперименты при высоких давлениях преимущественно проводились на кристаллах силикатных минералов, представляющих несомненный интерес для понимания минералогии и геохимии глубинных геосфер. Хотя на другие пороодообразующие минералы было обращено меньшее внимание, тем не менее подобные исследования сульфатов и гидроксидов приводят к новым заключениям относительно форм содержания воды, серы и других компонентов в глубинных оболочках (Lee et al., 2013).

В частности, структурный тип тенардита рассматривается как промежуточный в процессе хорошо известной перестройки оливина в рингвудит со структурой шпинели (Vegas, 2011). Таким образом, возникающие при высоких давлениях искажения SO_4 -тетраэдров и данные об устойчивости содержащих их структур позволяют лучше представить пути трансформации значительно более жестких изоструктурных с ними силикатов.

Общая характеристика боратных минералов

Изучение боратных структур, начинавшееся в 30-х годах XX в., значительно расширилось в последние четыре десятилетия, в течение которых было выполнено около половины всех структурных расшифровок соединений, относящихся к этому классу. Уступая Si по кларку почти в 25 000 раз, B отстает от него по числу минералов менее чем в 5 раз. Это связано с предрасположенностью бора к концентрации в некоторых геологических процессах, абсолютно исключенной для большинства других элементов. Отсюда – разнообразие борсодержащих минералов и ряд экономически целесообразных месторождений этого элемента (Hawthorne, 2018). В настоящее время известно около 1400 минералов, содержащих кремний, тогда как число природных борсодержащих соединений в конце 2017 г. составило 295 минеральных видов (Grew et al., 2017). Из них 160 составляют бораты и оксобораты с не участвующими в боратных комплексах дополнительными атомами кислорода. Темп изучения соединений этого класса постоянно растет, и только за десятилетие 2008–2017 гг. было открыто 65 B-содержащих минералов, а согласно разным вероятностным моделям общее их число может достигнуть 500. При этом среди синтетических фаз по структурному многообразию соединения бора стоят на втором месте после органических веществ.

Актуальность структурного изучения боратов определяется обширной областью применения бора и его соединений в современной технике (от металлургии и химии до медицины), которая стимулирует развитие геолого-поисковых работ на бор. Бор придает прочность композиционным материалам, меняет тип проводимости у кремния, повышает термостойкость сталей, способствует поражению клеток злокачественных опухолей при лечении раковых заболеваний и это – далеко не все области его применения. Сведения, получаемые при систематическом изучении атомного строения боратов, позволяют объяснить и предсказать их некоторые важные в практическом отношении свойства (сегнетоэлектрические, цеолитные, лазерно-генерационные и др.). Кроме того, изучение кристаллических структур боратов, а также их систематика представляют интерес и с целью изучения общих кристаллохимических закономерностей строения кристаллов.

Следует отметить, что строение безводных боратов характеризуется большей сложностью, обусловленной стремлением к образованию большего числа мостиковых вершин в боратных анионах. Наоборот, в гидратированных боратах близкого состава заметно стремление к увеличению числа концевых вершин, которые заполняются (ОН)-группами. Различие обеих групп иллюстрируется сравнением структур $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ и ряда $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $1 < x < 15$. В отличие от безводных Са-боратов анионы всех гидратированных соединений этой серии представлены изолированными или связанными в цепи и слои кольцевыми группами, состоящими из двух VO_4 -тетраэдров и одного VO_3 -треугольника.

Основное отличие боратов по сравнению с силикатами, фосфатами и сульфатами связано со способностью бора находиться в двух координациях: треугольной и тетраэдрической. Образование треугольников определяется тем, что связь В–О в них характеризуется валентным усилием $3/3 = 1$ и это способствует их конденсации с полным соблюдением баланса валентностей у мостикового атома О. Вместе с тем отношение $r\text{B}^{3+}$ и $r\text{O}^{2-}$ близко к верхнему пределу устойчивости треугольной координации. С этим связана столь же широко распространенная четверная координация бора.

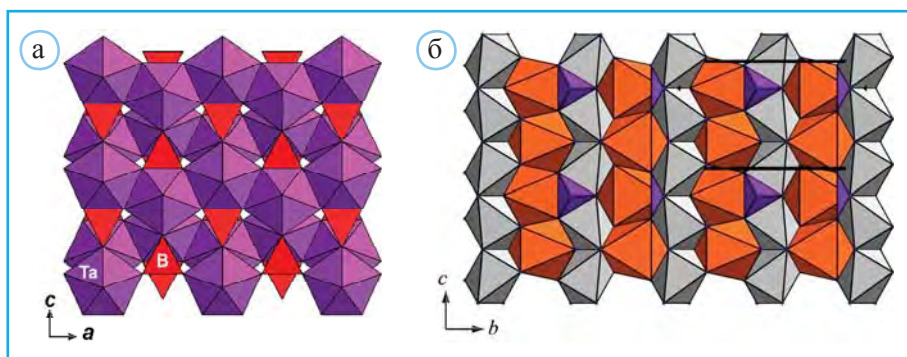
Во многих структурах борокислородный мотив состоит лишь из тетраэдров или только из треугольников. Все же в большем числе структур содержатся борокислородные анионы, образованные одновременно В-тетраэдрами и В-треугольниками. В соответствии с этими различиями строится рассмотрение структур боратных минералов в данной части лекционного курса.

Структуры, содержащие (В,О)-анионы из тетраэдров

Изолированные VO_4 -тетраэдры установлены в структурах открытых на Мадагаскаре бехиерита $(\text{Ta},\text{Nb})\text{BO}_4$ (Range et al., 1996) и его Nb-аналога скиавинатоита (Demartin et al., 2001), изоструктурных циркону ZrSiO_4 (рис. 10.1, а), а также сингалита $\text{MgAl}[\text{BO}_4]$ (рис. 10.1, б) со структурным типом оливина и в других безводных боратах.

Ферручит $\text{Na}[\text{BF}_4]$ содержит ортотетраэдры $[\text{BF}_4]$. Структуры с изолированными тетраэдрами широко распространены и среди гидратированных боратов, как природных (фроловит $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$, бандолит $\text{CuCl}[\text{B}(\text{OH})_4]$), так и синтетических ($\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$).

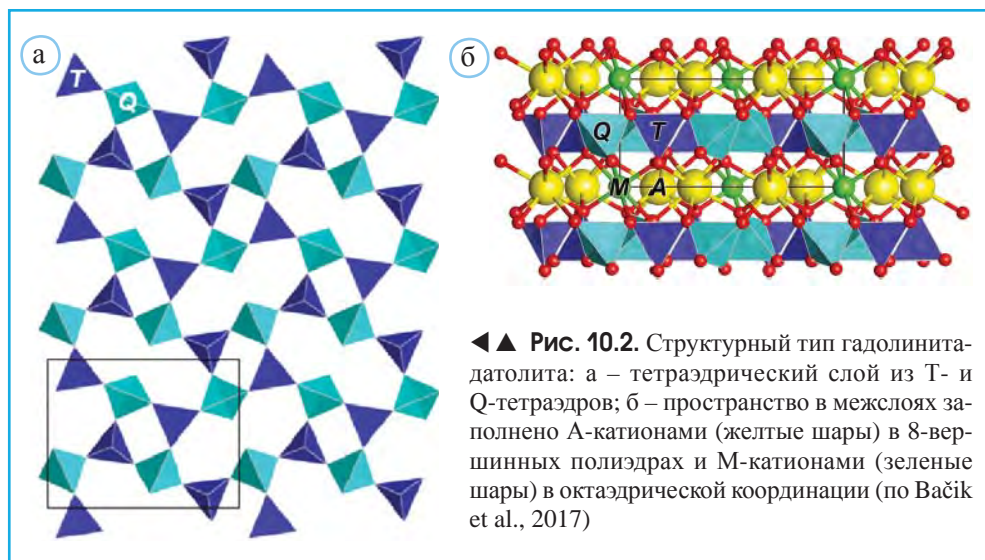
Тетраэдры VO_4 присутствуют в структурах двух Са-боросиликатов: датолите $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ и данбурите $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Несмотря на близость составов, оба минерала заметно различаются по своему строению. Как уже отмечалось при обсуждении структурного типа турмалина, среди борсодержащих минералов около 130 относятся к боросиликатам (Krzhizhanovskaya et al., 2019), в структурах которых в построении анионных комплексов наряду с Si-тетраэдрами участвуют VO_4 -тетраэдры



▲ Рис. 10.1. Структуры изотипных бехиерита – скиавинатоита (а) и сингалита (б)

и VO_3 -треугольники. Одну из наиболее распространенных супергрупп (содержащих химически разнородные тетраэдры) этого суперсемейства образуют минералы со структурным типом гадолинита-датолита (Bačík et al., 2017).

Состав минералов этой супергруппы (13 видов) передается формулой $\text{A}_2\text{MQ}_2\text{T}_2\text{O}_8\varphi_2$, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{REE}$ (Y и лантаноиды), актиниды, Pb, Mn^{2+} , Bi; $\text{M} = \text{Fe}, \square$ (вакансия), Mg, Mn, Zn, Cu, Al; $\text{Q} = \text{B}, \text{Be}, \text{Li}$; $\text{T} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{Be}, \text{S}$; $\varphi = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$. Их структуры содержат слои двух типов. Один из них – тетраэдрический образован тетраэдрами QO_4 и TO_4 (рис. 10.2, а), а второй – $\text{AO}_6\varphi_2$ -полиэдрами и $\text{MO}_4\varphi_2$ -октаэдрами (рис. 10.2, б). В структуре боросиликата датолита $\text{Ca}_2\square\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ тетраэдрический слой образован Si- и B-тетраэдрами, а в межслоевом пространстве внутри второго слоя расположены лишь Ca-полиэдры, поскольку M-октаэдры вакантны. Таким образом, структура этого минерала содержит лишь не связанные между собой B-тетраэдры.

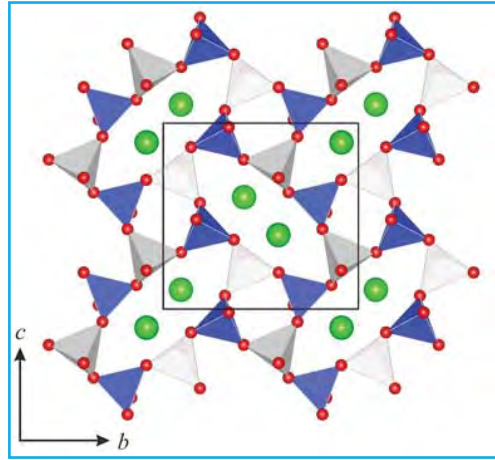


◀▲ Рис. 10.2. Структурный тип гадолинита-датолита: а – тетраэдрический слой из T- и Q-тетраэдров; б – пространство в межслоях заполнено А-катионами (желтые шары) в 8-вершинных полиэдрах и М-катионами (зеленые шары) в октаэдрической координации (по Bačík et al., 2017)

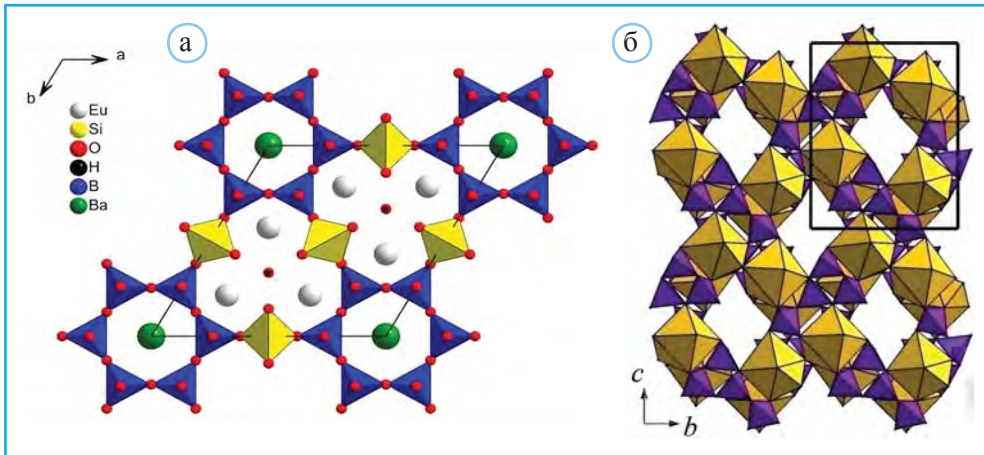
Среди безводных щелочно-земельных боросиликатов с общей формулой $MV_2Si_2O_8$ (где $M = Ca, Sr, Ba$) в отдельную группу данбурита выделены три минерала: собственно данбурит (Ca), пековит (Sr) и малеевит (Ba). Основу их структур образует тетраэдрический каркас, образованный диортогруппами Si_2O_7 и B_2O_7 (рис. 10.3). Следует особо отметить, что у большинства безводных боросиликатов есть аналоги среди алюмосиликатов и минералов из других минералогических классов (Gorelova et al., 2015). В частности, одинаковой топологией обладают структуры данбурита $CaB_2Si_2O_8$, парацельзиана $BaAl_2Si_2O_8$ и херлбутита $CaBe_2P_2O_8$. Некоторое отличие парацельзиана и херлбутита от данбурита проявляется в отсутствии контактов между химически разнородными тетраэдрами, образующими каркасы в их структурах (Gorelova et al., 2019).

Оба рассмотренных выше боросиликата при высоких давлениях образуют модификации, отличительная особенность которых – присутствие атомов кремния в 5-ной координации. Это редкое для кремния окружение первоначально связывалось с аморфными фазами и силикатными расплавами. Предполагалось, что такая координация является промежуточной в процессе трансформации силикатов земной коры и верхней мантии, содержащих (Si,O) -тетраэдры, в более плотные структуры нижнемантийных минералов с (Si,O) -октаэдрами, а ее присутствие возможно в сочетании с этими более обычными для кремния полиэдрами (Pakhomova et al., 2017). Искаженные SiO_5 тетрагональные пирамиды были впервые установлены в структуре титанитоподобного силиката $CaSi_2O_5$. Затем к ним добавились высокобарические формы пироксенов – энстатита и диопсида. Однако их SiO_5 полиэдры сильно искажены и пятое расстояние $Si-O$ более чем на 0.2 \AA оказывается больше по сравнению с четырьмя остальными. Также значительно искаженные SiO_5 полиэдры были зафиксированы в процессе дегидратации цеолитоподобного брүстерита (Alberti et al., 1999), а общее число такого рода структур приблизилось к 10, включая две метастабильные модификации коэсита, образующиеся при давлении $>30 \text{ ГПа}$ (Vyukova et al., 2018), и парацельзиан. Пятерная координация кремния допускается также при давлении $>47 \text{ ГПа}$ в структуре изотипного с датолитом берилосиликата хинганита-У (Gorelova et al., 2020).

Согласно (Gorelova et al., 2018), в интервале давлений $27-33 \text{ ГПа}$ датолит перестраивается в модификацию, отличительная особенность которой – присутствие кремния в пятерной координации (рис. 10.4). Как и в основной модификации датолита-I, связанные по ребрам пары тригональных бипирамид Si_2O_8 объединены



▲ Рис. 10.3. Тетраэдрический каркас в структурном типе парацельзиана – данбурита. Химически разнородные тетраэдры выделены синим $Si(B)$ и серым $Al(Si)$ в парацельзиане (данбурите) цветами (по Gorelova et al., 2019). Зеленые шары – атомы Ca



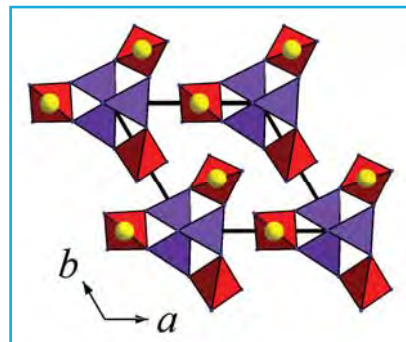
▲ **Рис. 10.5.** Борокислородные кольца: шестерные (а) в структуре капеленита-У (В-тетраэдры – синий цвет, Si-тетраэдры – желтый) и разветвленные тройные (б) в структуре уралборита (В-тетраэдры – фиолетовый цвет, Ca-полиэдры – желтый цвет)

в структуре боросиликата капеленита, $Ba(Y,Ce)_6B_6Si_3O_{24}F_2$ (рис. 10.5, а), где вместе с SiO_4 тетраэдрами они участвуют в образовании слоя. Чрезвычайно интересный разветвленный анион из В-тетраэдров в форме тройного кольца с дополнительным тетраэдром-отростком установлен в структуре уралборита $Ca[B_4O_4(OH)_8]$ (рис. 10.5, б).

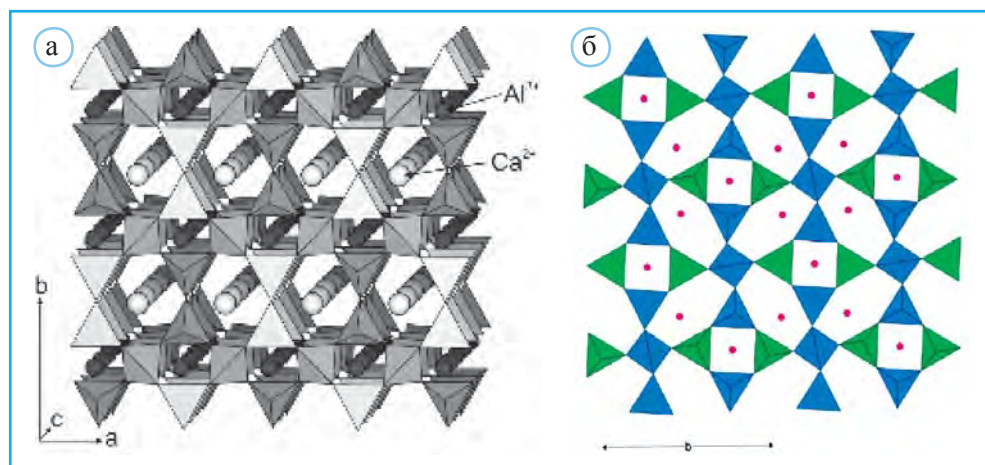
Тетраэдрические цепочки с периодом в 2 В-тетраэдра содержатся в вимсите $Ca[B_2O_2(OH)_4]$, а спиральные цепочки с периодом в 3 В-тетраэдра, закручивающиеся вокруг оси 3_1 , – в стилвеллите $Ce[BSiO_5]$. Присутствующие в стилвеллите Si-тетраэдры укрепляют вертикальные связи между В-тетраэдрами в цепочке, придавая ей трубчатую форму (рис. 10.6).

Йохачидолит $CaAl[B_3O_7]$ – единственный минерал с сетками из В-тетраэдров (Kadiyski et al., 2008). Сетки $[B_3O_7]$ в этой структуре содержат шестерные и четверные кольца (рис. 10.7, а), что позволяет сравнить их с топологически близкими слоями в структуре берилосиликата аминовита $Ca_3Be(OH)_2Si_3O_{10}$ (Humnicki, Hawthorne, 2002) (рис. 10.7, б). Различие между ними определяется разным отношением тетраэдров с четырьмя мостиковыми вершинами к тетраэдрам с тремя такими вершинами.

