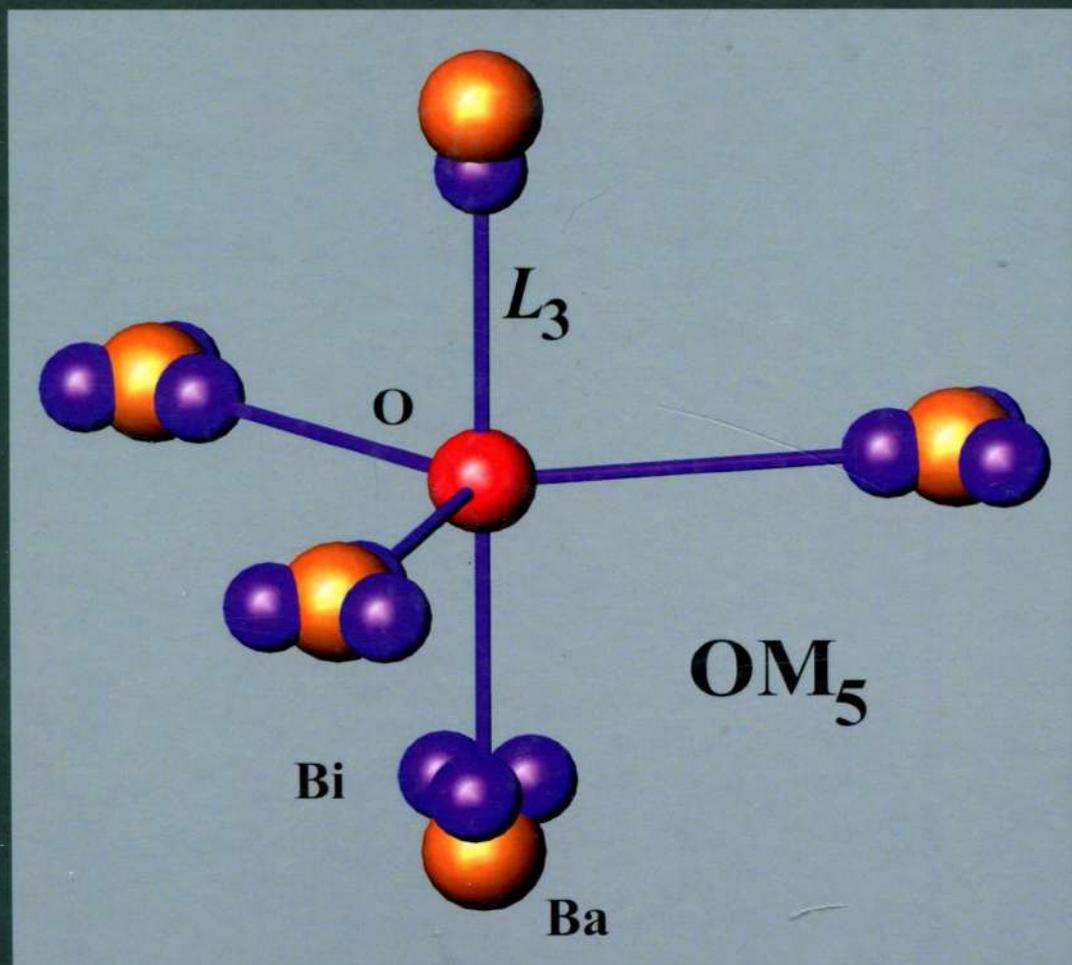




САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛО ХИМИЯ

С. К. Филатов  
С. В. Кривовичев  
Р. С. Бубнова



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

С. К. Филатов, С. В. Кривовичев,  
Р. С. Бубнова

# СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

*Учебник*



ИЗДАТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 548  
ББК 24  
Ф51

Авторы: д-р геол.-минерал. наук, проф. С. К. Филатов (С.-Петербург. гос. ун-т); д-р геол.-минерал. наук, проф., чл.-корр. РАН С. В. Кривовичев (С.-Петербург. гос. ун-т); д-р хим. наук, проф. Р. С. Бубнова (Институт химии силикатов РАН, С.-Петербург. гос. ун-т)

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. Н. В. Чежина (Институт химии С.-Петербург. ун-та);  
д-р хим. наук, проф. А. Е. Лапшин (Институт химии силикатов РАН)

*Рекомендовано к печати  
учебно-методической комиссией по УГСН 05.00.00 Науки о Земле  
Санкт-Петербургского государственного университета*

**Филатов С. К., Кривовичев С. В., Бубнова Р. С.**

Ф51 Систематическая кристаллохимия: учебник. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2019. — 231 с.  
ISBN 978-5-288-05958-2

Кристаллохимия как основа учения об атомно-молекулярном строении вещества и взаимосвязи кристаллической структуры и свойств химических соединений естественно разделяется на две части: установление и изучение общих принципов кристаллического строения вещества, с одной стороны, и описание кристаллических структур соединений разных классов — с другой. Первая часть изложена в опубликованном в 2018 г. учебнике «Общая кристаллохимия», второй части посвящается настоящее издание, в котором вначале даются структуры простых веществ (самородных элементов): неметаллов, металлов и близких к ним по составу и строению интерметаллидов, фаз внедрения и т. п., затем излагаются структуры галогенидов, оксидов и халькогенидов. Основной объем учебника отводится кислородным соединениям с кислотными радикалами типа  $\text{TO}_3$  и  $\text{TO}_4$  ( $\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$  и др.), которые представляют более половины химических соединений, включаемых обычно в химические и физические справочники. Описываются также соединения с комплексами оксоцентрированных (в общем случае анионоцентрированных) тетраэдров.

Учебник рекомендуется учащимся бакалавриата, магистратуры и аспирантуры, молодым ученым и преподавателям, специализирующимся в науках о Земле, химии, фундаментальном материаловедении, металлургии, физике, почвоведении, генетике и других естественных науках.

УДК 548  
ББК 24

*Издано на средства Санкт-Петербургского государственного университета*

© Санкт-Петербургский  
государственный университет, 2019  
© С. К. Филатов, С. В. Кривовичев,  
Р. С. Бубнова, 2019

ISBN 978-5-288-05958-2

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	7
Введение. Система представления кристаллических структур .....	9
<b>ЧАСТЬ 1. СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ (САМОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ) И РОДСТВЕННЫХ ИМ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>13</b>
<b>Глава 1. Структуры простых веществ (самородных элементов) .....</b>	<b>13</b>
1.1. Разделение простых веществ на металлы и неметаллы .....	13
1.2. Самородные элементы .....	14
1.3. Молекулярные структуры простых веществ .....	15
1.4. Атомные структуры простых веществ .....	20
1.5. Структуры металлов и их твердых растворов .....	24
Рекомендуемая литература .....	26
<b>Глава 2. Структуры соединений, родственных простым веществам .....</b>	<b>27</b>
2.1. Интерметаллиды .....	27
2.2. Структуры металлических фаз внедрения .....	31
2.3. Структуры соединений мелких атомов (B, C, Si, N) между собой .....	33
Рекомендуемая литература .....	34
<b>ЧАСТЬ 2. СТРУКТУРЫ ГАЛОГЕНИДОВ, ОКСИДОВ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ .....</b>	<b>35</b>
<b>Глава 3. Кристаллические структуры галогенидов .....</b>	<b>36</b>
3.1. Химическая связь в галогенидах .....	36
3.2. Галогениды типа АВ .....	37
3.3. Галогениды типа АВ <sub>2</sub> .....	38
Рекомендуемая литература .....	39
<b>Глава 4. Структуры оксидов .....</b>	<b>40</b>
4.1. Структуры простых оксидов .....	40
4.2. Структуры двойных оксидов .....	49
Рекомендуемая литература .....	55

<b>Глава 5. Структуры сульфидов и других халькогенидов .....</b>	<b>56</b>
5.1. Химическая связь в сульфидах .....	56
5.2. Сульфиды с донорно-акцепторной связью .....	57
5.3. Сульфиды с донорно-акцепторной и ковалентной связью .....	58
5.4. Сульфиды с донорно-акцепторной и металлической связью .....	59
5.5. Сульфиды с ионно-ковалентно-металлической связью .....	60
5.6. Молекулярные сульфиды .....	60
Рекомендуемая литература .....	61
<b>ЧАСТЬ 3. КРИСТАЛЛОХИМИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>62</b>
<b>Глава 6. Систематика и прочностные свойства кислородных соединений .....</b>	<b>62</b>
6.1. Химическая связь в солях кислородных кислот .....	62
6.2. Постановка задачи .....	63
6.3. Параметры систематики .....	64
6.4. Общие черты полимеризации радикалов $\text{TO}_3$ и $\text{TO}_4$ в различных классах кислородных соединений .....	68
6.5. Геометрия кристаллических структур кислородных соединений как функция отношения $\text{O/T}$ .....	69
6.6. Прочностные свойства кислородных соединений как функция остаточного заряда тетраэдра $\text{TO}_4$ / треугольника $\text{TO}_3$ .....	69
6.7. Прочность кислородных соединений с высоковалентными, средневалентными и низковалентными центральными атомами ....	72
Рекомендуемая литература .....	73
<b>Глава 7. Структуры карбонатов, нитратов и боратов с изолированными треугольными радикалами .....</b>	<b>74</b>
7.1. Общие сведения .....	74
7.2. Безводные карбонаты, нитраты и бораты кальцитового и арагонитового строения .....	74
7.3. Водные карбонаты .....	82
7.4. Карбонаты — кристаллохимические геотермометры и геобарометры .....	85
Рекомендуемая литература .....	86
<b>Глава 8. Бораты: уникальные черты кристаллохимии .....</b>	<b>87</b>
8.1. Место боратов в структурной химии и структурной минералогии .....	87
8.2. Координация атомов бора и кислорода в боратах .....	90
8.3. Борокислородные группы .....	92
8.4. Обозначения борокислородных жестких групп и иных анионных комплексов .....	97
8.5. Реберносвязные тетраэдры $\text{BO}_4$ .....	98
8.6. Статистика встречаемости борокислородных группировок .....	99

8.7.	Длины и углы связей в $\text{VO}_3$ - и $\text{VO}_4$ -полиэдрах .....	100
8.8.	Анализ длин связей мостиковых атомов кислорода в боратах .....	100
8.9.	Ангармонизм термических смещений катионов и генерация второй гармоники .....	101
	Рекомендуемая литература .....	102
<b>Глава 9.</b>	<b>Бораты: кристаллические структуры и их <math>t</math>-<math>p</math>-<math>x</math>-преобразования .....</b>	<b>103</b>
9.1.	Выборочное описание кристаллических структур боратов .....	103
9.2.	$t$ - $p$ - $x$ -преобразования кристаллических структур боратов .....	110
	Рекомендуемая литература .....	122
<b>Глава 10.</b>	<b>Кристаллохимия силикатов и алюмосиликатов. Общие положения .....</b>	<b>123</b>
10.1.	Значение силикатов в природе, промышленности и быту .....	123
10.2.	Кремнекислородные полиэдры и химическая связь в силикатах .....	123
10.3.	Кристаллохимические классификации силикатов .....	125
10.4.	Октаэдрические силикаты: систематика, примеры структур .....	128
10.5.	Основные черты кристаллохимии тетраэдрических силикатов .....	130
	Рекомендуемая литература .....	133
<b>Глава 11.</b>	<b>Структуры силикатов с конечными линейными группами тетраэдров .....</b>	<b>134</b>
11.1.	Структуры ортосиликатов .....	134
11.2.	Структуры диортосиликатов .....	141
11.3.	Силикаты, содержащие группы $\text{SiO}_4$ и $\text{Si}_2\text{O}_7$ в одной структуре .....	143
	Рекомендуемая литература .....	143
<b>Глава 12.</b>	<b>Кольцевые силикаты .....</b>	<b>144</b>
12.1.	Структуры берилла и родственных ему минералов .....	144
12.2.	Группа турмалина .....	147
12.3.	Силикаты с тройными и четверными кольцами .....	150
	Рекомендуемая литература .....	150
<b>Глава 13.</b>	<b>Цепочечные силикаты и алюмосиликаты .....</b>	<b>151</b>
13.1.	Разнообразие цепочек, кратных пироксеновой .....	152
13.2.	Структуры пироксенов ( <i>Pyroxenes</i> ) .....	152
13.3.	«Брусковое» представление кристаллических структур, основанных на пироксеновых цепочках .....	156
13.4.	Структуры амфиболов ( <i>Amphiboles</i> ) .....	157
13.5.	Многорядные ленты .....	160
13.6.	Трубчатые силикаты .....	162
	Рекомендуемая литература .....	164

<b>Глава 14. Слоистые силикаты .....</b>	<b>165</b>
14.1. Общие сведения .....	165
14.2. Систематика и структура слоистых силикатов и алюмосиликатов .....	167
14.3. Вычисление формул слоистых силикатов и алюмосиликатов .....	169
14.4. Политипия слюд .....	170
Рекомендуемая литература .....	171
<b>Глава 15. Каркасные алюмосиликаты .....</b>	<b>172</b>
15.1. Каркасные алюмосиликаты — соединения, производные от кремнезема .....	172
15.2. Общие черты строения полевых шпатов .....	173
15.3. Метод экспериментального определения Al—Si-упорядочения .....	174
15.4. Al—Si-упорядочение в различных полевых шпатах .....	175
15.5. Расщепление позиций катионов .....	177
15.6. Моделирование термических преобразований полевых шпатов .....	178
15.7. Содалиты .....	180
15.8. Цеолиты .....	182
15.9. Терморентгенография гидросодалитов .....	184
15.10. Атомно-молекулярная картина ионного обмена по данным рентгеноструктурного анализа .....	184
Рекомендуемая литература .....	186
<b>ЧАСТЬ 4. КРИСТАЛЛОХИМИЯ — МЕЖДИСЦИПЛИНАРНАЯ НАУКА .....</b>	<b>187</b>
<b>Глава 16. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров .....</b>	<b>187</b>
16.1. Введение. Интеграция науки .....	187
16.2. Становление научного направления .....	189
16.3. Рождение альтернативной кристаллохимии на вулкане .....	191
16.4. Принципы строения эксгальционных минералов-оксосолей и вулканических газов. Естественная систематика оксосолей .....	195
16.5. Атомы, химическая связь и прочностные свойства оксосолей .....	199
16.6. Генезис минералов, содержащих тетраэдры $OA_4$ .....	201
Рекомендуемая литература .....	203
<b>Заключение .....</b>	<b>204</b>
<b>Литература .....</b>	<b>209</b>
<b>Предметный указатель .....</b>	<b>217</b>
<b>Сокращения .....</b>	<b>230</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Кристаллохимия является фундаментальной наукой о взаимосвязи химического состава, кристаллического строения и свойств вещества, направление исследований которой разделяется на две части: с одной стороны, изучение общих принципов и закономерностей кристаллического строения, с другой — конкретное описание кристаллических структур соединений разных классов. Первая часть представлена тем же авторским коллективом в учебнике «Общая кристаллохимия» (2018), второй части посвящается настоящая «Систематическая кристаллохимия», или описательная кристаллохимия. Особое внимание в ней уделено практически важным соединениям и порообразующим минералам.

Изложение ведется от простого к сложному. Вначале описываются структуры простых веществ (самородных элементов): неметаллов молекулярного и атомного строения, металлов, их твердых растворов и близких к ним по составу и строению соединений, затем излагаются структуры галогенидов, оксидов и халькогенидов. Половина объема учебника отводится кислородным соединениям с кислотными радикалами типа  $\text{TO}_3$  и  $\text{TO}_4$  ( $\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$  и т. п.). Эти вещества представляют большую часть химических соединений, включаемых в химические и физические справочники. Кроме того, они составляют почти всю массу земной коры.

В учебнике также дается авторское изложение принципов альтернативной кристаллохимии соединений с комплексами оксоцентрированных тетраэдров. Причем впервые в подобном издании эта тема систематически привлекается для более глубокого понимания процессов и продуктов вулканических эксгаляций с использованием десятков примеров из перечня порядка 50 новых минеральных видов, открытых авторами.

Традиционные сведения о предшествующих изданиях подобного профиля, о научных и учебных центрах, представляемых авторами, и о самих авторах были

кратко даны в «Общей кристаллохимии». Эти два учебника взаимосвязаны и дополняют друг друга.

Кроме того, стремясь достичь возможно большей ширины охвата излагаемого материала и желая развить уже имеющиеся в учебной литературе положения, мы решили включить в учебник более подробно результаты, полученные научными коллективами, в которых работают авторы книги, — кафедры кристаллографии Института наук о Земле (ИНоЗ) Санкт-Петербургского государственного университета и лаборатории структурной химии оксидов (ЛСХО) Института химии силикатов РАН. За фундаментальный вклад в создание учебника мы благодарим наших коллег — имена многих из них можно видеть в списке литературы.

Как и «Общая кристаллохимия», данный учебник подготовлен для использования на двух уровнях. На начальном этапе можно ограничиться основным текстом — шрифт с засечками. Чтобы получить дополнительный объем знаний, необходимо усвоить информацию, представленную более мелким шрифтом. Эти дополнительные сведения предназначены прежде всего для магистрантов, аспирантов и молодых специалистов.

Мы благодарим наших рецензентов — профессоров, докторов химических наук Н. В. Чежину и А. Е. Лапшина — за полезные замечания и ценные советы. При оформлении рукописи большую помощь оказали молодые сотрудники ЛСХО ИХС РАН и кафедры кристаллографии ИНоЗ СПбГУ. Хочется отметить канд. геол.-минер. наук Андрея Шаблинского, способствовавшего написанию этого учебника на всех этапах. Особую признательность авторы выражают Валентине Юхно за работу с текстами, рисунками, цитируемой литературой, а также кандидату геол.-минер. наук Людмиле Гореловой и Наталии Дмитриевой за оформление рисунков.

## ВВЕДЕНИЕ.

### Система представления кристаллических структур

Исторически первыми были попытки подразделения химических соединений (вначале это были в основном природные вещества — минералы<sup>1</sup>) на группы по преобладающему металлу: золото, серебро, соединения меди, железа и т.п. Но выделяемая по такому признаку совокупность минералов оказывалась лишенной химической и структурной общности, в одну группу могли попасть, например, *самородная медь* Cu, *малахит*  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , *тенорит* CuO и др.

В настоящее время счет известных химических соединений ведется на миллионы, количество расшифрованных кристаллических структур составляет сотни тысяч, а число минеральных видов приближается к шести тысячам. Уже со второй половины прошлого столетия справочные многотомные издания (Crystal Structures [1], Structure Reports) не успевали отражать поток новых расшифровок. Надвигавшийся в области структурной химии коллапс удалось предотвратить благодаря созданию компьютерных баз структурных данных. В области неорганической химии таковой является прежде всего база Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [2], она содержит сведения о химическом составе, симметрии и параметрах решетки, координатах и термических смещениях атомов, которые позволяют вычислять длины и углы химических связей и строить изображения кристаллических структур, а также библиографию по кристаллическому строению неорганических веществ. В органической химии подобной базой является Cambridge Structural Database (CSD) [3]. Эта база включает в себя аналогичные сведения об углеродсодержащих, главным образом органических соединениях,

<sup>1</sup> Здесь и далее названия минералов при их упоминании в содержательных разделах текста выделены курсивом, номера этих страниц выносятся в предметный указатель минералов. Примечания пронумерованы независимо по главам.

что позволяет быстро ориентироваться в современной структурной информации. Подробно эти и другие базы структурных данных и программы визуализации кристаллических структур описаны в гл. 4 учебника «Общая кристаллохимия» [4].

Используемая в настоящем учебнике систематика химических соединений основывается на том, что современные классификации неорганических соединений построены по двум основным признакам: а) анионной части (или ее отсутствию); б) кристаллическому строению. В минералогии подобную классификацию по химическому составу и кристаллическому строению разработал Хуго Штрунц (Hugo Strunz, 1941), сегодня она известна как классификация минералов Никеля — Штрунца [5; 6]<sup>2</sup>. По анионному составу соединения подразделяются на классы химических соединений. Классы обычно располагают в соответствии с положением анионообразующего химического элемента в Периодической системе. Таким образом, в предлагаемой «Систематической кристаллохимии» сначала идут простые вещества (в минералогии — самородные элементы), которые вообще не имеют анионов. В качестве примеров простых веществ можно назвать полиморфные модификации углерода алмаз и графит, а также  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фазы железа; ромбическую и моноклинную серу. Вместе с металлами удобно рассматривать их твердые растворы и соединения, близкие к металлам по кристаллическому строению: соединения металла с металлом (интерметаллиды); соединения металлов с мелкими атомами неметаллов H, B, C, N, или фазы внедрения (сталь, чугун и т. п.); некоторые другие родственные простым веществам соединения.

Составляя обзор накопившегося множества химических соединений, можно было бы ограничиться рассмотрением только наиболее важных структурных типов вещества с приведением примеров природных и синтетических соединений, входящих в эти структурные типы. Но и структурных типов насчитываются тысячи для неорганических соединений и на порядок больше — для органических. Наименее драматично обстоит дело с минералами, их известно гораздо меньше, а кристаллическое строение почти каждого из них определено.

Однако разделение веществ только по типу кристаллических структур также оказывается недостаточным. Например, к структурному типу галита, помимо галогенидов (NaCl *галит*, KCl *сильвин* и др.), относятся оксиды (MgO *периклаз*), сульфиды (PbS *галенит*), карбиды (TiC). А такие, казалось бы, антагонисты, как металлы и инертные газы, имеют одинаковый тип кристаллической структуры — кубическую плотнейшую упаковку (*c. m.* Cu).

Можно сказать, что идеальная систематика химических соединений отсутствует. Поэтому, выбирая систему изложения материала, мы старались учитывать химический состав выбранной совокупности соединений, цели и задачи систематики, профиль читателей, учащихся.

---

<sup>2</sup> Пятое и шестое издания Х. Штрунц публиковал совместно с К. Теннисон (Christel Tennyson); последние, с 2001 г., опубликованы совместно с Э. Никелем (Ernest Henry Nickel).

Далее в соответствии с Периодической системой выделяются химические соединения с анионами, но без анионных комплексов, таких как кислотные остатки в форме радикалов. Таковыми являются галогениды с анионами  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и др., оксиды с анионом  $O^{2-}$ , халькогениды с анионами  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$  и т. п.

Наконец, описываются соединения с анионными комплексами типа  $CO_3$  в карбонатах,  $SiO_4$  — в силикатах и т. п., т. е. дается систематическая кристаллохимия кислородных соединений — они доминируют как в химии (по количеству широко распространенных соединений), так и в природе (по встречаемости).

В пределах каждого класса осуществляется подразделение в соответствии с особенностями кристаллического строения соединений, прежде всего по их *размерности* — количеству измерений пространства (0, 1, 2, 3 в трехмерном пространстве), в которых наиболее прочные фрагменты структуры (обычно полианионы) бесконечны.

Хорошо известно, например, первичное деление силикатов [7, 8] на 0D островные линейные и кольцевые; 1D цепочечные и ленточные; 2D слоистые; 3D каркасные структуры. Осуществляется и более дробное деление на группы, структурные типы и т. п. Так, среди островных силикатов выделяют, например, группу *оливина* и группу *гранатов*. Среди кольцевых силикатов популярна группа *турмалина*. В цепочечных силикатах доминируют группы *пироксенов* и *амфиболов*. Яркие представители слоистых силикатов объединяются в группу *слюд*, каркасных силикатов — в группы *полевых шпатов*, *цеолитов* и др. В современной структурной минералогии часто встречается дополнительное деление на супергруппы минералов<sup>3</sup> — сначала выделяют супергруппу, которая подразделяется на группы, например супергруппы турмалинов и др.

В данном учебнике акцент делается на неорганической химии и структурной минералогии, поэтому значительная часть систематической кристаллохимии посвящается кислородным соединениям. Их общей чертой является присутствие атомных группировок — радикалов, чаще всего кислотных остатков, которые остаются после замены в кислоте водорода металлом. Наиболее важными радикалами являются тетраэдрические группы  $[Si^{4+}O_4]^{4-}$ ,  $[P^{5+}O_4]^{3-}$ ,  $[S^{6+}O_4]^{2-}$  и др. и треугольные группы, например  $[C^{4+}O_3]^{2-}$ . Такие радикалы сохраняют остаточный отрицательный заряд, благодаря чему способны присоединять катионы с образованием солей.

В кристаллохимии соединений разных классов для каждого класса создается своя систематика. По мере необходимости при изложении *описательной*, или *систематической*, *кристаллохимии* можно обращаться к конкретной систематике требуемого класса соединений.

<sup>3</sup> Читателю в случае необходимости предлагается самостоятельно обратиться к определению понятий супергруппы и группы минералов и их иерархии согласно [Mills S. T., Hattert F., Nickel E. H., Ferraris G. The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals // Eur. J. Mineral. 2009. Vol. 21. P. 1073–1080].

По мере обнаружения новых химических соединений и расшифровки их кристаллических структур возникает необходимость во все более детальной систематике. Классическим примером является история развития кристаллохимии силикатов от первой лаконичной систематики Брэгга — Махачки [7] до хронологически последней всеобъемлющей систематики силикатов Фридриха Либав (Friedrich Karl Franz Liebau) [8] (см. разд. 10.3). Цепочечные силикаты включают теперь, кроме исходной пироксеновой цепочки с периодом повторяемости в 2 тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$ , цепочки с более высокой периодичностью вплоть до 19 тетраэдров. Кратность таких цепочек также возросла с двух — в амфиболовых (двухрядных) лентах до трех — в трехрядных лентах, четырех — в четырехрядных и т.д. вплоть до множества в многорядных силикатах и до бесконечности в двумерной тетраэдрической сетке слюд и других слоистых силикатов и алюмосиликатов. А сульфиды делятся по типу химической связи на структуры, образованные донорно-акцепторной связью, а также донорно-акцепторной связью при участии ковалентной или металлической связей и т.п.

Специфика каждого класса кислородных соединений определяется особенностями радикалов. А поскольку в кислородных соединениях *лигандами* (атомами, расположенными в вершинах полиэдров) всех полиэдров-радикалов являются в основном атомы кислорода и гидроксильные группы, то специфика каждого класса кислородных соединений определяется в значительной мере свойствами *центрального атома* радикала: кремния — в силикатах, серы — в сульфатах, углерода — в карбонатах. По этой причине изложение систематической кристаллохимии кислородных соединений начинается с анализа роли центральных атомов.

# Часть 1

## СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ (САМОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ) И РОДСТВЕННЫХ ИМ СОЕДИНЕНИЙ

### Глава 1. СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ (САМОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ)

#### 1.1. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ

Кристаллические структуры простых веществ можно разделить на молекулярные и атомные структуры неметаллов и структуры металлов. Распределение химических элементов по этим группам, согласно И. Нарай-Сабо [9], дано в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Химические элементы с металлическими, молекулярными и атомными структурами

Металлические структуры													Атомные структуры		Молекулярные структуры			
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	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	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac**																

\* Лантаноиды: Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

\*\* Актиниды: Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lw

Традиционно химические элементы делятся на *металлы* и *неметаллы* по их свойствам. Согласно Лоренцу, кристаллическая структура металла построена из жестких сфер (катионов металла), в промежутках между которыми распределены обобществленные электроны. Благодаря этому металлы и проявляют электропроводность, высокую теплопроводность, блеск, ковкость и другие характерные для металлов свойства.

Следует отметить неоднозначность разделения химических элементов на металлы и неметаллы. В молекулярных структурах селена и теллура молекулами являются не конечные группы атомов, а бесконечные цепи; а в структурах As, Sb и Bi в роли молекул выступают бесконечные слои. Аналогично графит, отнесенный к атомным структурам, может рассматриваться также как молекулярный кристалл, сложенный бесконечными слоями-молекулами. И даже такое атомное соединение, как алмаз, при желании можно отнести к молекулярным структурам с единственной молекулой, «бесконечной» (в атомных масштабах) в трех измерениях. Структуры благородных газов состоят из изолированных атомов, но место этих структур скорее среди молекулярных кристаллов, поскольку между атомами действуют остаточные связи.

Неоднозначность возрастает вследствие существования многих простых веществ в виде различных кристаллических модификаций. Например, одной из находок последних лет является обнаружение *фуллеренов* — полиморфных модификаций углерода. Фуллерены построены из молекул состава  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и др., напоминающих футбольный мяч с олимпийской символикой (обладающих осями симметрии пятого и шестого порядков), вследствие чего такие структуры никак нельзя назвать атомными.

Г. Б. Бокий разделил химические элементы на металлы и неметаллы по кристаллохимическому признаку — в соответствии с координационными числами атомов в простом веществе: неметаллы проявляют *к. ч.* не выше 4, металлы — 6, 8 или 12 [10].

На вопрос, является ли олово неметаллом (*серое олово*, *с. т.* алмаза, *к. ч.* 4), Г. Б. Бокий ответил однажды: «Если у олова координационное число 4, значит, оно неметалл». Добавим, что в белом олове *к. ч.* Sn 6, и это, по Бокию, металл. Нараи-Сабо (см. табл. 1.1) также относит олово как к металлическим (*белое олово*), так и к атомным (*серое олово*) кристаллам.

## 1.2. САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Ряд простых веществ встречается в природе в самородном виде, преимущественно металлы, все они характеризуются низкой окисляемостью, в основном это элементы *семейства платиноидов* (Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd), *группы меди* (Cu, Ag, Au), *семейства железа* (Fe, Co, Ni, главным образом в метеоритах), редко и в небольших количествах встречаются в природе самородные Zn, Hg, In, Sn, Pb, предположительно также Al, Cd и др. В основном *самородные металлы* имеют *п. к. у.*, *п. г. у.*, *о. и.*, *к.*<sup>1</sup>, упаковку, изредка — несколько искаженные кубические структуры. Из неметаллов в самородном виде известны C; As, Sb, Bi; S, Se, Te; все они, кроме алмаза, имеют молекулярные структуры [10; 11].

---

<sup>1</sup> Аббревиатура терминов расшифрована в конце книги в списке сокращений.

### 1.3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Для молекулярных структур характерны два типа химической связи: ковалентная связь внутри молекул и *вандерваальсова связь* (остаточная) между молекулами. Формирование структур простых неметаллических веществ с ковалентной связью описывается, за редкими исключениями, *правилом Юм-Розери*.

Число ближайших к атому соседей по ковалентной связи равно  $8 - N$ , где  $N$  — количество электронов во внешней оболочке атома (номер группы).

#### 1.3.1. VIII группа (инертные газы)

«Молекула» *инертного газа* состоит из одного атома (по Юм-Розери:  $8 - 8 = 0$  — ноль соседей по ковалентной связи), т. е. кристаллы инертных газов представляют собой тривиальный случай молекулярных структур. В остальном инертные газы полностью отвечают представлениям о молекулярных химических соединениях: атомы в них электронейтральны, поэтому между атомами отсутствует электростатическое взаимодействие, характерное для ионных кристаллов. В то же время атомы инертных газов имеют завершенное электронное строение, и потому они не образуют ковалентных связей. Кроме того, атомы инертных газов имеют сферическую симметрию, они не являются полярными, вследствие чего в них не проявляются межмолекулярные электростатические взаимодействия диполь-дипольного типа. Несмотря на это кристаллы инертных газов существуют, и достигается это за счет вандерваальсовых сил электростатического взаимодействия между наведенными, постоянно изменяющимися во времени диполями.