Йохачидолит – редкий минерал, обладающий высокой плотностью 3.4 г/см^3 и представляющий определенную ювелирную ценность. Его находки связаны с обогащенными бором



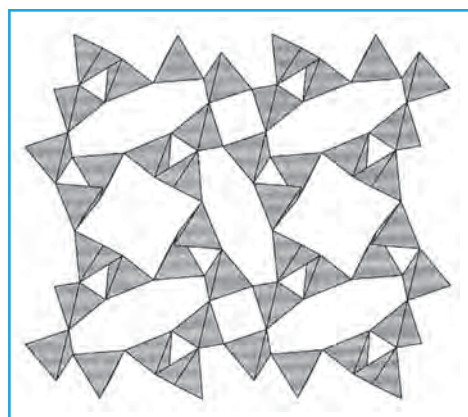
▲ **Рис. 10.6.** Структура стилвеллита: В-тетраэдры – фиолетовый цвет; Si-тетраэдры – красный цвет, атомы Се – желтые кружки



▲ **Рис. 10.7.** Слои из шестерных и четверных колец в структурах йохачидолита $\text{CaAl}[\text{B}_3\text{O}_7]$ (Kadiyski et al., 2008) (а) и аминовита $\text{Ca}_3\text{Ve}(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ (б). На рис. б красными точками обозначены позиции атомов Ca в проекции (001) (по Huminicki, Hawthorne, 2002)

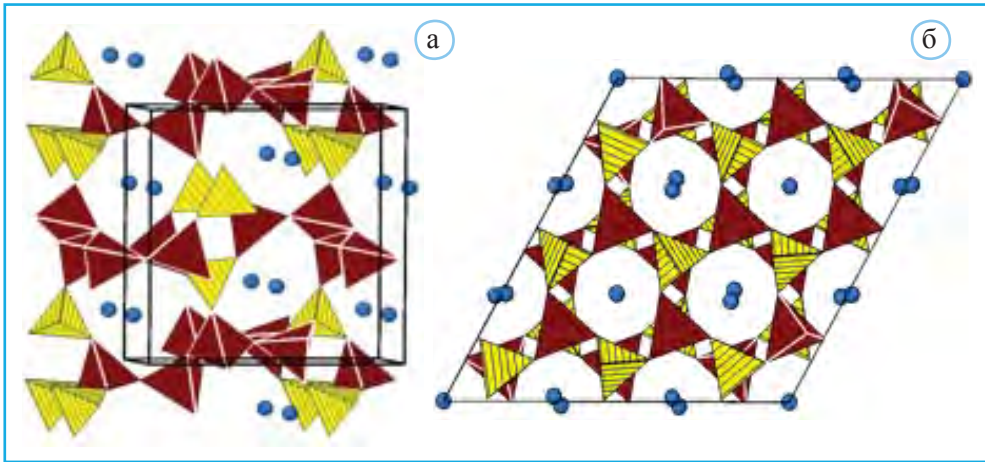
пегматитами и скарнами, но в последние два десятилетия его крупные скопления установлены в Мьянме, где собрано несколько десятков кристаллов размером более 10 карат.

Тетраэдрические каркасы целиком образованные $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ тетраэдрами присутствуют в структуре метаборита (рис. 10.8). Вместе с тем в ряде боросиликатов с отношением $\text{B}/\text{Si} < 1$ были выявлены трехмерные тетраэдрические каркасы, образованные химически разнородными BO_4 и SiO_4 тетраэдрами (Krzhizhanovskaya et al., 2014). Упомянутый выше данбурит, а также *лусцинит* KBSi_2O_6 , малинкоит NaBSiO_4 , пудреттит $\text{KNa}_2(\text{B}_3\text{Si}_{12})\text{O}_{30}$ и др. служат примерами таких структур (рис. 10.9).



▲ **Рис. 10.8.** Тетраэдрический каркас из $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ тетраэдров в структуре метаборита $\gamma\text{-HBO}_2$ (по Strunz, Nickel, 2001)

В ряде структур безводных синтетических боратов установлены каркасы целиком из В-тетраэдров. Синтетический Zn-борат $\text{Zn}_4\text{O}[\text{B}_2\text{O}_4]_3$, названный минисодалитом, является аналогом содалита $\text{Na}_4\text{Cl}[\text{AlSiO}_4]_3$, в отличие от которого в кубоктаэдрических полостях вместо атомов Cl располагаются атомы O (Smith et al., 1964). В структуре B_2O_3 (модификация II) содержится каркас, в котором выделяются полярные сетки из 6-угольных петель. В этой структуре отмечено довольно редкое для боратов к.ч. атомов O (относительно соседних атомов B), равное 3. Такое же к.ч. атомов O, обусловленное схождением трех В-тетраэдров в одну вершину, характеризует и структуру



▲ **Рис. 10.9.** Структуры лисицинита (а) и малинкоита (б): красным цветом выделены SiO_4 тетраэдры, желтым – тетраэдры BO_4 , голубые шары – атомы К и Na соответственно (по Krzhizhanovskaya et al., 2019)

другого каркасного бората $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_3$. При этом в (В,О)-каркасе отчетливо выявляются тройные кольца из В-тетраэдров.

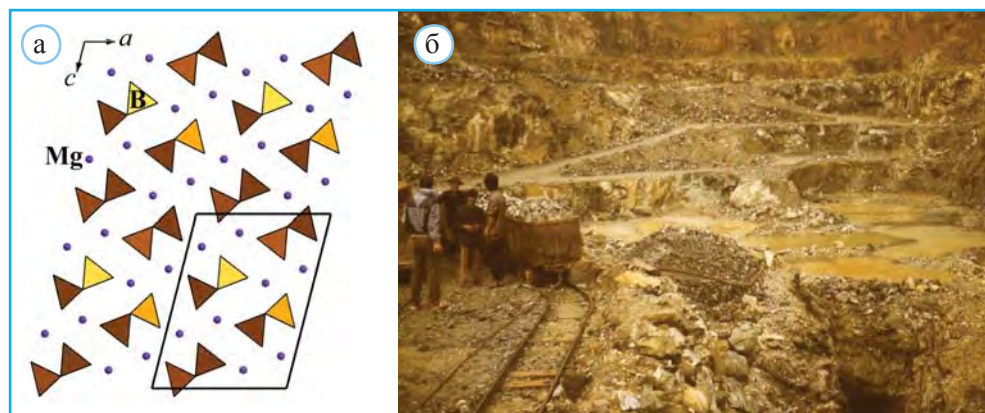
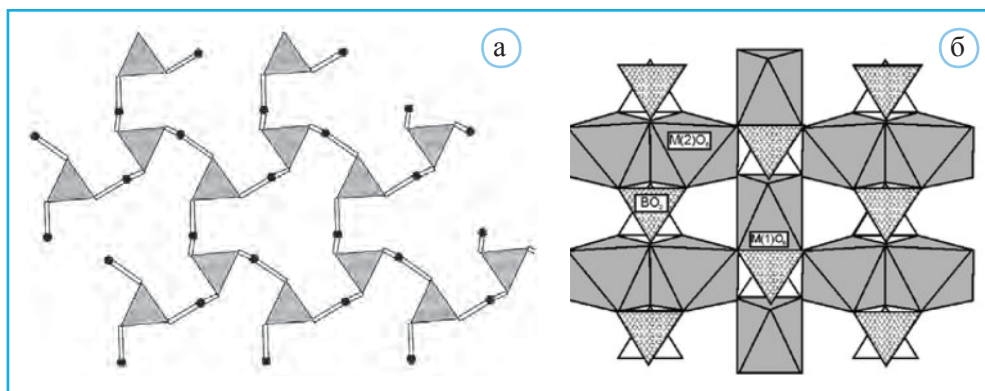
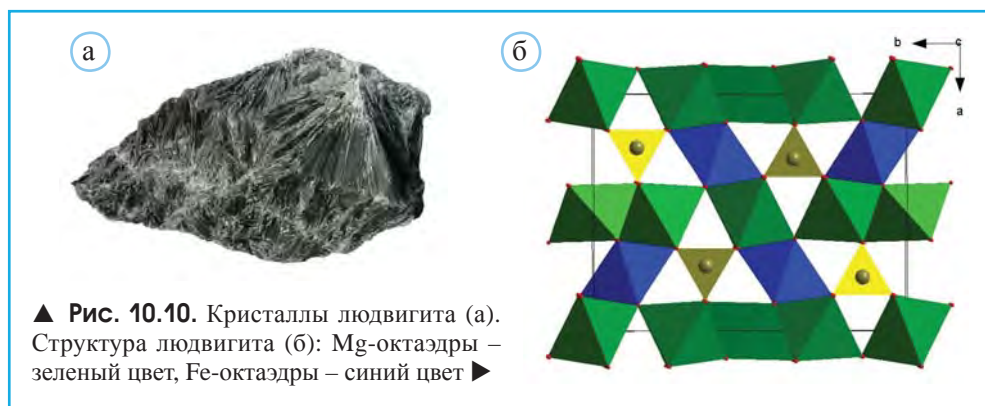
Структуры, содержащие (В,О)-анионы из треугольников

В ряду структур с изолированными BO_3 -треугольниками прежде всего заслуживает упоминания людвигит $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]_2\text{O}_2$ – самый распространенный из эндогенных боратов (рис. 10.10, а). Это – главный потенциально-промышленный минерал бора в большинстве магнезиально-скарновых месторождений. Структура людвигита относится к категории «обойных», поскольку в ней выделяются октаэдрические ленты шириной в пять и три связанных по ребрам октаэдров (рис. 10.10, б), создающие гофрированные слои (Appel, Brigatti, 1999). В образующиеся каналы треугольного сечения внедряются BO_3 -треугольники.

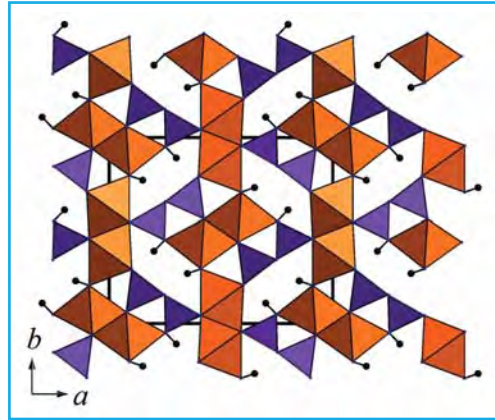
Изолированные (В,О)-треугольные анионы присутствуют также в структурах сассолита $\text{B}(\text{OH})_3$, котоита $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ и др. (рис. 10.11).

Сдвоенные треугольники установлены в суаните $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (рис. 10.12), курчатовите CaMgB_2O_5 , суссексите $\text{Mn}[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})](\text{OH})$ и других минералах.

Другой представитель химически близких минералов – ссайбелеит (ашарит) $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})](\text{OH})$ – один из наиболее распространенных в природе боратов. Он образуется в широком диапазоне эндогенных и экзогенных обстановок, при относительно низких температурах. Ссайбелеит – главный продукт позднегидро-



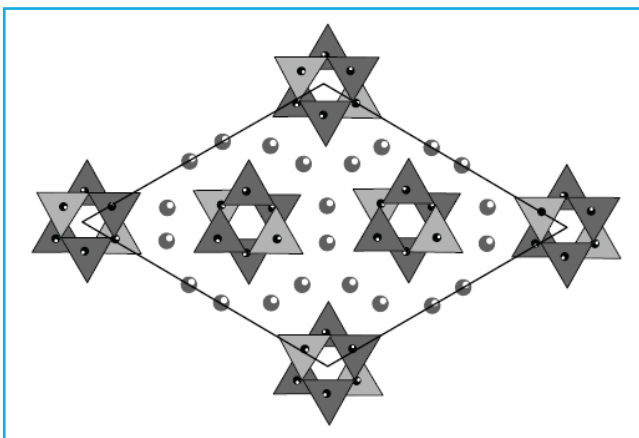
термального изменения скарновых боратов, содержащих магний, в том числе упомянутых выше котоита, суанита, курчаговита и др. (Зубкова и др., 2020). У этого минерала есть намного более редкий в природе изо-структурный марганцовистый аналог – суссексит $\text{MnVO}_2(\text{OH}) = \text{Mn}^{2+}(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$, с которым ссайбелеит образует протяженный изоморфный ряд. Ссайбелеитовые («ашаритовые») руды на протяжении многих лет добывались на Индерском боратном месторождении в Западном Казахстане. Структура ссайбелеита, как и людвигита, относится к категории «обойных», поскольку в ней присутствуют ленты из связанных по ребрам Mg-октаэдров. Эти ленты объединяются в гофрированные слои (100), которые связаны между собой спаренными $[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$ треугольными комплексами (рис. 10.13).



▲ Рис. 10.13. Структура ссайбелеита: коричневым цветом выделены колонки из Mg-октаэдров, объединенные в слои (100). Сдвоенные боратные треугольники отмечены фиолетовым цветом, черные точки – атомы водорода

В структурах нелинейно-оптических кристаллов α - и β - BaB_2O_4 (Fedorov et al., 2002) все атомы В находятся в треугольниках BO_3 , соединяющихся в тройные кольца, плоскости которых перпендикулярны проходящим через их центры тройным осям (рис. 10.14). Подобные кольца выявлены и в структурах $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$, $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$, а также в ромбической форме (III модификация) метаборитной кислоты $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$.

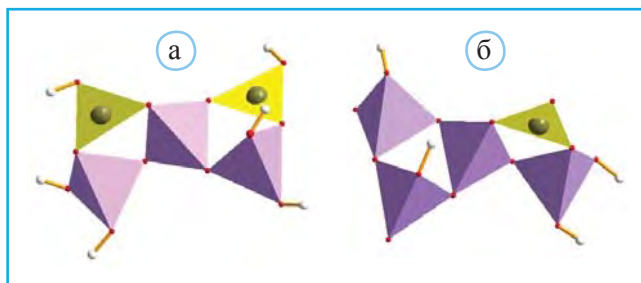
Цепочки с периодом в два треугольника содержатся в α - LiBO_3 . Каркасный мотив из В-треугольников установлен в одной из модификаций В-ангидрида – B_2O_3 (1).



▲ Рис. 10.14. Укладка тройных колец из B_3O_6 в структурах типа α -, β - BaB_2O_4 и NaBO_2 (по Fedorov et al., 2002)

Структуры с одновременным присутствием В-тетраэдров и В-треугольников

Начиная этот раздел, следует отметить, что для боратов было предложено несколько классификационных схем, основанных на разных подходах. В систематике Ч. Криста и Дж. Кларка (Christ, Clark, 1977) сделан акцент на выделении симметрично-независимых основных строительных блоков (fundamental building blocks – FBB), участвующих в формировании боратного комплекса. В краткой записи FBB указывается общее число атомов бора в блоке, а также символы Δ – BO_3 -треугольник, T – BO_4 -тетраэдр. Например, символ FBB $3:\Delta+2T$ предполагает, что в комплексе $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ участвуют один BO_3 треугольник и два BO_4 тетраэдра, а FBB $5:2\Delta+3T$ означает, что основной боратный комплекс содержит 5 атомов бора, из которых 2 имеют тройную координацию и три находятся внутри тетраэдра (рис. 10.15).



▲ Рис. 10.15. Два типа основных строительных блоков в боратных структурах: а – $5[2\Delta+3T]$; б – $5[1\Delta+4T]$

Рассмотренная классификация Ч. Криста и Дж. Кларка была предложена в период, когда число атомов бора в FBB изученных структур не превышало шести. Вслед за этим появилось немало структур со значительно большим количеством атомов бора, и специфика топологии их боратных комплексов была использована в рамках систематики, предложенной П. Бернсом с соавторами (Burns et al., 1995). Попытка более полно учесть состав минерала, содержащего моно-, ди-, три-, тетра- и другие типы боратных анионов, отражена в кристаллохимической классификации Х. Штрунца, а также в посвященном боратам разделе фундаментальных минералогических таблиц. Вместе с тем в отношении боратов не раз отмечалось, что ни конфигурация боратного комплекса, ни состав минерала не могут быть с уверенностью предсказаны без их структурных исследований.

В большом числе структур установлены различные сочетания связанных между собой В-тетраэдров и В-треугольников. Когда работа над этим учебником подходила к концу и его первый рукописный вариант был передан в издательство, в структуре красноштейнита $\text{Al}_8[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2](\text{OH})_{16}\text{C}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ был установлен новый боратный комплекс $[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ из связанных общей вершиной BO_3 -треугольника и $[\text{BO}_2(\text{OH})_2]$ -тетраэдра (Реков et al., 2020). Соответственно строительный блок FBB в данном случае – $[1\Delta+1T]$. Интересный островной анион – тетрагруппа из двух

В-тетраэдров и двух В-треугольников, т.е. состоящий из двух описных в краснштейните боратных комплексов, присутствует в роуите (рис. 10.16).

В целом смешанные мотивы, состоящие из В-тетраэдров и В-треугольников, образуют наиболее разнообразные конфигурации. В безводных боратах они могут иметь форму цепочек из тройных колец, состоящих из двух треугольников и одного тетраэдра, цепочек со звеном из двух тетраэдров и одного треугольника, сеток из различных колец и весьма сложных по своему строению каркасов. Надо отметить, что изолированные В-треугольники и В-тетраэдры вместе не встречаются. Кроме того, как правило, в гидратированных боратах (в частности, в Са-содержащих) все анионы, не связанные с двумя атомами В (т.е. концевые), представлены (ОН)-группами.

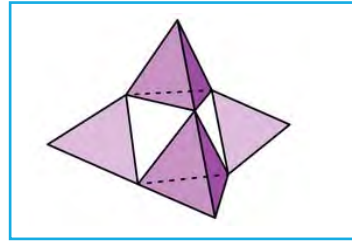
Изолированные тройные кольца из двух тетраэдров и одного треугольника выявлены в серии водных боратов – иниоите $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, мейергофферите $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, индерборите $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в двух полиморфных формах гидратированных Mg-боратов $\text{Mg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – индерите и курнаковите, основные скопления которых установлены в осадках солевых озер Тибета, Калифорнии и Казахстана (Индерское месторождение, Северный Прикаспий).

Кристаллическая структура иниоита (иньюита) содержит изолированные кольцевые боросиликатные комплексы из одного $[\text{BO}_2(\text{OH})]$ треугольника и двух $[\text{BO}_2(\text{OH})_2]$ тетраэдров, имеющих общие кислородные вершины. Такие группировки соединяются ионами кальция и четырьмя молекулами воды в колонки $\text{V}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\text{-Ca-H}_2\text{O}$. Соседние колонки связываются между собой водородными связями. Частичная дегидратация иниоита приводит к образованию мейергофферита $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и колеманита $\text{CaV}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

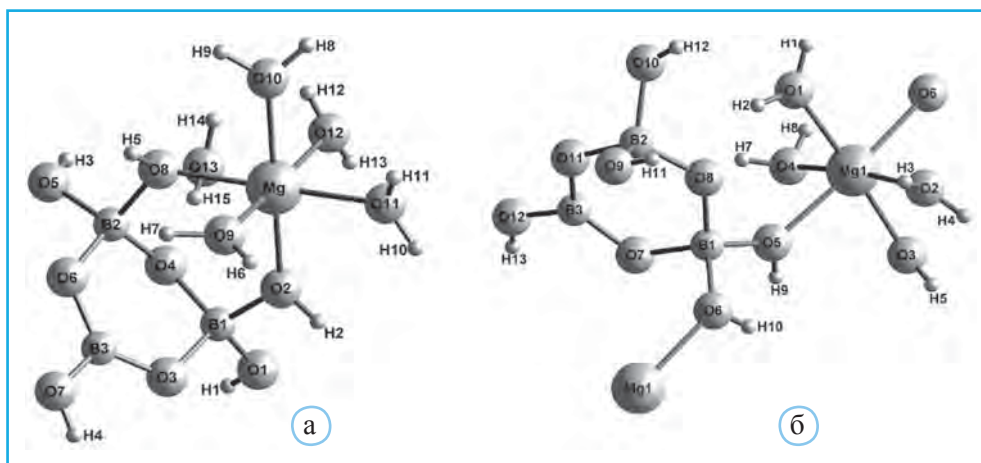
Главное отличие индерита и курнаковита (рис. 10.17) связано с характером соединения боратных тройных колец $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]$ с октаэдром $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$. В индерите обе группировки связаны двумя вершинами с образованием изолированных комплексов $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5$, тогда как в курнаковите эти группировки связаны между собой одной вершиной, являясь элементом одномерной колонки (Zhou et al., 2012).

В структуре индерита $\text{Mg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 10.18) каждый Mg-октаэдр связан лишь с одним триборатным кольцом, тогда как в структуре индерборита $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ один Mg-октаэдр контактирует с двумя такими кольцами (рис. 10.19). Эти группировки из двух триборатных колец и одного Mg-октаэдра объединяются более крупными Са-октаэдрами в стенки, перпендикулярные плоскости (100). Наряду с другими боратами индерборит используется для получения борной кислоты, а также в химической промышленности как источник бора.

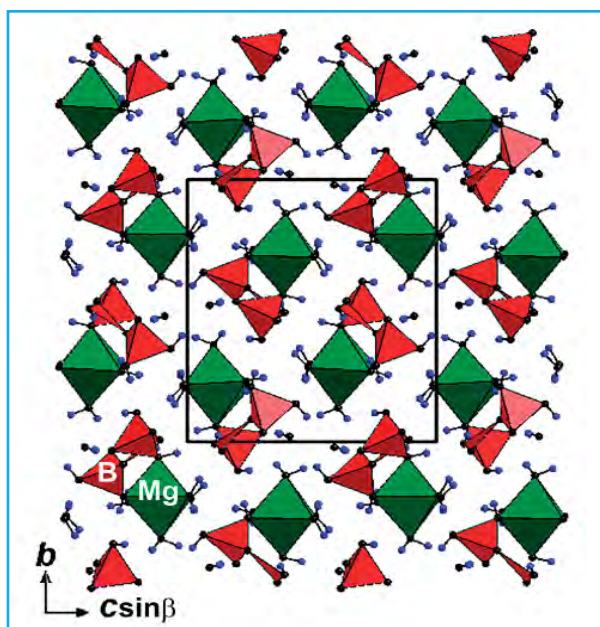
К гидратированным боратам, (В,О)-анионы которых образованы тетраэдрами и треугольниками, относятся и другие минералы, являющиеся сырьем при производстве бора. Более сложные островные радикалы из трех В-тетраэдров и



▲ Рис. 10.16. Боратный комплекс $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ в структуре роуита $\text{Ca}_2\text{Mn}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4](\text{OH})_2$



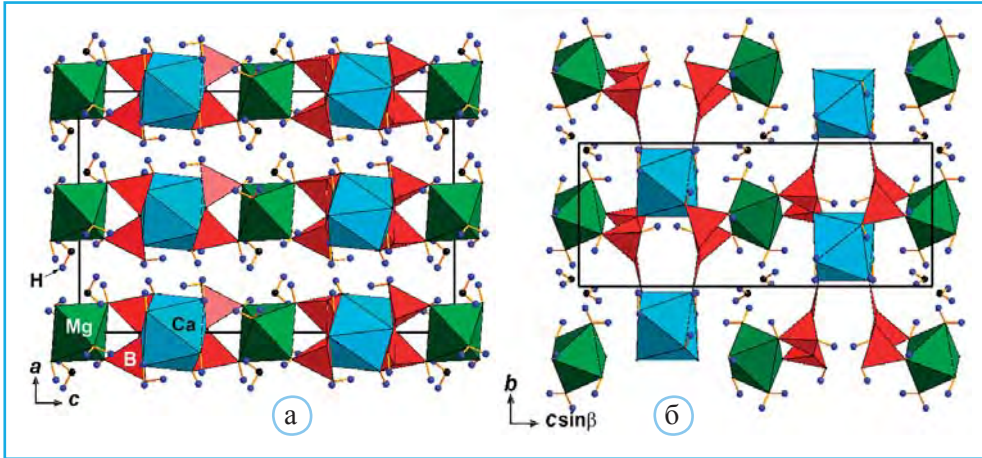
▲ **Рис. 10.17.** Основные структурные фрагменты индерита (а) и курнаковита (б), различающиеся характером объединения боратных комплексов $[B_3O_3(OH)_5]$ и Mg-октаэдров (по Zhou et al., 2012)



◀ **Рис. 10.18.** Структура индерита с островными комплексами из тройных колец $[B_3O_3(OH)_5]$, связанных Mg-октаэдрами (по Белову, 1976). Светлые кружки – позиции H-атомов, участвующих в водородных связях (пунктирные линии)

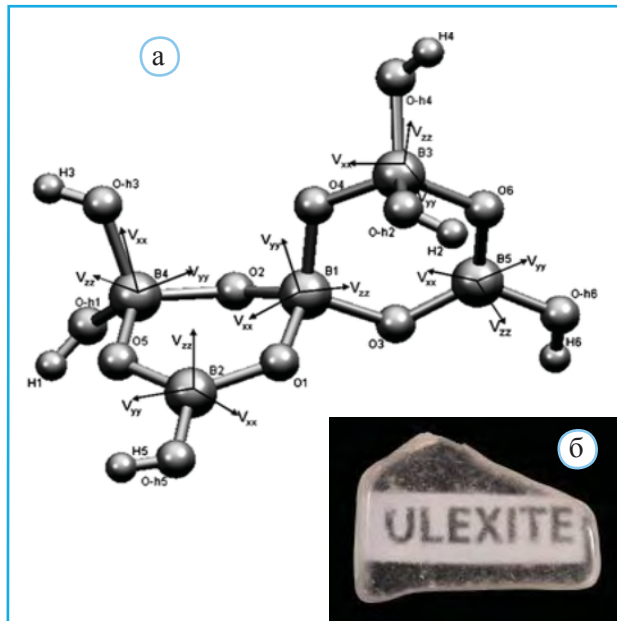
двух В-треугольников содержится в улексите $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$ (рис. 10.20). Породы, содержащие улексит, называются в Америке TV-rocks, так как для этого минерала характерен волокнистый облик и свет проходит лишь вдоль волокон, которые служат имитацией световодов.

Бура $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$ – один из наиболее распространенных минералов класса боратов. Его характерный структурный элемент – цепочки из колец, образованных



▲ **Рис. 10.19.** Проекция (010) (а) и (100) (б) структуры индерборита $\text{CaMg}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_5]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (по Белову, 1976). Группировки из двух триборатных колец и Mg-октаэдра связаны Ca-полиэдром в слое (100)

► **Рис. 10.20.** Островной боратный комплекс $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]$ из трех В-тетраэдров и двух В-треугольников в структуре улексита (а). Световодные свойства улексита (б), связанные с полным внутренним отражением света в волокнах его кристаллов

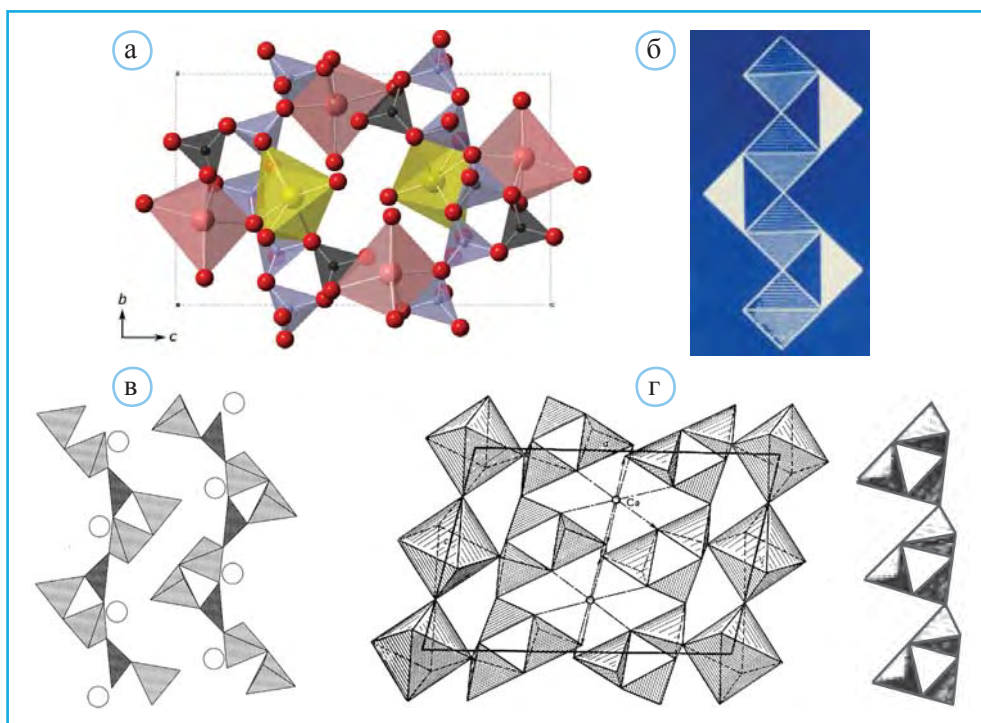


двумя тетраэдрами и двумя треугольниками. Параллельно этим цепочкам изгибаются колонки из связанных по ребрам октаэдров $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$. Треугольники имеют состав BO_2OH , а тетраэдры – BO_3OH (рис. 10.21). Самые крупные месторождения боры находятся в Турции.

Одномерные боратные цепочки в структурах кернита, кальциборита, колеманита и гидробората изображены на рис. 10.22. В гидратированном Na-борате керните



◀ ▲ **Рис. 10.21.** Структура буры с изгибающимися цепочками из роуитовых боратных комплексов (а); параллельно видны изогнутые колонки из Na-октаэдров $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$. Упаковка применяемой при пайке буры (б)

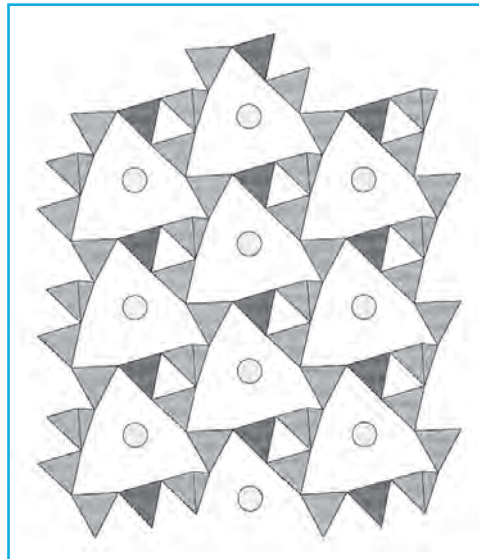


▲ **Рис. 10.22.** Структура кернита (а): розовым и желтым цветами выделены октаэдры $\text{NaO}_5\text{H}_2\text{O}$ и пятивершинники $\text{NaO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ соответственно; светло-серым – тетраэдры BO_4 , образующие цепочки, параллельные b -оси; черным цветом показаны треугольники BO_3 . Боратные цепочки в структурах кальциборита (б), колеманита (в) и гидроборачита (г)

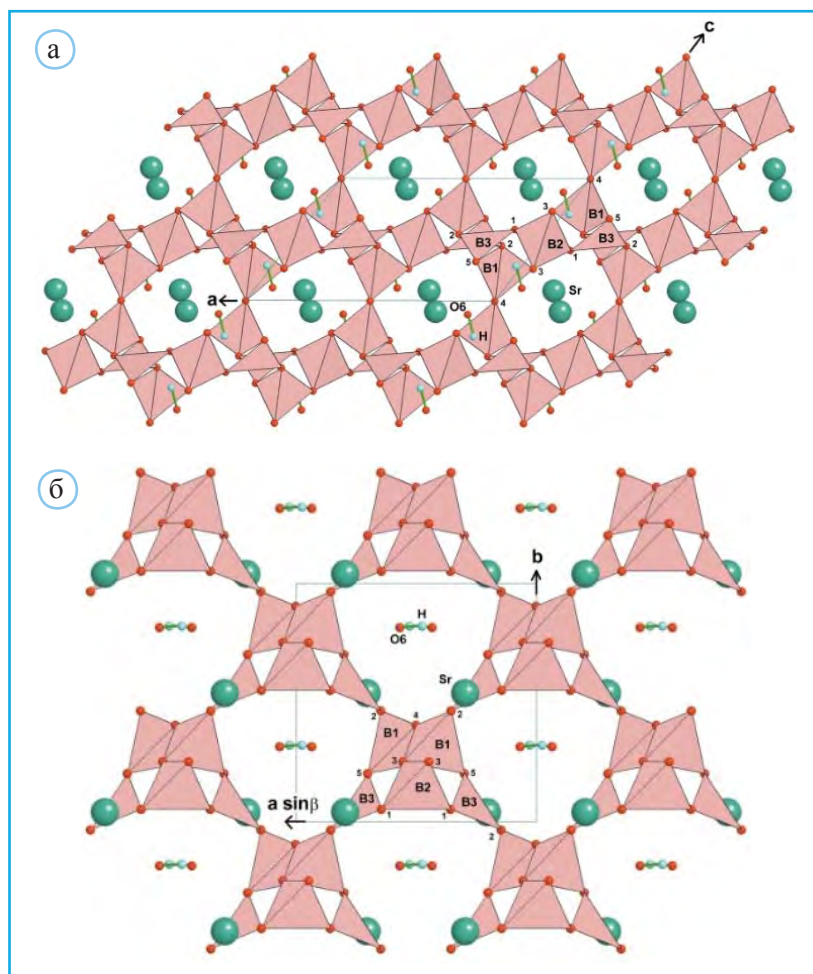
$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ стержень цепочки образован В-тетраэдрами, к которым подвешиваются В-треугольники. В США, Аргентине и Турции содержащая кернит руда используется для получения бора. В пустыне штата Калифорния его запасы оцениваются в 1 млн т. Боратные цепочки с близкой конфигурацией установлены в структуре кальциборита $\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{VO}_3\text{BO}]_2$, найденного в уральском известково-скарновом месторождении. В его боратном комплексе стержень цепочки составлен только из В-тетраэдров (звено – один тетраэдр), а В-треугольники его инкрустируют, и таким образом, создается тройное кольцо B_3O_6 как главный элемент всей цепочки (рис. 10.22, б).

Другим важным источником бора является колеманит $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$. В 1893 г. минерал назван в честь коммерсанта из Сан-Франциско и основателя борной индустрии в Калифорнии Уильяма Колемана, торговавшего сырьем для получения этого элемента. Колеманит – вторичный минерал, замещающий буру и улуксит. В его структуре выделяется цепочечный боратный комплекс $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]$, в основе которого тройные кольца из двух тетраэдров $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ и $\text{BO}_3(\text{OH})$ и одного треугольника BO_3 (рис. 10.22, в). Менее изогнутые цепочки с таким же звеном установлены в гидроборците $\text{CaMg}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2$ (рис. 10.22, г). Однако в отличие от кернита и кальциборита в цепочках колеманита и гидроборцита можно выделить стержень из чередующихся одного тетраэдра и одного треугольника. При этом тетраэдры другого типа будут инкрустировать эти цепочки.

Хильгардит $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – пример структуры с каркасным боратным комплексом, в основе которого также тройные кольца из двух В-тетраэдров и одного В-треугольника, связанные дополнительными В-тетраэдрами (рис. 10.23). Кургантаит $\text{CaSr}(\text{B}_5\text{O}_9)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – аналог хильгардита, с упорядоченным распределением катионов Ca и Sr, а тиретскит $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – с заменой анионов Cl^- на группы $(\text{OH})^-$. В структурно изученных природных образцах хильгардита установлены два триклинных (1А, 3А) и один моноклинный (4М) поли типы, различающиеся размерами ячеек и пространственными группами. Среди его синтетических аналогов, некоторые из которых обладают нелинейно-оптическими свойствами (Plachinda et al., 2005), известны поли типы с ромбической симметрией. Структурный тип хильгардита представлен на рис. 10.24, а, б. В его основе – пентаборатный анион $[\text{B}_5\text{O}_{12}]^{9-}$, образованный тремя В-тетраэдрами и двумя В-треугольниками. Соседние пентаборатные анионы, связанные по вершинам,



▲ Рис. 10.23. Вырезка из борокислородного каркаса хильгардита: серым цветом выделены В-тетраэдры, черным – В-треугольники; кружки – позиции щелочно-земельных катионов, по Strunz, Nickel, 2001



▲ **Рис. 10.24.** Структура моноклинного синтетического (ОН)-замещенного аналога Sr-хильгардита $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (по Barbier, Park, 2001). На обеих проекциях (010) (а) и (001) (б): зеленые шары – атомы щелочно-земельных (Sr) элементов. Символы O_6 – позиции внутри каналов, занятые анионами, не входящими в боратный комплекс (в этой структуре – $(\text{OH})^-$, в хильгардите – Cl^-); цифрами обозначены неэквивалентные позиции анионов O^{2-} .

образуют цеолитоподобный каркас, в полостях которого размещаются щелочно-земельные катионы и молекулы воды.

В заключение следует отметить, что рассмотренные выше структуры дают лишь некоторое представление о топологическом и химическом разнообразии боратных комплексов. При этом бораты с тройной и тетраэдрической координацией бора занимают промежуточное место между рассмотренными выше сульфатами и карбонатами, структурной минералогии которых посвящена следующая глава.

Общая характеристика

Более 300 минералов класса карбонатов слагают 18% осадочной оболочки Земли, что составляет 1.7 мас.% от массы земной коры. Карбонаты – основные минералы морских осадков. На сегодня это широко распространенный, но кристаллохимически недостаточно изученный класс минералов. Эти минералы применяются в различных хозяйственных сферах, но преимущественно в строительной и химической промышленности. Например, кальцит служит сырьем для получения исходных компонентов при производстве бетона. С переработкой карбонатов связана и добыча редких элементов, железа, алюминия и других металлов (смитсонит – гипергенный сырьевой источник для получения цинка). Разнообразные карбонаты установлены в ультраагпаитовых пегматитах и гидротермалитах – дериватах нефелиновых сиенитов Хибино-Ловозерской провинции. При этом щелочные карбонаты (бескальциевые) можно считать индикаторами особых условий эндогенного минералообразования, в процессе которого концентрируются P, Al, Zr и другие металлы.

В настоящее время известно более 90 безводных карбонатов. Среди них можно выделить две большие группы, включающие минералы с ромбоэдрической и ромбической симметрией, которые аккумулируют 90% углерода земной коры.

Кристаллохимия тригональных карбонатов

Основные породообразующие карбонаты – кальцит и доломит – характеризуются тригональной симметрией. Изучение кристаллических структур тригональных карбонатов началось практически сразу после открытия рентгеновской дифракции. Структура кальцита (пр.гр. *R-3c*) была расшифрована в 1914 г., а структура доломита $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ (пр.гр. *R-3*) – десять лет спустя.

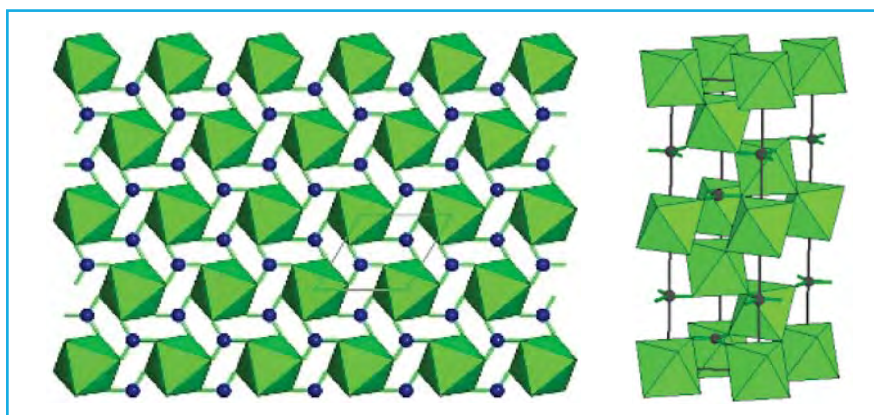
Элементарная ячейка в структуре кальцита – острый ромбоэдр, вмещающий две формульные единицы CaCO_3 . Среди монокатионных карбонатов в этом структур-

ном типе кристаллизуются родохрозит $MnCO_3$, сидерит $FeCO_3$, магнезит $MgCO_3$, смитсонит $ZnCO_3$ и другие минералы, у которых радиусы двухвалентных катионов меньше 1 \AA . Внутри минералов этого ряда очень распространена способность к образованию изоморфных смесей. Это особенно касается Mg , Zn и Fe , которые часто замещают друг друга. Если аппроксимировать группу CO_3^{2-} как единый анион с шаровой симметрией, то между структурой кальцита и деформированной вдоль $[111]$ структурой каменной соли легко улавливается сходство: позиции атомов Ca эквивалентны Na , а групп $CO_3 - Cl$. Таким образом, координационное число Ca в кальците оказывается равным 6 (рис. 11.1). При $970 \text{ }^\circ C$ отмечается перестройка тригональной модификации кальцита в кубическую.

Отличительная особенность карбонатов – присутствие в их структурах треугольных анионов CO_3 с атомами C в центре. Располагаясь послойно вдоль оси третьего порядка (рис. 11.1), группы CO_3 в структуре кальцита в пределах каждого слоя ориентированы одинаково, а в соседних слоях – противоположно. В кальците и изотипных с ним соединениях точечная симметрия группы $CO_3 - 32$. В фэйрчилде $K_2Ca(CO_3)$ у одной из двух неэквивалентных групп CO_3 симметрия – $6m2$.