Гелий даже при исключительно низких температурах переводится в твердое состояние только под давлением. Остальные инертные газы кристаллизуются при атмосферном давлении в структуре с *кубической плотнейшей упаковкой*, в качестве примера рассмотрим далее неон.

**Гелий Не.** Известны три полиморфные модификации гелия: при самой низкой температуре — объемноцентрированная кубическая фаза (*с. т.  $\beta$ -Fe*, длина связи Не—Не равна  $3.56 \text{ \AA}$  при  $1.73 \text{ К}$  и  $29 \text{ атм.}$ ), которая при слегка повышенной температуре переходит в плотнейшую гексагональную упаковку (*с. т. Mg*, Не—Не =  $3.47 \text{ \AA}$  при  $3.95 \text{ К}$  и  $129 \text{ атм.}$ ), а при  $16 \text{ К}$  и  $1255 \text{ атм.}$  — в кубическую плотнейшую упаковку (*с. т. Cu*, Не—Не =  $3.00 \text{ \AA}$ ).

**Неон Ne, с. т. Cu.**  $T \text{ } 3.3 \text{ К}$ , *кубич. с., пр. гр.  $Fm\bar{3}m$* ,  $a = 4.52 \text{ \AA}$ ,  $Z \text{ } 4$ ,  $D_x = 1.44 \text{ г/см}^3$ , *к. ч. 12* (рис. 1.1, а). Поделив пополам межатомные расстояния: (Не  $3.00$ , Не  $3.20$ , Ar  $3.84$ , Kr  $3.95$ , Xe  $4.44$ ,  $\text{\AA}$ ), получаем радиусы вандерваальсового взаимодействия атомов инертных газов в кристаллическом состоянии (рис. 1.1, б); они возрастают при увеличении номера элемента.

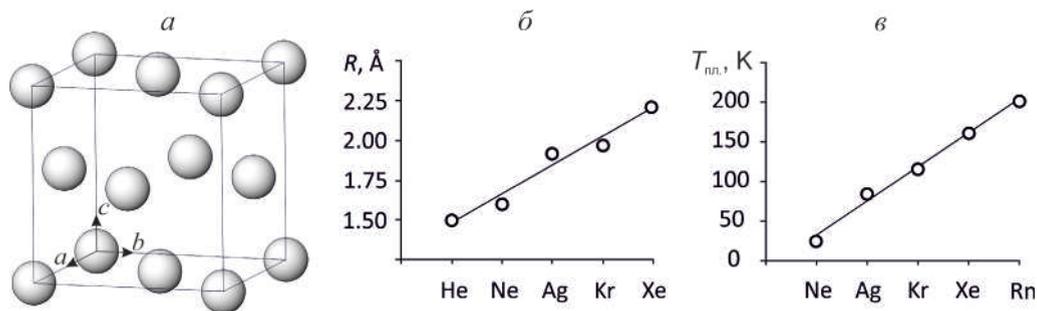


Рис. 1.1. Инертные газы: а — кристаллическая структура; б — атомные радиусы; в — температура плавления

Говоря вообще, в ряду He—Rn увеличивается размер атомов (рис. 1.1, б), в связи с чем соединения становятся более прочными: возрастает температура плавления (рис. 1.1, в), понижаются термическое расширение и сжимаемость. Это согласуется с представлениями о том, что вандерваальсовы силы очень слабы, действуют только между поверхностями молекул и потому оказываются тем большими, чем больший размер имеет молекула и, следовательно, больше ее поверхность.

Термическое расширение кристаллического неона в интервале 5–23 К взлетает почти в 40 раз и устремляется практически в бесконечность ( $1723 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 23 К), что и вызывает плавление Ne при 25 К.

Следствием слабых остаточных связей между атомами инертных газов являются низкие прочностные характеристики их кристаллов: низкая температура плавления (Ne 25 К, Ar 84 К, Kr 116 К, Xe 161 К, Rn 202 К) (см. рис. 1.1, в), высокие значения коэффициентов термического расширения (линейный коэффициент,  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ : Ne 46, 337 и 1723 при 5, 10 и 23 К соответственно; Ar 667 при 80 К; Kr 430 при 100 К; Xe 421 при 155 К) и коэффициентов сжимаемости (средний линейный коэффициент,  $10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ : Ne 1006 при 4 К; Kr 560 при 77 К) и т.д.

Для сравнения средний коэффициент линейного термического расширения неорганических соединений может быть оценен в  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Можно видеть, что термическое расширение инертных газов в кристаллическом состоянии на порядки превосходит среднее значение, характерное для неорганических соединений.

Сходные кристаллические структуры и свойства демонстрируют молекулярные соединения, образованные сферическими (неполярными) молекулами. Сферическую форму молекул можно представить как результат их трехмерного вращения. Вращающиеся двухатомные молекулы водорода  $\text{H}_2$  располагаются в кристаллической структуре по позициям гранецентрированной кубической упаковки (плотность равна  $0.088 \text{ г/см}^3$  при 4.2 К). Такие вещества, как  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ , вблизи температур плавления также приобретают

высокосимметричную *г. и. к.* упаковку за счет вращения электронейтральных молекул. Подробнее вращение как форма теплового движения атомов и молекул в кристаллических веществах рассмотрено в «Общей кристаллохимии» на примере *нормальных парафинов* (разд. 6.3.4).

### 1.3.2. VII группа (галогены)

**С. т. хлора  $\text{Cl}_2$**  (ICSD # 24653, 18154, 201696)<sup>2</sup>, *ромбич. с., пр. гр. Стса*,  $a = 6.24$ ,  $b = 4.48$ ,  $c = 8.26 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 2.03 \text{ г/см}^3$ , *к. ч. Cl 1*. Два атома хлора образуют по ковалентному механизму электронейтральную неполярную молекулу-гантель  $\text{Cl}_2$ . Такие молекулы имитируют в ромбической структуре  $\text{Cl}_2$  паркетную кладку (рис. 1.2, *a*), связи между молекулами — вандерваальсовы. Расстояние Cl—Cl в молекуле равно  $2.02 \text{ \AA}$ , между молекулами —  $3.34 \text{ \AA}$ , отсюда атомный радиус Cl может быть оценен как  $1.01 \text{ \AA}$ , вандерваальсовый радиус Cl равен  $1.67 \text{ \AA}$ . Аналогично образуются изоструктурные молекулярные соединения  $\text{Br}_2$  (ICSD # 24019) —  $a = 6.67$ ,  $b = 4.48$ ,  $c = 8.72 \text{ \AA}$  при 123 К и  $\text{I}_2$  (ICSD # 24009) —  $a = 7.255$ ,  $b = 4.79$ ,  $c = 9.78 \text{ \AA}$  при 298 К). *Кубическая модификация  $\beta\text{-F}_2$*  изоструктурна с  $\text{O}_2$  при 50 К.

*Атомные радиусы галогенов*, определенные из кратчайших межатомных расстояний, равны: F  $0.71$ , Cl  $1.01$ , Br  $1.14$ , I  $1.33 \text{ \AA}$  (рис. 1.2, *б*). По мере увеличения размера (и поверхности) молекул в ряду  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  *температура плавления* этих молекулярных веществ возрастает:  $-220$ ,  $-101$ ,  $-7$ ,  $114^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 1.2, *в*).

### 1.3.3. VI группа (кислород и халькогены)

**Структуры кислорода.** Кислород образует молекулярные кристаллы с расстоянием O—O =  $1.208 \text{ \AA}$  между атомами в молекуле  $\text{O}_2$ . Известны три кристаллические модификации кислорода, построенные из двухатомных молекул  $\text{O}_2$  (с одним соседом, вопреки правилу Юм-Розери  $8 - 6 = 2$ ): *ромбическая  $\alpha$ -фаза* ниже 24 К, *ромбоэдрическая  $\beta$ -фаза* в интервале 24–44 К и *кубическая  $\gamma$ -фаза* между 44 и 45 К (точка плавления). В последней фазе перед плавлением молекулы  $\text{O}_2$  вращаются, и центры сфер находятся на расстоянии  $3.68 \text{ \AA}$  друг от друга.

**Структуры халькогенов.** В кристаллических структурах *серы, селена и теллура*, как и следует из правила Юм-Розери  $8 - 6 = 2$ , каждый атом имеет два ближайших соседа по ковалентной связи, что ведет к образованию либо колец  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_6$  и  $\text{S}_{12}$ , либо цепочек в гексагональных модификациях Se и Te.

<sup>2</sup> Нередко для кристаллической структуры какого-либо минерала в базе ICSD содержатся несколько \*.cif-файлов (entries), содержащих соответственно результаты нескольких уточнений структуры. В таком случае обычно приводится несколько ссылок (entries ICSD) — в первую очередь наиболее ранние, а также одни из последних по времени — как правило, наиболее точные структурные данные (entries ICSD).

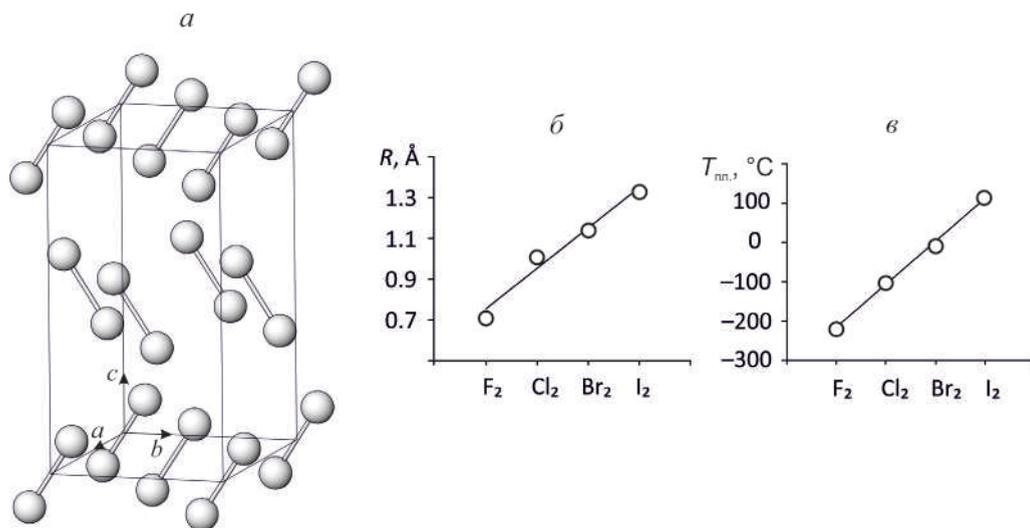


Рис. 1.2. Галогены: а — кристаллическая структура (на примере Cl<sub>2</sub>); б — атомные радиусы; в — температура плавления

**С. т. серы α-S** (ICSD # 38147, 43251). Низкотемпературная (в том числе в атмосферных условиях) полиморфная модификация, ромбич. с., пр. гр. *Fddd*,  $a = 10.46$ ,  $b = 12.87$ ,  $c = 24.49$  Å,  $Z$  128, к. ч.  $S$  2, стабильна при комнатной температуре. Гофрированные кольца  $S_8$  (рис. 1.3, а) расположены столбиком (на рисунке изображены два кольца из бесконечной колоды), гофрировка видна на другой серии колец, расположенных перпендикулярно плоскости рисунка. Расстояния S—S в кольце равны 2.05 Å. При 95.6°C ромбическая фаза превращается в моноклинную β-модификацию, устойчивую до плавления при 122°C. Ромбическо-моноклинное полиморфное превращение серы представляет собой исключение из тенденции повышения симметрии вещества с ростом температуры.

**С. т. серы γ-S** (ICSD # 28140–28144). Относительно высокотемпературная модификация (метастабильна ниже 95.6°C), монокл. с., пр. гр. *P2<sub>1</sub>*,  $a = 10.88$ ,  $b = 10.76$ ,  $c = 10.72$  Å,  $\beta = 95.64^\circ$ ,  $Z$  48, к. ч.  $S$  2 при -53°C. Моноклинная структура, как и ромбическая, сложена восьмерными кольцами  $S_8$ . Известна также ромбоэдрическая модификация серы с кольцами  $S_6$ .

Ярко-желтые конусы серы на вулканах (в-н Мутновский на п-ве Камчатка, в-н Менделеева на о. Кунашир и др.) могут быть представлены обоими полиморфами: в холодной зоне они ромбические, в горячей, вблизи жерла серного конуса, — моноклинные. А рентгенофазовый анализ, выполненный в комнатных условиях, зафиксирует в обоих случаях присутствие ромбической модификации.

**С. т. селена Se**. Стабилен металлический темносерый Se, гексагон. с., пр. гр. *C3<sub>2</sub>*,  $a = 4.36$ ,  $c = 4.96$  Å,  $Z$  3,  $D_x = 4.81$  г/см<sup>3</sup>, к. ч.  $Se$  2. Структура выполнена спи-

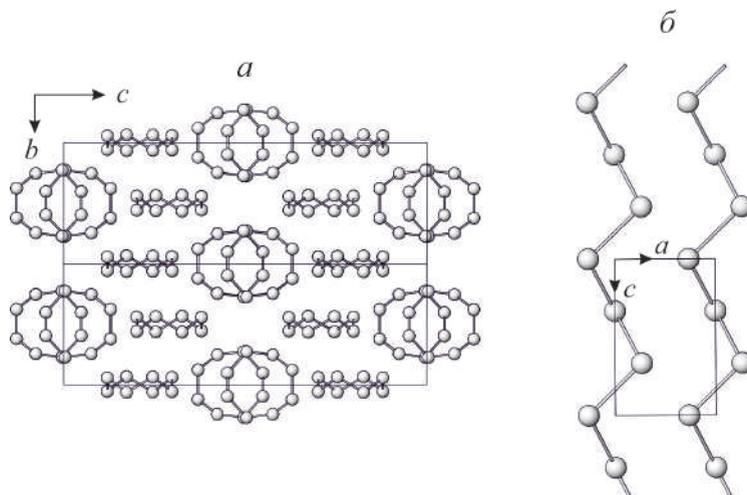


Рис. 1.3. Основные структурные типы халькогенов: а — с. т. ромбической (низкотемпературной) модификации  $\alpha$ -S; б — с. т. стабильной в атмосферных условиях гексагональной модификации Te

ральными цепями, идущими параллельно друг другу и оси  $c$ . Основой двух других (моноклинных) модификаций селена, как и ромбической серы, являются гофрированные кольца  $\text{Se}_8$  с расстояниями  $\text{Se—Se} = 2.32 \text{ \AA}$ .

Теллур (рис. 1.3, б) изоструктурен гексагональному селену и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов, расстояния  $\text{Te—Te} = 2.82 \text{ \AA}$ .

С увеличением атомного радиуса халькогенов в ряду  $\text{S—Se—Te}$  (1.02, 1.16 и  $1.41 \text{ \AA}$  соответственно) повышается температура их плавления:  $119.3^\circ$  ( $\alpha$ -S),  $112.8^\circ$  ( $\beta$ -S),  $217^\circ$  (Se, серый),  $449.8^\circ\text{C}$  (Te).

### 1.3.4. V группа (подгруппа азота)

**Структуры азота.** Азот, вопреки правилу Юм-Розери ( $8 - 5 = 3$ ), образует двухатомные молекулы  $\text{N}_2$  с одним соседним атомом, из таких молекул и строятся кристаллы азота. При  $35 \text{ K}$  азот кристаллизуется в кубической  $\alpha\text{-N}_2$  модификации, пр. гр.  $\text{Pa}\bar{3}$  или  $\text{P}2_13$  (ICSD # 15472 или 15819 по разным данным), молекулы  $\text{N}_2$  расположены в ней по позициям к. п. у. В интервале  $35.4\text{--}63.1 \text{ K}$  существует гексагональная  $\beta\text{-N}_2$  фаза, пр. гр.  $\text{P}6_3/\text{mmc}$  (ICSD # 43429), хаотически вращающиеся молекулы  $\text{N}_2$  занимают в ней позиции г. п. у. С повышением давления образуется тетрагональная фаза высоких давлений  $\gamma\text{-N}_2$ , пр. гр.  $\text{P}4_2/\text{mnm}$  (ICSD # 24891).

**Структуры фосфора.** Белый фосфор состоит из тетраэдрических молекул  $\text{P}_4$ , в которых каждый атом связан с тремя другими с аномально малым углом

связей P—P—P 60°. При нагревании до 180 °С тетраэдрические молекулы разлагаются, и образуется *аморфный красный фосфор*, в трехмерном каркасе которого каждый атом фосфора также связан с тремя другими атомами, но уже с углом связи 102°. При 450 °С происходит медленная кристаллизация так называемого *фосфора Гитторфа*, кристаллическая структура которого сложена бесконечными трубками из атомов P с пятиугольным сечением. Плавится фосфор Гитторфа выше 600 °С с образованием в расплаве тетраэдрических молекул P<sub>4</sub>. Кроме того, известен *черный фосфор*, обладающий ромбической слоистой структурой.

**Структуры мышьяка.** Мышьяк имеет модификацию белого фосфора (*желтый мышьяк*), черного фосфора (*ромбический мышьяк*) и *ромбоэдрическую модификацию*, которая характерна также для сурьмы и висмута.

## 1.4. АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

### 1.4.1. IV группа (подгруппа углерода)

Исключительное значение в развитии квантовой химии и кристаллохимии принадлежит *углероду* как одному из органогенов, наряду с водородом, кислородом, азотом, хлором и др. Кроме того, кристаллические структуры полиморфов *углерода* — *алмаза* и *графита* — были расшифрованы исторически одними из первых, поэтому сведения о кристаллическом строении этих веществ использовались в качестве экспериментального материала для создания теории атомного и молекулярного строения кристаллических веществ. Достаточно вспомнить, что осознание алмаза как химического соединения (точнее — простого вещества) способствовало введению понятия *ковалентной связи*, а кристаллические структуры алмаза и графита лежали в основе учения о гибридизации электронных орбиталей в молекулах и кристаллах.

В *с. т.* алмаза кристаллизуются также *кремний*, *германий* и *серое олово*. Этот *с. т.* был открыт Брэггами в 1913 г. [12]. В обычных условиях алмаз является диэлектриком, а кремний и германий — полупроводниками, при затрате энергии (оптическом или термическом возбуждении) они начинают проводить электрический ток.

Кристаллы Si, Ge и Sn, как хорошо известно, не обладают высокой прочностью, так как прочность химической связи определяется не только ее характером (во всех соединениях *с. т.* алмаза связи ковалентные), но и длиной связи, которая в алмазе равна 1.54 Å, а в следующем за ним кремнии оказывается на 0.8 Å больше (табл. 1.2). Соответственно, изменяются и другие прочностные свойства: температура плавления (разложения) понижается от алмаза к олову, а *коэффициенты термического расширения и сжимаемости*, напротив, возрастают (см. табл. 1.2).

**С. т. алмаза C** (ICSD # 53779, 29151). *Кубич. с., пр. гр. Fd $\bar{3}m$ , a = 3.57 Å, Z 8, D<sub>x</sub> = 3.51 г/см<sup>3</sup>, κ. ч. 4*, фаза высоких давлений и температур (порядка 70 кбар и 2000 °С). Каждый атом углерода с *sp<sup>3</sup>*-гибридизацией валентных электронных орбиталей

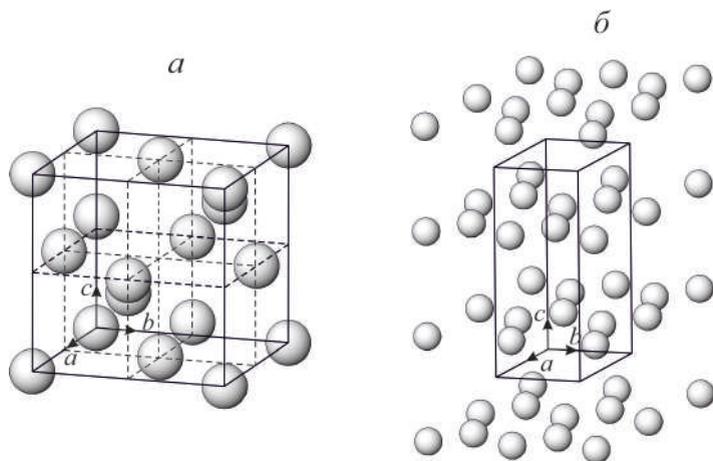


Рис. 1.4. Структуры алмаза (а) и графита (б)

Таблица 1.2. Зависимость прочностных свойств соединений с т. алмаза от длины связей

Элемент	$a$ , Å	$d$ , Å	$T_{\text{пл}}$ , °C	$\alpha$ ( $10^{-6}$ °C $^{-1}$ )
C	3.567	1.54	3550	1.0
Si	5.431	2.35	1415	2.54
Ge	5.657	2.44	938	5.82
$\alpha$ -Sn (серое олово)	6.491	2.80	232	

Примечания:  $a$  — параметр кубической ячейки;  $d$  — межатомное расстояние;  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления (в случае углерода — температура распада);  $\alpha$  — коэффициент термического расширения.

должен быть окружен четырьмя ближайшими соседями по вершинам тетраэдра (см. также «Общую кристаллохимию»). Идеальным решением этой задачи является кристаллическая структура алмаза (рис. 1.4, а). Нередко эта структура условно рассматривается в терминах плотнейшей упаковки — г.ц.к. упаковка из атомов С, половина тетраэдрических пустот которой заполнена такими же атомами С. На рисунке элементарный куб разбит штриховыми линиями на октанты — восемь небольших кубиков, четыре из которых заполнены атомами углерода. Плотнейшая упаковка в понимании Барлоу в алмазе отсутствует, поскольку нарушается принцип чередования слоев «выступ во впадину».

Малое к.ч. 4 определяется направленными ковалентными связями в ущерб степени заполнения пространства (32 % вместо 74 % в случае плотнейшей упаковки). Однако «ажурность» строения алмаза не помешала ему проявлять высшую среди известных веществ твердость.

**С. т. гексагонального графита С** (ICSD # 52230, 53781, 76767). Гексаг. с., *пр. гр.*  $P6_3/mmc$ ,  $a = 2.46$ ,  $c = 6.71$  Å,  $Z$  4,  $D_x = 2.27$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. 3, тв. 1–2. В случае  $sp^2$ -гибридизации электронных орбиталей атом углерода образует три направленные связи под углом 120° друг к другу. Соответствующее окружение каждого атома углерода тремя другими атомами С достигается в графитном слое (рис. 1.4, б) путем укладки гексагональных колец, подобных бензольным. Плотность заполнения пространства в графите (21 %) еще ниже, чем в алмазе (32 %).

Четыре валентных электрона атома углерода используются для образования связей С с тремя соседями (среднее усилие связи равно  $\frac{4}{3}$  в. е.), в то время как в алмазе те же четыре валентные электрона делятся с четырьмя соседними атомами (усилие связи 1 в. е.). Поэтому связи С–С в слое графита короче (1.42 Å), чем в алмазе (1.54 Å), и потому прочнее. Об этом свидетельствует и выделение одного графитового слоя — *графена*<sup>3</sup>.

Слои в структуре графита отстоят друг от друга на расстоянии 3.35 Å. «На таком большом расстоянии не может быть ковалентных связей. Каждый из слоев представляет собой гигантскую молекулу. Слои связаны друг с другом только слабыми вандерваальсовыми силами» [13, с. 175]. Поэтому слои (001) легко скользят друг относительно друга.

Резкая анизотричность кристаллического строения графита является причиной проявления им противоречивых и, казалось бы, взаимно исключающих друг друга физических свойств: в графите сочетается очень низкая твердость с высокой температурой разложения. Первое принято объяснять большим межслоевым расстоянием, второе — очень короткими связями (и потому прочными) в слое.

**С. т. лонсдейлита С** (ICSD # 27422). Гексаг. с., *пр. гр.*  $P6_3/mmc$ ,  $a = 2.51$ ,  $c = 4.12$  Å,  $Z$  4,  $D_x = 3.52$  г/см<sup>3</sup>, твердость 10. Фаза сверхвысоких давлений предполагается в глубинных оболочках Земли, обнаруживается в метеоритах, импактных образованиях совместно с графитом, образует микроскопические сростки с алмазом. Кристаллическую структуру можно представить как гексагональную плотнейшую упаковку атомов С, в которой половина тетраэдрических позиций занята также атомами С (рис. 1.5, а). Уместно сравнение структуры лонсдейлита с вюртцитовой ZnS. Вюртцит отличается от лонсдейлита тем, что половина атомов замещается цинком, а другая половина — серой, если в вюртците все атомы «выкрасить в один цвет», то структуры лонсдейлита и вюртцита становятся геометрически неразличимыми (рис. 1.5, б). Такие структуры называются гомеотипными (см. [4]; разд. 5.3.4).

**С. т. ромбоэдрического графита С.** Тригон. с., *пр. гр.*  $R\bar{3}m$ ,  $a = 2.47$ ,  $c = 10.06$  Å,  $Z$  2,  $D_x = 2.27$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. С 3 [14]. В структуре *графита* нет слоя плотнейшей упаковки, в котором каждый шар имел бы шесть ближайших соседей, поэтому нет

<sup>3</sup> За новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена в 2010 г. была присуждена Нобелевская премия по физике 2010 г. А. К. Гейму и К. С. Новоселову.

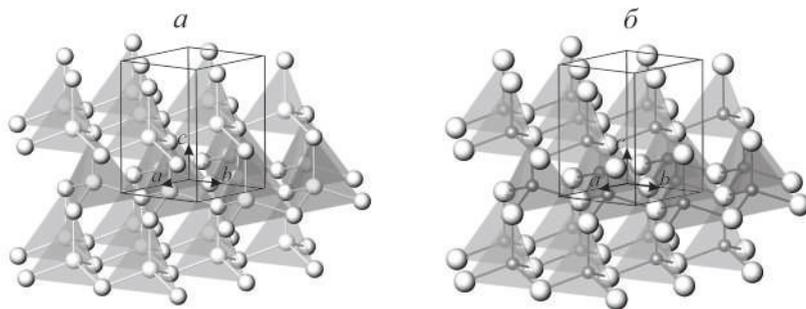


Рис. 1.5. Пример гомеотипных структур: *a* — лонсдейлит C; *б* — вюртцит ZnS

в графите и плотнейшей упаковке. Тем не менее можно утверждать, что чередование графитовых слоев по принципу ...АВАВ... приводит к широко распространенной гексагональной модификации графита (см. рис. 1.4, *б*), а последовательность ...АВСАВС... ведет к редко встречаемой ромбоэдрической форме.

С расшифровкой кристаллической структуры графита связан исторический казус. Первое определение структуры было выполнено в 1916 г. П. Дебаем и П. Шеррером с использованием метода порошка. Авторы опубликовали структуру графита в статье [14], в которой они сообщали о только что открытом ими методе порошка. Таким образом, расшифровка, помимо собственной ценности, позволяла авторам продемонстрировать возможности нового метода. Структура графита описывалась ими как ромбоэдрическая (трехслойная). Однако в 1922 г. были опубликованы результаты сразу трех новых, на этот раз монокристаллических, расшифровок структуры [15–17], согласно которым графит оказывался гексагональным (двухслойным). Вскоре последовала разгадка: авторам первой расшифровки попала редкая ромбоэдрическая модификация графита.

**С. т. фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .** Одной из находок последних десятилетий являются фуллерены — полиморфные модификации углерода. Фуллерены построены из молекул состава  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и т. п., напоминающих футбольный мяч с олимпийской символикой (с осями симметрии пятого и шестого порядков), вследствие чего такие структуры никак нельзя назвать атомными.

**Структуры нитрида бора BN,** подобные графитовой и алмазной, представлены на рис. 2.3.

**Структуры кремния и германия.** Кремний (*с. т.* алмаза, см. рис. 1.4, *а*) переходит в *с. т.* белого олова при 120 кбар, германий — при 200 кбар.

**С. т. олова Sn.** Серое олово ( $\alpha$ ) кристаллизуется в *с. т.* алмаза *пр. гр.*  $Fd\bar{3}m$  (ICSD # 40039, см. рис. 1.4, *а*), металлическое белое олово ( $\beta$ ) — в тетрагональной *пр. гр.*  $I4_1/amd$ , к. ч. Sn 6, к. п. — искаженный октаэдр (ICSD # 52269). При температуре 314 °С и давлении 39 кбар белое олово превращается в другую *тетрагональную I-модификацию олова*, имеющую объемноцентрированную решетку (ICSD # 108748), причем атомы Sn располагаются только в узлах решетки.

### 1.4.2. III группа (бор)

*Бор* является единственным неметаллом в третьей группе периодической системы. В соответствии с номером группы атом бора стремится образовать ковалентные связи с пятью ( $8 - 3 = 5$ ) другими атомами бора. Действительно, основной структурной единицей в кристаллическом боре является икосаэдр, составленный из 12 атомов [9, с. 103]. Через каждую вершину правильного икосаэдра (через атом бора) проходит ось пятого порядка, которая связывает пять ближайших к данному атому соседей.

Известно несколько кристаллических модификаций бора. В тетрагональной фазе правильные икосаэдры  $B_{12}$  связываются друг с другом при помощи еще двух атомов бора. В *ромбоэдрическом боре* почти правильные икосаэдры располагаются по позициям слегка искаженной кубической плотнейшей упаковки.

## 1.5. СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

### 1.5.1. Основные структурные типы металлов

К металлам относят около 75 химических элементов (см. табл. 1.1). Подавляющее большинство из них кристаллизуется в трех структурных типах: кубической и гексагональной плотнейших упаковках и кубической объемноцентрированной решетке. Причем электронное строение металлов, относящихся к одному и тому же структурному типу, оказывается разнообразным и не позволяет объяснить выбор тем или иным металлом типа кристаллической структуры.

**С. т. о. ц. к. железа  $\beta$ -Fe** (ICSD # 52258, 53451, 53452, 53802, 53803, 180969–180971 и др.). *Кубич. с., пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ,  $a = 2.87 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ , к. ч. 8* (куб). Структура представляет объемноцентрированную кубическую решетку, атомы располагаются только в узлах решетки (рис. 1.6, а) в окружении восьми таких же атомов по вершинам куба, примеры разнообразия металлов этого *с. т.*: щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs<sup>4</sup>, тяжелые щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba, другие элементы U, Np, Ti, Zr, Hf,  $\beta$ -Fe (до 906 и от 1404 °C до плавления при 1530 °C). При повышении давления объемноцентрированные фазы (коэффициент заполнения пространства — 68.1%) могут переходить в более плотные гранецентрированные фазы (74.1%), пример дает Cs при 41 кбар.

**С. т. меди Cu** (ICSD # 43493, 53755), *кубич. с., пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 3.61 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ , к. ч. 12* (кубооктаэдр). Кубическая плотнейшая упаковка, гранецентрированная кубическая решетка, атомы располагаются только в узлах решетки (рис. 1.6, б), коэффициент заполнения пространства — 74.1%. В этом *с. т.* кристаллизуются: Ca, Sr, Al,  $\gamma$ -Fe (906–1404 °C),  $\beta$ -Co,  $\beta$ -Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Pb и т. п.

**С. т. магния Mg** (ICSD # 52260, 76259), *гексаг. с., пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 3.21$ ,  $c = 5.21 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D = 1.74 \text{ г/см}^3$ , к. ч. 12* (6 + 6). Плотнейшая гексагональная упаковка,

<sup>4</sup> Подчеркнутый символ элемента означает существование также и других модификаций.

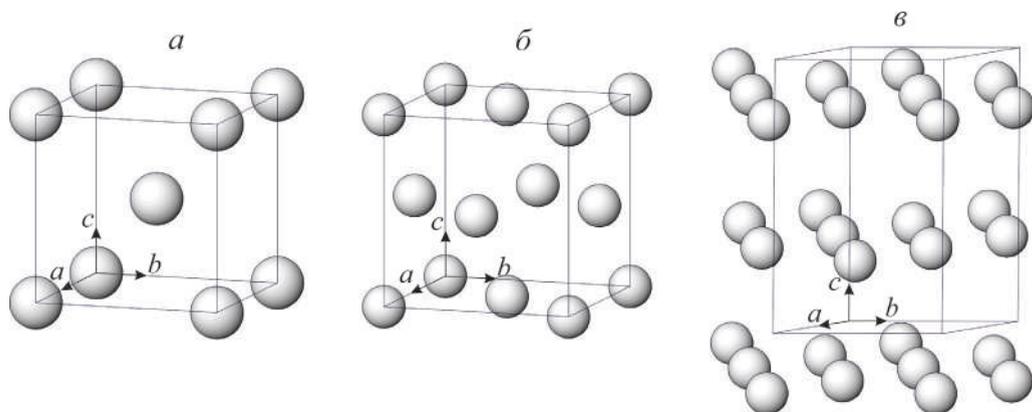


Рис. 1.6. Основные структурные типы металлов: а —  $\beta$ -Fe (о. ц. к., см. [4, рис. 6.7]); б — Cu (г. ц. к.); в — Mg (п. г. у.)

атомы располагаются только в узлах решетки (рис. 1.6, в), коэффициент заполнения пространства — 74.1%. Межатомные расстояния в слое (6 соседей) и между слоями (3 + 3) различны, в связи с чем отношение параметров  $c/a$  отклоняется от характерного для идеальной гексагональной плотнейшей упаковки 1.633. К этому *с. т.* относятся легкие щелочноземельные элементы Be и Mg, большинство TR-элементов, Ti, Zr, Hf, Tc, Re, Ru, Os,  $\alpha$ -Co,  $\alpha$ -Ni, Zn, Cd, и полиморфная модификация  $\epsilon$ -Fe, которая, по мнению ряда исследователей, составляет основу *металлического ядра в центре Земли*.

**Полиморфизм железа.** В атмосферных условиях устойчива ферромагнитная модификация  $\alpha$ -Fe, которая по данным нейтронорентгенографии является *тетрагональной*, при 770°C эта фаза теряет магнитные свойства и превращается в парамагнитную о. ц. к. модификацию  $\beta$ -Fe. При температуре 906°C наблюдается переход последней в *гранецентрированную кубическую модификацию*  $\gamma$ -Fe (ICSD #), а  $\gamma$ -полиморф при 1404°C снова переходит в *объемноцентрированную*  $\beta$ -Fe, которую также называют  $\delta$ -фазой (ICSD # 44863), плавится, по данным разных авторов, при 1530°C. Все полиморфные превращения железа являются обратимыми. При высоких давлениях образуется *гексагональная модификация*  $\epsilon$ -Fe. Основным компонентом *железных метеоритов* является сплав Fe и Ni, имеющий структуру  $\alpha$ -Fe.

### 1.5.2. Твердые растворы металлов

Структуры *никеля и кобальта* представляют собой кубическую гранецентрированную упаковку (см. рис. 1.6, б; *с. т.* Cu,  $a_{Ni} = 3.524$ ,  $a_{Co} = 3.548$  Å), межатомные расстояния в них различаются лишь на 1%, поэтому Ni и Co образуют непрерывные твердые растворы в широком интервале температур. *Золото* ( $a = 4.078$  Å)

и алюминий ( $a = 4.050 \text{ \AA}$ ) имеют такие же структуры и так же близки друг к другу по размеру, но они почти не смешиваются с образованием растворов даже в расплаве: причина заключается в различном электронном строении этих элементов. Железо, например, не смешивается по этой же причине с серебром, щелочными и щелочноземельными элементами.

Полная изоморфная смесимость и полная несмесимость являются крайними случаями. Более частыми оказываются ограниченные твердые растворы, в этом случае пределы растворимости зависят от температуры. Если сплавить металлы с образованием кристаллического твердого раствора, то при охлаждении пределы смесимости обычно сокращаются, и в твердом растворе может происходить или усиливаться упорядочение в расположении атомов разных металлов по различным позициям.

Типичным и наиболее изученным является сплав меди и золота. В *г.ц.к.* структурах Cu ( $a = 3.615 \text{ \AA}$ ) и Au ( $a = 4.078 \text{ \AA}$  (см. рис. 1.6, б) межатомные расстояния различаются на 13 %, что в условиях высоких температур допускает образование непрерывного ряда твердых растворов. При медленном охлаждении может происходить перераспределение атомов Cu и Au с образованием упорядоченных твердых растворов по узлам *г.ц.к.* решетки. При определенных стехиометрических соотношениях упорядочение может приводить к появлению новых фаз — упорядоченных фаз металлов, рассмотрению которых посвящен следующий раздел.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Беккерт М. Мир металла. М.: Мир, 1980. 152 с.

Белов Н. В., Годовиков А. А., Бакакин В. В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 211 с.

Carbon in Earth / Eds R. M. Hazen, A. P. Jones, J. A. Baross // Rev. Miner. & Geochem. Vol. 75. Miner. Soc. America. Washington, D. C., 2013. 713 p.

Hume-Rothery W. Researchers on the nature, properties, and condition of formation of intermetallic compounds // J. Inst. Metals. Vol. 35. P. 309–335.

## Глава 2. СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ, РОДСТВЕННЫХ ПРОСТЫМ ВЕЩЕСТВАМ

Родственными простым веществам являются интерметаллиды, т.е. соединения металла с металлом: фазы упорядочения твердых растворов металлов; электронные структуры, или фазы Юм-Розери; фазы Лавеса. Близкими по строению с простыми веществами являются также фазы внедрения — соединения металлов с маленькими атомами неметаллов H, B, C, N, например сталь и другие фазы углеродистого железа, а также соединения маленьких атомов неметаллов между собой (BN и др.).

### 2.1. ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ

Помимо твердых растворов металлов (фаз переменного состава), *металлы с металлами могут образовывать и химические соединения определенной стехиометрии — интерметаллиды*. И если в понимании процессов образования металлических твердых растворов в настоящее время нет принципиальных затруднений, то принципы, определяющие стехиометрию и кристаллическую структуру интерметаллидов, до сих пор способны вызывать удивление и даже восхищение.

Благодаря термическим колебаниям атомы могут изменять свое положение в структуре кристаллических веществ. И. Нарай-Сабо приводит сводку *амплитуд смещений атомов* в различных соединениях [9]. Так, средняя амплитуда смещений атомов при комнатной температуре в структуре калия равна  $0.57 \text{ \AA}$ , в олове —  $0.28 \text{ \AA}$ , в алюминии —  $0.17 \text{ \AA}$ , в железе —  $0.12 \text{ \AA}$ , в алмазе —  $0.02 \text{ \AA}$ , т.е. амплитуда тем меньше, чем тверже кристалл. При повышении температуры амплитуды тепловых колебаний резко возрастают. Кроме того, отдельные атомы могут смещаться на расстояния, намного превышающие значения средних амплитуд. Так возникает возможность для перескока атомов из одних

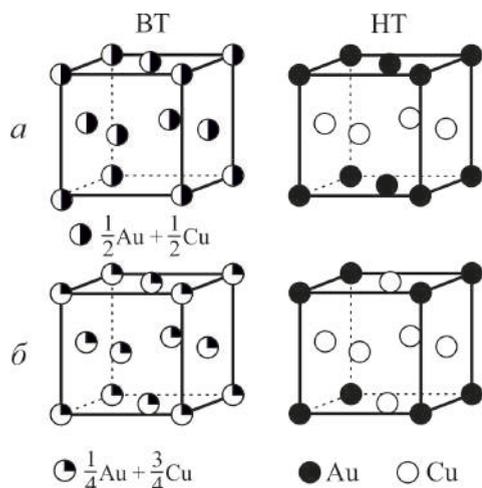


Рис. 2.1. Структуры сплавов AuCu (а) и AuCu<sub>3</sub> (б) [18]: разупорядоченные высокотемпературные (BT) и упорядоченные низкотемпературные (HT) фазы

позиций структуры в другие, т.е. для диффузии на атомном уровне. Результатом диффузии может быть упорядоченное расположение атомов двух или более типов металла в узлах плотнейшей кубической, плотнейшей гексагональной или кубической центрированной решетки.

Выделяют металлические структуры упорядочения, основанные на структурных типах Cu, Mg,  $\beta$ -Fe; электронные соединения, или фазы Юм-Розери ( $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы латунных сплавов); структуры с упаковками атомов неодинаковых размеров, или фазы Лавеса (типы MgCu<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub>, MgNi<sub>2</sub>); соединения металлов с мелкими атомами неметаллов H, B, C, N и др.

### 2.1.1. Упорядоченные фазы металлов

В рассмотренной в предыдущем разделе системе Cu—Au при высоких температурах атомы меди и золота статистически распределены по позициям кубической плотнейшей упаковки. При медленном охлаждении происходит упорядочение с понижением симметрии. Так, составу CuAu в комнатных условиях отвечает упорядоченная тетрагональная структура, состоящая из чередующихся слоев Cu и Au (рис. 2.1, а — HT) [18, с.265]. Составу Cu<sub>3</sub>Au соответствует кубическая структура с атомами Au в вершинах куба и атомами Cu в центрах всех его граней (рис. 2.1, б — HT) и т. д.

Стехиометрия фаз упорядочения определяется кратностью заполняемой правильной системы точек.

В частности, при кратности 4 химические соединения могут отвечать отношениям  $\text{Cu}:\text{Au} = 1:3, 1:1$  и  $3:1$ . Так, на базе *г.ц.к.* решетки образуются интерметаллические фазы упорядочения  $\text{PtCu}$ ,  $\text{PtCu}_3$  и др. Производными от *кубической объемноцентрированной* структуры являются интерметаллиды *с.т.*  $\text{CsCl}$ :  $\text{CuZn}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{NaAl}$  и др.

### 2.1.2. Электронные структуры (фазы Юм-Розери)

Юм-Розери в 1926 г. установил следующую закономерность [19].

В ряде интерметаллических соединений со сходными структурами отношение общего числа валентных электронов ( $N_{\text{эл.}}$ ) к общему числу атомов ( $N_{\text{ат.}}$ ) в элементарной ячейке оказывается постоянным несмотря на крайне разнообразную стехиометрию соединений.

Это обобщение известно как *правило Юм-Розери*, а соединения, удовлетворяющие этому правилу, называются *электронными структурами*, или *фазами Юм-Розери*.

По поводу высокой точности совпадения отношений  $N_{\text{эл.}}/N_{\text{ат.}}$ , определяемых для разных соединений с одинаковой структурой, Р. Эванс несколько скептически заметил, что пределы твердых растворов с данной структурой нередко оказываются широкими и «...сплаву просто приписывается та формула, которая дает подходящее соотношение  $N_{\text{эл.}}/N_{\text{ат.}}$ ... Однако в таких случаях важно то, что состав, удовлетворяющий правилу Юм-Розери, всегда лежит внутри области однородности фазы» [20, с. 126].

Значение правила Юм-Розери не ограничилось интерметаллидами. Спустя 30 лет американские исследователи, используя «гениальную арифметику Юм-Розери» (4 валентных электрона на атом  $\text{C}$  в алмазе и в среднем  $4e$  на один атом в нитриде бора  $\text{B}^{3+}\text{N}^{5+}$ ), получили в 1956 г. алмазоподобный нитрид бора, так называемый *боразон*  $\text{B}^{3+}\text{N}^{5+}$  [ $(3+5)/2 = 4$ ], сопоставимый по твердости с алмазом  $\text{C}^{4+}$ . А еще десятилетие спустя выпускница химфака ЛГУ Н. А. Горюнова [21; 22], работая в Физико-техническом институте РАН, предсказала и получила обширный класс новых двойных алмазоподобных полупроводников типа  $\text{A}^{3+}\text{B}^{5+}$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{6+}$ , беря элементы  $\text{A}$  и  $\text{B}$  слева и справа от полупроводников  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$  и даже  $\text{Sn}$  четвертой группы Периодической системы.

**С.т.  $\beta$ -фаз Юм-Розери.**  $N_{\text{эл.}}/N_{\text{ат.}} = 3/2$ , *с.т.*  $\text{CsCl}$ , *кубич. с., пр. гр.*  $\text{Im}\bar{3}t$ , *объемноцентрированная решетка*. При чем равенство выполняется лишь в том случае, если медь, в соответствии с ее положением в первой группе, считать одновалентной.

CuZn	$(1+2)/2 = 3/2.$
Cu <sub>3</sub> Al	$(3+3)/4 = 3/2.$
Cu <sub>5</sub> Sn	$(5+4)/6 = 3/2.$
AgZn	$(1+2)/2 = 3/2.$

**С. т.  $\gamma$ -фаз Юм-Розери.** Поскольку переходные металлы (Fe, Co, Ni, Ph, Pd, Pt и др.) находятся в восьмой группе, то их валентность должна быть принята равной 0. Действительно, при этом условии отношение  $N_{эл.}/N_{ат.}$  кубических  $\gamma$ -фаз оказывается равным 21/13:

Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	$(5+16)/13 = 21/13.$
Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	$(9+12)/13 = 21/13.$
Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub>	$(31+32)/39 = 21/13.$
Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	$(0+42)/26 = 21/13.$

**С. т.  $\epsilon$ -фаз Юм-Розери.** Отношение  $N_{эл.}/N_{ат.} = 7/4$ , например Ag<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, CuZn<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>Sn.

### 2.1.3. Фазы Лавеса

Теория плотнейшей упаковки разрабатывалась прежде всего для возможно более плотной укладки шаров-анионов одинакового размера и заполнения пустот упаковки шарами-катионами много меньшего размера.

В соединениях металла с металлом актуальной является задача по возможности плотного размещения шаров-атомов двух сортов, различающихся по размеру на небольшую величину. Так, Лавес описал ряд структурных типов AB<sub>2</sub> (MgCu<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub> и MgNi<sub>2</sub>), радиусы атомов А и В в которых относятся как  $\approx 1.2 : 1$  [23].

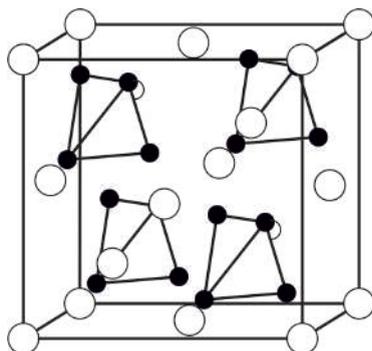


Рис. 2.2. Фаза Лавеса типа MgCu<sub>2</sub> [9, с. 95]

**С. т. фазы Лавеса  $MgCu_2$ .** В кубической структуре  $MgCu_2$  атомы Mg образуют решетку типа алмаза (см. рис. 1.4, а), а атомы меди образуют тетраэдры  $Cu_4$ , которые располагаются в четырех свободных октантах с. т. алмаза. Вершины тетраэдров ориентированы так, что между каждыми четырьмя тетраэдрами возникает еще один такой же тетраэдр  $Cu_4$ . Расстояние Mg—Mg оказывается на 22 % больше, чем Cu—Cu.

**С. т. фазы Лавеса  $MgZn_2$ .** В структуре  $MgZn_2$  атомы Mg образуют решетку типа вюртцита, а атомы Zn формируют каркас из тетраэдров. Однако в отличие от с. т.  $MgCu_2$  тетраэдры здесь связаны как через вершины, так и через грани.

**С. т. фазы Лавеса  $MgNi_2$ .** В структуре  $MgNi_2$  чередуются тетраэдрические фрагменты обоих рассмотренных выше структурных типов фаз Лавеса.

## 2.2. СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ

Структуры *металлических фаз внедрения* охватывают соединения переходных металлов с четырьмя легкими элементами: водородом, бором, углеродом и азотом. Несмотря на неметаллическую природу последних элементов физические свойства этих соединений свидетельствуют о явно металлическом их характере; эти соединения являются обычно непрозрачными проводниками с металлическим блеском.

Если атомы металлов находятся в контакте друг с другом, а атомы неметаллов заполняют пустоты между ними, то расположение металлических атомов оказывается таким же, как у чистых металлов. Это оправдывает рассмотрение металлических фаз внедрения среди сплавов металлов.

Фазы внедрения отличаются тугоплавкостью и исключительной твердостью вследствие «цементирования» атомов металла внедренными неметаллическими атомами, склонными к образованию ковалентной связи. Благодаря этому фазы внедрения находят широкое применение в технике (см. [24; 25] и др.).

### 2.2.1. Система железо — углерод

Внешне чистое и не покрытое ржавчиной железо похоже на платину. Оно представляет собой серебристо-серый, блестящий мягкий металл, обладающий низкой твердостью. Плотность железа равна  $7.87 \text{ г/см}^3$ , температура плавления —  $1541^\circ\text{C}$ , полиморфизм железа описан в разд. 1.5.

Внедрение углерода в кристаллическую структуру железа (напр., при прокаливании с древесным углем) изменяет свойства железа: повышает его твердость, хрупкость, значительно понижает температуру плавления (что важно для выплавки металла). Свойства углеродистого железа существенно зависят от содержания углерода [25]. Естественно, что углерод легче входит в структуру при

высоких температурах — в высокотемпературную  $\gamma$ -фазу (такой твердый раствор называют *аустенитом*), чем при низких температурах — в структуру низкотемпературной объемноцентрированной фазы (*феррит*).

**Кузнечное железо.** При малом содержании углерода (менее 0.5 мас. % С) железо остается довольно мягким и прочным, в раскаленном состоянии оно может коваться и свариваться, сюда относятся также *прокат*, *фасонное железо* и т. п.

**Сталь.** В интервале составов 0.5–1.7 мас. % С железо можно закалить, т. е. повысить его твердость и упругость путем очень быстрого охлаждения раскаленного металла. Высокотемпературным продуктом закалки является аустенит. При низких температурах в результате закалки в железе образуются исключительно прочные игольчатые кристаллы *мартенсита*, которые и определяют твердость и упругость стали.

**Аустенит.** Выше  $\approx 900^\circ\text{C}$  образуется твердый раствор углерода в высокотемпературной гранцентрированной структуре  $\gamma$ -железа. Атомы С заполняют незначительную часть октаэдрических пустот. При медленном охлаждении при  $\approx 700^\circ\text{C}$  переходит в *феррит* с выделением избытка углерода в виде *цементита*.

**Феррит.** Твердый раствор углерода (до 0.06 мас. %) в низкотемпературной объемноцентрированной структуре  $\alpha$ -железа, атомы Fe в октаэдрах. Смесь феррита и цементита (*перлит*) очень мягкая.

**Мартенсит.** Пересыщенный (за счет закалки) раствор углерода в объемноцентрированной структуре Fe, которая в результате этого претерпевает тетрагональную деформацию, содержит атомы углерода в октаэдрах  $\text{CFe}_6$ . Именно присутствие мартенсита придает закаленным сталям их характерную твердость. Выше  $150^\circ\text{C}$  мартенсит распадается на железо и *цементит*,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , с этим связан так называемый отпуск стали (нагрев до  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  и медленное охлаждение), после которого сталь становится мягкой. Стабилизировать мартенсит, т. е. повысить температуру его устойчивости, можно введением в сталь добавок некоторых металлов (V, Cr, Mn, Co, Ni, W и др.).

**Чугун.** Содержит 2.5–5 мас. % углерода, который при охлаждении выделяется в виде цементита или графита. Серый чугун (3.8 % С) плавится около  $1200^\circ\text{C}$  (температура плавления железа —  $1530^\circ\text{C}$ ), при охлаждении распадается на железо, цементит и графит. Белый чугун содержит больше углерода, который при быстром охлаждении выпадает в виде цементита.

**Цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$**  теоретически содержит 6.67 мас. % С, плавится при  $1550^\circ\text{C}$ . Ромбическая структура, *к. ч.* С 6, *к. п.* тригональная призма. Встречается в природе как минерал *когениит*.

**Другие фазы внедрения.** Анализируя физические свойства TiC, Д.Ю.Пушаровский и В.С.Урусов [26, с. 29] отмечают, что атомы С сокращают расстояния между атомами Ti в TiC по сравнению с расстояниями в металле Ti (*с. т.* Mg). Можно сказать, что углерод «цементирует» кладку из атомов титана. При этом температура плавления возрастает от  $1700^\circ\text{C}$  — для металлического Ti до  $3100^\circ\text{C}$  — для TiC. Чрезвычайно прочными (высоко-твердыми) являются и другие фазы внедрения: TiN, VC и др.

ScN, TiN, ZrN, VN, NbN, TiC (*хамрабаевит*), ZrC, VC, NbC, TaC относятся к *с. т.* NaCl и представляют собой плотнейшую кубическую упаковку из атомов металла с атомами азота или углерод в октаэдрических позициях.

### 2.3. СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ МЕЛКИХ АТОМОВ (B, C, Si, N) МЕЖДУ СОБОЙ

Как отмечалось, для небольших атомов неметаллов, таких как бор, углерод и азот, характерна ковалентная связь, что в сочетании с короткими межатомными расстояниями способствует формированию прочных химических соединений, востребованных в технике. Их кристаллическое строение и прочностные характеристики нередко оказываются подобными строению и свойствам простых веществ, примером чего является подобие *нитрида бора* углероду.

#### 2.3.1. Структуры BN

По Юм-Розери, четыре валентных электрона атома C и  $4e$  в  $B^{3+}N^{5+}$  из расчета на один атом позволяют ожидать проявления нитридом бора структур, подобных графиту и алмазу, что и наблюдается в действительности (рис. 2.3). Хронологически первой была получена графитоподобная фаза BN, после чего была синтезирована ( $\sim 40\,000$  атм, высокая температура) и алмазоподобная модификация [27].

«Боразон» BN (ICSD # 27879, 40914, 83728). Кубич. с., *с. т.* сфалерита ZnS, *пр. гр.*  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 3.616 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.49 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* B 4, N 4 [27].

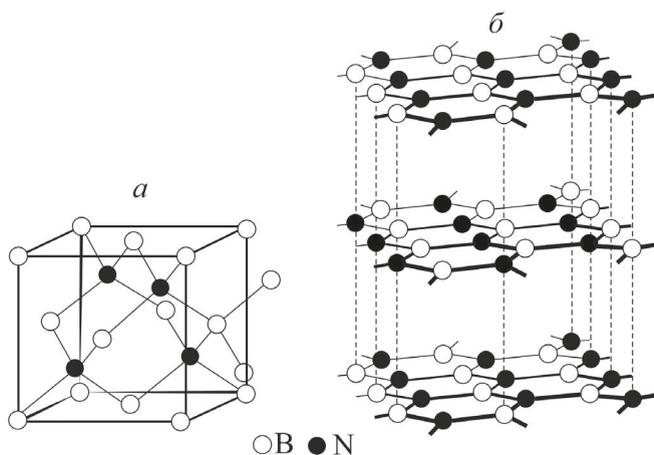


Рис. 2.3. Структуры нитрида бора BN [28]: *a* — «алмазная» модификация (технический термин «боразон»); *б* — «графитовая» модификация

«Электронным оболочкам атомов В и N в этой структуре присуща та же тетраэдрическая гибридизация, что и атомам С, которые гибридизованы по  $sp^3$ -механизму и образуют по четыре прочные ковалентные связи из антипараллельных по спину электронных пар. То, что в пару электронов каждой связи большую долю внес атом азота, а меньшую — атом бора... не играет роли» [28, с. 145] — боразон, подобно алмазу, демонстрирует высокие механические свойства.

**Гексагональная модификация BN** (ICSD # 27987, 41486), *с. т. вюртцита*, *гексагон. с., пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$* ,  $a = 2.536$ ,  $c = 4.199 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 2.26 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* В 3, N 3.

### 2.3.2. Структуры SiC

*Карбид кремния (карборунд)* геометрически может быть описан как двуслойная (*гексагональная*), трехслойная (*кубическая*) и многослойная плотнейшие упаковки атомов Si, половина тетраэдрических пустот которых заполнена мелкими атомами С с образованием четырех десятков известных политипов. Природной модификацией SiC является гексагональный *муассанит*.

Истинные плотнейшие упаковки характерны для металлических и ионных соединений, а также инертных газов. Расположение атомов Si по позициям плотнейшей упаковки в структуре карбида кремния можно считать лишь геометрическим совпадением, которое идеально отвечает направленным ковалентным связям  $sp^3$ -гибридизованных атомов  $Si^{4+}$  и  $C^{4+}$ : координационным полиэдром атомов как кремния, так и углерода в SiC оказывается тетраэдр.

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Беккерт М. Мир металла. М.: Мир, 1980. 152 с.

Белов Н. В., Годовиков А. А., Бакакин В. В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 211 с.

Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.

Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / пер. с венг. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.

## Часть 2

# СТРУКТУРЫ ГАЛОГЕНИДОВ, ОКСИДОВ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Несколько слов о типе химической связи в галогенидах, оксидах и халькогенидах. Важное место в кристаллохимии занимают соединения химических элементов VIIa (галогены) и VIa (халькогены) подгрупп (табл. 3.1), особенно широко распространены их соединения с металлами. Фундаментальные основы кристаллохимии галогенидов, оксидов и халькогенидов представлены в монографии И. Нараи-Сабо [9]. Основными рудными минералами среди халькогенидов являются сульфиды.

Таблица 3.1. Неметаллы VIa и VIIa подгрупп

Период	Подгруппа VIa	Подгруппа VIIa
II	O	F
III	S	Cl
IV	Se	Br
V	Te	I
VI	Po	Ac

Первые химические элементы этих подгрупп (F в VIIa и O в VIa) принципиально отличаются от последующих элементов своих подгрупп. Важной особенностью фтора и кислорода как представителей II периода оказывается отсутствие у них *d*-оболочек, в то время как в химических элементах III и следующих периодов *d*-оболочки присутствуют.

*d*-Оболочка занимает пространство в атоме и потому увеличивает его размер — атомный и ионный радиусы. Кроме того, *d*-оболочка, находясь между валентными электронами и ядром атома, ослабляет их взаимное притяжение,

понижая тем самым электроотрицательность химического элемента. Оба эти фактора — увеличение размера атома неметалла и уменьшение его электроотрицательности — понижают способность атома неметалла к «захвату» электронов у металла и образованию ионного соединения. Поэтому фториды являются наиболее ионными соединениями среди галогенидов, а оксиды — среди халькогенидов.

## Глава 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГАЛОГЕНИДОВ

### 3.1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ГАЛОГЕНИДАХ

Отмеченное принципиально иное электронное строение кислорода (отсутствие *d*-оболочки) по сравнению со строением S, Se, Te и Po, а фтора — с Cl, Br, I, At, приводит к формированию с одним и тем же металлом кристаллических структур оксидов, отличных от структур халькогенидов, а фторидов — от галогенидов. По этим причинам химические элементы VIa и VIIa подгрупп (см. табл. 3.1) могли бы быть разделены на четыре группы [9], которые проявляют разные химические свойства и потому формируют с металлами разные кристаллические структуры: фтор и галогены (Cl, Br, I, At), кислород и халькогены (S, Se, Te, Po).

Характер химической связи в галогенидах, оксидах и халькогенидах в своих крайних проявлениях обладает чертами подобия. Так, в развернутой версии Периодической системы химических элементов прослеживается устойчивая тенденция перехода от существенно ионной связи для металлов левой части таблицы к молекулярным соединениям с неметаллами правой части таблицы. Элементы средней части таблицы образуют в галогенидах ионно-слоистые, переходные к атомным, и молекулярные структуры; в оксидах — ионно-ковалентные, атомные структуры; в халькогенидах, вследствие относительно невысокой электроотрицательности серы, селена, теллура и полония, доля ионных структур невелика, химические соединения с ними образуются путем комбинирования нескольких типов связи (ковалентной и донорно-акцепторной, металлической и донорно-акцепторной, ионно-ковалентно-металлической и т. п.).

Следует также иметь в виду, что в случае металлов с переменной валентностью в низковалентном состоянии они имеют меньшую электроотрицательность и потому более склонны к образованию ионных соединений, чем в высоковалентном состоянии. Например,  $PbCl_2$  представляет собой ионное соединение, а  $PbCl_4$  — молекулярное.

Однако, учитывая несравненно более высокий кларк и значимость в науках о Земле кислорода по сравнению со фтором, ограничимся независимым рассмотрением кристаллических структур *галогенидов, оксидов и халькогенидов*.

Ионные радиусы и электроотрицательности пар соответственных элементов VIIa и VIa подгрупп (первых F и O, вторых Cl и S, третьих Br и Se, четвертых I

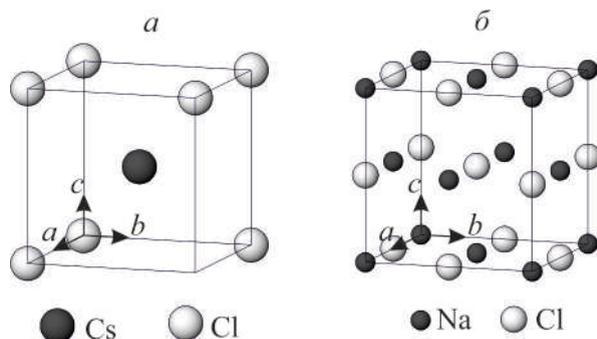


Рис. 3.1. Кристаллические структуры галогенидов типа АВ: а — CsCl (о. и. к.); б — NaCl (г. и. к.)

и Те) близки между собой внутри каждой такой пары элементов. В связи с этим фториды нередко оказываются подобными по кристаллическому строению оксидам (напр., *с. т.* NaCl: LiF—CsF<sup>1</sup> и MgO—BaO, *с. т.* CaF<sub>2</sub>: MgF<sub>2</sub>—SrF<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, *кубич.* ZrO<sub>2</sub>); фториды подобны сульфидам (*с. т.* NaCl: LiF—RbF и PbS); бромиды — селенидам (*с. т.* NaCl: LiBr—RbBr и MgSe—BaSe), иодиды — теллуридам (*с. т.* NaCl: LiI—RbI и CaTe—BaTe).

### 3.2. ГАЛОГЕНИДЫ ТИПА АВ

**С. т. хлористого цезия CsCl** (ICSD # 53847, 622367), *кубич. с., пр. гр. Pm $\bar{3}m$ , Z 1,  $D_x = 3.98$  г/см<sup>3</sup>,  $a = 4.12$  Å, к. ч.* Cs и Cl 8 (кубы). Атомы Cl располагаются в вершинах куба, атомы Cs — в центре куба (или наоборот) (рис. 3.1, а).

В этом структурном типе кристаллизуются галогениды CsCl, CsBr, CsI, RbCl, NH<sub>4</sub>Cl (ниже 184 °С), NH<sub>4</sub>Br (ниже 138 °С), NH<sub>4</sub>I (ниже -17 °С), TlCl, TlBr, а также галогениды мелких щелочных металлов при высоких давлениях, многие сплавы редких земель RX, где X — Mg, Al, Cu, Ag и т. п., *сплавы типа β-латуни*, например CuZn, AgZn, и еще многие другие химические соединения.