Мягкость радикала CO_3 проявляется в его искажении, разбросе расстояний $C-O$ ($1.24-1.32 \text{ \AA}$) и $O-O$ (ср. $O-O 2.24 \text{ \AA}$) и в отклонении от компланарности в зависимости от катионов, с которыми связаны входящие в треугольный анион O -вершины. Отмеченный в ряде структур выход атомов C из плоскости координационного треугольника составляет $\sim 0.02-0.04 \text{ \AA}$. По Й. Цеману, среднее значение $\angle OCO = 120^\circ$. Отклонения от этого значения вплоть до 11° обусловлены тем, что ребро группы CO_3 может сказаться одновременно ребром катионного координационного полиэдра, навязывающего ему свой размер.

Баланс зарядов предполагает вхождение в изотипы кальцита только двухвалентных катионов: Mg , Fe , Cd , Mn , Zn , Co и Ni . При этом Ca в кальците может полностью заместиться Mn вплоть до образования родохрозита $MnCO_3$. При высоких давлениях, способствующих сокращению межатомных расстояний, получено $CuCO_3$ с участием необычно мелкого для с.т. кальцита катиона Cu .



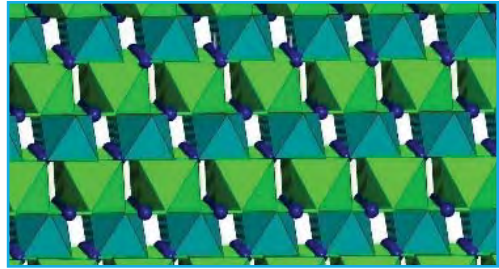
▲ Рис. 11.1. Структура кальцита $CaCO_3$. Ca -октаэдры выделены зеленым цветом. Между ними – атомы C (темные шары) с тремя связями до ближайших атомов O (по Hazen et al., 2013)

Структура доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ отличается от структуры кальцита в первую очередь послойным расположением катионов Ca и Mg, т.е. заменой в каждом втором слое атомов Ca на Mg (рис. 11.2). При этом пр.гр. $R\text{-}3c$ заменяется на $R\text{-}3$, характеризующуюся отсутствием осей 2, перпендикулярно расположенных к осям $\text{-}3$. Длина связей Ca–O в доломите больше по сравнению с кальцитом CaCO_3 (2.38 и 2.36 Å соответственно), тогда как связи Mg–O укорочены по сравнению со структурой магнезита (2.03 и 2.10 Å соответственно).

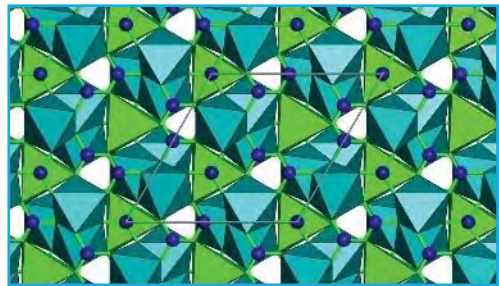
Для кальциевых доломитов с избыточным содержанием CaCO_3 (преимущественно до 7 мол.%) до недавнего времени предполагалось вхождение Ca в позиции Mg. Наряду с этим сейчас допускается, что в таких структурах появляются дополнительные Ca-слои, т.е. пары Ca-слоев чередуются с одиночными чисто магниевыми. Таким образом, эта структурная модель базируется на представлениях не о совершенном Ca–Mg изоморфизме в структуре доломита, а о смешаннослойности.

В ряде работ отмечается, что существование двойных карбонатов с общей формулой $\text{CaR}^{2+}[\text{CO}_3]_2$ со с.т. доломита в первую очередь определяется размерными соотношениями катионов, обуславливающими их упорядоченное распределение в структурных позициях. Соответственно не все двойные карбонаты обладают доломитовой структурой. По данным публикации Р.Дж. Ридера в (Карбонаты..., 1987), из 15 относящихся к этой категории карбонатов она характерна лишь для пяти. Стабильность соединений с приведенной выше формулой в целом соответствует следующему ряду: R^{2+} : $\text{Mg} \gg \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} \gg \text{Cu}$. При этом структуры с первыми четырьмя катионами известны в природе. Кроме доломита, это анкерит $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$, кутнагорит $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ и минрекродит $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$.

Среди других двойных карбонатов структурно наиболее близок к доломиту норсетит $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$. Низкотемпературный продукт замещения доломита или магнезита – хантит $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ рассматривается как возможный предшественник доломита в процессе осадочного минералообразования. Подобно кальциту и доломиту в тригональной структуре хантита слои катионов и групп CO_3 чередуются вдоль c -оси (рис. 11.3). Однако в отличие от доломита упорядоченное распределение катионов выражается не в чередовании самостоятельных слоев, а в распределении Mg-октаэдров



▲ Рис. 11.2. Структура доломита. Светлые октаэдры заселены Ca, темные – Mg, синие шары – атомы углерода (по Hazen et al., 2013)



▲ Рис. 11.3. Структура хантита: Ca – в тригональных призмах (светло-зеленые полиэдры), а Mg – в октаэдрах (темно-зеленый цвет); атомы углерода – синие шары (по Hazen et al., 2013)

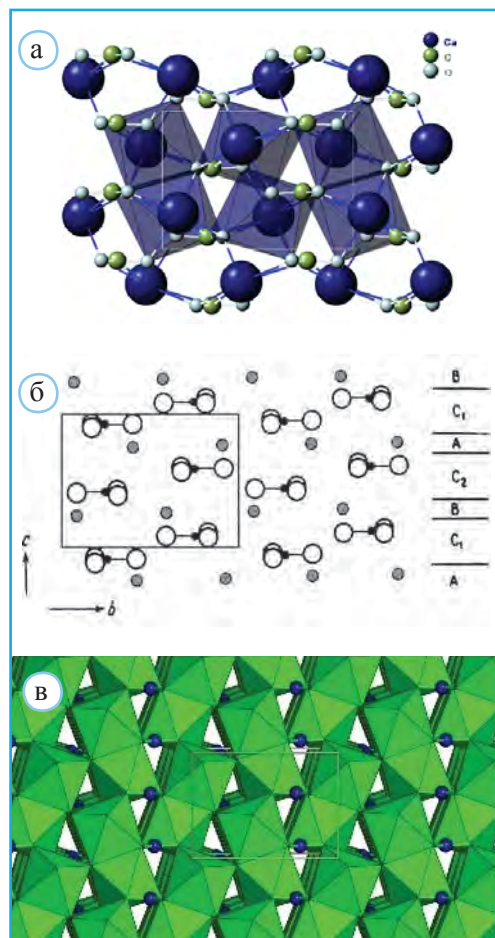
и Са-тригональных призм в отношении 3:1 в каждом слое. Это приводит к появлению кристаллографически различных групп CO_3 , некоторые из которых оказываются наклонными по отношению к оси 3 (рис. 11.3).

Ромбические карбонаты

К ромбическим карбонатам относятся арагонит (по распространению вторая после кальцита модификация CaCO_3) и его более редкие изотипы SrCO_3 – стронцианит, витерит BaCO_3 и церуссит PbCO_3 с более крупными, чем Ca^{2+} , катионами ($r > 1 \text{ \AA}$). Эти минералы сыграли важную роль в открытии полиморфизма Митчерлихом в 1822 г. и изоморфизма – Волластоном в 1812 г.

Ромбическая структура арагонита (пр.гр. *Pnam*) расшифрована в 1924 г. Брэггом,

который связал ее более низкую симметрию (по сравнению с кальцитом) с двупреломлением. Структуру можно описывать как псевдогексагональные слои атомов металла (Са, Ва и т.д.) с последовательностью АВАВ (рис. 11.4, а). Эти слои не вполне плоские, и атомы в них смещены примерно на 0.05 \AA . Слои атомов металлов разделяются слоями из групп CO_3 , в которых в отличие от кальцита треугольники смотрят в разные стороны. Кроме того, эти слои гофрированы вследствие различной высоты групп (CO_3) вдоль оси *c*, т.е. в этих слоях (C_1 и C_2 на рис. 11.4, б) группы CO_3 расположены не на одном, а на двух уровнях: $-1/12$ и $+1/12$, а также $5/12$ и $7/12$. Таким образом, последовательность слоев: $\text{AC}_1 \text{BC}_2 \text{AC}_1 \text{BC}_2$.



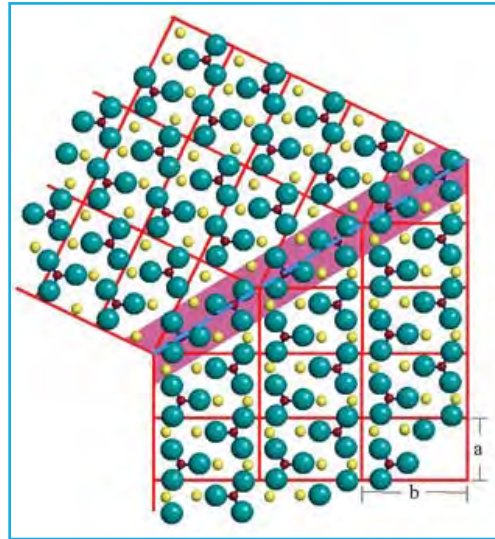
◀ **Рис. 11.4.** Структурный тип арагонита. Атомы кальция (синие шары на рис. а) образуют гексагональные сетки, но порядок расположения групп CO_3 снижает симметрию до ромбической. Формализованное представление чередующихся сеток из катионов Ca^{2+} и анионов CO_3^{2-} (б). Упаковка Са-полиэдров (в). Синие шары – атомы С

В этом структурном типе катионы имеют девятёрную координацию (рис. 11.4, в), тогда как в кальците – шестёрную октаэдрическую. Закономерно, что в арагоните с к.ч. $\text{Ca} = 9$ плотность 2.96 г/см^3 становится выше, чем в кальците с к.ч. $\text{Ca} = 6$, у которого плотность составляет 2.71 г/см^3 . Подобно этому в кварце SiO_2 (к.ч. $\text{Si} = 4$) плотность равна 2.65 г/см^3 , а в стишовите (к.ч. $\text{Si} = 6$) – 4.28 г/см^3 . Вместе с тем при высоких температурах витерит BaCO_3 и стронцианит SrCO_3 с катионами большего размера приобретают тригональную структуру кальцитового типа.

Структурная интерпретация характерного двойникования в ромбических карбонатах была дана Брэггом на примере арагонита. На рис. 11.5 заметно, что атомы Ca сохраняют свою гексагональную упаковку независимо от двойникования, тогда как ориентировка групп CO_3 изменяется на 180° . Часть структуры на границе индивидов (между пунктирными линиями на рис. 11.5) может рассматриваться как принадлежащая любому из индивидов двойника. При этом выявляется, что закон двойникования по (110) не просто зеркальный, а со скольжением вдоль $[001]$ на $1/2$ трансляции. Различия в ориентировке групп CO_3 не вызывают заметных напряжений, что благоприятно для широкого проявления двойникования.

Арагонит входит в состав перламутрового слоя раковин многих видов моллюсков, в скелет кораллов. Арагонитом сложены тончайшие слои жемчуга. Установлено, что эта биогенная роль арагонита проявилась еще в раннем докембрии 3.2–3.5 млрд лет назад и продолжается в современную эпоху. Это связано с продуктами жизнедеятельности одноклеточных цианобактерий (сине-зеленых водорослей), которые в процессе их роста стягивают частицы осадочных пород, образуя уникальные образования – строматолиты (рис. 11.6). В результате на протяжении $3/4$ геологической истории Земли строматолиты содержат скопления известного строительного биоматериала – Ca -карбонатов, в основном в их составе представленного арагонитом (Wacey et al., 2018).

В период ранней истории Земли цианобактерии в процессе фотосинтеза, поглощая CO_2 и воду, выделяли углеводороды, освобождая кислород. Таким образом, допускается, что деятельность этих микроорганизмов способствовала увеличению содержания кислорода на 1% от его современного уровня (21%) в атмосфере Земли. Так, возникли условия для дальнейшего развития жизни на планете и значительного расширения биоразнообразия.

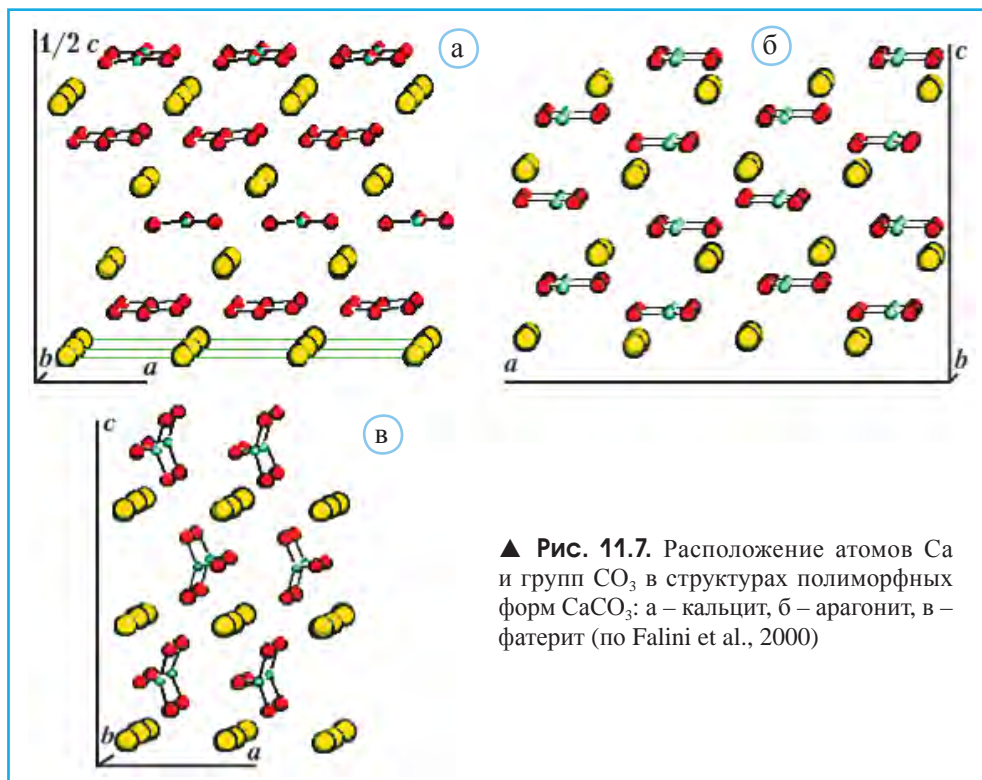


▲ Рис. 11.5. Структурная интерпретация образования арагонитового двойника. Область двойникового шва выделена фиолетовым цветом



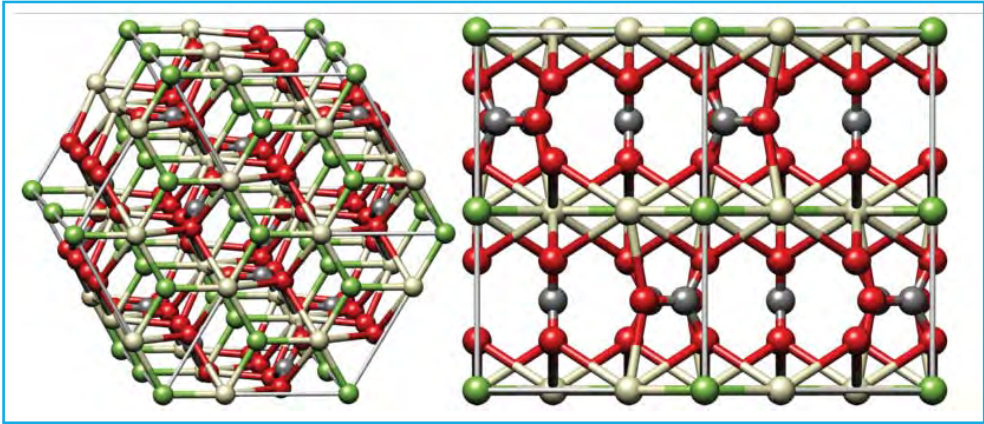
◀ **Рис. 11.6.** Современные строматолиты на озере Тетис (Западная Австралия)

Из пяти модификаций CaCO_3 в природе распространены только кальцит и арагонит. Третья, редкая гексагональная модификация CaCO_3 – фатерит – установлена лишь в трещинах раковин некоторых гастропод и в процессе дальнейшей эволюции по мере старения переходит сначала в арагонит, а позднее в кальцит. Эта фаза имеет более низкую плотность – 2.65 г/см^3 . В ее структуре атомы Ca и C размещены в чередующихся плоскостях. При этом плоскости групп CO_3 практически параллельны главной оси структуры, а сами они ориентированы вдоль взаимно перпендикулярных направлений (рис. 11.7).

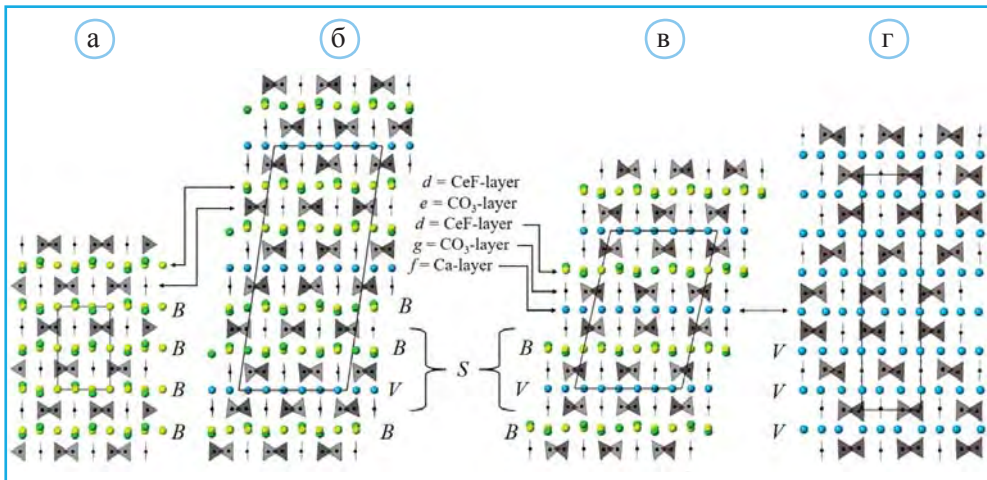


▲ **Рис. 11.7.** Расположение атомов Ca и групп CO_3 в структурах полиморфных форм CaCO_3 : а – кальцит, б – арагонит, в – фатерит (по Falini et al., 2000)

Похожую вертикальную ориентацию имеют треугольные анионы CO_3 в структуре баствезита-Се CeCO_3F (рис. 11.8), паризита-Се $\text{Ce}_2\text{CaF}_2(\text{CO}_3)_3$ и синхизита-Се $\text{CaREE}(\text{CO}_3)_2\text{F}$, где *REE* – редкоземельные элементы. Вместе с фатеритом эти структуры образуют единую полисоматическую серию (Caritani, 2020), представители которой иллюстрируют применимость модулярной концепции для их интерпретации (рис. 11.9).