**С. т. хлористого натрия (галита — периклаза — галенита) NaCl** (ICSD # 53815, 165592, *галит, кубич. с., пр. гр. Fm $\bar{3}m$ ,  $a = 5.63$  Å, Z 4,  $D_x = 2.14$  г/см<sup>3</sup>, к. ч.* Na и Cl 6 (октаэдры).

Атомы хлора образуют трехслойную плотнейшую упаковку ...ABCABC..., атомы натрия заполняют все октаэдрические пустоты (рис. 3.1, б). Причем Na и Cl располагаются в узлах *г. и. к.* решетки, и эти две подрешетки совмещаются друг с другом при смещении на трансляцию  $\frac{1}{2}, 0, 0$ .

<sup>1</sup> Тире заменяет (здесь и далее) перечисление химических соединений элементов одной подгруппы, в данном случае имеется в виду ряд LiF, NaF, KF, RbF, CsF.

NaCl — первая в истории человечества расшифрованная кристаллическая структура (Л. и Г.Брэгги, 1913 г. [29]). Неожиданным результатом этой исторической расшифровки явилось отсутствие предсказываемых ранее молекул, в то время как структура NaCl строится на кулоновском взаимодействии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

В *с.т.* галита при атмосферных условиях существуют фториды Li—Cs, Ag; хлориды Li—Rb, а также  $\text{NH}_4\text{Cl}$  выше  $184^\circ\text{C}$ ,  $\text{CsCl}$  выше  $450^\circ\text{C}$ ; бромиды Li—Rb, Ag, кроме того  $\text{NH}_4\text{Br}$  выше  $138^\circ\text{C}$ ; иодиды Li—K,  $\text{NH}_4$ , а также AgI при давлениях выше 3.7 кбар. Это один из самых многочисленных структурных типов, включающий сотни соединений различных химических классов.

### 3.3. ГАЛОГЕНИДЫ ТИПА $\text{AB}_2$

*С.т.* флюорита  $\text{CaF}_2$  (ICSD # 53978), *флюорит*, кубич. с., *пр. гр.*  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 5.46 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.19 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Ca 8 (куб), F 4 (тетраэдр).

В *с.т.* флюорита (рис. 3.2, *а*) кристаллизуются фториды Ca—Ra, Pb, Cd, Hg, Eu, хлорид  $\text{SrCl}_2$  и др. Наряду со структурным типом галита, *с.т.* флюорита является одним из наиболее представительных структурных типов, к которому относится несколько сотен разнообразных неорганических соединений, из минералов — *уранинит*  $\text{UO}_2$ , *торианит*  $\text{ThO}_2$ , *церинит*  $\text{CeO}_2$  и др.

Структура *флюорита* необычна тем, что может рассматриваться как плотнейшая трехслойная упаковка катионов кальция ( $R \approx 1.0 \text{ \AA}$  по «старой» системе), в которой все тетраэдрические позиции заполняются анионами фтора ( $R \approx 1.4 \text{ \AA}$ ). Правда, ситуация частично выправляется, если пользоваться новыми ионными радиусами Шеннона [30]:  $R(\text{Ca}^{2+}) = 1.15 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{F}^-) = 1.25 \text{ \AA}$ .

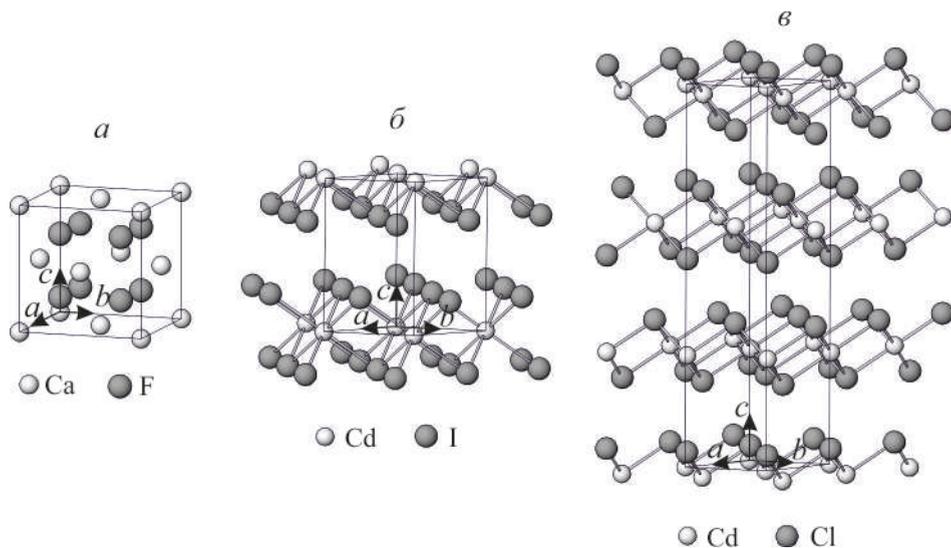


Рис. 3.2. Кристаллические структуры галогенидов типа  $\text{AB}_2$ : *а* —  $\text{CaF}_2$  (*з. и. к.*); *б* —  $\text{CdI}_2$ ; *в* —  $\text{CdCl}_2$

**С. т. иодида кадмия  $\text{CdI}_2$**  (ICSD # 43852), *тригон. с., пр. гр.  $R\bar{3}m$* ,  $a = 4.24$ ,  $c = 6.86 \text{ \AA}$ ,  $Z 1$ ,  $D_x = 5.68 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Cd 6 (октаэдр), I 3 (рис. 3.2, б) (продолжение см. ниже, *с. т.*  $\text{CdCl}_2$ ).

**С. т. хлорида кадмия  $\text{CdCl}_2$**  (ICSD # 86440), *тригон. с., пр. гр.  $R\bar{3}m$* ,  $a = 3.85$ ,  $c = 17.49 \text{ \AA}$ ,  $Z 3$ ,  $D_x = 4.08 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Cd 6 (октаэдр), Cl 3 (рис. 3.2, в).

Это были одни из первых расшифровок структур, которые заложили важные структурные типы, включающие такие минералы, как *брусит*  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (родоначальник *бруситового*, *триоктаэдрического*, *слоя октаэдров* в слоистых силикатах) и *молибденит*  $\text{MoS}_2$ . Слоистые структуры  $\text{CdI}_2$  и  $\text{CdCl}_2$  представляют собой плотнейшие упаковки анионов (I или Cl), половина октаэдрических пустот которых заполнена атомами Cd. Различие этих структур заключается в том, что в случае  $\text{CdI}_2$  упаковка является двухслойной (...ABABAB...), в то время как в  $\text{CdCl}_2$  она трехслойная (...ABCABC...).

Если пренебречь различием типа анионов (I или Cl), то соединения  $\text{CdI}_2$  и  $\text{CdCl}_2$  можно рассматривать как двух- (...ABAB...) и трехслойные (...ABCABC...) политипы. Соединение  $\text{CdI}_2$  образуется также в виде четырехслойной (...ABACABAC...) гексагональной модификации при кристаллизации из расплава.

В *с. т.*  $\text{CdI}_2$  кристаллизуются хлориды, бромиды и иодиды двухвалентных металлов, имеющих октаэдрическую координацию, но не фториды [31]; в *с. т.*  $\text{CdCl}_2$  — дихлориды Mg, Mn, Fe, Co, дибромиды Ni, Zn, Cd, диiodиды Zn, Ni и др.

**С. т.  $\text{CaCl}_2$** . (ICSD # 26158), *пр. гр.  $Pnmm$* ,  $a = 6.24$   $b = 6.43$ ,  $c = 4.2 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 2.19 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Ca 6, O 3. Структура родственна рутиловой, но октаэдры  $\text{CaCl}_6$  искажены, поскольку атомы Ca располагаются на двух различных расстояниях от Cl. Сюда относятся также  $\text{CaBr}_2$  и  $\text{SrBr}_2$ .

Яркой особенностью этих структур является то, что октаэдры заполняются катионами послойно, через один слой. В результате параллельно слою плотнейшей упаковки возникают *трехслойные пакеты-сэндвичи*: слой атомов кадмия обкладывается сверху и снизу плотноупакованными слоями йода (или хлора). Между пакетами располагался бы слой атомов кадмия, но он отсутствует, и потому связь между пакетами осуществляется слабыми вандерваальсовыми взаимодействиями. Следствием слоистого строения «без начинки между слоями» (термин Н. В. Белова) является совершенная спайность по плоскостям упаковки. Это характерно также для *брусита*, *молибденита* и ряда других минералов подобного строения.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.

Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.

Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / пер. с венг. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.

*Sulfide Mineralogy and Geochemistry* / ed. by D. J. Vaughan // Rev. Miner. & Geochem. Vol. 61. Miner. Soc. America. Washington, 2006. 727 p.

## Глава 4. СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ

Описание кристаллических структур многих *природных оксидов* можно найти в серии обзоров, приведенных в *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* [32; 33]. Не просто предложить убедительную последовательность изложения этого обширного и чрезвычайно разнообразного класса соединений. Если же исходить из значимости различных оксидов для человечества, то несомненным лидером становится диоксид кремния (кремнезем). С него мы и начнем рассмотрение оксидов, придерживаясь их разделения на простые и двойные оксиды.

Отсутствие *d*-оболочки у атома кислорода выделяет кислород среди других элементов его подгруппы S, Se, Te, Po — халькогенов. Кислород является более компактным по сравнению с халькогенами элементом, ему свойственна высокая электроотрицательность (3.5 по Полингу). Как следствие, кристаллическое строение оксидов существенно отличается от строения халькогенидов. В данном кратком параграфе нет возможности систематически рассмотреть зависимость типа кристаллической структуры оксида от положения химического элемента, образующего оксид, в Периодической системе, т. е., по сути, рассмотреть зависимость структуры от типа образуемой элементом химической связи.

### 4.1. СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ

#### 4.1.1. Диоксид кремния SiO<sub>2</sub> (кремнезем)

*Кварц* как основной продукт взаимодействия кислорода и кремния — химических элементов с максимальными кларками, составляет 18 % объема земной коры. В нем и еще в полудюжине известных полиморфных модификаций *кремнезема* кремний находится в тетраэдрах [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. Тетраэдры, соединяясь между собой

через вершины (атомы кислорода) в трехмерный каркас, создают за счет разворотов многообразие структур  $\text{SiO}_2$ , в частности *низкотемпературную*  $\alpha$ - и *высокотемпературную*  $\beta$ -модификации кварца.

В атмосферных условиях устойчив  $\alpha$ -кварц, при повышении температуры стабильны *тридимит* и *кristобалит* (оба, как и *кварц*, в  $\alpha$ - и  $\beta$ -разновидностях), причем каждый из  $\beta$ -полиморфов устойчив практически неограниченно долго в метастабильном состоянии и при комнатной температуре.

Под давлением образуется *коэсит*, в котором сохраняются тетраэдры и их вершинное объединение. Более высокие давления уплотняют структуру  $\text{SiO}_2$  настолько, что координация кремния повышается до октаэдрической (к. ч. 6, *стишовит*, с. т. рутила).

Повышение плотности тетраэдрического кремнезема могло бы достигаться путем перехода к реберному сочленению тетраэдров, как это наблюдается в боратах, полученных в условиях высоких давлений. Однако в силикатах объединение кремнекислородных тетраэдров через ребра не встречено. После *стишовита* при более высоких давлениях устойчивой становится *модификация*  $\text{SiO}_2$  с. т.  $\text{CaCl}_2$ . При сверхвысоких давлениях образуется модификация  $\text{SiO}_2$ , которая может рассматриваться как *промежуточная между структурными типами*  $\text{PbO}_2$  (к. ч. 6) и  $\text{ZrO}_2$  (к. ч. 7–8). Таким образом, кремнезем представлен различными модификациями в разных зонах Земли вплоть до ядра планеты.

А такое уникальное сочетание свойств  $\alpha$ -кварца, как пьезоэлектричество, высокая твердость, устойчивость в различных термодинамических условиях, доступность для механической обработки, стабильность частоты пьезосигнала, делают кварц незаменимым материалом при изготовлении пьезоэлементов для беспроводной связи и локаторов. При 573 °С кварц утрачивает пьезо- и пироэлектрические свойства в процессе  $\alpha$ - $\beta$ -перехода.

Не менее значима роль кремнезема как основы, по которой алюминий, частично замещающая кремний в кремнеземе, образует каркасные алюмосиликаты, в том числе полевые шпаты (64% объема земной коры).

**С. т.  $\alpha$ -кварца  $\text{SiO}_2$**  (ICSD # 93974). *Тригон. с., пр. гр.  $P3_121$* , энантиоморфен,  $a = 4.90$ ,  $c = 5.40 \text{ \AA}$ ,  $Z 3$ ,  $D_x = 2.66 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, O 2.  $\alpha$ -Кварц является наиболее распространенной полиморфной модификацией  $\text{SiO}_2$  в земной коре, он составляет  $\frac{1}{4}$  массы гранитов. Структура каркасная (рис. 4.1, а), каждый тетраэдр  $\text{SiO}_4$  связан с четырьмя такими же тетраэдрами через вершины. Выделяются спиральные цепи, которые вьются вокруг винтовых осей третьего порядка. При температуре 573 °С  $\alpha$ -кварц обратимо переходит в  $\beta$ -модификацию.

**С. т.  $\beta$ -кварца  $\text{SiO}_2$**  (ICSD # 93975). *Гексагон. с., пр. гр.  $P6_422$* , энантиоморфен,  $a = 5.00$ ,  $c = 5.454 \text{ \AA}$ ,  $Z 3$ ,  $D_x = 2.54 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, O 2 (рис. 4.1, б). Существует выше 573 °С.  $\alpha$ - $\beta$ -Переход кварца заключается в плавном развороте тетраэдров с незначительным скачком параметров (и объема) решетки в непосредственной близости от температуры превращения, в результате чего появляется ось шестого порядка (см. также «Общую кристаллохимию»). При нагревании до 870 °С  $\beta$ -кварц испытывает реконструктивное превращение в  $\beta$ -тридимит.

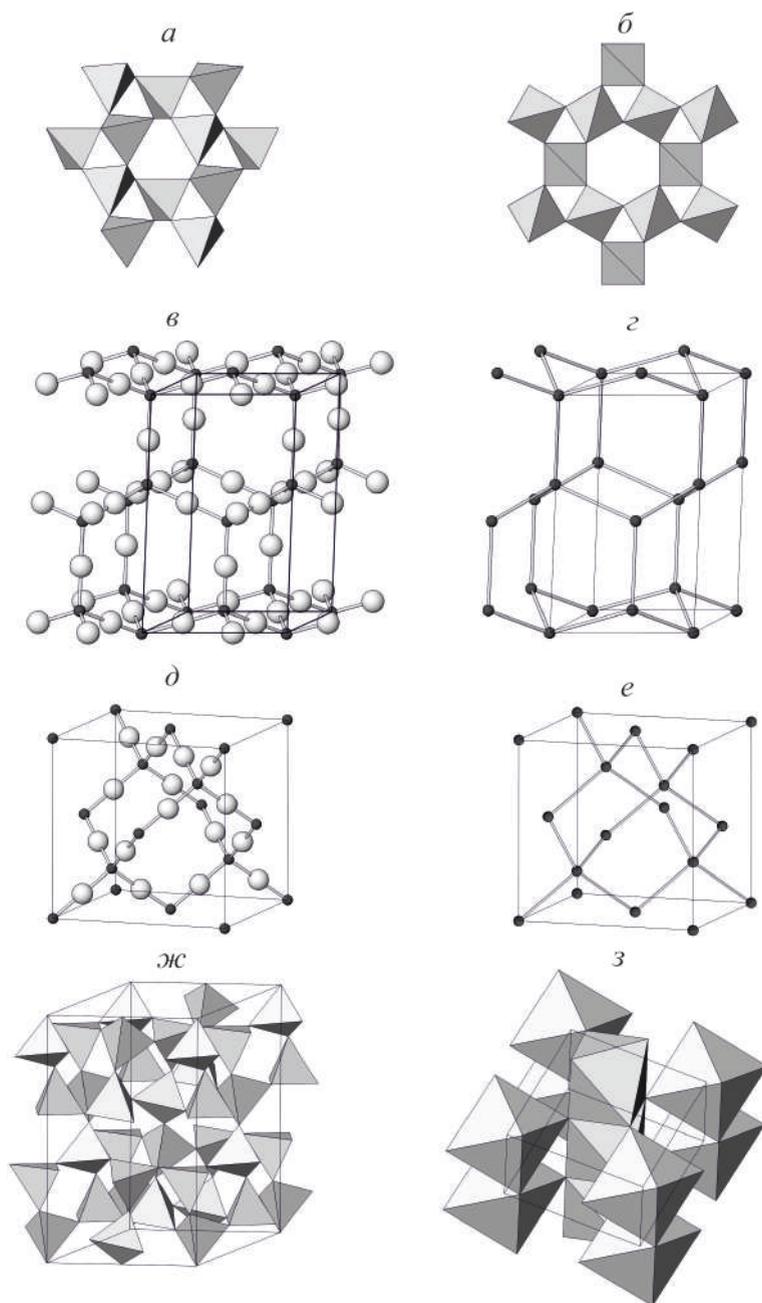


Рис. 4.1. Основные полиморфные модификации кремнезема  $\text{SiO}_2$  (а-в, д, ж, з):  $\alpha$ -кварц (а);  $\beta$ -кварц (б);  $\beta$ -тридимит (в) в сопоставлении с лондейлитом C (г);  $\beta$ -кристобалит (д) в сопоставлении с алмазом C (е); коэсит (ж); стишовит (з)

**С. т.  $\beta$ -тридимита  $\text{SiO}_2$**  (ICSD # 38126). *Гексагон. с., пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 5.03$ ,  $c = 8.22$  Å,  $Z 4$ ,  $D_x = 2.22$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. Si 4, O 2* (рис. 4.1, в). Геометрически *тридимит* можно условно представить как структуру, производную от *лонсдейлита* С (рис. 4.1, з), в которой между каждыми двумя ближайшими атомами углерода внедрен атом кислорода. При охлаждении до комнатной температуры может испытывать  $\beta$ - $\alpha$ -переход либо существовать в атмосферных условиях в метастабильном состоянии неограниченно долго. При 1470 °С  $\beta$ -тридимит превращается в  $\beta$ -кристобалит.

**С. т.  $\beta$ -кристобалита  $\text{SiO}_2$**  (ICSD # 35536, 44095). *Кубич. с., пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 7.03$  (7.15) Å,  $Z 8$ ,  $D_x = 2.19$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. Si 4, O 2* (рис. 4.1, д). Геометрически кристобалит можно представить как структуру, производную от алмаза С (рис. 4.1, е), в которой между каждыми двумя ближайшими атомами внедрен атом кислорода. Плавится при 1713 °С. Как и тридимит, при охлаждении до комнатной температуры может испытывать  $\beta$ - $\alpha$ -переход либо существовать в атмосферных условиях в метастабильном состоянии неограниченно долго.

**С. т. коэсита  $\text{SiO}_2$**  (ICSD # 18112). *Монокл. с., пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 7.17$ ,  $b = 12.38$  (12.33),  $c = 7.17$  Å,  $\beta = 120^\circ$ ,  $Z 16$ ,  $D_x = 2.91$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. Si 4, O 2*. Фаза повышенных давлений и температур. Кремнекислородные тетраэдры образуют в ней четверные кольца. Кольца, соединяясь через вершины, формируют каркас, напоминающий каркас полевых шпатов (рис. 4.1, ж).

**Стишовит  $\text{SiO}_2$**  (ICSD # 68158), **с. т. рутила** (рис. 4.1, з). *Тетрагон. с., пр. гр.  $P4_2/mnm$ ,  $a = 4.18$ ,  $c = 2.67$  Å,  $Z 2$ ,  $D_x = 4.28$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. Si 6*. Описание структурного типа рутила дано далее в разд. 4.2.

#### 4.1.2. Оксиды алюминия и марганца

Алюминий имеет следующий после кислорода и кремния кларк. Стабильным оксидом алюминия является *корунд* — родоначальник обширного структурного типа. Встречаются также алюминаты, т. е. соли, которые содержат алюминий в полианионах. Однако основным вкладом алюминия в минералогию является существование наиболее распространенного в приповерхностной твердой оболочке планеты класса химических соединений — алюмосиликатов. Роль алюмосиликатов в геологическом строении земной коры трудно переоценить. Достаточно сказать, что без алюминия не было бы полевых шпатов. Области практического использования алюмосиликатов в жизни человека поистине неисчислимы.

**С. т. корунда — гематита.** Корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ICSD # 26790). *Тригон. с., пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $a = 5.128$  Å,  $\alpha = 55.27^\circ$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 3.99$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. Al 6 (октаэдр), O 4*. Решетка ромбоэдрическая, кислород образует плотнейшую двухслойную упаковку,  $\frac{2}{3}$  октаэдрических пустот которой заполнены алюминием. Октаэдры связаны между собой по ребрам с образованием *диоктаэдрического слоя* или *гиббситового* по названию минерала в структуре которого был впервые обнаружен (рис. 4.2, см. также гл. 14).

Электростатическое взаимодействие трехвалентного катиона и двухвалентного аниона оказывается прочным, вследствие чего корунд проявляет высокую

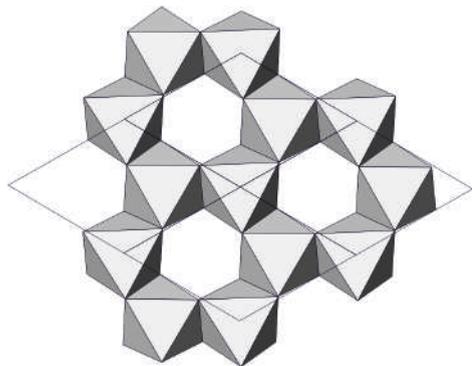


Рис. 4.2. Диоктаэдрический (гиббситовый) слой реберносвязных октаэдров в структуре корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (даны контуры оснований четырех элементарных ячеек)

твердость 9 по шкале Мооса. Пленка корунда, устойчивая в атмосферных условиях, покрывает обычно алюминий, защищая его от дальнейшего окисления. Широко используются корундовые тигли. К *с. т.* корунда относятся полуторные оксиды Ga, Ti, V, Cr, Fe, Rh и др.

**С. т.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$** , высокотемпературный полиморф (ICSD # 9091, 43464, 76087). Кубич. *с.*, *пр. гр.*  $Ia\bar{3}$ ,  $a = 9.42 \text{ \AA}$ ,  $Z 16$ ,  $D_x = 5.03 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Mn 6 (усеченный куб), O 2. К этому *с. т.* относятся полуторные оксиды редкоземельных элементов Sc, Y, In, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Известна также ромбическая форма  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , *пр. гр.*  $Pcab$ .

### 4.1.3. Оксиды железа

Значение железа так велико, что оно породило эпоху в истории человечества — железный век — эпоху зарождения и развития металлургии железа, железных орудий труда, железного оружия. Полиморфизм железа рассмотрен в разд. 1.5.

**С. т. магнетита  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$**  (ICSD # 20596, 56120). Кубич. *с.*, *пр. гр.*  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 8.39 \text{ \AA}$ ,  $Z 8$ ,  $D_x = 5.2 \text{ г/см}^3$ . Так называемая обращенная шпинель (см. двойные оксиды, разд. 4.2). К *группе магнетита* относятся также *магнезиоферрит*, *франклинит*, *якобсит*, *треворит*. Основная руда на железо, вместе с *ильменитом* составляет 4% объема земной коры.

**Вюстит  $\text{FeO}$**  (ICSD # 180973), **с. т.  $\text{NaCl}$**  (см. рис. 3.1, б). Кубич. *с.*, *пр. гр.*  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4.32 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 5.93 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Fe и O 6 (октаэдры). Такую же структуру имеют CoO и NiO (выше  $270^\circ\text{C}$ ). Mg-*вюстит* широко представлен в нижней мантии Земли наряду с октаэдрическими силикатами, принадлежащими *с. т.* перовскита.

**С. т. гематита — корунда. Гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**  (ICSD # 154190), *тригон. с.*, *пр. гр.*  $R\bar{3}c$ ,  $a = 5.43 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 55^\circ 16'$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 5.27 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Fe 6, O 4 (см. рис. 4.2).

## 4.1.4. Диоксид титана

Наиболее распространенным оксидом титана является триморфный  $\text{TiO}_2$ .

**С. т. рутила — касситерита.** Рутил  $\text{TiO}_2$  (ICSD # 169623), тетраг. с., пр. гр.  $4_2/m\bar{m}2$ ,  $a = 4.60$ ,  $c = 2.96 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 4.24 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Ti 6 (слегка искаженный октаэдр), O 3 (почти правильный треугольник). Для касситерита,  $\text{SnO}_2$  (ICSD # 16635),  $a = 4.74$ ,  $c = 3.18 \text{ \AA}$ ,  $D_x 6.78 \text{ г/см}^3$ .

Каждый октаэдр  $\text{TiO}_6$  делит с двумя соседними октаэдрами по одному общему ребру, формируя бесконечную цепь (см. рис. 4.1, з). Такие цепи реберносвязных октаэдров объединяются между собой через вершины (атомы кислорода) в трехмерный каркас. В результате параллельно цепям (ось  $c$ ) образуются бесконечные каналы — туннели, которые можно представить как «вырезанные» цепи реберносвязанных октаэдров. Подобные структуры называются туннельными, в структуре типа рутила туннели имеют сечение  $1 \times 1$  вырезанный октаэдр, примеры туннельных структур большего сечения представлены на рис. 4.8 и в разд. 4.3.3.

К с. т. рутила относятся диоксиды четырехвалентных металлов Ge, Sn, Pb, Ti, Te, Cr, Mn (пиролюзит), Ru, Os, Ir, дигалогениды двухвалентных металлов Ba, Pb (платтнерит), Eu, Sm и т. п. Исключительно важным для наук о Земле является принадлежность к с. т. рутила фазы высокого давления  $\text{SiO}_2$  — стишовита, который представляет в нижней мантии кремнезем.

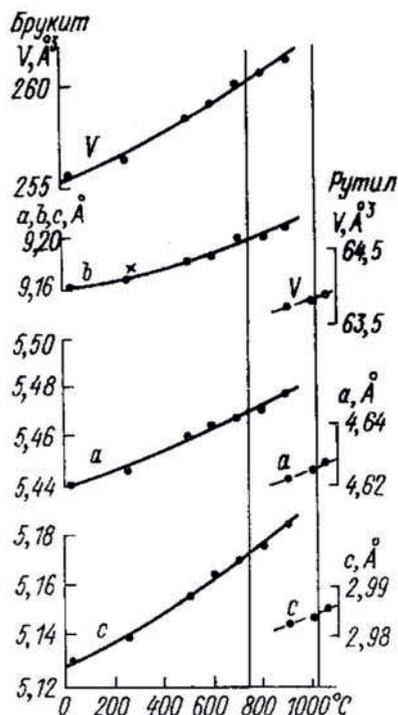


Рис. 4.3. Термическое поведение брукита, стабилизированного примесью  $\text{MgO}$  [36]. Широкая двухфазная область и необратимость перехода брукит — рутил свидетельствуют о том, что брукит является метастабильной модификацией  $\text{TiO}_2$

**С. т. анатаза  $\text{TiO}_2$**  (ICSD # 76173), *тетрагон. с., пр. гр.  $I4_1/nmd = I4_1/amd$* ,  $a = 3.777$ ,  $c = 9.501$  Å,  $Z$  4,  $D_x = 3.89$  г/см<sup>3</sup>, *к. ч.* Ti 6 (октаэдр), O 3. Кристаллическая структура может рассматриваться как отвечающая принципу плотнейшей кубической упаковки. В атмосферных условиях она существует благодаря стабилизирующему воздействию микропримесей (см. дополнительный текст ниже).

**С. т. брукита  $\text{TiO}_2$**  (ICSD # 647653), *ромбич. с., пр. гр.  $Pbca$* ,  $a = 9.18$ ,  $b = 5.45$ ,  $c = 5.15$  Å,  $Z$  8,  $D_x = 4.13$  г/см<sup>3</sup>, *к. ч.* Ti 6 (октаэдр), O 3. Плотнейшая упаковка, ее особенности описаны в [35; 36]. Как и анатаз, брукит встречается на поверхности Земли лишь в стабилизированном примесями состоянии (см. рис. 4.3).

Стабильность двух распространенных в природе полиморфных модификаций диоксида титана — *анатаза* и *брукита* — многие годы вызывала сомнения. В серии из 200 опытов по синтезу диоксида титана методом химических газотранспортных реакций показано, что из чистого  $\text{TiO}_2$  образуется только рутил. Анатаз и брукит удается синтезировать лишь в присутствии незначительных (доли процента) стабилизирующих примесей. Так,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  и др. способствуют образованию анатаза,  $\text{MgO}$  стабилизирует брукит. Структурная природа примеси в  $\text{TiO}_2$  доказывалась в этих опытах методами ЭПР [34; 35] и рентгенографии [35; 36]. При нагревании анатаз и брукит необратимо в широком интервале температуры переходят в рутил (напр., рис. 4.3) [36], который сохраняется вплоть до плавления при 1850 °С. Все это свидетельствует о стабильности в атмосферных условиях рутила и метастабильности или стабилизированности анатаза и брукита.

#### 4.1.5. Диоксиды циркония и гафния

Диоксид циркония — самое популярное химическое соединение среди материаловедов третьей четверти XX столетия. Его *температура плавления* близка к 3000 К, твердость 8–9 по шкале Мооса, химическая инертность при температурах выше 1000 °С максимальна среди всего многообразия известных материалов. И наконец, еще одно уникальное свойство — почти нулевая теплопроводность.

По совокупности полезных свойств бадделеитовые жаропрочные материалы не имели себе равных, но оставалась одна нерешенная проблема. Триморфный при атмосферном давлении, диоксид циркония представляет собой классический пример повышения симметрии полиморфных модификаций при нагревании. Устойчивая в комнатных условиях *моноклинная* модификация (*бадделеит*) превращается при температуре порядка 1000 °С со скачком объема в тетрагональную фазу, которая при дальнейшем повышении температуры до порядка 2300 °С переходит в кубическую модификацию, и наконец, соединение плавится при  $\approx 2750$  °С.

*Моноклинно-тетрагональное* превращение I рода при  $\approx 1000$  °С (1150–1250 °С — при нагревании и 950–850 °С — при охлаждении) приводило к разрушительному для изделий скачку объема в 3–4%, что ставило технологическую задачу стабилизации одной из высокотемпературных форм до комнатной температуры изоморфными примесями.

*Стабилизированные* тетрагональные или кубические материалы  $ZrO_2$  могли бы использоваться без разрушения вплоть до их плавления. На этот раз благоприятной оказалась высокая изоморфная емкость  $ZrO_2$  для многих химических элементов (в отличие, например, от кварца), это обеспечивает возможность комбинирования термического и химического (композиционного) воздействий на материалы, которые создавались на основе диоксида циркония. Проблема устранения скачка объема была решена усилиями ученых мира.

Многочисленные исследования сверхжаропрочных материалов благотворно сказались на развитии науки и техники высоких температур. В частности, это привело к созданию второй, симметричной, части учения о термическом расширении веществ.