▲ Рис. 11.8. Структура баствезита CeCO_3F : атомы С – шары серого цвета, атомы F – зеленого, атомы Се – белого и атомы О – красного

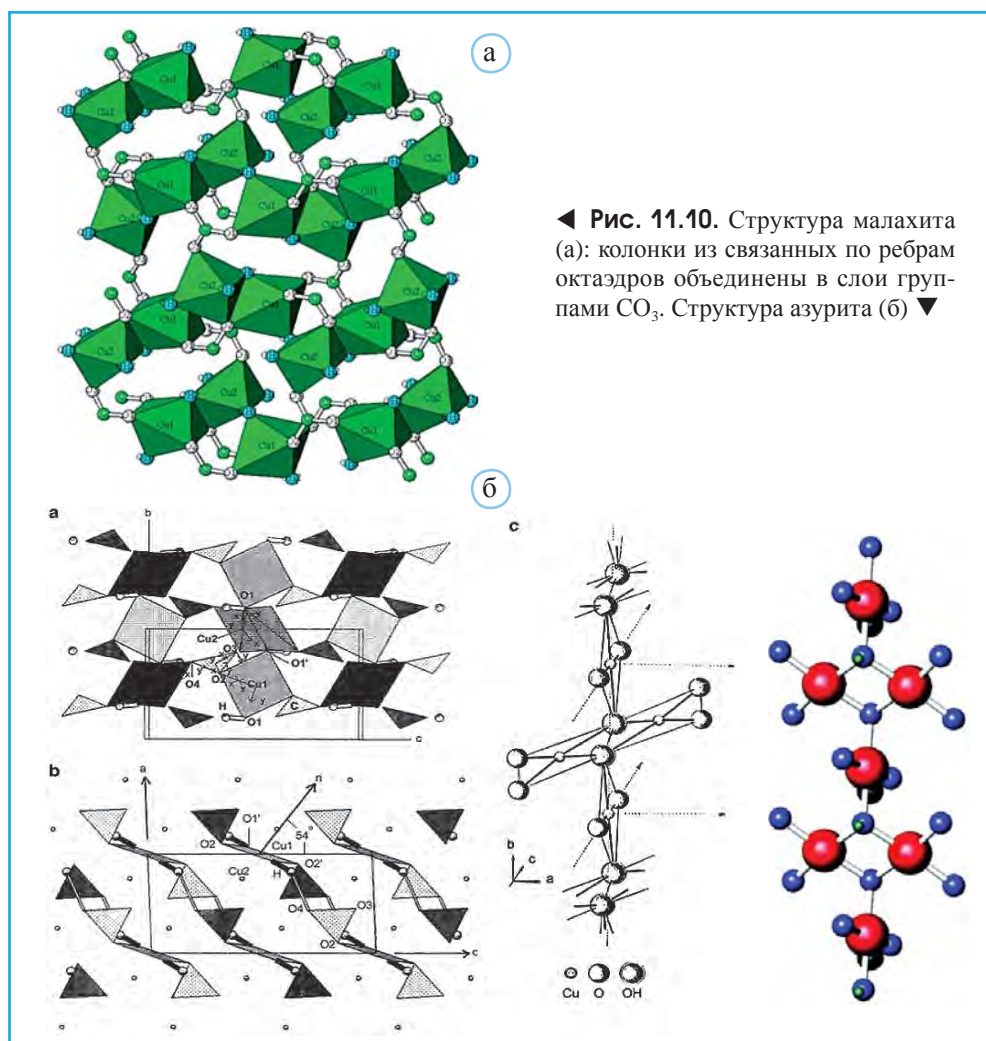


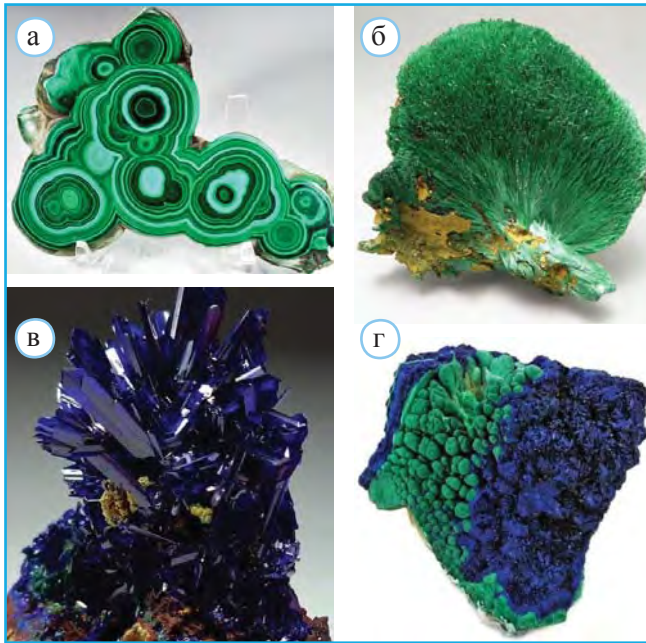
▲ Рис. 11.9. Структура баствезита (а) с выделенными блоками В-типа (индекс В – начальная буква английского названия «баствезит»); структура паризита (б), построенная из блоков баствезита (В) и фатерита (V) (V – от названия минерала vaterite); вместе они создают блоки S, из которых строится структура синхизита (англ. synchysite) (в); структура фатерита (г) с выделенными блоками V-типа. Желтый цвет – атомы Се, голубой – Ca, зеленый – F, серый – треугольники CO_3 (по Caritani, 2020)

Структурная минералогия других распространенных карбонатов

Малахит и азурит – два главных карбоната Cu. Малахит $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ широко известный поделочный минерал. В его моноклинной структуре атомы Cu расположены в двух типах октаэдров: $\text{CuO}_2(\text{OH})_4$ и $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$, связанных через ребра в цепочки, параллельные $[001]$ (рис. 11.10, а). В поперечном направлении октаэдрические цепи соединяются группами CO_3 .

К малахиту близок по составу азурит $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$, однако обе структуры заметно различаются прежде всего координацией атомов меди. В азурите оба неэквивалентных атома меди имеют плоскую квадратную координацию (рис. 11.10, б).





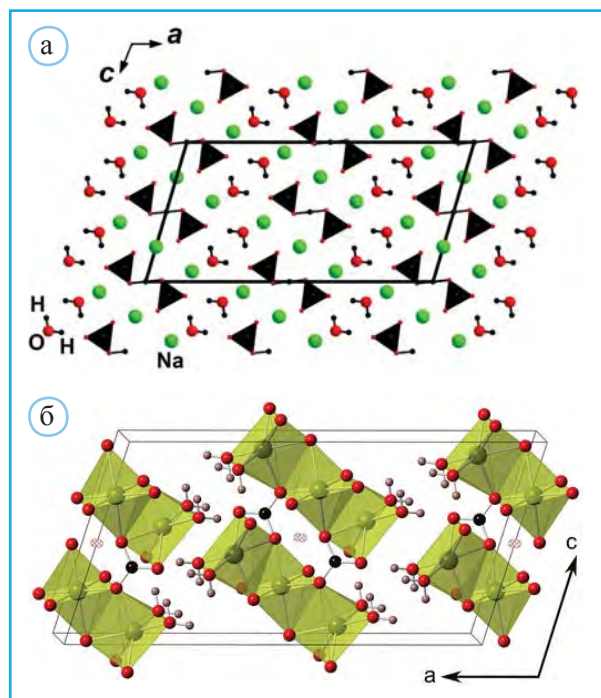
▲ **Рис. 11.11.** Ритмичное чередование окрашенных зон в малахите (а). Сферолит из игольчатых кристаллов малахита (б). Друза кристаллов азурита (в). Псевдоморфоза малахита по азуриту, приводящая к зональной окраске образца (г)

Азурит – частый спутник малахита. Из-за сходства состава азурит очень легко перекристаллизовывается в малахит. Таким образом, может образоваться псевдоморфоза малахита по азуриту. Бывает так, что половина кристалла – азурит, а другая – малахит. Хорошо образованные кристаллы малахита весьма редки и часто имеют столбчатый, игольчатый вид, проявляя тенденцию к расщеплению с образованием пучков, пушистых шариков и сферолитов. Некоторые виды кристаллов малахита и азурита представлены на рис. 11.11.

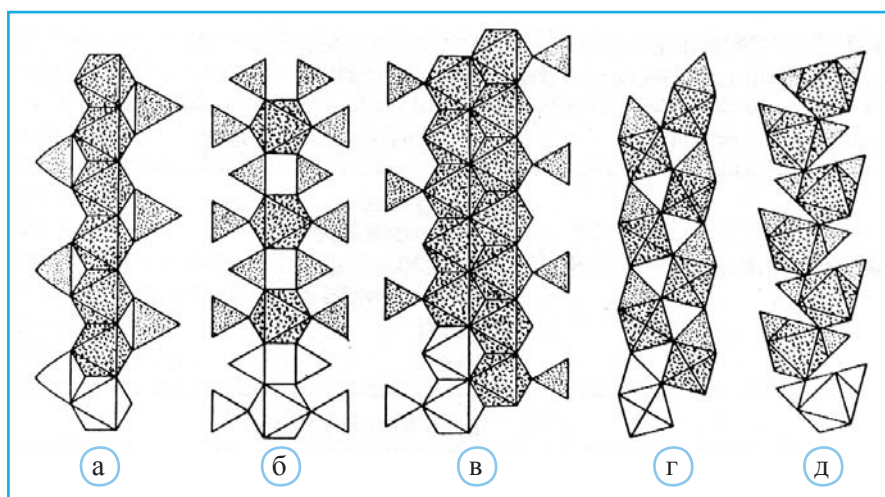
Минерал трона с формулой $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и с необычным сочетанием карбонатного и бикарбонатного анионов находит широкое применение прежде всего как сырье для получения соды – важного вещества при производстве стекла, химических продуктов, моющих средств, бумаги и тканей. Пять тысяч лет назад трона использовалась для бальзамирования в Египте. Структура троны представлена на рис. 11.12.

Результатами ИК-спектроскопии доказано вхождение в структуру карбонатов как групп (ОН), так и молекул H_2O . Поэтому разложение под электронным пучком отдельных элементарных слоев карбонатов связано не с разупорядочением групп CO_3 , а с удалением послойно распределенных в исходных продуктах молекул H_2O . В составе природных карбонатов атомы Н занимают особое положение, так как всегда играют роль мостика: Н-связями соединяются карбонатные группы, формируя анионные группировки разных типов: гантель, цепь, кольцо, слой. Расстояния С–О, превышающие 1.32 Å, указывают на участие в соответствующих вершинах

групп (OH^-) и образование кислых анионов (HCO_3^-). Такая дифференциация отдельных связей C–O (1.367 по сравнению с 1.251 и 1.273 Å) характерна для $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot \text{OH}$, а также NaHCO_3 (1.346 по сравнению с 1.263 и 1.254 Å).



◀ **Рис. 11.12.** Структура троны: а – черные треугольники – анионы CO_3 , зеленые шары – атомы Na, в промежутках – молекулы H_2O , между анионами CO_3 в центре ячейки и на с-ребрах показаны протоны бикарбонатных анионов, вовлеченные в H-связи; б – зеленым цветом выделены тройки связанных по ребрам Na-полиэдров. Между собой их объединяют анионы CO_3 . Красные двойные кружки в центре и на реперных векторах ячейки – расщепленные позиции протонов бикарбонатных анионов (по O’Vannon et al., 2014)



▲ **Рис. 11.13.** Одномерные смешанные комплексы в структурах карбонатов: а – дундазит $\text{PbAl}_2[(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, б – сахамалит-(Ce) $\text{Ce}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_4$, в – артинит $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, г – нескехонит – $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, д – хальконатронит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

В структурах карбонатов отсутствует конденсация треугольных групп $[\text{CO}_3]$, поскольку иначе мостиковый атом кислорода оказался бы пересыщен валентными усилиями от атомов углерода: $4/3 + 4/3 = 2.67$. Поэтому кристаллохимическая классификация карбонатов подобно сульфатам основывается на выделении смешанных каркасов, представляющих в данном случае ассоциацию треугольных групп CO_3^{2-} со следующими по прочности связями после С–О катионными полиэдрами. Некоторые виды цепочечных смешанных комплексов, установленных в структурах карбонатов, представлены на рис. 11.13.

Карбонаты в глубинных геосферах

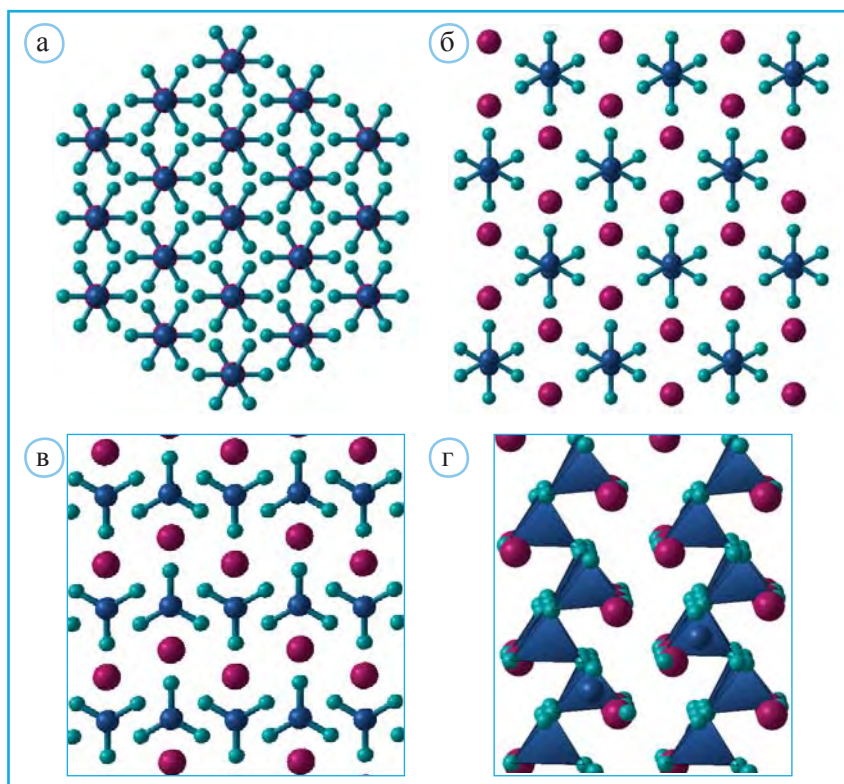
Лишь малая часть планетарного С содержится в земной коре. Главный его резервуар – мантия. Включения карбонатов в алмазах подтверждают их присутствие на глубинах, превышающих 700 км. Мантийный углерод может быть в нейтральной (С), восстановленной (Fe_3C -когенит) или окисленной форме (карбонаты).

Выше отмечено, что кальцит, доломит и магнезит являются наиболее распространенными карбонатами в земной коре. С продуктами их изменений при высоких давлениях и температуре связаны главные формы присутствия углерода в мантии. Трансформация кальцита (плотность 2.71 г/см^3) в арагонит (плотность 2.95 г/см^3) происходит еще в верхней мантии. Также в верхней мантии идет распад доломита на магнезит и арагонит. Склонность к диссоциации в глубинных геосферах у доломита недавно подтверждена экспериментами в камере с алмазными наковальнями. При этом в процессе сжатия между двумя пластинками доломита закладывалась Fe-фольга. Оказалось, что при давлении 66 ГПа и температуре $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, т.е. в условиях, соответствующих нижней мантии, Mg-составляющая доломита при взаимодействии с железом трансформировалась в алмаз + Fe_7C_3 + магнезио-вюстит $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, а Ca-составляющая CaCO_3 образовала мрамор (Dorfman et al., 2018).

В отношении особенностей трансформации кальцита (рис. 11.14, а), перешедшего в арагонит (рис. 11.14, б) на глубинах, больших 1000 км, до последнего времени оставалось много вопросов.

Однако последующие возможные перестройки CaCO_3 в условиях нижней мантии были обоснованы с привлечением методов теоретического моделирования (Oganov et al., 2006). При этом показано, что при давлении больше 42 ГПа образуется пост-арагонитовая фаза (рис. 11.14, в), которая, согласно последним данным, при давлении больше 75 ГПа приобретает подобную пироксенам структуру с цепочками из С-тетраэдров (рис. 11.14, г). В этих двух структурах значительно вырастают к.ч. атомов Са: 12 в пост-арагоните и 10 в пироксеноподобной фазе (Yao et al., 2018).

Структура магнезита MgCO_3 изучена в P,T -условиях, соответствующих переходной зоне и верхней части нижней мантии, а также при изменении парциального давления O_2 . Полученные результаты позволили заключить, что углерод при таких параметрах скорее должен находиться в форме алмаза или карбидов, чем в виде



▲ **Рис. 11.14.** Структура кальцита (а), арагонита (б), постарагонитовой фазы, устойчивой при давлении выше 42 ГПа (в) и пироксеновой формы CaCO_3 , образующейся при давлении выше 75 ГПа (г) (по Oganov et al., 2006)

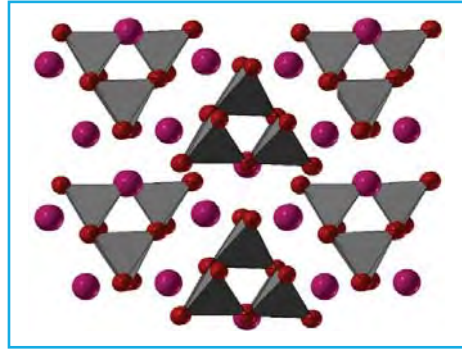
карбонатов. Однако в субдукционных блоках карбонаты могут сохраняться вплоть до нижней границы нижней мантии благодаря более окислительным условиям по сравнению с окружающей мантией (Yao et al., 2018). Ранее на это указали эксперименты Н. Росс (Ross, 1997) и Г. Фике с соавторами (Fiquet et al., 2001), которые обосновали устойчивость магнезита вплоть до 80 ГПа, что соответствует глубинам ~1900 км. Далее было установлено, что при $P > 83$ ГПа в структуре MgCO_3 присутствуют 3-ние кольца C_3O , из тетраэдров, а при возрастании давления до 180 ГПа С-тетраэдры объединяются в цепочки.

В условиях высоких давлений устойчивость карбонатов может быть связана с присутствием Fe. Оно может менять свое спиновое состояние, предохраняя карбонаты от диссоциации на оксиды. Для FeCO_3 переход HS \rightarrow LS у железа допускается в интервале давлений 43–50 ГПа и при температуре 1200 К. Спиновый переход стабилизирует НР-ромбическую (пр.гр. $Pmm2$) Fe-содержащую фазу $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ при более низком давлении (50 ГПа) и температуре (1400 К) по сравнению с магнезитом (Liu et al., 2015). Низкоспиновый ферромагнезит – главный аккумулятор углерода на глубинах, больших 1900 км. Кроме того, благодаря изменению валент-

ности Fe играет важную роль в определении окислительно-восстановительных условий в мантии. При этом высокое содержание Fe достаточно, чтобы управлять окислительно-восстановительным состоянием других элементов, в том числе и углерода.

Выявленное присутствие в высокобарных карбонатах тетраэдров $[\text{CO}_4]$ вместо треугольных анионов CO_3 усилило интерес к ним. В последние десятилетия показано (Oganov et al., 2008; Oganov et al., 2013), что тетраэдры $[\text{CO}_4]$ образуются при давлениях 80–150 ГПа и создают комплексы вплоть до пироксеноподобных цепочек, а в Mg-карбонатах обосновано присутствие тройных тетраэдрических колец C_3O_9 (рис. 11.15).

Однако разнообразие комплексов из CO_4 тетраэдров должно быть значительно меньше по сравнению с силикатами, поскольку вариации углов C–O–C уступают колебаниям значений углов Si–O–Si. Тем не менее подтвердилось, что карбонаты не обязательно должны разлагаться на оксиды под действием высоких давлений, а могут сохраниться при условии перестройки CO_3 треугольников в CO_4 тетраэдры (Boulard et al., 2015).



▲ **Рис. 11.15.** Структура MgCO_3 (пр.гр. $C2/m$), устойчивая в интервале давлений 82–138 ГПа, по Oganov et al., 2013

Каменные деньги из кальцита и арагонита на островах архипелага Яп в Микронезии

Штат Яп входит в состав Федеративных Штатов Микронезии и располагается на нескольких сотнях островов (рис. 11.16, а). Достопримечательность этих мест камни Раи – огромные каменные монеты, представляющие собой диски с отверстием в центре (рис. 11.16, б). Их вес может достигать 5 т, а диаметр – 4 м. Поскольку каменных денег на островах Яп относительно немного – всего около 6800 штук, жители прекрасно знают, кому какой из них принадлежит, и камни переходят из, фигурально выражаясь, кармана в карман, не покидая мест своей столетней дислокации. Раи – местная валюта, имеющая ход наряду с американскими долларами.