«Букет» близких к рекордным свойств  $ZrO_2$  и делал это вещество привлекательным для создания сверхжаропрочных футеровочных материалов, которыми покрываются внутренние поверхности мартеновских печей и сопла ракет. Защита от плавления материала сопла ракеты оказывается особенно проблематичной, поскольку температура плазмы в сопле превышает  $3000^\circ\text{C}$ . Любой земной материал плавится при этих температурах, решающей оказывается исключительно низкая теплопроводность  $ZrO_2$ . Ракетный двигатель работает доли минуты, за это время подплавляется часть защитного покрытия сопла, находящаяся в контакте с плазмой, а внутренняя часть благодаря низкой теплопроводности композиционного материала на основе диоксида циркония остается относительно холодной.

**С. т. бадделеита  $ZrO_2$**  (ICSD # 647698), *монокл. с.*,  $P2_1/c$ ,  $a = 5.22$ ,  $b = 5.27$ ,  $c = 5.38$  Å,  $\beta = 99.4^\circ$ ,  $Z$  4,  $D_x = 5.83$  г/см<sup>3</sup>, *к. ч.* Zr 7 (куб с одной усеченной вершиной), O 3 (треугольник) и 4 (тетраэдр). Структура (см. рис. 8.1 в «Общей кристаллохимии») может рассматриваться как производная от флюоритовой, от которой отличается семерной координацией катиона с расстояниями Zr—O = 2.04–2.26 Å при расстоянии до восьмого атома кислорода 3.77 Å. Семивершинник возникает за счет чередования через  $a/2$  флюоритовых слоев (100) с четверной координацией O со слоями, которые содержат O в тройной координации, как в рутиле (см. «Общую кристаллохимию»). Как уже говорилось, при температуре порядка  $1000^\circ\text{C}$  бадделит претерпевает моноклинно-тетрагональное полиморфное превращение.

**С. т. тетрагональной модификации  $ZrO_2$**  (ICSD # 93126). *Тетраг. с.*, при  $1200^\circ\text{C}$   $a = 3.646$ ,  $c = 5.285$  Å,  $Z$  2,  $D_x = 5.82$  г/см<sup>3</sup>, *к. ч.* Zr 8, O 3. Моноклинно-тетрагональное превращение  $ZrO_2$  описано в [36]. Искаженный куб  $ZrO_8$  при температуре  $2300^\circ\text{C}$  обратимо превращается в правильный куб *с. т.* флюорита. Помимо  $ZrO_2$  в этом структурном типе существует  $HfO_2$  ориентировочно в интервале температур  $1900$ – $2750^\circ\text{C}$ .

**С. т. кубической модификации  $ZrO_2$**  (ICSD # 72956). **С. т. флюорита.** *Кубич. с., пр. гр.  $Fm\bar{3}m$* , при  $2300^\circ\text{C}$ ,  $a = 5.152$  Å,  $Z$  4,  $D_x = 5.88$  г/см<sup>3</sup>, *к. ч.* Zr 8 (куб), O 3. Сюда относятся также диоксиды химического аналога циркония — гафния  $HfO_2$ , лантаноида  $CeO_2$  (*церианит*), актиноида  $ThO_2$  (*торианит*) и ряда других

элементов. Стабилизированный примесями кубический полиморф диоксида циркония существует в атмосферных условиях как минерал *тажеранит*.

**Стабилизированные фазы  $ZrO_2$ .** Фазовые превращения диоксида циркония происходят также при изоморфном вхождении в его структуру различных химических элементов. Обычно такими элементами являются катионы большего размера, чем цирконий. Можно полагать, что изоморфная примесь, равномерно распределяясь в структуре  $ZrO_2$ , увеличивает средний радиус катиона. В результате становится устойчивой в комнатных условиях (стабилизируется) одна из высокотемпературных модификаций. Так, Се стабилизирует  $ZrO_2$  в тетрагональной форме; Ca, Mg, La, Y и др. — в кубической.

Все стабилизированные циркониевые материалы избавлены от моноклинно-тетрагональной инверсии и связанного с ней разрушительного объемного эффекта. Со времени получения стабилизированных циркониевых материалов диоксид циркония прочно вошел в технику высоких температур (см. также [36]).

**Диоксид гафния  $HfO_2$**  в атмосферных условиях изоструктурен бадделеиту и проявляет сходные с ним свойства, в том числе моноклинно-тетрагональное ( $\approx 1900^\circ C$ ) и тетрагонально-кубическое ( $\approx 2750^\circ C$ ) полиморфные превращения, плавится  $HfO_2$  выше  $3000^\circ C$ . Все фазы  $HfO_2$  изоструктурны модификациям  $ZrO_2$ .

#### 4.1.6. Оксиды меди, цинка, кадмия

**С. т. куприта  $Cu_2O$**  (ICSD # 26963). Кубич. с., пр. гр.  $Pn\bar{3}m$ ,  $a = 4.261 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 6.1 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Cu 2, O 4 (тетраэдр). Структура куприта удобно описывается в аниоцентрическом аспекте как двойной взаимопроникающий каркас из вершинно-связанных тетраэдров  $OCu_4$  (рис. 4.4, а). Такую же структуру имеет  $Ag_2O$ .

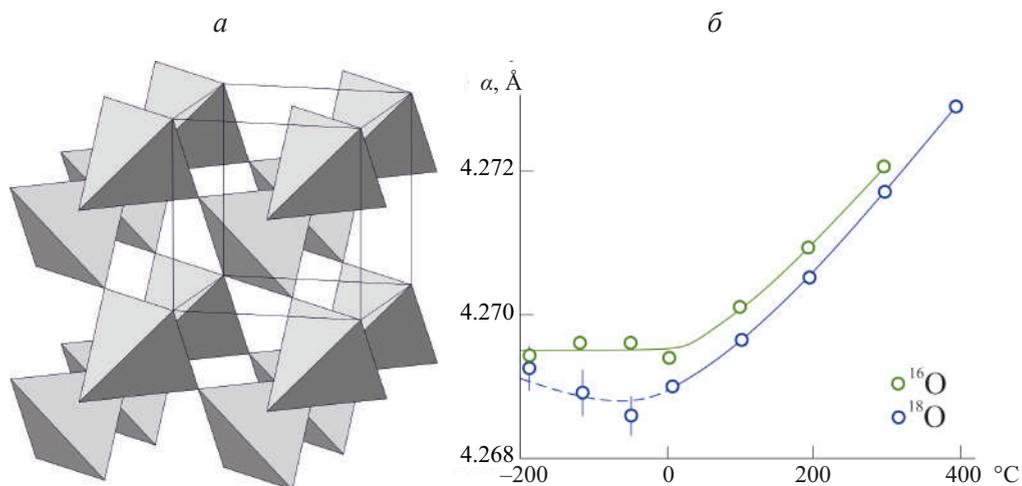


Рис. 4.4. Куприт  $Cu_2O$  [36]: а — кристаллическая структура; б — зависимость от температуры параметра  $a$  кубической ячейки для двух образцов  $Cu_2^{16}O$  и  $Cu_2^{18}O$

На куприте был выполнен уникальный эксперимент по оценке чувствительности метрики решетки и ее термического расширения к изотопному составу атомов кислорода.

**Чувствительность кристаллохимических параметров к изотопному составу вещества.** Были исследованы (метод терморентгенографии, атмосфера воздуха, интервал температур от  $-190$  до  $400^\circ\text{C}$ , скорость нагревания —  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) два образца куприта  $\text{Cu}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{Cu}_2^{18}\text{O}$  [36]. Образцы остаются однофазными при нагревании до температуры  $300^\circ\text{C}$ , при которой появляется *тенорит*  $\text{CuO}$ , его содержание достигает 10–20% при максимальной температуре исследования  $400^\circ\text{C}$ .

Зависимость параметра  $a$  кубической ячейки (см. рис. 4.4, б) нелинейна и имеет сходный характер для обоих образцов: параметр практически не изменяется в области отрицательных температур и возрастает ( $a_a = 2 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ) при более высокой температуре.

**С. т. тенорита  $\text{CuO}$  (ICSD # 653723).** Монокл. с., пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 4.653$ ,  $b = 3.410$ ,  $c = 5.108 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.48^\circ$ ,  $Z 4$ ,  $D_x 6.61 \text{ г/см}^3$ , к. ч.  $\text{Cu } 4$  (б) квадрат. Координационный полиэдр меди удобно представлять как октаэдр  $\text{CuO}_6$ , искаженный за счет эффекта Яна — Теллера до «квадрата»  $\text{CuO}_4$  с четырьмя прочными ковалентными связями  $\text{Cu—O} = 1.93 \text{ \AA}$  и двумя удлинненными связями  $\text{Cu—O} \approx 2.7 \text{ \AA}$ . Структура *тенорита* подробно описана в сопоставлении с характером ее термических деформаций [36].

**Оксид цинка  $\text{ZnO}$**  кристаллизуется в **с. т. вюртцита** (см. рис. 5.1, б).

**Оксид кадмия  $\text{CdO}$**  относится к **с. т. периклаза — галита — галенита** (см. рис. 3.1, б).

## 4.2. СТРУКТУРЫ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

К двойным (и более кратным) оксидам относятся соединения двух (или большего количества) типов катионов с кислородом, но лишь при условии отсутствия в них радикалов — кислотных остатков. В присутствии радикалов такие соединения являются солями соответствующих кислот. Так, *перовскит*  $\text{CaTiO}_3$  — это двойной оксид, поскольку титан в нем находится в октаэдрах;  $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$  — *алюминат иттрия* и *алюминия*, так же как *гроссуляр*  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  — это ортосиликат кальция и алюминия, в связи с тем что тетраэдры  $\text{AlO}_4$  и  $\text{SiO}_4$  представляют собой остатки соответствующих ортокислот. Следует признать, что в практической деятельности не всегда прослеживается четкая грань между двойными (кратными) оксидами и солями, да это и не всегда бывает просто сделать.

Некоторые двойные оксиды явились родоначальниками важных структурных типов. Помимо упомянутого **с. т. перовскита** важны также структурные типы  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , шпинели, ильменита и ряда других двойных оксидов, некоторых из которых мы коснемся в последующем изложении (см. разд. 4.3.1–4.3.4).

Соединения со структурой типа перовскита оказались «звездными» в науке, технике и природе. Четверть века назад общее внимание привлекли *перовскитоподобные*

*высокотемпературные сверхпроводники* (ВТСП) [38]. Перспективность ВТСП-материалов определяется их особыми свойствами. Во-первых, они не обладают сопротивлением и потому способны передавать электроэнергию без потерь на собственный разогрев, могут быть использованы в компьютерах практически неограниченной памяти и быстродействия и т.п. Во-вторых, сквозь сверхпроводник не проходят магнитные линии, поэтому магнит, лежащий на ВТСП-материале, висит над ним на спрессованных магнитных линиях — *магнитной подушке*.

Что же касается геологии, то с развитием сейсмических исследований глубинного строения нашей планеты и прогрессом в моделировании вещества под высокими давлениями выясняется, что более половины массы нижней мантии Земли слагают минералы семейства перовскита, в которых в роли октаэдрического катиона выступает, в частности, кремний [39].

### 4.2.1. Семейство перовскита

Родоначальником *семейства перовскита* явился *перовскит*  $\text{CaTiO}_3$ , на нем Барт выявил основные черты кристаллического строения фаз этого семейства [37]; позже была установлена принадлежность перовскита не к кубической, а к ромбической сингонии, и обнаружено, что кубическую структуру перовскита имеет  $\text{SrTiO}_3$  [7, с. 47]. В общих чертах структура, независимо от сингонии, представляет собой каркас из вершинносвязных октаэдров  $\text{TiO}_6$  — трехмерную шахматную доску (термин Н. В. Белова), в полостях каркаса располагается Ca (рис. 4.5).

Аналогами Ti в перовските могут быть разные катионы среднего размера с валентностью от +1 до +3, аналогами Ca — крупные катионы валентностью от +3 до +5. Суммарная валентность катионов в формуле каждого соединения семейства перовскита всегда равна +6 в соответствии с зарядом трех атомов кислорода −6.

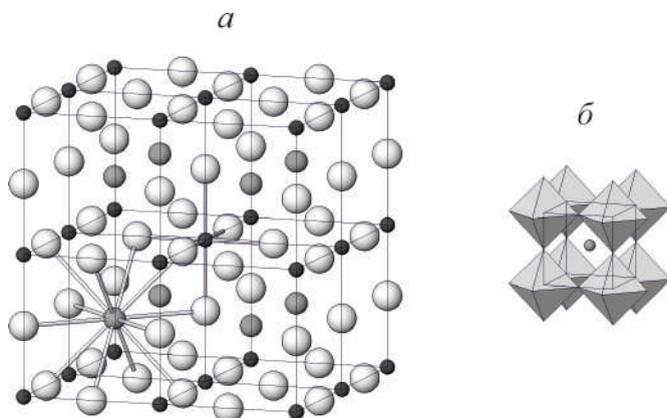


Рис. 4.5. Идеализированное изображение структуры соединения семейства перовскита

Вершинное сочленение октаэдров в трехмерном каркасе делает структуру перовскита чрезвычайно мобильным шарниром (см. [8]) с вершинами октаэдров (атомами кислорода) в качестве узлов шарнира. Благодаря этому может изменяться в широких пределах как катионный состав, так и симметрия перовскитоподобных соединений.

**С. т. перовскита  $\text{CaTiO}_3$**  (ICSD # 16688). Ромбический представитель семейства перовскита. Псевдокубический минерал, *ромбич. с., пр. гр.  $R\bar{3}m$* ,  $a = 5.37$ ,  $b = 7.64$ ,  $c = 5.44 \text{ \AA}$ ,  $a : b : c \approx \sqrt{2} : 2 : \sqrt{2}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 4.04 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Ti 6 (октаэдр), Ca 12 [7, с. 109; 40; 41].

Оптически анизотропен. Идеализированная (кубическая) структура перовскита (см. рис. 4.5) описывается в терминах плотнейшей трехслойной упаковки, если принять, что упаковку образуют атомы не только кислорода, но и кальция. По этой причине Ca как один из атомов, образующих упаковку, оказывается координированным двенадцатью атомами O. Изоструктурны с ромбическим перовскитом  $\text{YScO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{GdAlO}_3$  и ряд других соединений.

**Перовскитоподобный  $\text{SrTiO}_3$**  (ICSD # 76186). Представитель семейства перовскита с малой ячейкой, *кубич. с., пр. гр.  $Pm\bar{3}m$* ,  $a = 3.91 \text{ \AA}$ ,  $Z 1$ ,  $D_x = 5.12 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Sr 12, Ti 6 (октаэдр) [7, с. 109]. Имеет идеальную кубическую структуру типа перовскита с небольшой ячейкой (см. рис. 4.5). Оптически изотропен. К этому структурному типу относятся  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{EuTiO}_3$  и др.

**Перовскитоподобный  $\text{BaTiO}_3$**  (ICSD # 161340), тетрагональный представитель семейства перовскита. *Тетрагон. с., пр. гр.  $P4mm$* ,  $a = 3.998$ ,  $c = 4.022 \text{ \AA}$ ,  $Z 1$ ,  $D_x = 6.02 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Ba 12, Ti 6.

Структура получается в результате незначительной тетрагональной деформации идеальной кубической структуры перовскита с маленькой ячейкой (см. выше  $\text{SrTiO}_3$ ). При нагревании до  $120^\circ\text{C}$  тетрагональная модификация переходит в кубическую.

Изоструктурными соединениями являются  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbHfO}_3$  и др.

**Термическое поведение перовскитоподобных высокотемпературных сверхпроводников в процессе адсорбции и десорбции кислорода.** С открытием высокотемпературных сверхпроводников сложного химического состава и строения возникла необходимость в осуществлении контроля за слабыми изменениями химического состава материалов в функции от температуры. Это оказалось возможным осуществить, используя терморентгенографию в сочетании с термодесорбционной масс-спектрометрией. Высокая степень изученности кристаллического строения ВТСП-фаз позволяет находить структурное объяснение регистрируемым особенностям их термического поведения.

При нагревании *перовскитоподобного соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$* , на котором с 1987 г. изучается эффект ВТСП, наблюдается обратимое ромбическо-тетрагональное полиморфное превращение при  $625^\circ\text{C}$  (рис. 4.6, а) [36]. На термическое расширение накладываются композиционные деформации вследствие потери сначала групп OH (рис. 4.6, б,

нижняя часть рисунка: максимумы термодесорбции при 200 и 300°C), затем кислорода (максимумы при 550 и 750°C).

Высокотемпературная тетрагональная модификация может существовать в метастабильном состоянии при низких температурах на воздухе (см. рис. 4.6, б, темные кружки) и вакууме (светлые кружки). В результате нагревания на воздухе (см. рис. 4.6, б, темные кружки) она сначала переходит в стабильную ромбическую фазу при 325°C [36]. Происходящее при этом увеличение параметра  $b$  свидетельствует о повышении концентрации кислорода в позициях  $(0,1/2,0)$ ; уменьшение параметра  $a$  означает выход части атомов кислорода из позиций  $(1/2,0,0)$ . К температуре 500°C формируется обычная ромбическая фаза, дальнейшее ее нагревание приводит к ромбическо-тетрагональному превращению, отраженному также на рис. 4.6, а: уменьшается концентрация кислорода в позициях  $(0,1/2,0)$  и увеличивается — в  $(1/2,0,0)$ . Нагревание в вакууме (см. рис. 4.6, б, светлые кружки) не сопровождается фазовыми превращениями.

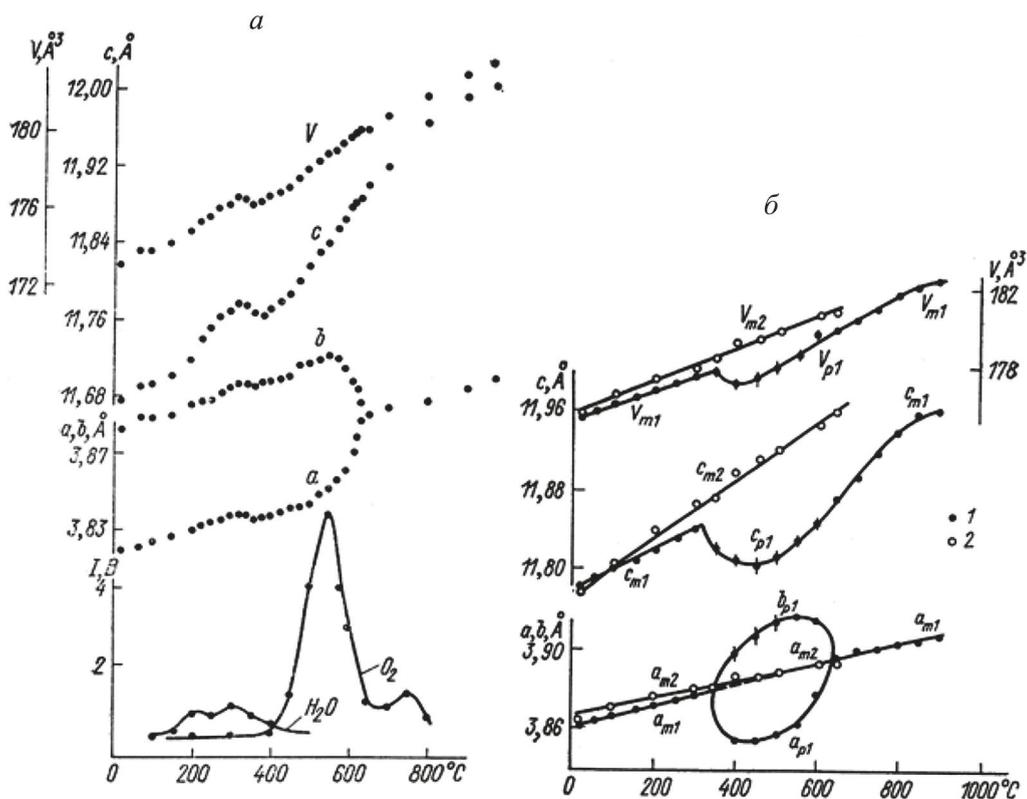


Рис. 4.6. Температурная зависимость параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки и кривые термодесорбции  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  при нагревании ромбической (а) и тетрагональной (б) модификаций  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

### 4.2.2. Семейство шпинели

Родоначальниками семейства являются *шпинель*  $MgAl_2O_4$  и *магнетит*  $FeFe_2O_4$ .

**С. т. нормальной шпинели  $MgAl_2O_4$  (шпинель) и с. т. обращенной шпинели  $FeFe_2O_4$  (магнетит)** [42].  $MgAl_2O_4$  (ICSD # 26845, 201174 и др.): кубич. с., пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 8.08 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$ ,  $D_x = 3.58 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Mg 4, Al 6;  $FeFe_2O_4$  (ICSD # 36314):  $a = 8.39 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$ ,  $D_x = 5.20 \text{ г/см}^3$ , к. ч.  $Fe^{3+}$  4 и 6,  $Fe^{2+}$  6 (магнетит).

Кристаллическая структура шпинели может быть описана как плотнейшая упаковка атомов кислорода, в которой  $\frac{1}{8}$  часть тетраэдрических пустот заполнена магнием и  $\frac{1}{2}$  октаэдрических пустот — алюминием (рис. 4.7).

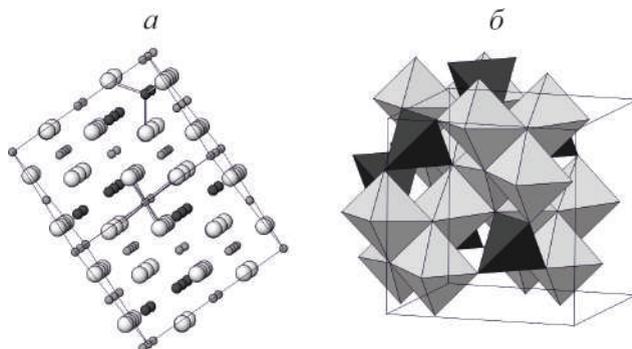


Рис. 4.7. Структура шпинели: *a* — шариковое изображение: горизонтально расположены слои плотнейшей упаковки атомов кислорода, химическими связями помечены один тетраэдр  $MgO_4$  и один октаэдр  $AlO_6$ ; *б* — полиэдрическое изображение каркаса из вершинносвязных тетраэдров  $MgO_4$  и октаэдров  $AlO_6$

Ортодоксальность структуры шпинели состоит в том, что в ней большие катионы  $Mg^{2+}$  ( $R = 0.72 \text{ \AA}$ ) располагаются в тетраэдрах  $MgO_4$ , а катионы меньшего размера Al ( $R = 0.53 \text{ \AA}$ ) — в октаэдрах  $AlO_6$ . Этого противоречия лишена структура магнетита  $[Fe^{3+}]^IV[Fe^{3+}Fe^{2+}]^VI O_4$ , в которой меньшие катионы  $Fe^{3+}$  ( $R = 0.55 \text{ \AA}$ ) заполняют все тетраэдры  $FeO_4$ , а оставшаяся часть атомов  $Fe^{3+}$ , как и более крупные катионы  $Fe^{2+}$  ( $R = 0.63 \text{ \AA}$ ), располагаются в октаэдрах  $FeO_6$ .

Совместно структурные типы шпинели и магнетита образуют семейство шпинели, представительной выборкой которого являются минералы: *шпинель*  $MgAl_2O_4$ , *галаксит*  $MnAl_2O_4$ , *ганит*  $ZnAl_2O_4$ , *магнетит*  $FeFe_2O_4$ , *магнезиоферрит*  $MgFe_2O_4$ , *треворит*  $NiFe_2O_4$ , *франклинит*  $ZnFe_2O_4$ , *хромит*  $FeCr_2O_4$ , *магнезиохромит*  $MgCr_2O_4$  и др.

### 4.2.3. Октаэдрические структуры с туннелями

Простейшим *туннельным соединением* является *рутил*  $\text{TiO}_2$  (туннели  $1 \times 1$  октаэдр) (см. рис. 4.1, з и разд. 4.1.4). В общем случае туннельные структуры формируются описанным для рутила способом из октаэдров  $M(\text{O},\text{OH})_6$ , в каркасе которых образуются туннели различного сечения [41–43]. Примеры туннелей разного сечения представлены на рис. 4.8.

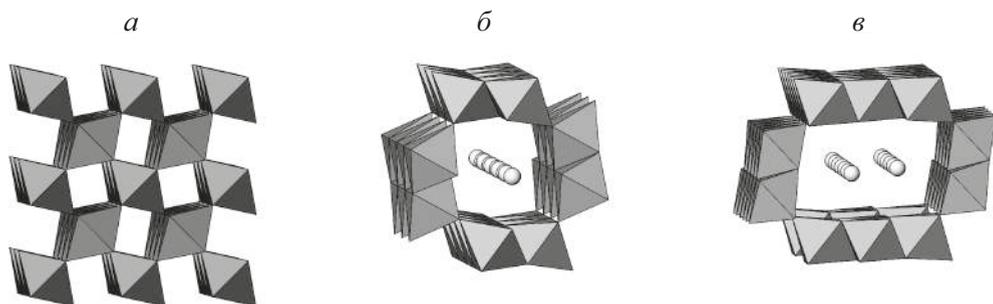


Рис. 4.8. Примеры туннельных структур: *а* — *рутил*, туннель  $1 \times 1$  октаэдр; *б* — *голандит*,  $2 \times 2$  октаэдра; *в* — *романешит*,  $2 \times 3$

Такие ажурные каркасы характерны для железо-марганцевых конкреций, формирующихся в условиях дна мирового океана. По мере совершенствования технологии добычи глубоководных донных осадков, Fe—Mn-конкреции могут стать неисчерпаемым источником многих содержащихся в них металлов.

### 4.2.4. Структуры вычитания

*Структуры вычитания*<sup>1</sup> образуются путем «отсечения» от некоторого исходного координационного полиэдра  $M(\text{O},\text{OH})_n$  оксида или гидроксида одной или нескольких вершин (атомов кислорода или гидроксильных групп). Прежде чем перейти к двойным оксидам вычитания (напр., *пиррохлор*), познакомимся с принципом вычитания на примере простого оксида  $\text{ZrO}_2$  (*бадделейт*).

**Морфотропный ряд диоксидов  $\text{MO}_2$ .** Возвратимся к морфотропному ряду, описанному нами в [4, с. 201–202].

Соединение	$\text{CO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ThO}_2$
К. ч. катиона	2	4	6	7	8

<sup>1</sup> Структура вычитания — термин Н. В. Белова.

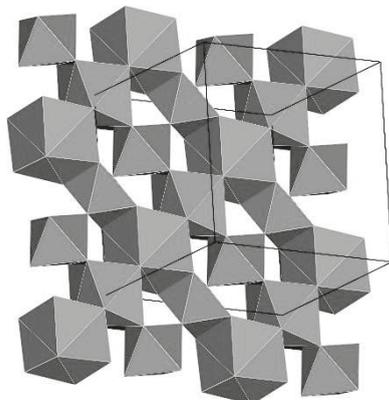


Рис. 4.9. Структура пироклора

В этом ряду по мере увеличения размера катиона (слева направо) возрастает координационное число катиона от 2 до 8. Причем семивершинник  $ZrO_7$  диоксида циркония (см. [4, рис. 8.1]) можно рассматривать как результат вычитания одной вершины из восьми исходных куба диоксида тория (*с. т.* флюорита).

***С. т. пироклора***  $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$ . *Пироклор* представляет собой структуру вычитания по отношению к флюориту. Как и во флюорите, крупные катионы располагаются в кубах  $(Ca,Na)O_8$ , а мелкие катионы — в октаэдрах  $(Nb,Ta)O_6$ ; каждый такой октаэдр получается путем отсечения у куба двух вершин (рис. 4.9). Теория флюоритовых структур вычитания развита С. В. Кривовичевым [45].

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М: Мир, 1967. 388 с.  
 Кривовичев С. В., Филатов С. К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.  
 Oxide minerals / eds D. Rumble // Rev. Miner. Vol. 3. Miner. Soc. America, 1976. 709 p.  
 Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance / ed. by D. H. Lindsley // Rev. Miner. Vol. 25. Miner. Soc. America, 1991. 523 p.  
 Pasero M. A short Outline of the Tunnel Oxides // Rev. Miner. & Geochem. 2005. Vol. 57. P. 291–305.

## Глава 5. СТРУКТУРЫ СУЛЬФИДОВ И ДРУГИХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

### 5.1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СУЛЬФИДАХ

*Сульфиды* важны как рудные минералы [46; 47], остальные *халькогениды* (селениды, теллуриды) менее распространены. Кристаллическое строение сульфидов своеобразно, что определяется наличием в их электронной конфигурации разрыхляющих *d*-орбиталей (см. разд. 3.1). Прежде чем рассматривать конкретные структуры, познакомимся с некоторыми общими положениями кристаллохимии сульфидов по Н. В. Белову.

«В особо устойчивых соединениях, в частности в обычных минералах, все составляющие атомы стремятся быть в «благородно-газовой форме». В окислах и хлоридах это достигается за счет простейших «кулоновских» валентных закономерностей; в сульфидах и халькогенидах значение приобретает другой принцип. Для катионов (точнее, для более положительных атомов) стремление иметь последнюю, наружную оболочку типа благородного газа реализуется не одним, а по меньшей мере двумя способами. Если ионизирующийся атом по своему номеру близок к предшествующему благородному газу, то избыточные электроны теряются целиком и поступают на вооружение анионного (более отрицательного) партнера. Если расстояние от предыдущего стандарта (благородного газа) велико, то после отдачи небольшого числа *s*- и *p*-электронов тем же анионным партнерам катион формирует вокруг себя оболочку следующего стандарта — благородного газа. Выполняющие анионную функцию атомы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{As}^{3-}$  всегда близки к следующему стандарту — благородному газу. Для первого большого периода Периодической системы элементов — (Ar)K, Ca, ..., Se, Br(Kr) — стандартами служат аргон с восемью электронами и криптон с восемнадцатью электронами; соответственно, «катионы», начиная с железа, после предварительной потери валентных электронов стремятся к 18-электронной криптоновой оболочке с помощью донорно-акцепторного механизма, на который сформировавшиеся, но рыхлые анионы серы и халькогенов идут особенно легко» [44, с. 311].

## 5.2. СУЛЬФИДЫ С ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ СВЯЗЬЮ

В качестве первой иллюстрации к приведенной выше мелким шрифтом цитате Н. В. Белова рассмотрим донорно-акцепторный механизм образования сульфида цинка  $ZnS$  в любой из двух его наиболее распространенных полиморфных (политипных) модификациях — *сфалерите* или *вюртците* (рис. 5.1).

Предварительный этап образования связи  $Zn-S$  заключается в том, что  $Zn$  (распределение электронов по периодам 2, 8, 18,  $2^1$ ) отдает два электрона валентной оболочки и становится катионом  $Zn^{2+}$ . Партнер цинка,  $S$  (2, 8, 6), с шестью внешними электронами, принимает от цинка два электрона и становится анионом  $S^{2-}$  с конфигурацией электронов аргона. Таким образом, в результате формируются анион  $S^{2-}$  (2, 8, 8) с четырьмя неподеленными электронными парами ( $4E$ ) и катиона  $Zn^{2+}$  (2, 8, 18,  $8\Box^2$ ) с вакансиями  $\Box$  для 8 электронов, или для четырех электронных пар  $4E$ .