Каменные деньги существуют уже много веков. На расстоянии нескольких сот километров от островов Яп расположено островное государство Палау, куда однажды приплыли жители Яп и увидели там огромные каменные глыбы. Это были глыбы арагонита и кальцита, которые им так понравились, что они решили сделать из них деньги. Спросив разрешение у местного вождя и получив согласие, островитяне приступили к делу. Были отобраны самые крепкие мужчины островов Яп,



▲ Рис. 11.16. Федеральные штаты Микронезии на карте мира (а). Каменные монеты (б)

поскольку камни не валялись на дороге, их нужно было, забравшись на скалу, откалывать с помощью топоров. На острова Яп на крепких плотах переправлялись готовые монеты. Но даже в этом случае не всегда получалось преодолеть трудный путь домой, и много каменных денег осталось на дне. На изготовление одного Рая уходило много месяцев. Форма диска – это форма полной Луны. В дырку вставлялись шесты, и монета переносилась. Чем больше размер монеты и чем красивее камень, тем выше ее стоимость.

Историю о столь необычном применении кальцита и арагонита мне рассказал директор магазина-музея камней Ю.А. Иванов, и я решил этим завершить главу о карбонатах, не сомневаясь, что она вызовет интерес и у студентов-геологов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одна из главных задач настоящего курса – знакомство студентов с концепциями и идеями, используемыми в современной структурной минералогии при анализе кристаллических структур. В основном это полуэмпирические правила, которыми на данной стадии развития кристаллохимии пользоваться значительно легче по сравнению с расчетом в вычислительных центрах некоторых вариантов уравнения Шрёдингера.

Приведенный в учебнике систематический анализ структур минералов различных классов представляется весьма перспективным для выявления кристаллохимических факторов, определяющих закономерности строения минералов. Эта задача в последние годы привлекает усилия многих специалистов в области минералогической кристаллографии и кристаллохимии. Несомненно, что именно на этой основе в сочетании с данными петрологии и геохимии возможно фундаментальное решение проблемы конституции минералоподобных соединений для целенаправленного прогнозирования и получения веществ – аналогов различных минералов с комплексом заданных свойств.

- Бажанова З.Г., Оганов А.Р., Джанола О.* Системы Fe–C и Fe–H при давлениях внутреннего ядра Земли // УФН. 2012. № 182. С. 521–530.
- Бажанова З.Г., Ройзен В.В., Оганов А.Р.* Поведение системы Fe–S при высоких давлениях и состав ядра Земли // УФН. 2017. № 187. С. 1105–1113.
- Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Бобров А.В., Литвин Ю.А., Дымищ А.М.* Экспериментальные исследования карбонатно-силикатных систем мантии в связи с проблемой алмазообразования. М.: ГЕОС, 2011. 208 с.
- Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 575 с.
- Зубкова Н.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Чайковский И.И., Япаскурт В.О., Пуцаровский Д.Ю.* Новая высокожелезистая разновидность ссайбелиита и ее кристаллохимические особенности // Зап. РМО. 2020. Т. 149, № 2. С. 72–79.
- Иванов А.А., Воронова М.Л.* Галогенные формации (минеральный состав, типы и условия образования; методы поисков и разведки месторождений минеральных солей). М.: Недра, 1972. 328 с.
- Карбонаты. Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. 496 с.
- Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. I. Хибины, Ловозеро и Сент-Илер // Зап. РМО. 2015. № 4. С. 1–12.
- Либану Ф.* Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. С. 357.
- Литасов К.Д., Шацкий А.Ф.* Современные представления о составе ядра Земли // Геология и геофизика. 2016. № 1. С. 31–62.
- Митчелл Р.С.* Названия минералов. М.: Мир, 1982. 248 с.
- Пеков И.В.* Новые минералы: где их открывают? // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 5. С. 65–74.
- Перчук А.Л., Япаскурт В.О., Подлесский С.К.* Условия формирования и динамика подъема эклогитов Кокчетавского массива (район горы Сулу-Тюбе) // Геохимия. 1998. № 10. С. 979–988.
- Победимская Е.А., Каплунник Л.Н., Петрова И.В., Белов Н.В.* Кристаллохимия сульфидов. Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1983. С. 163.
- Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966.
- Пуцаровский Д.Ю.* Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.

- Пуцаровский Д.Ю., Урусов В.С. Структурные типы минералов. М.: МГУ, 1990. 136 с.
- Пуцаровский Д.Ю. Сколько минералов найдено на Земле и на Луне // Природа. 1995. № 1. С. 117–118.
- Пуцаровский Д.Ю. Открытие и систематика минералов // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 3. С. 88–94.
- Пуцаровский Д.Ю., Пазеро М., Мерлино С., Владыкин Н.В., Зубкова Н.В., Гобечия Е.Р. Кристаллическая структура сейдозерита с повышенным содержанием Zr // Кристаллография. 2002. Т. 47, № 2. С. 232–236.
- Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю. Геология мантии Земли. М.: Геос, 2010. 140 с.
- Пуцаровский Д.Ю., Пуцаровский Ю.М. Новый взгляд на состав и строение глубинных оболочек планет земной группы // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. 2016. № 1. С. 3–9.
- Пуцаровский Д.Ю. Железо и его соединения в ядре Земли: новые данные и идеи // Геохимия. 2019. № 9. С. 936–947.
- Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю. Кристаллохимия сульфатов. Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. Т. 23. М.: ВИНТИ, 1989. 172 с.
- Расцветаева Р.К., Пуцаровский Д.Ю., Спиридонов Э.М., Гекимянец В.И. Кристаллическая структура упорядоченного кальцирхита, $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ // Кристаллография. 1995. Т. 40, № 5. С. 801–811.
- Розен А.М., Зорин Ю.М., Заячковский А.А. Обнаружение алмаза в связи с эклогитами в докембрии Кокчетавского массива // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203, № 3. С. 674–677.
- Руттен М. Происхождение жизни (естественным путем). М.: Мир, 1973. 395 с.
- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974, 264 с.
- Стишов С.М., Попова С.В. Новая плотная модификация окиси кремния // Геохимия. 1961. № 10. С. 837–839.
- Супрычев В.А. Самоцветы. Киев: Наукова Думка, 1980. 216 с.
- Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: МГУ, 1987. 275 с.
- Урусов В.С., Ерёмин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс: Учебник. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2010. 256 с.
- Хейзен Р. История Земли. От звездной пыли – к живой планете. Первые 4 500 000 000 лет. Альпина нон-фикшн, 2015. 346 с.
- Юшкин Н.П. Рожденные из кристаллов? // Наука из первых рук. 2004. V. 0(1). P. 42–54.
- Akaogi M. Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. Special Paper 421 // Advances in High-Pressure Mineralogy. 2007. P. 1–13.
- Akaogi M., Tanaka A., Kobayashi M. et al. High-pressure transformations in NaAlSiO_4 and thermodynamic properties of jadeite, nepheline, and calcium ferrite-type phase // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2002. V. 130(1-2). P. 49–58.
- Alberti A., Sacerdoti M., Quartieri S., Vazzalini G. Heating-induced phase transformation in zeolite brewsterite: new 4- and 5-coordinated (Si,Al) sites // Physics and Chemistry of Minerals. 1999. V. 26. P. 181–186.
- Alvaro M., Domeneghetti M.C., Fioretti A.M. et al. A new calibration to determine the closure temperatures of Fe-Mg ordering in augite from nakhlites // Meteoritics & Planetary Science. 2015. V. 50(3). P. 499–507.
- Andraut D., Fiquet G., Charpin Th., Le Bihan T. Structure analysis and stability field of β -iron at high P and T // American Mineralogist. 2000. V. 85. P. 364–371.

- Antonangeli D., Morard G., Schmerr N.C.* et al. Toward a mineral physics reference model for the Moon's core // *Proc. Nation. Acad. Sci.* 2015. V. 112 (13). P. 3916–3919.
- Anzellini S.* Phase diagram of iron under extreme conditions measured with time resolved methods. *General Physics [physics.gen-ph]*. Paris: Université Pierre et Marie Curie, 2014. <NNT: 2014PA066155>. <tel-01164980>
- Appel P.W.U., Brigatti M.F.* Ludwigite from central Sweden: new data and crystal structure refinement // *Mineralogical Magazine*. 1999. V. 63(4). P. 511–518.
- Báčik P., Miyawaki R., Atencio D., Cámara F., Fridrichová J.* Nomenclature of the gadolinite supergroup // *Eur. J. Mineral.* 2017. V. 29. P. 1–16.
- Badro J.* Spin Transitions in Mantle Minerals // *Ann. Rev. Earth and Planetary Sci.* 2014. V. 42, N1. P. 231–248.
- Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H.* Atlas of zeolite framework types. 5th ed. Elsevier, Amsterdam, 2001. 308 p.
- Barbier J., Park H.* Sr₂B₅O₉OH·H₂O, a synthetic borate related to hilgardite // *Canadian Mineralogist*. 2001. V. 39. P. 129–135.
- Barton I.F.* Trends in the discovery of new minerals over the last century // *Amer. Mineral.* 2019. V. 104, N 5. P. 641–651.
- Bataleva Y., Palyanov Y., Borzdov Y.* Sulfide Formation as a Result of Sulfate Subduction into Silicate Mantle (Experimental Modeling under High P,T-Parameters) // *Minerals*. 2018. V. 8(9). P. 373.
- Bernal J.D.* The origin of life. London: Weidenfeld & Nicolson, 1967.
- Biagioni C., Bindi L., Moëlo Y.* Another step toward the solution of the real structure of zinkenite // *Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2018. V. 233(3-4). P. 269–277.
- Bindi L., Dymshits A.M., Bobrov A.V., Litasov K.D., Shatskyi A.F., Ohtani E., Litvin Yu A.* Crystal chemistry of sodium in the Earth's interior: the structure of Na₂MgSi₅O₁₂ synthesized at 17.5 GPa and 1700 °C // *American Mineralogist*. 2011. V. 96. P. 447–450.
- Bindi L., Menchetti S.* Garavellite, FeSbBiS₄, from the Caspari mine, North Rhine-Westphalia, Germany: composition, physical properties and determination of the crystal structure // *Mineralogy and Petrology*. 2005. V. 85(3–4). P. 131–139.
- Bindi L., Petricek V., Biagioni C., Plasil J., Moelo Y.* Could incommensurability in sulfosalts be more common than thought? The case of meneghinite, CuPb₁₃Sb₇S₂₄ // *Acta Cryst.* 2017. V. B73. P. 369–376.
- Bindi L., Sirotkina E., Bobrov A.V., Walter M.J., Pushcharovsky D., Irifune T.* Bridgmanite-like crystal structure in the novel Ti-rich phase synthesized at transition zone condition // *American Mineralogist*. 2017. V. 102(1). P. 227–230. doi:10.2138/am-2017-5937
- Bindi L., Steinhardt P. J., Yao N., Lu P. J.* Natural Quasicrystals // *Science*. 2009. V. 324(5932). P. 1306–1309. doi:10.1126/science.1170827
- Bove L.E., Gaal R., Raza Z.* et al. Effect of salt on the H-bond symmetrization in ice // *Proc. Nation. Acad. Sci.* 2015. V. 112 (27). P. 8216–8220.
- Boulard E., Pan D., Galli G., Liu Z., Mao W.L.* Tetrahedrally coordinated carbonates in Earth's lower mantle // *Nature Communications*. 2015. V. 6(1). doi:10.1038/ncomms7311
- Boyd F.R., England J.L.* Effects of pressure on the melting of diopside, CaMgSi₂O₆, and albite, NaAlSi₃O₈, in the range up to 50 kb // *J. Geophys. Res.* 1963. V. 68. P. 311–323.
- Bowen N.L.* Evolution of the Igneous Rocks. Princeton: Princeton University Press, 1928. 334 p.

- Bradley A.J., Thewlis J. The Structure of γ -Brass // Proc. Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1926. V. 112(762). P. 678–692. doi:10.1098/rspa.1926.0134
- Bristow J.K., Tiana D., Parker S.C., Walsh A. Defect chemistry of Ti and Fe impurities and aggregates in Al_2O_3 // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2(17). P. 6198–6208. doi:10.1039/c3ta15322c
- Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Y., Polekhovsky Yu.S., Krivovichev S.V., Vereshchagin O.S., Shilovskikh V.V., Krzhizhanovskaya M.G. Negevite, the pyrite-type NiP_2 , a new terrestrial phosphide // American Mineralogist. 2020. V. 105(3). P. 422–427. doi: 10.2138/am-2020-7192
- Brizi E., Molin G., Zanazzi P.F. Experimental study of intracrystalline Fe^{2+} -Mg exchange in three augite crystals: Effect of composition on geothermometric calibration // American Mineralogist. 2000. V. 85. P. 1375–1382.
- Brunet F. Phosphorus, a Minor Element to Track UHP conditions: an Experimental Insight. American Geophysical Union, Fall Meeting 2005, abstract id. V51E-06.
- Brunet F., Chopin C., Seifert F. Phase relations in the MgO - P_2O_5 - H_2O system and the stability of phosphoellenbergerite: petrological implications // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1998. V. 131(1). P. 54–70.
- Brunet F., Flank A., Itié J., Irifune T., Lagarde P. Experimental evidence of sixfold oxygen coordination for phosphorus // American Mineralogist. 2007. V. 92(7). P. 989–993.
- Burns P.C., Grice J.D., Hawthorne F.C. Borate Minerals. Polyhedral clusters and fundamental building blocks // Canadian Mineralogist. 1995. V. 33. P. 1131–1151.
- Bykova E., Dubrovinsky L., Dubrovinskaya N., Bykov M., McCammon C., Ovsyannikov S.V., Liermann H.-P., Kuppenko I., Chumakov A.I., RuĖffer R., Hanfland M., Prakapenka V. Structural complexity of simple Fe_2O at high pressures and temperatures // Nature Communications. 2016. V. 7(10661). P. 1–6.
- Bykova E., Bykov M., Cernok A., Tidholm J., Simak S.I., Hellman O., Belov M.P., Abrikosov I.A., Liermann H.-P., Hanfland M., Prakapenka V.B., Prescher C., Dubrovinskaya N., Dubrovinsky L. Metastable silica high pressure polymorphs as structural proxies of deep Earth silicate melts // Nature Comm. 2018. V. 9. P. 4789. doi: 10.1038/s41467-018-07265-z
- Cameron M., Papike J.J. Structural and chemical variations in pyroxenes // American Mineralogist. 1981. V. 66. P. 1–50.
- Capitani G. Synchysite-(Ce) from Cinquevalli (Trento, Italy): Stacking Disorder and the Polytypism of (Ca,REE)-Fluorcarbonates // Minerals. 2020. V. 10(1). P. 77. doi:10.3390/min10010077
- Chao E.C.T., Fahey J.J., Littler J., Milton D.J. Stishovite, SiO_2 , a very high pressure new mineral from Meteor Crater, Arizona // Journal of Geophysical Research. 1962. V. 67(1). P. 419–421.
- Chopin C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences // Contrib.Mineral. Petrol. 1984. V. 86. P. 107–118.
- Clark G.M., Morley R. Inorganic pyrocompounds $\text{M}[\text{X}_2\text{O}_7]$, X=As, Be, Cr Ge, P, S, Si // Chem. Soc. Rev. 1976. V. 5. № 3. P. 269–295.
- Christ C.L., Clark J.R. A Crystal-Chemical Classification of Borate Structures with Emphasis on Hydrated Borates // Phys. Chem. Minerals. 1977. V. 2. P. 59–87. https://doi.org/10.1007/BF00307525

- Demartin F., Diella V., Gramaccioli, C.M., Pezzotta F.* Schiavinatoite, (Nb,Ta)BO₄, the Nb analogue of behierite // *European Journal of Mineralogy*. 2001. V. 13. № 1. P. 159–165.
- Domeneghetti M.C., Zema M., Tazzoli V.* Kinetics of Fe²⁺-Mg order-disorder in P2₁/c pigeonite // *American Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 1816–1823.
- Dorfman S.M., Badro J., Nabiei F., Prakapenka V.B., Cantoni M., Gillet Ph.* Carbonate stability in the reduced lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 489. P. 84–91.
- Döring G., Sternemann C., Kaprolat A., Mattila A., Hämäläinen K., Schülke W.* Shake-up valence excitations in CuO by resonant inelastic x-ray scattering // *Physical Review B*. 2004. V. 70(8)/ 085115(15). doi:10.1103/physrevb.70.085115
- Droz dov A.P., Eremets M.I., Troyan I.A., Ksenofontov V., Shylin S.I.* Conventional superconductivity at 203 K at high pressures // *Nature*. 2015. V. 525. P. 73–76. doi:10.1038/nature14964
- Du B., Zhang R., Chen K., Mahajan A., Reece M.J.* The impact of lone-pair electrons on the lattice thermal conductivity of the thermoelectric compound CuSbS₂ // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. V. 5(7). P. 3249–3259.
- Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Narygina O., Kantor I., Kuznetsov A., Prakapenka V.B., Vitos L., Johansson B., Mikhaylushkin A.S., Simak S.I., Abrikosov I.A.* Body-centered cubic iron-nickel alloy in Earth's Core // *Science*. 2007. V. 316. P. 1880–1883. doi:10.1126/science.1142105
- Duesler E.N., Chakoumakos B.C., Foord E.E.* Zimbabweite, Na(Pb,Na,K)₂As₄(Ta,Nb,Ti)₄O₁₈, an arsenite-tantalate with a novel corner-linked octahedral sheet // *Amer. Mineral.* 1988. V. 73, N 9-10. P. 1186–1190.
- Duffi Th.S., Zha Ch., Downs R.T., Mao H-K., Hemley R.J.* Elasticity of forsterite to 16 GPa and the composition of the upper mantle // *Nature*. 1995. V. 378. P. 170–173.
- Ehm L., Knorr K., Dera P., Krimmel A., Bouvier P., Mezouar M.* Pressure-induced structural phase transition in the IV–VI semiconductor SnS // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. V. 16(21). P. 3545–3554.
- Ercit T.S., Hawthorne F.C.* Murataite, a UB₁₂ derivative structure with condensed keggin molecules // *Canad. Miner.* 1995. V. 33. P. 1223–1229.
- Ertl A., Henry D.J., Tillmanns E.* Tetrahedral substitutions in tourmaline: a review // *Europ. Journ. Mineral.* 2018. V. 30. P. 465–470.
- Falini G., Fermani S., Gazzano M., Ripamonti A.* Polymorphism and architectural crystal assembly of calcium carbonate in biologically inspired polymeric matrices // *J. Chem. Soc. Dalton Transactions*. 2000. V. 21. P. 3983–3987. doi:10.1039/b003334k
- Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G.* Barium borate β-BaB₂O₄ as a material for nonlinear optics // *Russian Chem. Rev.* 2002. V. 71(8). P. 651–671.
- Fei Y., Li J., Bertka C.M., Prewitt Ch.T.* Structure type and bulk modulus of Fe₃S, a new iron-sulfur compound // *Amer. Miner.* 2000. V. 85. P. 1830–1833.
- Ferraris G.* Highlights in mineralogical crystallography // *Crystallography Rev.* 2016. V. 22(4) P. 280–282. doi:10.1080/0889311x.2016.1157788
- Ferraris G., Ivaldi G., Pushcharovsky D.Y., Zubkova N.V., Pekov I.V.* The crystal structure of delindeite, Ba₂{(Na,K)₃(Ti,Fe)[Ti₂(O,OH)₄Si₄O₁₄](H₂O,OH)₂}, a member of the meroplesiotype bafertisite series // *Canad. Miner.* 2001. V. 39(5). P. 1307–1316.
- Ferraris G., Makovicky E., Merlino S.* Crystallography of Modular Materials. IUCr Monographs in Crystallography. Oxford: Oxford University Press, 2004. 384 p.