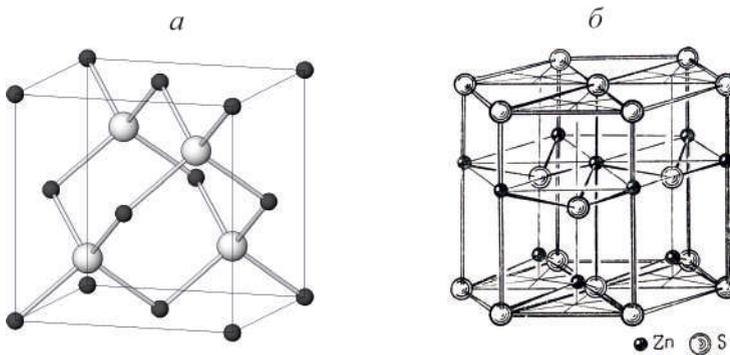


Рис. 5.1. Основные структуры  $ZnS$  [10]: *a* — сфалерит; *б* — вюртцит

Далее наступает донорно-акцепторный этап формирования химической связи с образованием сульфида цинка: донор (сера) отдает  $4E$  для совместного с цинком владения, а цинк-акцептор размещает эти  $4E$  на четырех своих вакантных орбиталях. Именно структурные типы сфалерита (рис. 5.1, *a*) и вюртцита (рис. 5.1, *б*) с координационными числами 4, как для цинка, так и для серы, оказываются идеальными решениями этой задачи. Это, по мнению Н. В. Белова, простейшее объяснение излюбленного цинком *к. ч.* 4 при ионном радиусе, не меньшем радиусов  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ , сохраняет силу и в отношении меди, которая в одновалентном состоянии также остается с десятью  $d$ -электронами, и для

<sup>1</sup> В случае незавершенной оболочки приводится количество имеющихся на ней электронов, вакансии в таком случае не указываются.

<sup>2</sup>  $\Box$  — вакансия электрона.

достижения 18-членной — криптоновой оболочки ион  $\text{Cu}^+$  должен иметь к. ч. 4. То же относится к  $\text{Ge}^{4+}$  без четырех,  $\text{As}^{5+}$  — без пяти и даже к  $\text{Se}^{6+}$  — без шести валентных электронов.

**С. т. сфалерита  $\text{ZnS}$**  (ICSD # 77082), кубич. с., пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 5.409 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 4.09 \text{ г/см}^3$ , к. ч. 4 : 4) (см. рис. 5.1, а). К с. т. сфалерита относятся также сульфиды  $\text{CdS}$  (*хаулеит*),  $\text{HgS}$  (*метациннабарит*), селениды  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{HgSe}$ , *теллуриды*  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$ , *полонид*  $\text{ZnPo}$  и др.

**С. т. вюртцита  $\text{ZnS}$**  (ICSD # 41489), гексагон. с., пр. гр.  $P6_3mc$ ,  $a = 3.811$ ,  $c = 6.234 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 4.13 \text{ г/см}^3$ , к. ч. 4 : 4) (см. рис. 5.1, б). К с. т. вюртцита относится  $\text{CdS}$  (*гринокит*). О полиморфизме  $\text{ZnS}$  см. [28].

### 5.3. СУЛЬФИДЫ С ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ И КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

Сложнее обстоит дело при взаимодействии серы с переходными металлами, у которых на  $d$ -орбитали меньше 10 электронов. Рассмотрим в качестве примера железо. Атом  $\text{Fe}$  (2, 8, 14, 2) после передачи сере двух валентных электронов становится на этом этапе катионом  $\text{Fe}^{2+}$  (2, 8, 14+4□, 8□) Для достижения стабильного состояния такой катион нуждается в 12 электронах:  $4e$  — на незавершенную  $d$ -орбиталь и  $8e$  — на пустые валентные  $s$ - и  $p$ -орбитали. Анион же  $\text{S}^{2-}$  (2, 8, 8) может предоставить для совместного пользования лишь  $8e$ , т. е.  $4E$ . Из этого можно заключить, что получение по донорно-акцепторному механизму сульфида железа с формулой  $\text{FeS}_2$  оказывается невозможным.

В то же время шестью неподеленными электронными парами располагает молекула  $\text{S}_2 = [:\ddot{\text{S}}:\ddot{\text{S}}:]^{2-}$  (точками обозначены валентные электроны серы, кружками — валентные электроны, переданные сере железом). Баланс «спроса и предложения» — молекула  $\text{S}_2^{2-}$  может предоставить  $6E$ , а атом  $\text{Fe}^{2+}$  способен принять их по донорно-акцепторному механизму — свидетельствует о возможности существования сульфида  $\text{FeS}_2$ . После предварительного, на этот раз ковалентного, этапа формирования молекул  $\text{S}_2$  остается лишь подобрать тип кристаллической структуры.

В структуре  $\text{FeS}_2$  каждая молекула  $\text{S}_2$  должна быть окружена шестью атомами  $\text{Fe}$  для передачи им  $6E$ , а каждый атом  $\text{Fe}$  нуждается в шести соседних молекулах  $\text{S}_2$ , чтобы принять от них  $6E$ . И природа находит в качестве решения структуру типа  $\text{NaCl}$  с координационными числами 6 и 6, располагая атомы железа в позициях  $\text{Na}$ , а «гантели»  $\text{S}_2$  вместо  $\text{Cl}$ . Так образуются кубический пирит  $\text{FeS}_2$  (рис. 5.2) и его ромбический полиморф *марказит*  $\text{FeS}_2$ . По сходному принципу формируются структуры *арсенипирита*  $\text{Fe}^{3+}\text{As}^{5+}\text{S}$  и *кобальтина*  $\text{Co}^{3+}\text{AsS}$ .

**С. т. пирита  $\text{FeS}_2$**  (ICSD # 109377), кубич. с., пр. гр.  $Pa\bar{3}$ ,  $a = 5.416 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 5.02 \text{ г/см}^3$ . Как только что было сказано, каждый атом  $\text{Fe}$  окружен шестью молекулами  $\text{S}_2$ , каждая молекула  $\text{S}_2$  окружена шестью атомами  $\text{Fe}$  (рис. 5.2). К с. т. пирита относятся  $\text{MnS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{MnSe}_2$ ,  $\text{MnTe}_2$ .

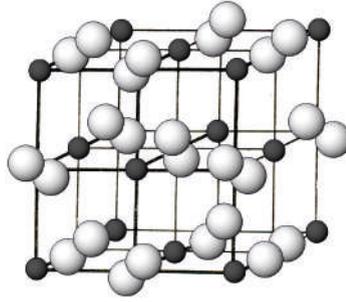


Рис. 5.2. Структура пирита  $\text{FeS}_2$

**С. т. марказита  $\text{FeS}_2$**  (ICSD # 109374), ромбич. с., пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 4.445$ ,  $b = 5.425$ ,  $c = 3.386 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 4.88 \text{ г/см}^3$ . Аналогично пириту, каждый атом Fe окружен шестью молекулами  $\text{S}_2$ , каждая молекула  $\text{S}_2$  окружена шестью атомами Fe. К с. т. марказита относится  $\text{CoTe}_2$ .

#### 5.4. СУЛЬФИДЫ С ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ

**Пирротин  $\text{Fe}_{0.85-1}\text{S}$ , с. т. никелина  $\text{NiAs}$ .** При невозможности образования молекул  $\text{S}_2$  может произойти возврат к аниону  $\text{S}^{2-}$  как партнеру по химической связи для катиона  $\text{Fe}^{2+}$  с образованием сульфида состава, близкого к  $\text{FeS}$ . Как было показано при анализе с. т. пирита, сера  $\text{S}^{2-}$  может дать по донорно-акцепторному механизму  $4E$ , в то время как железу  $\text{Fe}^{2+}$  требуется  $6E$ , недостаток в  $2E$  в структуре *пирротина* компенсируется добавлением металлической связи. Нуждаясь в шести электронных парах, атомы железа располагаются в октаэдрах  $\text{FeS}_6$ , октаэдры соединяются между собой через общие грани, формируя колонки. Обобществленные внутри бесконечных колонок электроны и решают проблему дефицита неподеленных электронных пар (рис. 5.3). Переменный химический состав пирротина возникает в связи с вакансиями в позициях атомов Fe. В с. т.  $\text{NiAs}$  кристаллизуются многие сульфиды, селениды, теллуриды, арсениды и соединения других классов, связь в них полуметаллическая.



Рис. 5.3. Основной мотив структуры пирротина — колонки октаэдров с общими основаниями, через которые катионы железа осуществляют непосредственную металлическую связь [44]

**С. т. пентландита  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ .** Как и *пирротин*, *пентландит* образуется по донорно-акцепторному механизму при участии металлической связи. Большая кубическая ячейка может быть описана в образах *с. т. галита*  $\text{NaCl}$ , если в позиции  $\text{Cl}$  поместить кластеры  $\text{Ni}_8\text{S}_8$ , а в позиции  $\text{Na}$  — атомы  $\text{Ni}$ . Кластер образован полым октаэдром  $\text{S}_6$ , каждая из восьми граней которого представляет собой шип-тетраэдр  $\text{NiS}_4$ , атомы  $\text{Ni}$  «выглядывают» из тетраэдров в полость октаэдра, образуя там изолированный металлический участок. *Пентландит* является одним из важнейших сульфидов никеля, в природе всегда содержит значительные количества железа.

**С. т. миллерита  $\text{NiS}$ .** В *миллерите* структура характеризуется наличием пирамидальных групп  $\text{NiS}_5$  внутри трехгранной призмы, где атомы  $\text{Ni}$  вступают в металлическую связь между собой.

## 5.5. СУЛЬФИДЫ С ИОННО-КОВАЛЕНТНО-МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ

**С. т. галенита  $\text{PbS}$  — галита  $\text{NaCl}$  — периклаза  $\text{MgO}$ .** Сульфид  $\text{PbS}$  (ICSD # 648443), *кубич. с.*,  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 5.93 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 7.62 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* 6 и 6 (см. разд. 3.2 и рис. 3.1, б).

Для хлорида ( $\text{NaCl}$ ) и оксида ( $\text{MgO}$ ) геометрия структур та же самая. Примечательно, что описанные выше структуры пирита и марказита могут быть также рассмотрены с позиций структуры  $\text{NaCl}$ .

## 5.6. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СУЛЬФИДЫ

**С. т. реальгара  $\text{AsS}$**  (ICSD # 153277), *монокл. с., пр. гр.*  $P2_1/n$ ,  $a = 9.327$ ,  $b = 13.563$ ,  $c = 6.590 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.46^\circ$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.55 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.*  $S 2$ ,  $As 3$ .

Структура построена из дискретных молекул  $\text{As}_4\text{S}_4$  (рис. 5.4, а), близких по форме молекулам  $\text{S}_8$  в ромбической сере. Каждый атом  $\text{S}$  имеет две ковалентные связи с двумя соседними атомами мышьяка; каждый атом  $\text{As}$  — три ковалентные связи: две с двумя  $\text{S}$  и одну с  $\text{As}$ . В результате атом  $\text{S}$  с шестью собственными электронами и атом  $\text{As}$  со своими пятью электронами в донорно-акцепторном порядке доводят свое окружение до полного октета. Молекулы связаны между собой слабыми вандерваальсовыми взаимодействиями.

**С. т. аурипигмента  $\text{As}_2\text{S}_3$**  (ICSD # 15239), *монокл. с., пр. гр.*  $P2_1/n$ ,  $a = 11.47$ ,  $b = 9.58$ ,  $c = 4.26 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.68^\circ$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.53 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.*  $S 2$ ,  $As 3$ .

Каждый атом  $\text{S}$  имеет в качестве соседей два атома мышьяка, каждый атом  $\text{As}$  — три атома серы (рис. 5.4, б). Этими ковалентными связями  $\text{As}$  и  $\text{S}$  соединены в бесконечные сетки, перпендикулярные оси  $C$ . Сетки связаны между собой слабыми вандерваальсовыми взаимодействиями. По этой причине *аурипигмент* может быть отнесен к молекулярным соединениям, в которых «молекулами» являются бесконечные слои. Близкие структуры имеют *мышьяк* и *сурьма*.

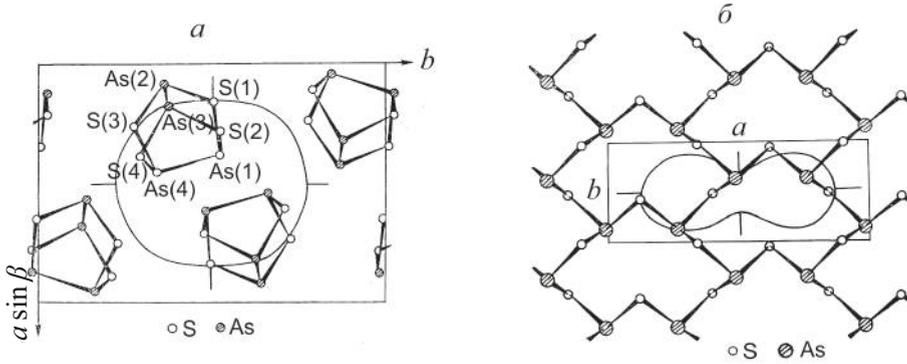


Рис. 5.4. Структуры реалгара (а) и аурипигмента (б) в сопоставлении с фигурами коэффициентов термического расширения

**Обусловленность термических деформаций молекулярных сульфидов их кристаллическим строением.** Интенсивное и сравнительно изотропное тепловое расширение реалгара ( $\alpha_{11} = 50$ ,  $\alpha_{22} = 46$ ,  $\alpha_{33} = 39 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (фигура на рис. 5.4, а; [36]) согласуется с «газообразным» строением, для которого характерны ковалентные связи внутри молекулы и слабые, приблизительно одинаковые во всех направлениях, остаточные связи между молекулами.

Также интенсивное термическое расширение проявляет аурипигмент вдоль оси  $c$  ( $\alpha_c = 36 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (см. рис. 5.4, б; фигура а [36]) объясняется слабыми остаточными связями, соединяющими сетки из As и S. Резкая анизотропия деформаций сеток  $\alpha_a \approx \alpha_{33} = 7 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_c \approx \alpha_{11} = 39 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  не может быть вызвана лишь анизотричностью строения сетки, выполненной ковалентными связями. Характер деформаций свидетельствует о том, что сетки при повышении температуры не только испытывают тепловое расширение, но и перестраиваются с изменением углов связей: ромбоподобная ячейка сетки вытягивается вдоль оси  $c$ , в результате чего сжимается вдоль оси  $a$ . Среднее значение  $\alpha = 23 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в плоскости ( $ac$ ) характеризует, по-видимому, прочность ковалентной связи As—S.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / пер. с венг. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.
- Урусов В. С., Ерёмин Н. Н. Кристаллохимия. Краткий курс: учебник. М.: Изд-во МГУ, 2010. 256 с.
- Sulfide Mineralogy / Ed. P. H. Ribbe // Rev. Miner. Vol. 1. Miner. Soc. America. Washington, D. C., 1974. 301 p.
- Sulfide Mineralogy and Geochemistry / ed. by D. J. Vaughan // Rev. Miner. & Geochem. Vol. 61. Miner. Soc. America. Washington, D. C., 2006. 714 p.

## Часть 3

# КРИСТАЛЛОХИМИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## Глава 6. СИСТЕМАТИКА И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В солях кислородных кислот кислотные остатки представляют собой структурные атомные группировки — радикалы, среди которых важнейшими являются треугольные  $[\text{TO}_3]$  и тетраэдрические  $[\text{TO}_4]$  полиэдры (Т — центральный атом). Треугольные полиэдры характерны для боратов (радикал  $[\text{B}^{3+}\text{O}_3]^{3-}$ ), карбонатов  $[\text{C}^{4+}\text{O}_3]^{2-}$ , нитратов  $[\text{N}^{5+}\text{O}_3]^-$ . Тетраэдрические полиэдры являются основой боратов  $[\text{B}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$ , силикатов  $[\text{Si}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$ , фосфатов  $[\text{P}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$ , сульфатов  $[\text{S}^{6+}\text{O}_4]^{2-}$ , перхлоратов  $[\text{Cl}^{7+}\text{O}_4]^-$  и химических соединений ряда других классов. Практически важно, что соли кислородных кислот составляют почти всю массу земной коры и широко используются в промышленности, науке, технике, быту.

Соли кислородных кислот представляют собой гетеродесмические соединения. Связи в пределах анионных комплексов в них являются существенно ковалентными (напр., связь Si—O в структуре анортита  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ), а за пределами комплексов — существенно ионными (Ca—O в анортите). Причем по мере увеличения валентности центрального атома (табл. 6.1, слева направо) и повышения степени полимеризации (сверху вниз в таблице) становятся менее прочными внешние связи по сравнению со связями внутри комплексов. Это можно рассматривать как постепенный переход от кислородных соединений с ионно-ковалентным характером связей (фосфаты, сульфаты, селенаты, теллулаты и др.) к молекулярным оксидам фосфора, серы, селена, теллура и т. п.

### 6.1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СОЛЯХ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ

Химическая связь в кислородных треугольных  $\text{TO}_3$  и тетраэдрических  $\text{TO}_4$  радикалах может рассматриваться как результат гибридизации электронных орбиталей центрального атома по типу  $sp^2$  в треугольниках  $\text{BO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{ClO}_3$  и др. и по типу  $sp^3$  в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{MnO}_4$  и др.

О существенно ковалентном характере связей в треугольных  $\text{TO}_3$  и тетраэдрических  $\text{TO}_4$ -полиэдрах свидетельствуют короткие межатомные расстояния в них. Так, в треугольниках не только связи  $\text{B—O}$  1.3–1.4 Å,  $\text{C—O}$  1.29 Å,  $\text{N—O}$  1.22 Å не превосходят радиуса иона кислорода  $\text{O}^{2-}$  (1.35 Å — по классической системе и 1.21 Å — по Шеннону [30]), но и расстояния  $\text{O—O}$  2.36 (в  $\text{BO}_3$ ), 2.21 (в  $\text{CO}_3$ ), 2.15 Å (в  $\text{NO}_3$ ) оказываются меньше диаметра иона кислорода по обеим системам.

Тетраэдры  $\text{TO}_4$  крупнее треугольников. В частности, расстояния  $\text{O—O}$  = 2.6–2.7 Å в силикатных, сульфатных и других подобных тетраэдрах равны значению  $2R(\text{O}^{2-})$  = 2.70 Å. Степень ковалентности связи в анионных комплексах различных кислородных соединений несколько различается, в среднем Полинг оценил ее как 0.5.

## 6.2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Систематику кислородных соединений рассмотрим в соответствии с работой С. К. Филатова [36]. При знакомстве со всем разнообразием кристаллических структур и свойств кислородных соединений выявляются устойчивые закономерности, причины которых на первых порах могут показаться неожиданными. Ниже даются примеры таких закономерностей и возникающих в связи с ними вопросов: почему тетраэдры  $[\text{SO}_4]$  не склонны к полимеризации, почему силикаты являются более тугоплавкими, чем ванадаты и т. п.

**Вопрос 1.** Треугольные или тетраэдрические радикалы в кислородных соединениях способны соединяться друг с другом (полимеризоваться) через общие вершины с образованием анионных комплексов. Причем в одних классах кислородных соединений известны кристаллические структуры только с изолированными треугольниками  $\text{TO}_3$  или тетраэдрами  $\text{TO}_4$ , например в карбонатах (*кальцит*  $\text{CaCO}_3$ ), природных сульфатах (*барит*  $\text{BaSO}_4$ ), природных фосфатах (*apatит*  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ ) и т. п. В других классах соединений радикалы присутствуют как в изолированном, так и в полимеризованном состояниях, примерами таких соединений являются силикаты: *циркон*  $\text{ZrSiO}_4$  (изолированные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ ), *диопсид*  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  (бесконечные цепи  $\text{SiO}_3$  связанных через вершины тетраэдров), *альбит*  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  (каркас из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ ) и т. п. Можно задаться вопросом, почему тетраэдры  $\text{SiO}_4$  проявляют различные степени полимеризации, в то время как тетраэдры  $\text{SO}_4$  практически не полимеризуются?

**Вопрос 2.** Химическая связь в треугольных и тетраэдрических радикалах является в значительной степени ковалентной, поэтому цепочечные силикаты обладают наибольшей прочностью связей вдоль цепочек, слоистые — в слоях и т. п. Однако физические свойства кислородных соединений определяются не только степенью полимеризации. Так, силикат  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  и ванадат  $\text{LiNa}(\text{VO}_3)_2$  имеют одинаковое цепочечное строение, но *силикат* (диопсид) плавится при 1392 °С, а его *ванадатный аналог* — при  $\approx 600$  °С. И вообще, температура плавления ванадатов оказывается ниже, чем изоструктурных им силикатов. Почему?

**Вопрос 3.** Сопоставление физических свойств показывает также, что карбонаты являются более прочными *химическими соединениями*, чем *нитраты*. К примеру, объемное термическое расширение *нитратина* (*натриевой селитры*)  $\text{NaNO}_3$  ( $\alpha_V = 137 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) в семь раз

больше, чем изоструктурного ему *кальцита*  $\text{CaCO}_3$  ( $18 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [36]. Аналогично *калиевая селитра*  $\text{KNO}_3$  расширяется в несколько раз интенсивнее ( $228 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) изоструктурного ей *арагонита*  $\text{CaCO}_3$  ( $\alpha_V = 58 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Какова причина этой очередной закономерности?

Пониманию природы этих и многих других особенностей строения и свойств кислородных соединений может способствовать приводимая ниже систематика.

### 6.3. ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМАТИКИ

Если исходить из электронейтральности химических соединений, то возможны три типа комплексов — *полианионы*, электронейтральные структурные фрагменты и *поликатионы*. Для солей кислородных кислот необходимы полианионы — они способны притягивать катионы. Электронейтральные комплексы не могут присоединять катионы, они характерны для оксидов молекулярного строения. Комплексы, имеющие положительный заряд (поликатионы), могут существовать в кристаллической структуре лишь при наличии дополнительных анионов.

Выявим возможные степени полимеризации треугольных и тетраэдрических полиэдров через общие вершины при условии, что каждая вершина может принадлежать не более чем двум полиэдрам. Степень полимеризации будем характеризовать дробью  $O/T$ , т. е. отношением количества координирующих атомов (*лигандов*) к количеству центральных атомов. Это отношение отражает среднее число *мостиковых* (общих для двух полиэдров) *атомов кислорода* и для большинства структур соответствует некоторой распространенной геометрии полианиона. Из бесконечного многообразия комплексов в качестве примеров используем изолированные полиэдры, двоянные простейшие радикалы, кольца, бесконечные «пироксеновые» цепи, «амфиболовые» ленты, «слядяные» слои и «кремнеземные» каркасы.

Так, кристаллохимическая систематика может быть осуществлена по двум параметрам: величине *заряда центрального атома*  $T$  (по горизонтали каждой из табл. 6.1) и по *степени полимеризации*, характеризуемой отношением  $O/T$  (по вертикали). Ниже даются комментарии к систематике и примеры ее использования.

Соединения с треугольными  $\text{TO}_3^-$  и тетраэдрическими  $\text{TO}_4^-$  радикалами представляют большинство кислородных соединений. Подобные систематики могут быть выполнены: для лигандов иной (чем у кислорода) валентности, для случаев совместного присутствия *треугольных и тетраэдрических анионных полиэдров*, для *пятивершинников, октаэдров* и других типов радикалов и их комбинаций при вершинном, реберном и гранном сочленении.

Присутствие в кислородных соединениях дополнительных анионов увеличивает возможности полимеризации, т. е. приводит к смещению ограничительных ломаных линий вправо. Напротив, в результате замены кислорода одновалентным анионом (напр., группой  $\text{OH}^-$ ) возможности полимеризации уменьшаются, т. е. ограничительные линии смещаются влево. Возможности полимеризации определяются также разностью валентностей центрального атома и лигандов. При постоянном типе лигандов (кислород) это условие сводится к учету валентности центрального атома.

Таблица 6.1. Систематика и прочностные свойства кислородных соединений, основанных на  $\text{TO}_3$  (а) и  $\text{TO}_4$  (б) полиэдрах ( $T_{\text{пл}}$  — температура плавления вещества;  $\alpha$  — его коэффициент теплового расширения;  $\beta$  — коэффициент сжимаемости)

**(а) Треугольные радикалы  $\text{TO}_3$**

		Степень окисления центрального атома						Примеры геометрии полианионов
		2 +	3 + (бораты)	4 + (карбонаты)	5 + (нитраты)	6 +	7 +	
$T_{\text{пл}}$	$\longleftrightarrow$	$[\text{TO}_3]^{4-}$	$[\text{TO}_3]^{3-}$	$[\text{TO}_3]^{2-}$	$[\text{TO}_3]^{-}$	$[\text{TO}_3]^0$	$[\text{TO}_3]^+$	Изолированные треугольники $[\text{TO}_3]$
	$\swarrow$	$[\text{TO}_{2,5}]^{3-}$	$[\text{TO}_{2,5}]^{2-}$	$[\text{TO}_{2,5}]^{-}$	$[\text{TO}_{2,5}]^0$	$[\text{TO}_{2,5}]^+$	$[\text{TO}_{2,5}]^{2+}$	Двойные треугольники $[\text{T}_2\text{O}_5]$
	$\searrow$	$[\text{TO}_2]^{2-}$	$[\text{TO}_2]^{-}$	$[\text{TO}_2]^0$	$[\text{TO}_2]^+$	$[\text{TO}_2]^{2+}$	$[\text{TO}_2]^{3+}$	Кольца $[\text{TO}_2]$ Цепи $[\text{TO}_2]_{\infty}$
	$\swarrow$	$[\text{TO}_{1,75}]^{1,5-}$	$[\text{TO}_{1,75}]^{0,5-}$	$[\text{TO}_{1,75}]^{0,5+}$	$[\text{TO}_{1,75}]^{1,5+}$	$[\text{TO}_{1,75}]^{2,5+}$	$[\text{TO}_{1,75}]^{3,5+}$	Двойные цепи $[\text{T}_4\text{O}_7]_{\infty}$
	$\searrow$	$[\text{TO}_{1,5}]^{-}$	$[\text{TO}_{1,5}]^0$	$[\text{TO}_{1,5}]^+$	$[\text{TO}_{1,5}]^{2+}$	$[\text{TO}_{1,5}]^{3+}$	$[\text{TO}_{1,5}]^{4+}$	Слои $[\text{T}_2\text{O}_3]_{\infty}$

**(б) Тетраэдрические радикалы  $\text{TO}_4$**

		Степень окисления центрального атома						Примеры геометрии полианионов
		2 + (бириллаты)	3 + (бораты)	4 + (силикаты, германаты)	5 + (фосфаты, ванадаты)	6 + (сульфаты, хроматы)	7 + (перманганаты, перхлораты, периодаты)	
$T_{\text{пл}}$	$\longleftrightarrow$	$[\text{TO}_4]^{6-}$	$[\text{TO}_4]^{5-}$	$[\text{TO}_4]^{4-}$	$[\text{TO}_4]^{3-}$	$[\text{TO}_4]^{2-}$	$[\text{TO}_4]^{-}$	Изолированные тетраэдры $[\text{TO}_4]$
	$\swarrow$	$[\text{TO}_{3,5}]^{5-}$	$[\text{TO}_{3,5}]^{4-}$	$[\text{TO}_{3,5}]^{3-}$	$[\text{TO}_{3,5}]^{2-}$	$[\text{TO}_{3,5}]^{-}$	$[\text{TO}_{3,5}]^0$	Двойные тетраэдры $[\text{T}_2\text{O}_7]$
	$\searrow$	$[\text{TO}_3]^{4-}$	$[\text{TO}_3]^{3-}$	$[\text{TO}_3]^{2-}$	$[\text{TO}_3]^{-}$	$[\text{TO}_3]^0$	$[\text{TO}_3]^+$	Кольца $[\text{TO}_3]$ , 'Пироксеновые' цепочки $[\text{TO}_3]_{\infty}$
	$\swarrow$	$[\text{TO}_{2,75}]^{3,5-}$	$[\text{TO}_{2,75}]^{2,5-}$	$[\text{TO}_{2,75}]^{1,5-}$	$[\text{TO}_{2,75}]^{0,5-}$	$[\text{TO}_{2,75}]^{0,5+}$	$[\text{TO}_{2,75}]^{1,5+}$	'Амфиболовые' двойные цепочки $[\text{T}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$
	$\searrow$	$[\text{TO}_{2,5}]^{3-}$	$[\text{TO}_{2,5}]^{2-}$	$[\text{TO}_{2,5}]^{-}$	$[\text{TO}_{2,5}]^0$	$[\text{TO}_{2,5}]^+$	$[\text{TO}_{2,5}]^{2+}$	'Слояные' слои $[\text{T}_2\text{O}_5]_{\infty}$
		$[\text{TO}_2]^{2-}$	$[\text{TO}_2]^{-}$	$[\text{TO}_2]^0$	$[\text{TO}_2]^+$	$[\text{TO}_2]^{2+}$	$[\text{TO}_2]^{3+}$	'Силикатный' каркас $[\text{TO}_2]_{\infty}$

Примечание. Смысл, вкладываемый в насыщенность затемнения, поясняется в разд. 6.7.

### 6.3.1. Соединения с треугольными радикалами

**Радикал  $[T^{2+}O_3]^{4-}$ .** Валентное усилие связи  $T-O$  внутри радикала равно  $2/3$ , остаточный заряд каждого атома кислорода  $-4/3$  делает возможными все степени полимеризации через вершины.

**Радикал  $[T^{3+}O_3]^{3-}$ . Бораты.** Валентное усилие  $B-O$  внутри треугольника равно 1, как и остаточный заряд каждого атома  $O$ . Это позволяет атому кислорода образовывать связи не с одним атомом бора, а с двумя, в результате чего треугольники  $BO_3$  соединяются в более сложные анионные комплексы. Отношение  $O/B$  в полианионах изменяется от 3 до близкого к 1.5;  $O/B = 1.5$  соответствует молекулярным кристаллам. Полианионы с  $O/B < 1.5$  невозможны без дополнительных анионов. Бор в кислородных соединениях может принимать также четверную координацию (см. радикал  $[T^{3+}O_4]$ ).

**Радикал  $[T^{4+}O_3]^{2-}$ . Карбонаты** [48; 49]. В радикале  $[CO_3]^{2-}$  валентное усилие  $4/3$  превосходит половину заряда атома  $O^{2-}$ , поэтому, согласно [36], остаточный заряд  $-2/3$  оказывается недостаточным для образования связи с другим атомом  $C$ , в результате чего все карбонаты являются островными. К этому выводу авторы работ [50; 51] пришли, по-видимому, в предположении о равномерном распределении валентных усилий внутри треугольника. При неравномерном распределении заряда возможна группа  $[C_2O_5]^{2-}$  из двух треугольников, в которой мостиковый атом  $O$  может образовывать с каждым из двух  $C$  связи усилием 1, немостиковые (концевые) — усилием 1.5. Радикал колец и бесконечных цепей  $[CO_2]^0$  является электронейтральным. Факт, что карбонаты с полимеризованными треугольниками  $CO_3$  пока не обнаружены, может иметь то объяснение, что при полимеризации треугольников высокозарядные и компактные атомы  $C^{4+}$  оказываются слишком сближенными.

**Радикал  $[T^{5+}O_3]^-$ . Нитраты, хлораты, броматы, йодаты.** Допустимы отношения  $O/T$  от 3 до 2.5;  $O/T = 2.5$  соответствует молекулярным кристаллам. Относительно крупные для треугольной кислородной координации атомы  $Cl^{5+}$ ,  $Br^{5+}$  и  $I^{5+}$  существенно отклоняются от плоскости треугольника.

**Радикал  $[T^{6+}O_3]^0$ .** Валентность центрального атома насыщена, треугольники  $TO_3$  являются электронейтральными, образованные ими кристаллы — молекулярными, полимеризация без дополнительных анионов невозможна.

**Радикал  $[T^{7+}O_3]^+$ .** Этот радикал не может существовать в соединениях без дополнительных анионов.

### 6.3.2. Соединения с тетраэдрическими радикалами

**Радикал  $[T^{2+}O_4]^{6-}$ . Бериллаты.** Атомы  $Be$  «характеризуются неизменной приверженностью к четверной координации с координационным полиэдром — достаточно правильным тетраэдром» [14, с.215]. Валентное усилие в тетраэдре  $BeO_4$  равно  $1/2$ ; остаточный заряд каждого атома кислорода ( $-3/2$ ) допускает все степени полимеризации через вершины.

**Радикал  $[\text{T}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$ . Бораты.** Допустимы все степени полимеризации через вершины тетраэдров (см. также радикал  $[\text{T}^{3+}\text{O}_3]^{3-}$ ). Радикал  $[\text{Al}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$  встречается в некоторых алюминатах и очень широко представлен в алюмосиликатах.

**Радикал  $[\text{T}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$ . Силикаты, германаты.** Валентное усилие — 1, остаточный заряд  $-1$ ; ион  $\text{O}^{2-}$  имеет возможность образовывать связи с двумя атомами  $\text{T}^{4+}$ , соединяя тетраэдры в разнообразные анионные комплексы, отвечающие отношениям  $\text{O}/\text{T}$  от 4 до 2 включительно. В реальных структурах найдено 27 отношений  $\text{O}/\text{Si}$  и 9 отношений  $\text{O}/\text{Ge}$  [52]. Радикал  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  наиболее склонен к полимеризации благодаря оптимальному валентному усилию 1 и благоприятному для тетраэдрической координации отношению радиусов  $R_{\text{T}}/R_{\text{O}} = 0.29$  [8; 52].

**Радикал  $[\text{T}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$ . Ванадаты, фосфаты, арсенаты.** В реальных структурах тетраэдры  $\text{VO}_4$  и  $\text{PO}_4$  полимеризуются, что свидетельствует о неравномерном распределении заряда в них. В диортогруппах  $[\text{T}_2\text{O}_7]^{4-}$  мостиковый атом  $\text{O}$  может образовывать с каждым из двух атомов  $\text{T}$  связи усилием 1, концевые атомы  $\text{O}$  — связи усилием  $4/3$ . В частности, в двух независимых тетраэдрах диортогруппы соединения  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  связи  $\text{V}-\text{O}$  для мостиковых атомов (1.801 и 1.837 Å) значительно длиннее, чем для концевых (1.664–1.708 Å) (ICSD # 20401)<sup>1</sup>. Аналогично в цепочке  $[\text{T}_2\text{O}_6]^{2-}$  каждый из двух мостиковых атомов  $\text{O}$  может образовывать связи усилием 1, а концевые  $\text{O}$  — усилием  $3/2$ . Примеры: *метаванадаты щелочных металлов*  $\text{M}[\text{VO}_3]$  клинопироксенового ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) и ортопироксенового ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) строения [53; 54]. В метаванадате  $\text{NaLi}[\text{V}_2\text{O}_6]$  расстояния  $\text{V}-\text{O}$  для мостиковых атомов (1.801 и 1.805 Å) больше, чем для концевых (1.631 и 1.635 Å) [36].

Остаточный заряд «амфиболовых» лент  $[\text{T}^{5+}_4\text{O}_{11}]^{2-}$  свидетельствует о возможности их существования, но оказывается недостаточным для образования ванадатных, фосфатных и арсенатных аналогов амфиболов даже при замене, по сравнению с силикатами ( $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ ), всех двухвалентных катионов одновалентными. Слои  $[\text{T}^{5+}_4\text{O}_{10}]^0$  являются электронейтральными.

Таким образом, для *ванадатов, фосфатов и арсенатов* допустимы полиионы, удовлетворяющие отношению  $\text{O}/\text{T}$  от 4 до близких к 2.5; значение 2.5 соответствует молекулярным кристаллам. Для фосфатов обнаружены десять отношений  $\text{O}/\text{P}$ ; им соответствуют изолированные группы тетраэдров, кольца, цепи, ленты из восьмерных и двадцатерных колец, слои из комбинаций 8-, 12- и 20-х колец и своеобразные каркасы [52]. Для  $\text{V}^{5+}$  известны три отношения  $\text{O}/\text{V}$ , соответствующие изолированным тетраэдрам, диортогруппам и бесконечным цепям. Атомы  $\text{V}^{5+}$  допускают также пятерную и шестерную координации атомами кислорода.

**Радикал  $[\text{T}^{6+}\text{O}_4]^{2-}$ . Сульфаты, хроматы, молибдаты, вольфраматы.** Возможны полиионы, отвечающие отношениям  $\text{O}/\text{T}$  от 4 до близких к 3, радикал  $[\text{TO}_3]^0$  является электронейтральным. В сульфатах и хроматах наряду с изолированными тетраэдрами существуют диортогруппы, соответствующие радикалу

<sup>1</sup> Различие в усилиях и длинах концевых и мостиковых связей, обусловленные правилом Полинга, в силикатах охарактеризовано, например, в работах [8; 52].

$[\text{TO}_{3,5}]^-$ ; радикал  $\text{SO}_3$  реализуется в оксиде молекулярного строения. Для крупных атомов  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{W}^{6+}$  характерны искаженные тетраэдры в структурах типа шеелита и искаженные октаэдры в структурах вольфрамитового типа.

**Радикал  $[\text{T}^{7+}\text{O}_4]^-$ . Перхлораты, периодаты, перренаты, перманганаты.** Возможны полиионы с отношением О/Т от 4 до близких к 3.5; радикал сдвоенных тетраэдров  $[\text{T}_2\text{O}_7]^0$  является электронейтральным, полимеризация не обнаружена. Примером ортоперхлората является перманганат калия (марганцовка)  $\text{KMnO}_4$  — антипод по прочностным свойствам изоструктурному бариту  $\text{BaSO}_4$ .

Можно заключить, что, чем больше валентность центрального атома (продвижение слева направо в таблицах), тем меньше величина остаточного заряда координационного полиэдра, и тем более низкими оказываются возможности для полимеризации полиэдров.

Правее ломаных линий расположены положительно заряженные комплексы. В силу положительного заряда такие комплексы не могут присоединять катионы с образованием солей кислородных кислот. Лишь в присутствии дополнительных анионов подобные комплексы могут образовывать химические соединения (соли).

Этим и объясняется упоминавшееся выше (см. доп. текст к п. 6.2, вопрос 1) резкое уменьшение полимеризации при переходе от кремнекислородных тетраэдров  $(\text{Si}^{4+}\text{O}_4)^{4-}$  к сульфатным тетраэдрам  $(\text{S}^{6+}\text{O}_4)^{2-}$ . Силикаты, как известно, проявляют разнообразные степени полимеризации, в то время как сульфаты демонстрируют лишь начальные степени полимеризации, а в природных (устойчивых) сульфатах полимеризация вообще отсутствует — встречаются почти исключительно изолированные тетраэдры  $\text{SO}_4$ . То же самое можно сказать и о фосфатах, карбонатах, нитратах.

В последней колонке табл. 6.1 приведены некоторые типичные примеры геометрии анионных комплексов: изолированные и сдвоенные полиэдры, кольца, цепи, слои, каркасы и т. п. Тем самым подчеркивается, что одним и тем же отношениям О/Т (одной строке таблицы) часто соответствуют анионные комплексы одинаковой геометрии.

#### 6.4. ОБЩИЕ ЧЕРТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАДИКАЛОВ $\text{TO}_3$ И $\text{TO}_4$ В РАЗЛИЧНЫХ КЛАССАХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Темные ломаные линии в табл. 6.1 проведены через электронейтральные комплексы, остаточный заряд которых равен нулю. Такие комплексы не могут присоединять катионы, поэтому соответствуют оксидам молекулярного строения. Формально к молекулярным кристаллам могут быть отнесены и соединения с электронейтральными каркасами, например кварц  $\text{SiO}_2$ . Но по существу каждый подобный кристалл состоит из одной молекулы, и потому эти вещества не обладают свойствами молекулярных соединений — такими как низкая прочность, обусловленная остаточными связями между молекулами.

Комплексы, лежащие левее упомянутых линий, сохраняют отрицательный заряд и потому могут присоединять катионы, т. е. допустимы в солях кислородных кислот.

### 6.5. ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ФУНКЦИЯ ОТНОШЕНИЯ О/Т

Табл. 6.1 может рассматриваться как иллюстрация к известному положению о том, что отношение О/Т, т. е. степень полимеризации тетраэдров  $\text{TO}_4$  или треугольников  $\text{TO}_3$  (строки в табл. 6.1), в значительной мере определяет геометрию полианиона и структуры в целом. Так, при  $\text{O/T} = 3/1$  силикат  $\text{CaMg}[\text{Si}^{4+}\text{O}_3]^{2-}_2$  (*диопсид*) и *ванадат*  $\text{NaLi}[\text{V}^{5+}\text{O}_3]^{2-}_2$  имеют сходное строение (с. т. *диопсида*), различие в остаточном заряде радикалов компенсируется подбором соответствующих катионов М — двухвалентных металлов в силикатах и одновалентных в ванадатах. При  $\text{O/T} = 4/1$  изоструктурны силикаты и хроматы: *циркон*  $\text{Zr}^{4+}[\text{SiO}_4]^{4-}$  — *хроматит*  $\text{Ca}^{2+}[\text{Cr}^{6+}\text{O}_4]^{2-}$ ; фосфаты и хроматы: *монацит*  $\text{Ce}^{3+}[\text{P}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$  — *крокоит*  $\text{Pb}^{2+}[\text{Cr}^{6+}\text{O}_4]^{2-}$ ; *перхлорат натрия*  $\text{Na}^+[\text{Cl}^{7+}\text{O}_4]^-$  изоструктурен сульфату кальция  $\text{Ca}^{2+}[\text{S}^{6+}\text{O}_4]^{2-}$  (*ангидрит*), а перманганат калия  $\text{K}^+[\text{Mn}^{7+}\text{O}_4]^-$  изоструктурен сульфату бария  $\text{Ba}^{2+}[\text{SO}_4]^{2-}$  (*барит*). Хорошо известна изоструктурность уже упоминавшихся карбонатов, нитратов и боратов при  $\text{O/T} = 3/1$ : *кальцит*  $\text{Ca}^{2+}[\text{C}^{4+}\text{O}_3]^{2-}$  — нитрат натрия (*натриевая селитра*)  $\text{Na}^+[\text{N}^{5+}\text{O}_3]^-$  (*нитратин*) — борат  $\text{Y}^{3+}[\text{B}^{3+}\text{O}_3]^{3-}$ ; *арагонит*  $\text{Ca}^{2+}[\text{C}^{4+}\text{O}_3]^{2-}$  — *калиевая селитра*  $\text{K}^+[\text{N}^{5+}\text{O}_3]^-$  — *борат*  $\text{La}^{3+}[\text{B}^{3+}\text{O}_3]^{3-}$ .

Можно сказать, что отношение О/Т в существенной мере определяет мотив структуры, а катионы М подбираются для компенсации заряда до электронейтрального состояния соединения.

### 6.6. ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ФУНКЦИЯ ОСТАТОЧНОГО ЗАРЯДА ТЕТРАЭДРА $\text{TO}_4$ / ТРЕУГОЛЬНИКА $\text{TO}_3$

Предварительно воспроизведем в общих чертах принцип, характеризующий прочность соединения [36, с. 217]. Прочность кислородных соединений условно отражена в левых верхних углах табл. 6.1 цветными стрелками: красными — для температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ , синими — для коэффициентов *термического расширения*  $\alpha$  и *сжимаемости*  $\beta$ .

Прочностные свойства химического соединения определяются энергией его наименее прочных связей (или, как гласит народная мудрость, «где тонко, там и рвется»).

В солях кислородных кислот наименее прочными являются связи вне анионных комплексов, поэтому мерой прочности таких соединений может служить в первом приближении величина *остаточного заряда полианиона* (точнее — заряд  $Z$  одного тетраэдра/треугольника), указанная в табл. 6.1 надстрочными индексами.

Тугоплавкие соединения обычно проявляют высокую твердость, низкие коэффициенты теплового расширения и сжимаемости. Взаимные корреляции этих и многих других свойств объясняются тем, что все они отражают прочность химических связей между атомами. Прочность связей определяет прочность химического соединения, которую, по аналогии с прочностью твердого тела, можно понимать как способность соединения противостоять воздействию (механическому, барическому, термическому, химическому) и разрушению.

Корреляции типа «состав — структура — свойства» кристаллических веществ имеют энергетическую основу. Однако представляется, что такое свойство, как термическая устойчивость (до плавления, распада, аморфизации) химических веществ, зависит не от полной энергии, которая поглощается при «демонтаже» кристалла на изолированные ионы (энергия решетки) или на отдельные атомы (энергия атомизации), а от энергии наименее прочных связей, разрыв которых и приводит к разрушению кристаллической структуры. Те химические связи, которые существуют в атомных группировках, сохраняющихся в аморфной фазе, жидкости или газе после распада минерала, не несут ответственности за прочность кристаллического соединения. В 1987 г. С. К. Филатовым был разработан излагаемый здесь подход к оценке прочности кислородных соединений [36].

*Форстерит*  $Mg_2SiO_4$  (оливин) имеет простейший тетраэдрический анионный комплекс — изолированный тетраэдр  $[Si^{4+}O_4]^{4-}$  с остаточным зарядом  $-4$ . В *диопсиде*  $CaMg(SiO_3)_2$  (группа пироксенов) анионный комплекс представляет собой бесконечную двухзвенную (с периодом повторяемости в два тетраэдра) *пироксеновую цепочку*  $Si_2O_6$ , ее остаточный заряд  $[Si^{4+}_2O_6]^{4-}$  равен  $-4$ . В *тремолите*  $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$  (группа амфиболов) анионным комплексом является бесконечная двойная двухзвенная цепочка (*сдвоенная пироксеновая цепочка*) с формулой  $Si_4O_{11}$  и остаточным зарядом  $[Si^{4+}_4O_{11}]^{6-}$ , равным  $-6$ .

В рассматриваемых примерах получены следующие значения остаточного заряда:  $-4$  — для *оливина*,  $-4$  — для *пироксена* и  $-6$  — для *амфибола*. Обратим внимание на то, что эти заряды приходятся на разное количество тетраэдров (атомов кремния): на 1 тетраэдр в оливинах, на 2 тетраэдра в пироксенах и на 4 в амфиболах. Для того чтобы остаточные заряды комплексов были сопоставимы между собой, их следует пересчитать на равное количество тетраэдров, например на один тетраэдр, т.е. поделить полученные ранее значения на 1, 2 и 4 соответственно. Результатом являются следующие величины остаточного заряда  $Z$  из расчета на один тетраэдр оливинового  $[SiO_4]^{4-}$ , пироксенового  $[SiO_3]^{2-}$  и амфиболового  $[SiO_{2.75}]^{1.5-}$  комплексов соответственно:  $-4$ ,  $-2$  и  $-1.5$ . Именно подобные величины указаны в табл. 6.1 как показатели степени при формуле комплексов. Сопоставление значений  $Z$  позволяет увидеть, что *оливины* ( $Z = -4$ ) являются более прочными химическими соединениями, чем *пироксены* ( $Z = -2$ ), а пироксены — более прочными, чем *амфиболы* ( $Z = -1.5$ ). Действительно, *форстерит* плавится при  $1890^\circ C$ , *диопсид* — при  $1392^\circ C$ , а *тремолит* — порядка  $1000^\circ C$ .

В рассмотренных примерах анализируется зависимость величины остаточного заряда  $Z$  (и следовательно, прочности кислородного соединения) от отношения  $O/T$  (степени полимеризации тетраэдров  $TO_4$ ). При этом переход от оливинов к пироксенам и амфиболам соответствует продвижению в табл. 6.1 сверху вниз.

Как уже отмечалось, кислородные соединения составляют почти всю верхнюю твердую оболочку Земли. Их термическое расширение и плавление приводят к изменению объема горных пород, появлению трещин и разломов, к вертикальным и горизонтальным перемещениям вещества Земли, образованию магматических очагов, процессам вулканизма и т.п. Можно сказать, что геологические процессы протекают в соответствии со свойствами минералов, и прежде всего кислородных соединений, участвующих в этих процессах. Свойства минералов, в свою очередь, являются функциями их химического состава и кристаллического строения. Поиск наиболее общих корреляций типа «состав — структура — свойства» кристаллических веществ способствует пониманию природных процессов.

Если же продвигаться вдоль строк таблицы (при фиксированном отношении  $O/T$ ), то величина остаточного заряда также меняется, но теперь за счет изменения степени окисления центрального атома  $T$ . Так, при постоянном отношении  $O/T = 3$  и заданном структурном типе диопсида получаем остаточный заряд  $Z = -2$  для родоначальника структурного типа  $CaMg[Si^{4+}O_3]^{2-}_2$  и  $Z = -1$  — для его ванадатного аналога  $LiNa[V^{5+}O_3]^{-}_2$ . В соответствии с этим можно ожидать, что уменьшение величины  $Z$  при переходе от силиката к ванадату сходного строения будет сопровождаться снижением прочности химического соединения. Действительно, как упоминалось выше (доп. текст к п. 6.2, вопрос 2), температура плавления при этом понижается от  $1392^\circ C$  (диопсид) до  $\approx 600^\circ C$  (ванадат пироксенового строения).

Такие же закономерности проявляются в случае соединений с треугольными полиэдрами (см. табл. 6.1). В частности, при переходе от карбонат-иона  $[C^{4+}O_3]^{2-}$  к нитрат-иону  $[N^{5+}O_3]^{-}$  величина остаточного заряда  $Z$  одного треугольника уменьшается с  $-2$  до  $-1$ . Следствием является ослабление химических связей вне анионных комплексов и, соответственно, падение прочности химических соединений в ряду карбонаты — нитраты, например в упоминавшихся ранее (см. доп. текст к п. 6/2, вопрос 3) парах кальцит — натриевая селитра и арагонит — калиевая селитра.

При анализе прочностных свойств кислородных соединений с треугольными и тетраэдрическими комплексами решающим оказывается тот факт, что остаточный заряд  $Z$  анионного полиэдра  $TO_3 / TO_4$ , а с ним и прочность кислородного соединения, понижается при уменьшении отношения  $O/T$  (при возрастании степени полимеризации, т.е. сверху вниз в табл. 6.1) и при увеличении валентности

центрального атома T (слева направо в табл.; это позволяет найти ответы на вопросы 2 и 3, поставленные в доп. тексте п. 6.2). В каждой части табл. 6.1 результирующим направлением понижения прочности соединений является диагональ, проходящая из левого верхнего угла в правый нижний.

### 6.7. ПРОЧНОСТЬ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКОВАЛЕНТНЫМИ, СРЕДНЕВАЛЕНТНЫМИ И НИЗКОВАЛЕНТНЫМИ ЦЕНТРАЛЬНЫМИ АТОМАМИ

Рассмотрим зависимость прочности соединений от валентности центрального атома детально, поскольку не для всех кислородных соединений описанная в разд. 6.6 закономерность зависимости прочности от остаточного заряда  $Z$  проявляется в равной степени. Чтобы пояснить это положение и смысл тонирования табл. 6.1, разделим все центральные атомы (*ц. а.*) на три группы в соответствии с отношением их валентности к числу вершин в координационном полиэдре (числу атомов кислорода, окружающих центральный атом):

- *высоковалентные ц. а.* — валентность центрального атома превосходит число вершин в полиэдре, например атом  $S^{6+}$  в тетраэдре  $SO_4$ ; этому случаю соответствует густое тонирование в табл. 6.1);
- *средневалентные ц. а.* — валентность равна числу вершин, например  $Si^{4+}$  в тетраэдре или  $B^{3+}$  в треугольнике; этому случаю соответствует тонирование средней насыщенности;
- *низковалентные ц. а.* — валентность меньше числа вершин, например  $Be^{2+}$  в тетраэдре; этому случаю соответствует слабое тонирование.

Таким образом, высоковалентным центральным атомам соответствуют координационные полиэдры, коэффициент валентной насыщенности которых больше  $\frac{1}{2}$  (в тетраэдре  $SO_4$  атом  $S^{6+}$  насыщает 6 связей кислорода из 8); средневалентным равен  $\frac{1}{2}$  (в тетраэдре  $SiO_4$  атом  $Si^{4+}$  насыщает 4 связи из 8); низковалентным — меньше  $\frac{1}{2}$  (в тетраэдре  $BeO_4$  двухвалентный  $Be^{2+}$  насыщает 2 из 8 связей с кислородом).

Сформулированная кристаллохимическая обусловленность прочности кислородных соединений (см. п. 6.6) наиболее полно проявляется в случае высоковалентных центральных атомов:  $P^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $S^{6+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Mn^{7+}$ ,  $Cl^{7+}$  и др. в тетраэдрах и  $C^{4+}$ ,  $N^{5+}$ ,  $Cl^{5+}$  и др. в треугольниках (темные участки табл. 6.1). В меньшей степени обусловленность проявляется в случае средневалентных центральных атомов:  $Si^{4+}$  —

в тетраэдрах и  $B^{3+}$  — в треугольниках. Для низковалентных центральных атомов зависимость прочностных свойств соединения от степени полимеризации O/T радикалов и валентности центрального атома T выражена слабо (светлые зоны табл. 6.1).

Дополнительные комментарии к табл. 6.1 даны в монографии [36].

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Бубнова Р. С., Филатов С. К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов, СПб.: Наука, 2008. 756 с.
- Филатов С. К.* Кристаллохимическая систематика и тепловые свойства природных и синтетических кислородных соединений // Зап. ВМО. 1987. Ч. 116, № 3. С. 417–431.
- Филатов С. К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 280 с. URL: <http://crystal.geology.spbu.ru/ucbeba/uchebnye-materialy/literatura>

## Глава 7. СТРУКТУРЫ КАРБОНАТОВ, НИТРАТОВ И БОРАТОВ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ТРЕУГОЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

### 7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Карбонаты — важные породообразующие минералы. Все известные карбонаты, как и нитраты, являются островными, хотя первые степени полимеризации в них теоретически возможны (см. табл. 6.1, треугольные радикалы). Наиболее распространенными безводными карбонатами являются минералы групп кальцита и арагонита, которые представляют собой соединения карбонат-ионов  $[\text{CO}_3]^{2-}$  со щелочноземельными и другими двухвалентными металлами. Нитратные структурные аналоги карбонатов формируются в результате взаимодействия нитрат-ионов  $[\text{NO}_3]^-$  с катионами щелочных металлов. К этому следует добавить, что боратные аналоги кальцита и арагонита образуются при взаимодействии борат-ионов  $(\text{BO}_3)^{3-}$  с трехвалентными катионами.

Особое значение в природе имеет доломит — двойная соль  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Из водных карбонатов прежде всего следует упомянуть малахит  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .

### 7.2. БЕЗВОДНЫЕ КАРБОНАТЫ, НИТРАТЫ И БОРАТЫ КАЛЬЦИТОВОГО И АРАГОНИТОВОГО СТРОЕНИЯ

Атомы С в карбонатах и атомы N в нитратах лежат в плоскости треугольников  $[\text{C}^{4+}\text{O}_3]^{2-}$  и  $[\text{N}^{5+}\text{O}_3]^-$ , точнее, находятся очень близко к этим плоскостям. Треугольники являются жесткими координационными полиэдрами. По данным Земана [51], средняя величина угла O—C—O в карбонатах ( $120^\circ$ ) соответствует

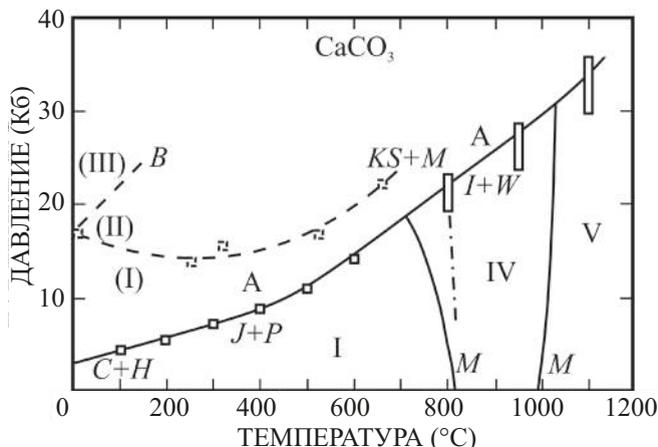


Рис. 7.1. Обобщенные фазовые отношения в однокомпонентной системе  $\text{CaCO}_3$  [55, p. 192, рис. 2]:

A — арагонит; I–V — полиморфы кальцита; C+H (Crawford, Hoersch, 1972); J+P (Johannes, Puhan, 1971); I+W (Irwing, Willie, 1973); M (Mirwald, 1976); KS+M (Kondo et al., 1972); B (Bridgman, 1939). Штриховыми линиями показаны метастабильные равновесия; штрих-пунктирными — при 800 °C (переход при охлаждении); сплошная — при низких температурах (при нагревании)

идеальному значению, отклонения достигают  $11^\circ$ . Средняя длина связи C—O равна  $1.284 \text{ \AA}$ , индивидуальные значения редко выходят за пределы  $1.25\text{--}1.31 \text{ \AA}$ . Расстояния O—O в группах  $\text{CO}_3$  очень короткие ( $2.22 \text{ \AA}$ ).

Важнейшим из карбонатов является *карбонат кальция*. Он широко представлен в природе в виде *кальцита* и *арагонита* [48; 49]. Как можно видеть из рис. 7.4 [48, с. 242], в атмосферных условиях стабилен кальцит, а арагонит метастабилен и становится стабильным (рис. 7.1) при повышенных давлениях.

Впервые кристаллическую структуру *кальцита* изучил У.Л.Брэгг в 1914 г. согласно [7, с. 134] и обратил внимание на ее подобие расшифрованной им годом раньше структуре *галита* NaCl — первой из расшифрованных структур: «Представим себе, что структура NaCl повернута таким образом, что одна из тройных осей стала вертикальной. Затем мысленно сожмем структуру вдоль этой оси настолько, чтобы углы между ребрами ячейки в точке их пересечения с тройной осью стали бы равными  $101^\circ 55'$  (вместо первоначальных  $90^\circ$  в исходной структуре NaCl). В результате таких операций мы получим ромбоэдрическую гранецентрированную ячейку. Если мы заменим теперь атомы натрия атомами кальция, а атомы хлора — группами  $\text{CO}_3$ , то придем к структуре кальцита» [7, с. 53, рис. 23]. Продолжим цитату из У.Л.Брэгга и Г.Ф.Кларингбулла: «Каждая группа  $\text{CO}_3$  состоит из трех атомов кислорода, расположенных в вершинах равностороннего треугольника; в центре треугольника находится атом углерода. Расстояния C—O равны  $1.24 \text{ \AA}$ , а расстояния между соседними атомами кислорода (стороны треугольника) составляют около  $2.3 \text{ \AA}$ . Все группы  $\text{CO}_3$  лежат в плоскостях, перпендикулярных тройной оси».

**С. т. кальцита**  $\text{CaCO}_3$  (ICSD # 37241, 166364), *тригон. с., пр. гр.  $R\bar{3}c$ , гексагональные оси  $a = 4.99$ ,  $c = 17.1$  Å,  $Z = 6$ ,  $D_x = 2.71$  г/см<sup>3</sup>, к. ч.  $C_3$  (треугольник), Ca 6 (октаэдр).*

Сплюснутый ромбоэдр, выделенный Л.Брэггом, соответствует спайному ромбоэдру кальцита. Выбранная на его основе (морфологическая установка) ромбоэдрическая ячейка  $a = 6.41$  Å,  $\alpha = 101^\circ 55'$  содержит четыре формульные единицы  $\text{CaCO}_3$  ( $Z = 4$ ). На основании рентгеноструктурных исследований в кальците выделяют также ячейку в форме вытянутого ромбоэдра  $a = 6.365$  Å,  $\alpha = 46.1^\circ$  (ICSD # 37241) [4]. Такая ячейка при той же симметрии имеет в два раза меньший объем ( $Z = 2$ ), чем сплюснутый ромбоэдр, и потому принимается за истинную. Наконец, как и любой ромбоэдрический кристалл, кальцит описывается в гексагональных осях (см. рис. 7.2, также [48, с. 24]), которые как более наглядные обычно и используются на практике.

Третья полиморфная модификация  $\text{CaCO}_3$ , наблюдавшаяся в атмосферных условиях — *фатерит*, относится к *гексагональной сингонии*, имеет низкую плотность (2.65 г/см<sup>3</sup> по сравнению с 2.710 для кальцита и 2.930 г/см<sup>3</sup> для арагонита) и является метастабильной фазой. Фатерит очень редко встречается в природных условиях, но часто выпадает в осадок при проведении реакции. Еще несколько полиморфных модификаций  $\text{CaCO}_3$ , родственных кальциту, установлены при повышенных температурах и давлениях. Их существование связывают, в частности, с термическими разворотами (вращением) групп  $\text{CO}_3$ , в связи с чем эти модификации обычно не поддаются закалке. Ниже рассматриваются структуры типа кальцита и арагонита.

Поскольку структура кальцита успешно описывается как производная от *с. т.* NaCl, то в ней должен выполняться принцип плотнейшей упаковки. Действительно, кальцит можно рассматривать как плотнейшую кубическую (трехслойную) упаковку групп  $\text{CO}_3$ , все октаэдрические пустоты которой заполнены атомами Ca; причем шесть координирующих атомов O принадлежат разным группам  $\text{CO}_3$  — можно сказать, что атомы Ca «сшивают» упаковку из групп  $\text{CO}_3$ . Слои треугольных групп  $\text{CO}_3$  чередуются вдоль оси  $c$  со слоями Ca; в каждом слое группы  $\text{CO}_3$  имеют одинаковую ориентировку, в то время как в двух соседних слоях она оказывается противоположной.

Плотное расположение атомов в треугольных группах  $\text{CO}_3$  и параллельное расположение этих групп в структуре кальцита являются причинами высокого показателя преломления  $n_o = 1.658$  в плоскости, перпендикулярной  $L_3$ , низкого показателя преломления  $n_e = 1.486$  перпендикулярно данной плоскости и, соответственно, исключительно сильного двупреломления 0.172 кальцита.

Характер связи С—О в кальците ковалентный. Сила этой связи в четыре раза превосходит силу связи Ca—O [48, с. 128]. Это позволяет объяснить проявление кальцитом весьма совершенной спайности: плоскость спайности (1014) не разрывает связи С—О и пересекает наименьшее число связей Ca—O.