- Fiquet G., Guyot F., Kunz M., Matas J., Andrault D., Hanfland M.* Structural refinements of magnesite at very high pressure // *Amer. Miner.* 2002. V. 87. P. 1261–1265.
- Fischer R.A., Campbell A.J., Shofner G.A., Lord O.T., Dera P., Prakapenka V.B.* Equation of state and phase diagram of FeO // *Earth and Planetary Sci. Let.* 2011. V. 304(3–4). P. 496–502. doi:10.1016/j.epsl.2011.02.025
- Funamori N., Jeanloz R., Nguyen H., Kavner A., Caldwell W.A.* High-pressure transformation in MgAl_2O_4 // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. P. 20813–20818.
- Gagné O.C., Hawthorne F.C.* Chemographic exploration of the milarite-type structure // *Canad. Miner.* 2016. V. 54(5). P. 1229–1247.
- Gibbs G.V., Wallace A.F., Zallen R., Downs R.T., Ross N.L., Cox D.F., Rosso K.M.* Bond paths and van der Waals interactions in orpiment, As_2S_3 // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114(23). P. 6550–6557.
- Gorelova L.A., Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S.* High temperature behaviour of danburite-like borosilicates $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M = Ca, Sr, Ba) // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B.* 2015. V. 56(5). P. 189–196.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Aprilis G., Dubrovinsky L.S., Krivovichev S.V.* Pentacoordinated silicon in the high-pressure modification of datolite, $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ // *Inorganic Chemistry Frontiers.* 2018. V. 5(7). P. 1653–1660. doi:10.1039/c8qi00257f
- Gorelov, L.A., Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S., Kasatkin A.V.* High pressure phase transitions of paracelsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 12652. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49112-1>
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Kasatkin A.V., Dubrovinsky L.S.* Compressibility of hingganite-(Y): high-pressure single crystal X-ray diffraction study // *Phys. Chem. Minerals.* 2020. V. 47. P. 22. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01090-x>
- Gourdon O., Gout D., Williams D.J., Proffen T., Hobbs S., Miller G.J.* Atomic Distributions in the γ -Brass Structure of the Cu–Zn System: A Structural and Theoretical Study // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46(1). P. 251–260. doi:10.1021/ic0616380
- Grew E.S., Hystad G., Hazen R.M., Krivovichev S.V., Gorelova L.A.* How many boron minerals occur in Earth's upper crust? // *Amer. Miner.* 2017. V. 102(8). P. 1573–1587. doi:10.2138/am-2017-5897
- Grin Y., Wagner F.R., Armbrüster M., Kohout M., Leithe-Jasper A., Schwarz U., Vedig U., von Schnering G.H.* CuAl_2 revisited: Composition, crystal structure, chemical bonding, compressibility and Raman spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179(6). P. 1707–1719. doi:10.1016/j.jssc.2006.03.006
- Gschneidner K.A., Valletta R.M.* Concerning the crystal structure sequence in the lanthanide metals and alloys; evidence for 4f contribution to the bonding // *Acta Metallurgica.* 1968. V. 16, № 3. P. 477–484.
- Hanawalt J.D., Rinn H.W., Frevel L.K.* Chemical analysis by X-ray diffraction // *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1938. V. 10(9). P. 457–512.
- Hawthorne F.C.* A bond topological approach to borate minerals: A brief review // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B.* 2018. V. 59(3). P. 121–129.
- Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C.* The crystal chemistry of sulfate minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 2000. V. 40(1). P. 1–112.

- Hawthorne F.C., Uvarova Y.A., Sokolova E.* A structure hierarchy for silicate minerals: sheet silicates // *Mineralogical Magazine*. 2018. P. 1–138.
- Hazen R.M.* Evolution of Minerals // *Scientific American*. 2010. V. 302(3). P. 58–65. doi:10.1038/scientificamerican0310-58
- Hazen R.M.* An evolutionary system of mineralogy: Proposal for a classification of planetary materials based on natural kind clustering // *Amer. Miner.* 2019. V. 104. P. 810–816.
- Hazen R.M., Downs R.T., Jones A.P., Kah L.* Carbon mineralogy and crystal chemistry // *Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 75(1). P. 7–46. doi:10.2138/rmg.2013.75.2
- Hazen R.M., Morrison S.M.* An evolutionary system of mineralogy, part I: stellar mineralogy (>13 to 4.6 Ga) // *Amer. Miner.* 2020. V. 105 (in review).
- Hermann A., Mookherjee M.* High-pressure phase of brucite stable at Earth's mantle transition zone and lower mantle conditions // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2016. V. 113(49). P. 13971–13976. doi:10.1073/pnas.1611571113
- Hrubiak R., Meng Y., Shen G.* Experimental evidence of a body centered cubic iron at the Earth's core condition. 2018. arXiv:1804.05109v1 [physics.geo-ph]
- Hu Q., Kim D.Y., Yang W., Yang L., Meng Y., Zhang L., Mao H-K.* FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles // *Nature*. 2016. V. 534(7606). P. 241–244.
- Hu Q., Kim D.Y., Yang W., Yang L., Meng Y., Zhang L., Mao H-K.* Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2017. V. 114(7). P. 1498–1501.
- Huang S., Wu X., Qin S.* Stability and anisotropy of (Fe_xNi_{1-x})₂O under high pressure and implications in Earth's and super-Earth's core // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. Article number 236.
- Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C.* Refinement of the crystal structure of aminoffite // *The Canadian Mineralogist*. 2002. V. 40(3). P. 915–922. doi:10.2113/gscanmin.40.3.915
- Hyde B.* Inorganic and mineral structures reconsidered // *J. Proc. Roy. Soc. N.S.W.* 1986. V. 119. P. 153–164.
- Hyde B.G., Andersson S.* Inorganic crystal structures. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley & Sons, 1989. XVIII + 430 p.
- Highlights in mineralogical crystallography, edited by Th. Armbruster and R.M. Danisi. Berlin: D. De Gruyter, 2015. XII + 201 p.
- Hull A.W.* A new method of chemical analysis // *J. Amer. Chem. Soc.* 1919. V. 41(8). P. 1168–1175. doi:10.1021/ja02229a003
- Ikeda Y., Seko A., Togo I.* Phonon softening in paramagnetic bcc Fe and relationship with pressure-induced phase transition // *Phys. Rev.* 2014. V. B 90(13). P. 134106.
- Irifune T., Fujino K., Ohtani E.* A new high pressure form of MgAl₂O₄ // *Nature*. 1991. V. 349. P. 409–411.
- Jeong H.Y., Lee J.H., Hayes K.F.* Characterization of synthetic nanocrystalline mackinawite: Crystal structure, particle size, and specific surface area // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72(2). P. 493–505.
- Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A., Grice J.D., Kampf A.R., Pekov I.V.* The nomenclature of eudialyte-group minerals // *Canad. Miner.* 2003. V. 41. P. 785–794.
- Kadiyski M., Armbruster T., Günther D., Reusser E., Peretti A.* Johachidolite, CaAl[B₃O₇], a mineralogical and structural peculiarity // *Europ. Journ. Mineral.* 2008. V. 20(5). P. 965–973. doi:10.1127/0935-1221/2008/0020-1824
- Kaminsky F.V.* The Earth's lower mantle. Composition and Structure. Springer, 2017. 331 p.

- Kaneko Sh., Miyahara M., Ohtani E., Arai T., Hirao N., Sato K. Letter. Discovery of stishovite in Apollo 15299 sample // *Amer. Miner.* 2015. V. 100. P. 1308–1311. doi: 10.2138/am-2015-5290
- Kingma K.J., Cohen R.E., Hemley R.J., Mao H.-K. Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures // *Nature*. 1995. V. 374. P. 243–245.
- Krivovichev S. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // *Acta Cryst.* 2012. A68. P. 393–398.
- Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M., Filatov S.K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // *Chem. Rev.* 2013. V. 113(8). P. 6459–6535. doi:10.1021/cr3004696
- Krivovichev S.V. Feldspar polymorphs: diversity, complexity, stability // *Zapiski RMO*. 2020. V. 149 (in press).
- Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K. Crystallography and high-temperature crystal chemistry of anhydrous borosilicates of alkali and alkali-earth metals // *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. P. 1342–1355. <https://doi.org/10.1134/S0022476614070154>
- Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K. Crystalline borosilicates of alkali and alkaline earth metals: hierarchy, fundamental building blocks and thermal expansion // *Physics and Chemistry of Glasses. Europ. Journ. Glass Sci. and Technol. Part B*. 2019. V. 60, № 4. P. 129–139. doi: 10.13036/17533562.60.4.049
- Kudoh Y., Inoue T., Arashi H. Structure and crystal chemistry of hydrous wadsleyite, $\text{Mg}_{1.75}\text{SiH}_{0.5}\text{O}_4$: possible hydrous magnesium silicate in the mantle transition zone // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1996. V. 23(7). P. 461–469.
- Kvashnin A.G., Kruglov I.A., Semenov D.V., Oganov A.R. Iron superhydrides FeH_5 and FeH_6 : stability, electronic properties and superconductivity // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122 (8). P. 4731–4736.
- Lee P.-L., Huang E., Yu S.-C., Chen Y.-H. High-pressure Raman study on anglesite // *World Journal of Condensed Matter Physics*. 2013. V. 3. P. 28–32.
- Li Q., Ma Y., Oganov A.R., Wang H., Wang H., Xu Y., Cui T., Mao H.-K., Zou G. Superhard monoclinic polymorph of carbon // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102(17). doi:10.1103/physrevlett.102.175506
- Likhacheva A.Y., Rashchenko S.V., Musiyachenko K.A., Korsakov A.V., Collings I.E., Hanfland M. Compressibility and structure behaviour of maruyamaite (K-tourmaline) from the Kokchetav massif at high pressure up to 20 GPa // *Mineralogy and Petrology*. 2019. V. 113(5). P. 613. doi: 10.1007/s00710-019-00672-0
- Lima-de-Faria J. Structural classification of minerals. V. 1. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. 143 p.
- Lin C., Hollister L.S., MacPherson G.J., Bindi L., Ma C., Andronicos C.L., Steinhardt P.J. Evidence of cross-cutting and redox reaction in Khatyrka meteorite reveals metallic-Al minerals formed in outer space // *Sci. Rep.* 2017. V. 7(1). doi:10.1038/s41598-017-01445-5
- Lin Y., Hu Q., Meng Y., Walter M., Mao H.-K. Evidence for the stability of ultrahydrous stishovite in Earth's lower mantle // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2020. V. 117 (1). P. 184–189. doi:10.1073/pnas.1914295117
- Litvin Yu.A. High-pressure mineralogy of diamond genesis. In: *Advances in high-pressure mineralogy* (ed. E. Ohtani) // *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* 2007. V. 421. P. 83–103.
- Liu J., Lin J.-F., Prakapenka V.B. High-pressure orthorhombic ferromagnesite as a potential deep-mantle carbon carrier // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 7640.

- Lyubutin I.S., Lin C.-R., Starchikov S.S., Siao Y.-J., Tseng Y.-T.* Synthesis, structural and electronic properties of monodispersed self-organized single crystalline nanobricks of isocubanite CuFe_2S_3 // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 221. P. 184–190.
- Makovicky E.* Rod-based sulphosalt structures derived from the SnS and PbS archetypes // *Eur. J. Mineral.* 1993. V. 5, N 3. P. 545–591.
- Makovicky E.* Modular crystal chemistry of thallium sulfosalts // *Minerals.* 2018. V. 8(11), 478. P. 1–74.
- Marín-Romero J., Fuentes-Cobas L., Rodríguez-Carvajal J., Tabasco-Novelo C., Quintana P.* Structure of a novel spinel $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{2.5/3}\text{O}_4$ by neutron and synchrotron diffraction analysis // *Crystals.* 2017. V. 7(9). P. 280.
- McWilliams R.S., Dalton D.A., Konopkova Z.* et al. Opacity and conductivity measurements in noble gases at conditions of planetary and stellar interiors // *Proc. Nation. Acad. Sci.* 2015. V. 112 (26). P. 7925–7930.
- Mineralogical crystallography / Plášil J., Majzlan J., Krivovichev S. (eds.). EMU Notes in Mineralogy. V. 19. L.: European Mineralogical Union and Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2017. 258 p.
- Mitridis S.* Determination of lattice site location of impurities in compound semiconductors, by transmission electron microscopy // *Physics of Advanced Materials Winter School.* 2008. V. 2011. P. 1–17. <https://www.researchgate.net/publication/274719826>
- Miura H., Niida K., Hirama T.* Mikasaite, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_3$, a new ferric sulphate mineral from Mikasa city, Hokkaido, Japan // *Mineralogical Magazine.* December 1994. V. 58. P. 649–653.
- Mookherjee M., Tsuchiya J., Hariharan A.* Crystal structure, equation of state, and elasticity of hydrous aluminosilicate phase, topaz-OH $(\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2)$ at high pressures // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 2016. V. 251. P. 24–35. doi:10.1016/j.pepi.2015.11.006
- Montagna G., Bigi S., Kónya P., Szakáll S., Vezzalini G.* Chabazite-Mg: a new natural zeolite of the chabazite series // *Amer. Miner.* 2010. V. 95. P. 939–945.
- Moore M.H., Hudson R.G.* Production of complex molecules in astrophysical ices // *Proc. IAU Colloquim.* 2005. N 231. P. 119–132.
- Morrison S.M., Downs R.T., Blake D.F.* et al. Crystal chemistry of martian minerals from Bradbury Landing through Naukluft Plateau, Gale crater, Mars // *Amer. Miner.* 2018. V. 103(6). P. 857–871. doi:10.2138/am-2018-6124
- Mueller R.F., Saxena S.K.* Chemical petrology with applications to The Terrestrial Planets and Meteorites. New York, NY: Springer, 1977. 394 p.
- Murakami M., Hirose K., Kawamura K., Sata N., Ohishi Y.* Post-perovskite phase transition in MgSiO_3 // *Science.* 2004. V. 304. P. 855–858.
- Nestola F., Smyth J.R.* Diamonds and water in the deep Earth: a new scenario // *Intern. Geol. Rev.* 2015. V. 58(3). P. 263–276. doi:10.1080/00206814.2015.1056758
- Nestola F., Korolev N., Kopylova M., Rotiroti N., Pearson D.G., Pamato M.G., Alvaro M., Peruzzo L., Gurney J.J., Moore A.E., Davidson J.* CaSiO_3 perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle // *Nature.* 2018. V. 555(7695). P. 237–241. doi:10.1038/nature25972
- Nishi M., Kuwayama Y., Tsuchiya J., Tsuchiya T.* The pyrite-type high-pressure form of FeOOH // *Nature.* 2017. V. 547(7662). P. 205–208.

- Niu H., Oganov A.R., Chen X.-Q., Li D. Prediction of novel stable compounds in the Mg–Si–O system under exoplanet pressures // *Sci. Rep.* 2015. V. 5(1). doi:10.1038/srep18347
- Norris D.J., Arlinghaus E.G., Meng L., Heiny R., Scriven L.E. Opaline photonic crystals: How does self-assembly work? // *Advanced Materials.* 2004. V. 16(16). P. 1393–1399. doi:10.1002/adma.200400455
- Novak G.A., Gibbs G.V. The crystal chemistry of silicate garnets // *Amer. Miner.* 1971. V. 56, № 5/6. P. 791–825.
- O'Bannon E., Beavers C.M., Williams Q. Trona at extreme conditions: A pollutant-sequestering material at high pressures and low temperatures // *Amer. Miner.* 2014. V. 99(10). P. 1973–1984. doi:10.2138/am-2014-4919
- O'Bannon E.III, Beavers C.M., Kunz M., Williams Q. High-pressure study of dravite tourmaline: Insights into the accommodating nature of the tourmaline structure // *Amer. Miner.* 2018. V. 103. P. 1622–1633.
- Oganov A.R., Glass C.W., Ono S. High-pressure phases of CaCO₃: crystal structure prediction and experiment // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 241. P. 95–103.
- Oganov A.R., Hemley R.J., Hazen R.M., Jones A.P. Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions // *Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 75. P. 47–77.
- Oganov A.R., Martoňák R., Laio A., Raiteri P., Parrinello M. Anisotropy of Earth's D" layer and stacking faults in the MgSiO₃ post-perovskite phase // *Nature.* 2005. V. 438(7071). P. 1142–1144. doi:10.1038/nature04439
- Oganov A.R., Ono S. Theoretical and experimental evidence for a post perovskite phase of MgSiO₃ in Earth's D" layer // *Nature.* 2004. V. 430(6998). P. 445–448.
- Oganov A.R., Ono S. The high-pressure phase of alumina and implications for Earth's D" layer // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2005. V. 102(31). P. 10828–10831. doi:10.1073/pnas.0501800102
- Ohta K., Hirose K., Ichiki M., Shimizu K., Sata N., Ohishi Y. Electrical conductivities of pyrolytic mantle and MORB materials up to the lowermost mantle conditions // *Earth and Planetary Sci. Lett.* 2010. V. 289(3–4). P. 497–502. doi:10.1016/j.epsl.2009.11.042
- Okabayashi S., Yokoyama T., Hirata T., Terakado K., Galimov E.M. Iron isotopic composition of very low-titanium basalt deduced from the iron isotopic signature in Luna 16, 20, and 24 soils // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2020. V. 269. P. 1–14.
- Ono S., Funakoshi K., Nakajima Y., Tange Y., Katsura T. Phase transition of zircon at high P-T conditions // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 147. P. 505–509.
- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. High-pressure phase transition of hematite, Fe₂O₃ // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. V. 65(8–9). P. 1527–1530.
- Otte K., Pentcheva R., Schmahl W.W., Rustad J.R. Pressure-induced structural and electronic transitions in FeOOH from first principles // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80(20). doi:10.1103/physrevb.80.205116
- Owusu M., Jawad H., Lundström T., Rundqvist S. Crystallographic studies of Cr₃P and the solid solution of hydrogen in Zn₃P // *Physica Scripta.* 1972. V. 6. P. 65–70.
- Pakhomova A.S., Bykova E., Bykov M., Glazyrin K., Gasharova B., Liermann H.-P., Mezouar M., Gorelova L.A., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L. A closer look into close packing: pentacoordinated silicon in a high-pressure polymorph of danburite // *IUCrJ.* 2017. V. 4. P. 671–677.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // *Amer. Miner.* 2002. V. 87. P. 1009–1013.

- Papike J.J., Cameron M.* Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest // *Rev. Geophys. and Space Physics.* 1976. V. 14(1). P. 37–80.
- Pasqual D., Molin G., Tribaudino M.* Single-crystal thermometric calibration of Fe–Mg order-disorder in pigeonites // *Amer. Miner.* 2000. V. 85(7–8). P. 953–962.
- Pauling L.* The principles determining the of complex ionic crystals // *J. Amer. Chem. Soc.* 1929. V. 51(4). P. 1010–1026.
- Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F. et al.* Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond // *Nature.* 2014. V. 507. P. 221–224. doi:10.1038/nature13080
- Pekov I.V., Zuvkova N.V., Chaikovskiy I.I., Chirkova E.P., Belakovskiy D.I., Yapaskurt V.O., Bychkova Y.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu.* Krasnoshteinite, $\text{Al}_8[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2](\text{OH})_{16}\text{C}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a new microporous mineral with the novel type of borate polyanion // *Crystals.* 2020. V. 10, № 4. 301. P. 1–14. doi: 10.3390/cryst10040301
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu.* Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal-chemical review // *Acta Cryst.* 2018. V. B74. P. 502–518. doi: 10.1107/S2052520618014403
- Petrushina M.Y., Dedova E.S., Filatov E.Y., Plyusnin P.E., Korenev S.V., Kulkov S.N., Derevyannikova E.A., Sharafutdinov M.R., Gubanov A.I.* Preparation of $\text{Zr}(\text{Mo},\text{W})_2\text{O}_8$ with a larger negative thermal expansion by controlling the thermal decomposition of $\text{Zr}(\text{Mo},\text{W})_2(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Sci. Rep.* 2018. V. 8(1). doi:10.1038/s41598-018-23529-6
- Phillips B.L., Kirkpatrick R.J., Putnis A.* Si,Al ordering in leucite by high-resolution ^{27}Al MAS NMR spectroscopy // *Phys. Chem. Minerals.* 1989. V. 16(6). P. 591–598.
- Plachinda P.A., Dolgikh V.A., Stefanovich S.Y., Berdonosov P.S.* Nonlinear-optical susceptibility of hilgardite-like borates // *Solid State Sci.* 2005. V. 7(10). P. 1194–1200. doi:10.1016/j.solidstatesciences.20/05.05.006
- Purevjav N., Okuchi T., Wang X., Hoffmann C., Tomioka N.* Determination of hydrogen site and occupancy in hydrous Mg_2SiO_4 spinel by single-crystal neutron diffraction // *Acta Crystallographica Section B Structural Science. Crystal Engineering and Materials.* 2018. V. 74(1). P. 115–120. doi:10.1107/s2052520618000616.
- Pushcharovsky D., Pushcharovsky Yu.* The Mineralogy and the Origin of Deep Geospheres: A Review // *Earth-Sci. Rev.* 2012. V. 113, N 2. P. 94–109.
- Pushcharovsky D.Y., Zubkova N.V., Pekov I.V.* Structural chemistry of silicates: new discoveries and ideas // *Struct. Chem.* 2016. V. 27(6). P. 1593–1603. doi:10.1007/s11224-016-0750-9
- Range K.-J., Wildenauer M., Andratschke M.* Crystal structure of tantalum orthoborate, TaBO_4 // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials.* 1996. V. 211(11). doi:10.1524/zkri.1996.211.11.815
- Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* Classification of eudialyte-group minerals // *Geology of Ore Deposits.* 2012. V. 54. P. 487–497.
- Reddy S.M., Johnson T.E., Fischer S., Rickard W.D.A., Taylor R.J.M.* Precambrian reidite discovered in shocked zircon from the Stac Fada impactite, Scotland // *Geology.* 2015. V. 43(10). P. 899–902.
- Redfern S.A.T., Artioli G., Rinaldi R., Henderson C.M.B., Knight K.S., Wood B.J.* Octahedral cation ordering in olivine at high temperature. II: an in situ neutron powder diffraction study on synthetic MgFeSiO_4 (Fa50) // *Phys. Chem. Minerals.* 2000. V. 27(9). P. 630–637.

- Ribbe P.H., Gibbs G.V., Jones N.W.* Cation and anion substitutions in the humite minerals // Mineralogical Magazine. 1968. V. 36. P. 966–975.
- Ristein J.* Diamond surfaces: familiar and amazing // Appl. Phys. 2005. V. A 82(3). P. 377–384. doi:10.1007/s00339-005-3363-5
- Ross N.L.* The equation of state and high-pressure behavior of magnesite // Amer. Miner. 1997. V. 82(7-8). P. 682–688.
- Ross V.* Geochemistry, crystal structure and mineralogy of the sulfides // Econ. Geol. 1957. V. 52. P. 755–774.
- Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Merlino S.* Essential features of the polytypic charoite-96 structure compared to charoite-90 // Mineralogical Magazine. 2011. V. 75(6). P. 2833–2846.
- Saxena S.K., Dubrovinsky L.S., Häggkvist P.* X-ray evidence for the new phase of β -iron at high temperature and high pressure // Geophys. Res. Lett. 1996. V. 23. P. 2441–2444.
- Schlemper E.O., Sen Gupta P.K., Zoltai T.* Refinement of the structure of carnallite, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{KCl}_3$ // Amer. Miner. 1985. V. 70 (11). P. 1309–1313.
- Schmidt M.W., Finger L.W., Angel R.J., Dinnebier R.E.* Synthesis, crystal structure, and phase relations of AlSiO_3OH , a high-pressure hydrous phase // Amer. Miner. 1998. V. 83. P. 881–888.
- Schmøkel M.S., Bjerg L., Cenedese S., Jørgensen M.R.V., Chen Y.-S., Overgaard J., Iversen B.B.* Atomic properties and chemical bonding in the pyrite and marcasite polymorphs of FeS_2 : a combined experimental and theoretical electron density study // Chem. Sci. 2014. V. 5(4). P. 1408–1421.
- Schneider H., Schreuer J., Hildmann B.* Structure and properties of mullite: A review // J. Europ. Ceramic Soc. 2008. V. 28(2). P. 329–344.
- Schultz P., Nietschke F., Wagner G., Eikemeier C., Eisenburger L., Oeckler O.* The crystal structures of $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ (Boulangerite) – A phase transition explains seemingly contradictory structure models // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 2017. V. 643(21). P. 1531–1542.
- Sherman D.M.* The composition of the Earth's core: constraints on S and Si vs. temperature // Earth and Planetary Science Letters. 1997. V. 153(3-4). P. 149–155.
- Shorikov A.O., Roizen V.V., Oganov A.R., Anisimov V.I.* Role of temperature and Coulomb correlation in the stabilization of the CsCl -type phase in FeS under pressure // Phys. Rev. B. 2018. V. 98(9). P. 094112.
- Shpotyuk O., Baláž P., Bujňáková Z., Ingram A., Demchenko P., Shpotyuk Y.* Mechanochemically driven amorphization of nanostructured arsenicals, the case of $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ // J. Materials Sci. 2018. V. 53(19). P. 13464–13476.
- Silva J.C.M., De Abreu H.A., Duarte H.A.* Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces – a DFT study // RSC (Royal Soc. of Chem.) Advances. 2015. V. 5(3). P. 2013–2023.
- Smart L.E., Moore E.A.* Solid state chemistry: An introduction Fourth edition. CRC Press, Taylor & Francis group, 2012. 494 p.
- Smith P., Garcia Blanco S., Rivoir L.* The crystal structure of anhydrous zinc metaborate $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$ // Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. 1964. V. 119. P. 375–383.

- Smith P.P.K., Buseck P.R.* Carbyne forms of carbon: Do they exist? // *Science*. 1982. V. 216(4549). P. 984–986. doi:10.1126/science.216.4549.984
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock J., Richardson S.H., Wang W.* Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // *Science*. 2016. V. 354(6318). P. 1403–1405. doi:10.1126/science.aal1303
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A.* Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 225–242.
- Speziale S., Milner A., Lee V.E., Clark S.M., Pasternak M.P., Jeanloz R.* Iron spin transition in Earth's mantle // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2005. V. 102(50). P. 17918–17922. doi:10.1073/pnas.0508919102
- Starke U., Meier W., Rath C., Schardt J., Weiß W., Heinz K.* Phase transition and atomic structure of an Fe₃Si(100) single crystal surface // *Surface Sci.* 1997. V. 377-379. P. 539–543.
- Stavrou E., Yao Y., Goncharov A.F., Lobanov S.S., Zaug J.M., Liu H., Greenberg E., Prakapenka V.B.* Synthesis of xenon and iron–nickel intermetallic compounds at Earth's core thermodynamic conditions // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 120. P. 096001-096001-6.
- Strunz H.* Classification of borate minerals // *Eur. J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 225–232.
- Strunz H., Nickel E.* Mineralogical tables. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 2001. 870 p.
- Tateno S., Hirose K., Komabayashi T., Ozawa H., Ohishi Y.* The structure of Fe-Ni alloy in Earth's inner core // *Geophys. Res. Lett.* 2012. V. 39. L12305. doi:10.1029/2012GL052103.
- Tateno S., Kuwayama Y., Hirose K., Ohishi Y.* The structure of Fe–Si alloy in Earth's inner core // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 418. P. 11–19.
- Thompson J.B. Jr.* Biopyribols and polysomatic series // *Amer. Miner.* 1978. V. 63. P. 239–249.
- Tschauner O.* High-pressure minerals // *Amer. Miner.* 2019. V. 104(12). P. 1701–1731. doi:10.2138/am-2019-6594
- Tschauner O.* High-pressure minerals // *Amer. Miner.* 2019. V. 104(12). P. 1701–1731. doi:10.2138/am-2019-6594
- Tsujino N., Nishihara Yu., Nakajima Y. et al.* Equation of state of γ -Fe: Reference density for planetary cores // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2013. Vol. 375. P. 244–253.
- Veblen D.R., Burnham Ch.W.* New biopyriboles from Chester, Vermont. II. The crystal chemistry of jimthompsonite, clinojimthompsonite, and chesterite and the amphibol-mica reaction // *Amer. Miner.* 1978. V. 63(11–12). P. 1053–1073.
- Vegas Á.* Concurrent pathways in the phase transitions of alloys and oxides: Towards an unified vision of inorganic solids / Vegas A. (ed.) *Inorganic 3D Structures. Structure and Bonding*. doi:10.1007/978-3-642-20341-1. Springer, 2011. V. 138. P. 133–198. Berlin, Heidelberg. doi: 10.1007/430_2010_38
- Vilà-Nadal L., Cronin L.* Design and synthesis of polyoxometalate-framework materials from cluster precursors // *Nature Rev. Materials*. 2017. V. 2(10). P. 17054.
- Wacey D., Urosevic L., Saunders M., George A.D.* Mineralisation of filamentous cyanobacteria in Lake Thetis stromatolites, Western Australia // *Geobiology*. 2018. V. 16(2). P. 203–215. doi:10.1111/gbi.12272
- Wang T., Song X., Xia H.H.* Equatorial anisotropy in the inner part of Earth's inner core from autocorrelation of earthquake coda // *Nature Geosci.* 2015. V. 8(3). P. 224–227.

- Weerasinghe G.L., Needs R.G., Pickard Ch.J. Computational searches for iron oxides at high pressures // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2015. V. 27. 455501. 19. doi:10.1088/0953-8984/27/45/455501. <https://arxiv.org/pdf/1508.05247.pdf>
- White T.J., Hyde B.G. A description of the leucophoenicite family of structures and its relation to the humite family // *Acta Crystallographica Section B Structural Sci.* 1983. V. 39(1). P. 10–17.
- Wicks J.K., Smith R.F., Fratanduono D.E., Coppari F., Kraus R.G., Newman M.G., Rygg J.R., Eggert J.H., Duffy T.S. Crystal structure and equation of state of Fe-Si alloys at super-Earth core conditions // *Sci. Advances*. 2018. V. 4(4). eaa05864. doi: 10.1126/sciadv.aao5864
- Wieczorek M.A. The interior structure of the Moon: What does geophysics have to say? // *Elements*. 2009. February. V. 5. P. 35–40. doi:10.2113/gselements.5.1.35
- Whittaker A.G., Kintner P.L. Carbon: Observations on the new allotropic form // *Science*. 1969. V. 165(3893). P. 589–591. doi:10.1126/science.165.3893.589-591
- Whittaker A.G., Wolten G.M. Carbon: A suggested new hexagonal crystal form // *Science*. 1972. V. 178(4056). P. 54–56. doi:10.1126/science.178.4056.54
- Wu X., Meng D., Han Y. Occurrence of “monalbite” in nature: a TEM study // *Earth and Planetary Sci. Lett.* 2004. V. 222(1). P. 235–241.
- Xu S., Lin J.-F., Morgan D. Iron partitioning between ferropericlasite and bridgmanite in the Earth’s lower mantle // *J. Geophys. Res. Solid Earth*. 2017. V. 122. P. 1074–1087. doi:10.1002/2016JB013543
- Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Y., Selivanova E.A., Men’shikov Y.P., Britvin S.N. Armbrusterite, $K_5Na_6Mn^{3+}Mn_{14}^{2+}[Si_9O_{22}]_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O$, a new Mn hydrous heterophyllosilicate from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia // *Amer. Miner.* 2007. V. 92(2–3). P. 416–423.
- Yang P., Armbruster Th. X-ray single-crystal structure refinement of NH_4 -exchanged heulandite at 100 K // *Europ. J. Mineral.* 1998. V. 10(3). P. 461–471.
- Yang H., Konzett J., Prewitt Ch.T. Crystal structure of a new (21)-clinopyribole synthesized at high temperature and pressure // *Amer. Miner.* 2001. V. 86. P. 1261–1266.
- Yao X., Xie C., Dong X., Oganov A.R., Zeng O. Novel high-pressure calcium carbonates // *Phys. Rev.* 2018. V. B 98. P. 014108(8).
- Zhang Li, Popov D., Meng Y., Wang J., Ji Ch., Li B., Mao H.-K. In-situ crystal structure determination of seifertite SiO_2 at 129 GPa: Studying a minor phase near Earth’s core–mantle boundary // *Amer. Miner.* 2016. V. 101. P. 231–234.
- Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Pekov I.V., Yapaskurt V.O. Crystal chemistry of chlormagaluminite, $Mg_4Al_2(OH)_{12}Cl_2(H_2O)_2$, a natural layered double hydroxide // *Minerals*. 2019. V. 9(4). P. 221. doi: 10.3390/min9040221
- Zhou B., Michaelis V.K., Pan Y., Yao Y., Tait K.T., Hyde B.C., Wren J.E.C., Sherriff B.L., Kroeker S. Crystal structure refinements of borate dimorphs inderite and kurnakovite using 11B and 25Mg nuclear magnetic resonance and DFT calculations // *Amer. Miner.* 2012. V. 97(11–12). P. 1858–1865. doi:10.2138/am.2012.4020
- Zhu J.H., Fu Q.S., Xue Y.Q., Cui Z.X. Comparison of different models of melting transformation of nanoparticles // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 4462–4469. doi: 10.1007/s10853-016-9758-1

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ – ЗНАЧИМЫЕ СОБЫТИЯ, НОВЫЕ ОРИЕНТИРЫ И ТРАЕКТОРИИ РАЗВИТИЯ	8
Глава 2. ОТКРЫТИЕ, СИСТЕМАТИКА И ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛОВ	14
Открытие новых минералов.....	14
Сколько минералов найдено на Земле и на Луне?.....	17
Почему ученые «охотятся» за новыми минералами?.....	18
Что означают названия минералов?	19
Базы рентгенографических данных	22
Новые подходы к систематике минералов.....	27
Эволюция минерального мира.....	30
Глава 3. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА, САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ	36
Структурный тип меди	37
Структурный тип вольфрама	39
Структурный тип магния.....	40
Плотнейшие упаковки в структурах простых веществ	41
Интерметаллиды	42
Структуры замещения	43
Структуры внедрения	44
Структуры интерметаллидов с особым характером атомной упаковки	48
Правило валентно-электронной концентрации.....	51
Квазикристаллы среди минералов	52
Полиморфные формы железа и его соединения в ядрах Земли и планет земной группы	57
(Fe,Ni)-сплавы в ядре Земли	60
Минералогически возможные соединения железа в ядре Земли (силициды и карбиды железа)	60
Железо в ядрах планет земной группы	63

Глава 4. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА НЕМЕТАЛЛОВ	68
Структуры инертных газов	68
Инертные газы, водород и метан в земной коре и глубинных геосферах	69
Газогидраты: структура, ресурсы и возможная роль в геологических процессах	70
Газогидраты и транспортировка газов по газопроводам.....	72
Палеоцен/эоценовый термический максимум и газогидраты	73
Инертные газы, водород и лед внутри глубинных оболочек Земли и планет Солнечной системы	74
Структуры элементов VII, VI и V групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева.....	77
Минералогическая кристаллография углерода.....	81
Алмаз – стратегический вид минерального сырья	83
Кристаллические структуры алмаза и других полиморфных модификаций углерода	84
Образование алмаза	87
Включения в алмазе.....	90
Алмазы и кимберлитовый вулканизм.....	91
Алмазы в лампроитовых трубках	94
Алмазы в продуктах извержений вулканов и офиолитах.....	97
Модельные эксперименты по синтезу алмаза	99
Бриллиантовая огранка алмаза	100
Глава 5. ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ГАЛОГЕНИДОВ	102
Галогениды с общей формулой АВ.....	103
Галогениды с общей формулой АВ ₂	106
Глава 6. ОКСИДЫ И ГИДРОКСИДЫ	111
Новый взгляд на строение Земли	111
Оксиды, представляющие геофизический интерес	112
Оксиды со структурным типом галита NaCl.....	113
Изменение электронной структуры в атомах переходных элементов в глубинных геосферах	114
Ионные аккумуляторы со структурным типом NaCl.....	118
Структурный тип перовскита	119
Структуры других оксидов железа и алюминия в глубинных геосферах.....	124
Минералы со структурными типами оксидов титана.....	127
Плотные структуры оксидов.....	130
<i>Структуры оксидов M₂O</i>	130
<i>Структуры оксидов MO</i>	131
<i>Оксиды с общей формулой MO₂</i>	133
<i>Сложные оксиды со структурой пирохлора A₂B₂O₇ и их производные</i>	134

<i>Сложные оксиды ABO_4</i>	139
<i>Минералы супергруппы шпинели AB_2O_4</i>	141
Структуры гидроксидов	144
Структурные особенности минералов железо-марганцевых конкреций (ЖМК)	148
Глава 7. СУЛЬФИДЫ	152
Общая характеристика.....	152
Классификация сульфидов.....	156
Тетраэдрические структуры сульфидов.....	164
Структуры дисульфидов.....	168
Сульфиды с кластерными полиэдрическими группами	170
Простые сульфиды неполновалентных элементов	175
Структуры сульфосолей	177
Сульфосолевые нити в структурах минералов.....	179
Сульфиды железа в ядре Земли	188
Глава 8. СИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ	191
Общая характеристика структурных особенностей силикатов	191
Распространенность силикатов в природе и их применение в технологиях	195
Структурная минералогия силикатов	197
Ортосиликаты	197
<i>Структурный тип оливина</i>	198
<i>Другие высокобарные ортосиликаты, минералогически возможные в верхней мантии и в переходной зоне</i>	200
<i>Структурный тип граната</i>	206
<i>Силикаты алюминия – индикаторы условий метаморфизма</i>	208
<i>Структурные типы топаза и циркона</i>	212
Кристаллохимические особенности природных фосфатов	214
Структурные типы апатита-бритолита, витлокита и вивианита	216
Замещение кремния на фосфор в структурах минералов	219
Силикаты с островными группировками из $[SiO_4]$ -тетраэдров	220
Кольцевые силикаты	223
Сдвоенные кольцевые комплексы в структурах силикатов	231
Структурные типы силикатов с цепочками SiO_3 .	
Породообразующие пироксены	232
Структурные типы пироксеноидов	237
Силикаты с разветвленными (Si,O) -комплексами	239
Структурные принципы ленточных силикатов: амфиболы, биопириболы и др.	240
Основные типы слоистых силикатов	248
<i>Политипия в слюдах</i>	250
<i>Ленточно-слоистые и смешанослоистые силикаты</i>	252
<i>Структурные особенности гетерофилосиликатов</i>	258

Каркасные силикаты	259
<i>Полиморфные модификации SiO₂</i>	260
<i>Полевые шпаты</i>	265
<i>Состав и структуры фельдшпатоидов</i>	269
<i>Смена структурных типов в процессе магматической дифференциации</i>	271
Особенности состава, строения и технологически важные свойства клатрасилов и цеолитов	274
Глава 9. СУЛЬФАТЫ	282
Общая характеристика	282
Структуры с островными комплексами	282
Одномерные и слоистые смешанные комплексы в структурах сульфатов	286
Структуры сульфатов со смешанными каркасами	289
Особенности сульфатных структур	290
Глава 10. БОРАТЫ	292
Общая характеристика боратных минералов	292
Структуры, содержащие (B,O)-анионы из тетраэдров	293
Структуры, содержащие (B,O)-анионы из треугольников	299
Структуры с одновременным присутствием В-тетраэдров и В-треугольников	302
Глава 11. КАРБОНАТЫ	309
Общая характеристика	309
Кристаллохимия тригональных карбонатов	309
Ромбические карбонаты	312
Структурная минералогия других распространенных карбонатов	316
Карбонаты в глубинных геосферах	319
Каменные деньги из кальцита и арагонита на островах архипелага Яп в Микронезии	321
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	323
ЛИТЕРАТУРА	324

Научное издание

Дмитрий Юрьевич Пушчаровский

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Книга выпущена издательством МЦГК «ГЕОКАРТ»
при участии ООО «Издательство ГЕОС»

Редактор издательства: *Л.В. Филиппова*
Компьютерная верстка *М.В. Старшовой*

Издательство МЦГК «ГЕОКАРТ»
Московская обл., г. Красногорск, ул. Успенская, д. 12
E-mail: geokart@hotmail.ru

При участии издательства ГЕОС
119017, Москва, Пыжевский пер., 7, к. 332
Тел./факс: (495) 959-35-16, 8-926-222-30-91
email: geos-books@yandex.ru
www.geos-books.ru

ООО ИПК «Панорама»
Подписано к печати 00.00.2020
Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Уч. изд. л. 37,0
Тираж 200 экз. Заказ №

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного электронного оригинал-макета
в ОАО «Альянс «Югполиграфиздат»», ООО ИПК «Панорама»
400001, г. Волгоград, ул. КИМ, 6. Тел. (8442) 26-60-10, 97-49-40