Особенности кристаллического строения кальцита определяют и его поведение при нагревании. Тепловые колебания атомов Ca и C имеют почти сфериче-

скую симметрию (среднеквадратичные значения амплитуды тепловых колебаний  $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$  составляют приблизительно  $0.10 \text{ \AA}$ ). В то же время атомы O колеблются резко анизотропно. Как и следует ожидать, амплитуда колебаний O минимальна ( $0.084 \text{ \AA}$ ) в направлении связей O—C и в два раза больше ( $0.159 \text{ \AA}$ ) вблизи перпендикуляра к плоскости треугольника  $\text{CO}_3$ , т. е. вблизи оси  $L_3$  [48, с. 249]. Следствием является резкая анизотропия термического расширения кальцита: интенсивное расширение вдоль главной оси ( $\alpha_c = 25 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) и сжатие в перпендикулярной плоскости ( $\alpha_a = -3.7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  в атмосферных условиях) [36, с. 85]. С тех пор эти данные многократно воспроизводились (напр., рис. 7.2, *сверху*).

#### **Анизотропия термического расширения и отрицательное тепловое расширение.**

Именно на кальците великий германский химик Э. Митчерлих обнаружил в начале 1820-х гг. отрицательное тепловое расширение (сжатие при нагревании) кристаллов по определенным направлениям. Все началось с работы на сконструированном Митчерлихом оптическом гониометре — непревзойденном по точности измерения углов приборе. Историк химии К. Манолов [56] пишет, что молодой (27-летний) ученый многократно измерял кристалл кальцита целый день. В результате оказалось, что утренние измерения отличались от полученных после ланча секунд на 20. Так было и на следующий день, а измерения разных дней совпадали между собой: и утренние, и послеобеденные. Митчерлих без труда разгадал причину изменения углов — температура. В послеобеденное время она выше, происходит термическое расширение кристалла. Но почему изменяются углы? Ведь если расширение одинаково во всех направлениях, угол не должен изменяться. Значит, термическое расширение анизотропно.

Чтобы изучить это явление — изменение углов между гранями кристалла под действием температуры, — надо было исследовать термическое расширение кристаллов. Специалистом в этом был француз П. Дюлонг. И Митчерлих выехал в Париж. Измерения по методу Дюлонга позволили убедиться в правильности полученных ранее результатов и привели к новому открытию: кристаллы исландского шпата при нагревании расширяются вдоль оси третьего порядка и *сжимаются* в перпендикулярных направлениях.

Отрицательное термическое расширение кристаллических веществ по определенным направлениям (линейное отрицательное расширение) было обнаружено с тех пор на ряде других химических соединений, но еще полтора столетия оно считалось если не уникальным, то, по крайней мере, редким явлением. Лишь в 1982 г. С. К. Филатовым [36; 57] было показано, что *отрицательное линейное термическое расширение* является скорее нормой, чем исключением, во всяком случае, для косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов, каковыми являются важнейшие и наиболее распространенные породообразующие минералы [4, с. 219].

В интервале  $1000\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и при низких давлениях в кальците обнаружено фазовое превращение [49, р. 45]. Оно обусловлено вращением групп  $\text{CO}_3$  вокруг оси третьего порядка, при котором атомы кислорода последовательно занимают

позиции, развернутые на  $60^\circ$ . Симметрия в результате такого разупорядочения треугольных анионов, принадлежащих одному слою, повышается до  $R\bar{3}m$ .

При давлении 18 кбар кальцит превращается в моноклинную модификацию с пр. гр.  $P2_1/c$  (ICSD # 150).

Некоторые другие двухвалентные металлы образуют совместно с анионом  $[\text{CO}_3]^{2-}$  соединения типа кальцита и арагонита (табл. 7.1). Видно, что относительно мелкие катионы порождают структуры типа кальцита, более крупные — структуры типа арагонита (см. следующий *с. т.*). Это один из наиболее полных морфотропных рядов.

Как уже отмечалось, структуры типа кальцита и арагонита присущи также нитратам и боратам (табл. 7.1). Сопоставим эти три родственных морфотропных ряда. Уместно начать с исторически первого ряда — карбонатного. Увеличение размера катиона в ряду  $M^{2+}\text{CO}_3$  приводит к закономерному скачкообразному возрастанию координационного числа катиона с 6 в *с. т.* кальцита до 9 в *с. т.* арагонита. Этот ряд примечателен тем, что один из его членов, карбонат кальция, оказывается пограничным и проявляет обе кристаллические формы.

В нитратах сходного строения морфотропный переход наблюдается между натриевой и калиевой селитрами. Видно, что в данном ряду отсутствует (по крайней мере, пока отсутствует) диморфный нитрат, пограничный между данными структурными типами. В ряду боратов граница проходит между иттриевым и ниодимовым боратами, причем полиморфизм ортоборатов не ограничивается структурными типами кальцита и арагонита [58].

**С. т. арагонита.**  $\text{CaCO}_3$  (ICSD # 52152), ромбич. с., пр. гр.  $Pn\bar{a}m$ ,  $a = 5.74$ ,  $b = 4.96$ ,  $c = 7.97 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 2.93 \text{ г/см}^3$ , к. ч.  $C 3$  (треугольник),  $\text{Ca } 9$  (рис. 7.2, б).

В соответствии с условием выбора кристаллографических осей в ромбических кристаллах  $c < a < b$ , для арагонита принята в настоящее время пр. гр.  $Pn\bar{a}m$  (нередко используется и распространенная ранее группа  $Pm\bar{c}n$  с соотношением  $a < c < b$ ).

В структуре арагонита атомы Са занимают позиции искаженной гексагональной плотнейшей упаковки, а каждая группа  $\text{CO}_3$  оказывается окруженной шестью атомами Са. Плоские группы  $\text{CO}_3$  почти перпендикулярны оси  $a$  арагонита.

При прохождении света через кристалл арагонита колебаниям электрического вектора вдоль оси  $a$  (перпендикулярно плоскостям  $\text{CO}_3$ ) соответствует наименьший показатель преломления  $n_p = 1.530$ , а колебаниям в плоскости треугольных групп  $\text{CO}_3$  — близкие между собой показатели  $n_m = 1.680$  (ось  $c$ ) и  $n_g = 1.685$  (ось  $b$ ); двупреломление 0.155 оказывается очень сильным. При нагревании плотность вещества понижается, и показатели преломления арагонита уменьшаются в среднем на 0.002 на  $100^\circ\text{C}$ .

Как и в случае с кальцитом, резкая анизотричность кристаллического строения арагонита обуславливает *резкую анизотропию его термического расширения*:  $\alpha_a = 32$  (перпендикулярно треугольникам  $\text{CO}_3$ ),  $\alpha_b = 16$ ,  $\alpha_c = 10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (параллельно группам  $\text{CO}_3$ , в атмосферных условиях) (см. рис. 7.2).

Таблица 7.1. Характеристика соединений структурных типов кальцита и арагонита [58] (использованы ионные кристаллические радиусы по системе [30])

		M <sup>3+</sup> VO <sub>3</sub> , бораты							
Соединение, формула	CrVO <sub>3</sub>	FeVO <sub>3</sub>	VVO <sub>3</sub>	TiVO <sub>3</sub>	ScVO <sub>3</sub>	InVO <sub>3</sub>	YVO <sub>3</sub>	NdVO <sub>3</sub>	LaVO <sub>3</sub>
R(M <sup>3+</sup> ), Å для к. ч. 6 / 9 <sup>3</sup>	0.75	0.78	0.78	0.81	0.88	0.94	1.04	1.12/1.30	1.17/1.36
Структурный тип, к. ч. катиона	С. т. кальцита, к. ч. M <sup>3+</sup> 6								
		M <sup>2+</sup> CO <sub>3</sub> , карбонаты							
Минерал, формула	NiCO <sub>3</sub>	Магнезит MgCO <sub>3</sub>	Сидерит FeCO <sub>3</sub>	Родохрозит MnCO <sub>3</sub>	Кальцит CaCO <sub>3</sub>	Арагонит CaCO <sub>3</sub>	Стронцианит SrCO <sub>3</sub>	Церуссит PbCO <sub>3</sub>	Витерит BaCO <sub>3</sub>
R(M <sup>2+</sup> ), Å для к. ч. 6 / 9	0.83	0.86	0.92	0.97	1.14	1.32	1.45	1.49	1.61
Структурный тип, к. ч. катиона	С. т. кальцита, к. ч. M <sup>2+</sup> 6								
		M <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> , нитраты							
Соединение, формула	LiNO <sub>3</sub>	Нитратин (натриевая селитра) NaNO <sub>3</sub>							
R(M <sup>+</sup> ), Å для к. ч. 6 / 9	0.90	1.16							
Структурный тип, к. ч. катиона	С. т. кальцита, к. ч. M <sup>+</sup> 6								
		Калиевая селитра KNO <sub>3</sub>							
		1.69							
		С. т. арагонита, к. ч. M <sup>+</sup> 9							

Стронцианит  $\text{SrCO}_3$ , церусит  $\text{PbCO}_3$ , витерит  $\text{BaCO}_3$  и ряд других соединений (см. табл. 7.1) относятся к структурному типу арагонита (рис. 7.2, б) и обладают сходными с ним свойствами.

Современные исследования показали, что атом углерода в структуре арагонита смещен из плоскости, образованной тремя атомами кислорода, на  $0.026 \text{ \AA}$ ; в стронцианите и витерите такое смещение составляет  $0.006 \text{ \AA}$ .

**С. т. доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$**  (ICSD # 10404), *тригон. с., пр. гр.  $R\bar{3}$ , гекс. оси*  $a = 4.80$ ,  $c = 15.98 \text{ \AA}$ ,  $Z 3$ ,  $D_x = 2.87 \text{ г/см}^3$ , *к. ч. С 3* (треугольник), Ca, Mg 6 (октаэдр). Структура является родственной кальцитовой и может быть представлена как результат послыоного (вдоль оси  $c$ ) замещения в кальците каждого второго атома кальция магнием, вследствие чего в пространственной группе кальцита  $R\bar{3}c$  исчезают оси симметрии второго порядка и плоскости скользящего отражения  $c$ .

Упорядоченный характер замещения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R = 1.14 \text{ \AA}$ ) —  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.86 \text{ \AA}$ ) является следствием большого различия их размеров. При низких температурах кальцит и доломит образуют очень ограниченные твердые растворы (см. [48, с. 424]): 5 мол. % доломита в кальците и ~0% кальцита в доломите при  $500^\circ\text{C}$ . Пределы расширяются при повышении температуры и при  $1000^\circ\text{C}$  достигается полная изоморфная смесимость. Асимметричность линии сольвуса (линии распада твердых растворов) иллюстрирует *полярность изоморфных замещений*: меньший катион (Mg) легче входит в структуру, чем больший (Ca) в соединениях сходного строения. Изоморфная смесимость между доломитом и магнезитом при низких температурах практически отсутствует, а при  $1000^\circ\text{C}$  достигает 5–7%.

Аналогичную структуру имеют также некоторые другие двойные карбонаты: *анкерит*  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$  (образует с доломитом непрерывный ряд твердых растворов), *кутногорит*  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ , *минрекордит*  $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ , *норсетит*  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Все они, обладая сходной с кальцитом структурой, проявляют очень высокое двупреломление и совершенную спайность по ромбоэдру.

В карбонатах, содержащих два катиона, атомы углерода обычно смещены из плоскости треугольника в сторону катиона меньшего размера. Например, в доломите смещение составляет  $0.020 \text{ \AA}$  в сторону Mg [48, с. 13]. Причем величина смещения уменьшается с увеличением катионного разупорядочения.

**Свойства нитратов, карбонатов и боратов с треугольными радикалами  $\text{TO}_3$ .** Свойства перечисленных *кальцитовых* и *арагонитовых* семейств во многом сходны благодаря предпочтительной ориентировке плоских радикалов  $\text{TO}_3$ . Так, натриевая селитра  $\text{NaNO}_3$  (минерал *нитратин*) одинакова с кальцитом по облику кристаллов и спайности. Характер анизотропии термического расширения также сходен (рис. 7.2): фазы кальцитового строения максимально расширяются вдоль оси  $c$ , в плоскости  $ab$  — минимально. Аналогично для фаз арагонитового строения (рис. 7.2, *внизу*) выделяется направление максимального расширения. Вместе с тем

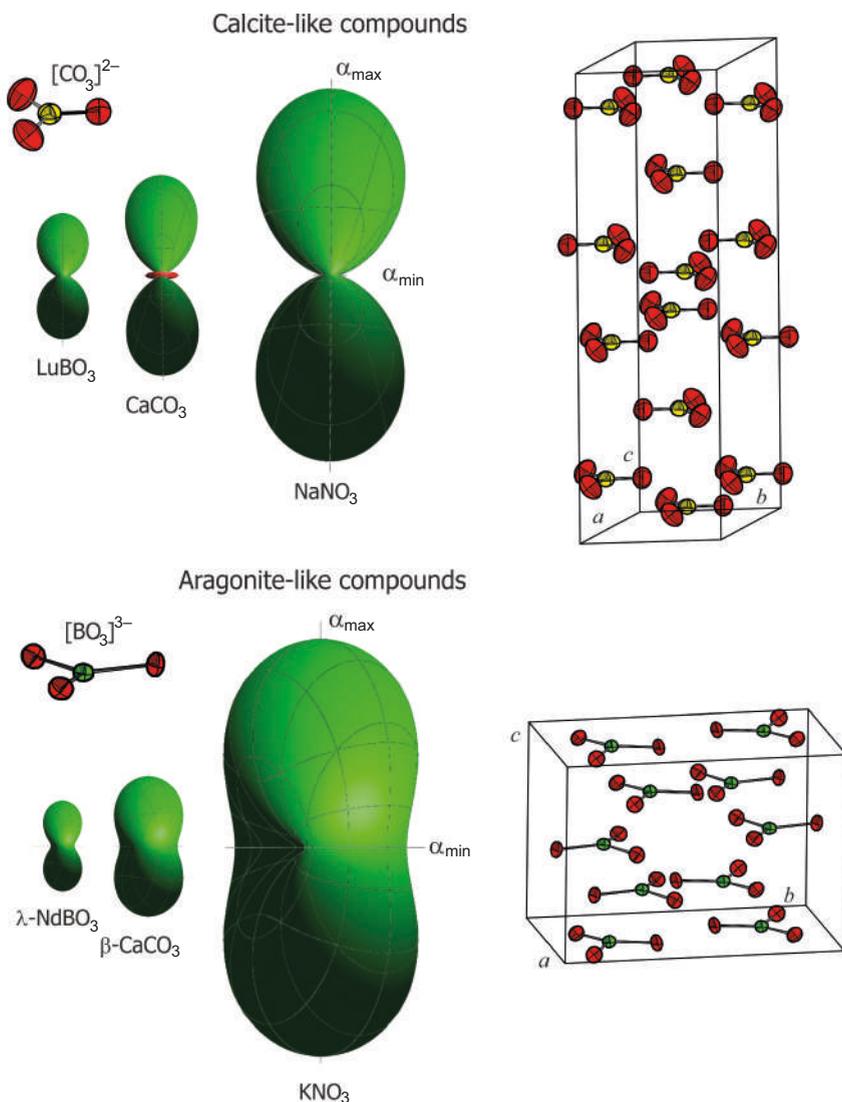


Рис. 7.2. Сопоставление анизотропии и величин тензора термического расширения фаз  $\text{MTO}_3$  ( $T = \text{B, C, N}$ ) кальцитового ( $M = \text{Lu, Ca, Na}$ ) (вверху) и арагонитового ( $\text{Nd, Ca, K}$ ) (внизу) строения [59]

значения максимального линейного и объемного расширения резко возрастают при переходе от боратов к карбонатам и нитратам в обоих семействах, т.е. нитраты уступают карбонатам в прочности, а бораты превосходят их. На рис. 7.2 сопоставлены значения и анизотропия термического расширения карбонатов, нитратов и боратов структурных типов кальцита и арагонита [59]. Описанное соотношение обусловлено уменьшением остаточного заряда в ряду треугольных радикалов  $\text{TO}_3$ ,

$T = B^{3+}, C^{4+}, N^{5+}$  ( $[BO_3]^{3-}, [CO_3]^{2-}, [NO_3]^{-}$ ) в соответствии с систематикой кислородных соединений с треугольными радикалами (см. гл. 6, также [36]).

При повышенных температурах (выше  $275^\circ C$ ) в  $NaNO_3$ , как и в кальците, установлено вращение анионных групп, в данном случае  $NO_3$ . Ротационная фаза  $NaNO_3$  принадлежит *пр. гр.  $R\bar{3}m$*  (ICSD # 92574, 180920–180923).

**Самосборка соединений с изолированными треугольными радикалами  $TO_3$ .** Сопоставление нитратной и боратной ветвей кальцит-арагонитового морфотропного ряда с карбонатной ветвью может способствовать пониманию принципов образования кристаллического вещества. В природных условиях вещество в этих структурных типах с общей формулой  $MO_3$  формируется независимо от таких характеристик химического соединения, как формальная валентность центрального атома треугольного радикала  $TO_3$  и валентность катиона  $M$ . Требуется лишь согласовать валентности для сохранения электронейтральности соединения. При этом важным фактором становятся радиусы катионов.

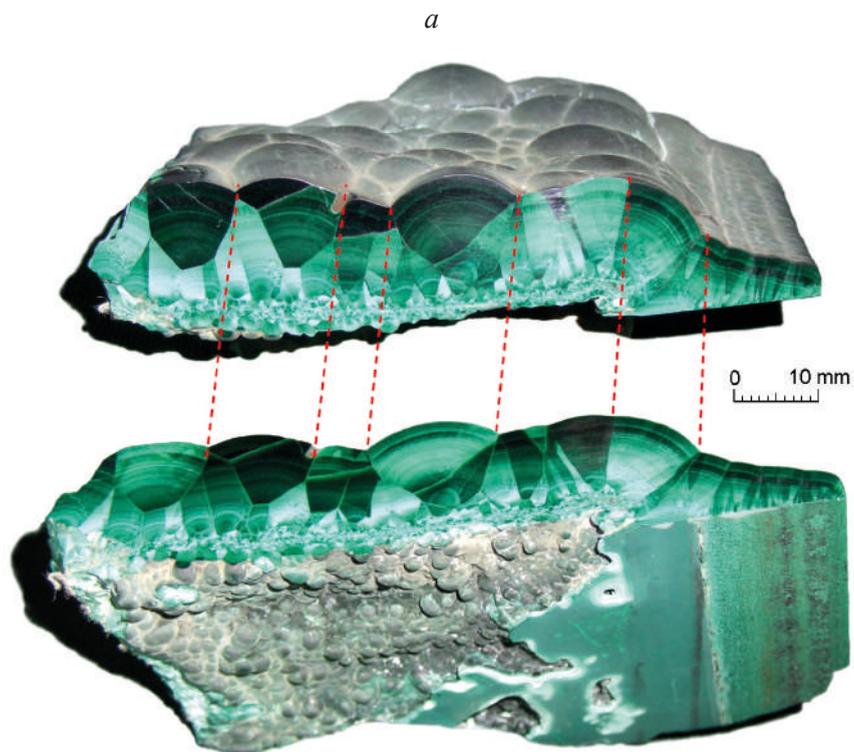
Действительно, если в формуле карбонатов  $M^{2+}[C^{4+}O_3]^{2-}$  увеличить степень окисления центрального атома треугольного аниона с 4 до 5, заменив углерод на азот, то уменьшится остаточный заряд аниона  $[N^{5+}O_3]^{-}$  и соответственно уменьшится заряд катиона с образованием ряда  $M^+NO_3$  (см. табл. 7.1), где нитраты лития и натрия относятся к типу кальцита, а калия — к типу арагонита.

Если же в формуле карбонатов  $M^{2+}CO_3$  заменить четырехвалентный углерод трехвалентным бором, то остаточный заряд аниона возрастет до трех ( $B^{3+}O_3$ )<sup>3-</sup> и партнерами этого аниона в образовании боратов  $M^{3+}BO_3$  (см. табл. 7.1) кальцитового и арагонитового строения становятся трехвалентные металлы. Такими металлами могут быть редкоземельные элементы, для которых трехвалентность является типичным состоянием. Но могут оказаться в боратах кальцитового строения и такие редкости, как трехвалентный титан, если окислительно-восстановительные условия будут благоприятными. Ясно также, что бораты  $Ti^{3+}BO_3$  и  $V^{3+}BO_3$  не будут, скорее всего, в одной ассоциации с  $Fe^{3+}BO_3$  в природе, поскольку катионы  $Ti^{3+}$  и  $V^{3+}$  характерны для восстановительных условий, а железо здесь проявляет свою высшую валентность, характерную для окислительной обстановки.

### 7.3. ВОДНЫЕ КАРБОНАТЫ

Среди водных карбонатов выделяются *малахит*  $Cu_2CO_3(OH)_2$  и *азурит*  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ , можно упомянуть также *гидроцинкит*  $Zn_3(CO_3)_2(OH)_6$ , *гидроцеруссит*  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ , *аурихальцит*  $(Zn,Cu)_5[CO_3]_2(OH)_6$ , *розазит*  $(Cu,Zn)_2[CO_3](OH)_2$ . В России наиболее известен малахит как поделочный камень XVIII в. И, наверное, никто не скажет о малахите лучше, чем профессор кафедры кристаллографии Томас Георгиевич Петров — создатель технологии выращивания малахита вместе с А. Э. Гликиным и С. В. Мошкиным [60; 61]. Поскольку уже в XX в. в России запасы малахита были истощены, в ювелирной промышленности стала востребована технология его выращивания (рис. 7.3; см. п. 13.6):

«Малахит — широко известный зеленый минерал, он встречается в виде натеков и плотных почковидных масс. В полированных разрезах образцов выявляется



*Рис. 7.3.* Выращенный малахит: *a* — образец с эффектом «плисовости» — переменной интенсивности цвета при изменении положения поверхности относительно источника света (образец Т.Г.Петрова); *б* — пепельница (выращенный малахит, бронза). Производство фирмы «Женави», Санкт Петербург [61]

чередование волнообразных светлых и темных полос, иногда переменной толщины; при изменении положения поверхности относительно света интенсивность окраски малахита меняется, рисунок бесконечно разнообразен — все это создает несравнимое удовольствие при его рассматривании. Под микроскопом видно, что светлые разновидности сложены очень мелкими кристаллами и их сростками — сферолитами, темные — более плотными удлинёнными кристалликами, примерно параллельно ориентированными.

Малахит в качестве украшений использовался со времени Древнего Египта, и мода на эти украшения никогда не проходила. После открытия в 18 веке нескольких крупных месторождений на Урале: Медноруднянского, Гумешевского, Гумешек, — так поэтично описанных Бажовым, в России малахит использовали и для украшения храмов — Исаакиевского собора в Петербурге, и дворцов — Зимнего дворца, и для настольных украшений, и для мелких поделок. Во время Гражданской войны почти полностью выработанные рудники были заброшены и затоплены.

Человеку вечно не хватает того, что ему дает природа, и первые попытки получения искусственного малахита были предприняты уже в начале 19 века, когда Пруст и Беккерель поставили свои опыты. После этого было несколько десятков попыток синтеза малахита, но все они приводили к получению порошковидных, рыхлых масс, непригодных для использования. Удача, после многих лет работы, пришла в лабораторию синтеза кристаллов кафедры кристаллографии нашего университета лишь в 1975 году, когда Т.Г.Петров, А.Э.Гликин и С.В.Мошкин получили первые образцы малахита, которые не отличались от природных. В 1977 году было получено авторское свидетельство» [62].

Малахит дает яркую иллюстрацию к корреляции физических свойств кристалла (анизотропии термического расширения, оптической индикатрисы, спайности) с его псевдослоистой атомно-молекулярной структурой.

Все короткие связи Cu—O, Cu—OH, а также C—O, лежат в плоскости  $(\bar{2}01)$ , придавая структуре слоистый характер. Длинные связи Cu—O и Cu—OH соединяют слои между собой.

Примечательно, что слоистое строение малахита не привлекало внимания исследователей до написания работы [63], в которой слоистость выявилась благодаря обнаружению резкой анизотропии термического расширения малахита [36] (см. также [4, рис. 9.15]).

**С. т. малахита  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$**  (ICSD # 260811), монокл. с., пр. гр.  $P2_1/a$ ,  $a = 9.49$ ,  $b = 11.91$ ,  $c = 3.25 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.68^\circ$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 4.05 \text{ г/см}^3$ , к. ч. С 3 (треугольник), Cu 4+2.

В структуре малахита (см. [36, с. 264]) имеются два независимых атома меди Cu(II). Каждый из них образует с двумя атомами O и двумя группами OH короткие ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ) прочные  $dsp^2$ -связи, направленные к вершинам почти правильного

квадрата. Координация дополняется до вытянутой октаэдрической двумя другими ионами кислорода: на расстояниях 2.69 и 2.71 Å — для Cu1 и ионами OH<sup>-</sup> на расстояниях 2.42 и 2.39 Å — для Cu2. Подробно термические деформации малахита и его другие свойства описаны и проиллюстрированы в [4, с. 232–233].

#### 7.4. КАРБОНАТЫ — КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ГЕОТЕРМОМЕТРЫ И ГЕОБАРОМЕТРЫ

Карбонатные твердые растворы и полиморфные превращения карбонатов могут нести информацию об условиях их образования. Так, состав сосуществующих карбонатов используется в качестве *геотермометра*, а сведения о полиморфном превращении кальцит — арагонит — в качестве *геобарометра* (см. рис. 7.1).

Экспериментальные данные о поле стабильности арагонита (см. рис. 7.1) могут быть использованы как *геотермобарометр*. Присутствие арагонита в метаморфических породах означает, что они претерпели некогда давление не менее 4–8 кбар. Вместе с тем отсутствие арагонита при наличии кальцита не означает, что породы претерпевали метаморфизм при меньшем давлении, поскольку могло произойти полное превращение арагонита в кальцит.

Особый интерес представляет привлечение системы CaCO<sub>3</sub>—CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (рис. 7.4) в связи с обычным присутствием *кальцита* и *доломита* в *мраморах*. Оценка температуры основана на определении содержания MgCO<sub>3</sub>, растворенного в кальците, равновесном с доломитом, при максимальных температурах

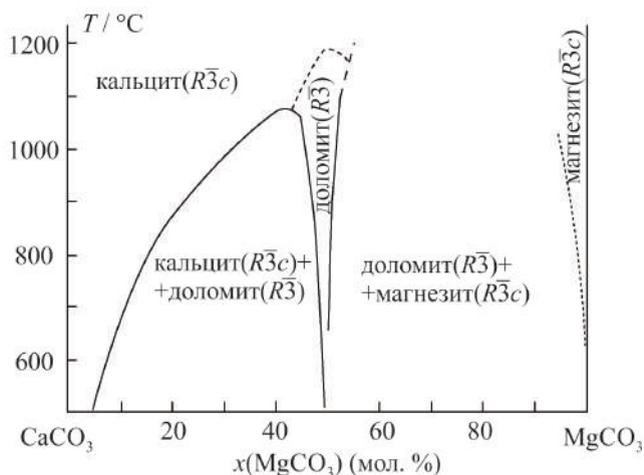


Рис. 7.4. Фазовая диаграмма системы CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub> при атмосферном давлении [48]

метаморфизма. По мнению Э.Эссен, благоприятным для использования кальцит-доломитового сольвуса является то, что этот геотермометр почти не зависит от давления [48, с. 105]. Его главный недостаток — легкое установление нового равновесия. Однако применение кальцит-доломитового геотермометра на основе оценок состава магнезиальных ядер зерен кальцита и валового его состава с учетом доломитовых вростков распада твердого раствора делает возможным определение температуры регионально-метаморфических пород в интервале температур 400–600 °С.

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Бубнова Р. С., Филатов С. К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
- Карбонаты. Минералогия и химия / Д. Дж. Барбер, Ф. К. Бишоп, У. Д. Бишофф и др.; под ред. Р. Дж. Ридера. М.: Мир, 1987. 496 с.
- Урусов В. С., Ерёмин Н. Н.* Кристаллохимия. Краткий курс: учебник. М.: Изд-во МГУ, 2010. 256 с.
- Carbonates / ed. by R. J. Reeder // *Rev. Miner. Vol. 11. Miner. Soc. America. Washington, 1983. 411 p.*

## Глава 8. БОРАТЫ: УНИКАЛЬНЫЕ ЧЕРТЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

### 8.1. МЕСТО БОРАТОВ В СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ И СТРУКТУРНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

В настоящее время количество известных боратов превышает 900 [2; 58; 64–68], из них более двухсот найдены в природе [2; 58; 64–66]; в подавляющем большинстве это водные бораты: *бура, кернит, улексит, колеманит, гидроборацит, людвицит, сассолин* и др. Из боросиликатов важнейшими являются минералы *группы турмалина*. Встречаются также бораты, содержащие дополнительные анионы  $\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$ .

Энергия образования иона  $\text{B}^{3+}$  оказывается больше, чем выигрыш энергии, связанный с кристаллизацией ионного соединения, поэтому для бора предпочтительным является ковалентный механизм формирования химических связей, в частности связей В—О в боратах.

Доструктурные описания боратов основывались на химических принципах, которые позволили Вант-Гоффу предположить, что бор координируется четырьмя атомами кислорода. Однако в результате расшифровки кристаллических структур боратов в 1930-е гг. В.Захариасеном первыми были выявлены треугольники  $\text{BO}_3$  в структуре *гамбергита*  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$  (# 36181-ICSD, 1931 г.), а также бесконечные цепи в  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  (# 29345-, 30282, 1931, 1932 гг.) и тройные кольца в  $\text{KBO}_2$  (# 31686-ICSD, 1937 г.) из таких треугольников, соединенных через общие вершины. Также в 1937 г. Захариасеном в структуре *сантита*  $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (# 15969) были одновременно обнаружены треугольники  $\text{BO}_3$  и тетраэдры  $\text{BO}_4$  и оказалось, что связи В—О в тетраэдре длиннее, чем в треугольнике. Позже было показано, что треугольники  $\text{BO}_3$  и тетраэдры  $\text{BO}_4$  в этом первом среди боратов НЛО-борате образуют так называемую пентаборатную группу (см. рис. 8.4).

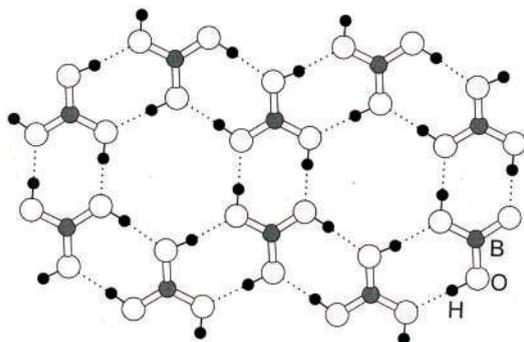


Рис. 8.1. Слой из треугольников  $B(OH)_3$  в структуре ортоборной кислоты (*сассолин*)  $H_3BO_3$

Результатом многих химических и структурных исследований явилось понимание того, что бораты представляют собой безводные и водные соли **ортоборной**  $H_3BO_3$  и **метаборной**  $HBO_2$  кислот. Сами кислоты в атмосферных условиях также находятся в кристаллическом состоянии. Структура ортоборной кислоты  $H_3BO_3$  (минерал *сассолин*) построена из треугольников  $BO_3$  и атомов H между каждыми двумя соседними атомами O (рис. 8.1). Координация бора в каждой из трех полиморфных модификаций метаборной кислоты  $HBO_2$  различна: в  $\alpha$ -фазе бор располагается только в треугольниках (рис. 8.2, а), в  $\beta$ -фазе — в треугольниках и тетраэдрах (рис. 8.2, б), в  $\gamma$ -фазе (*метаборит*) — только в тетраэдрах (рис. 8.2, в).

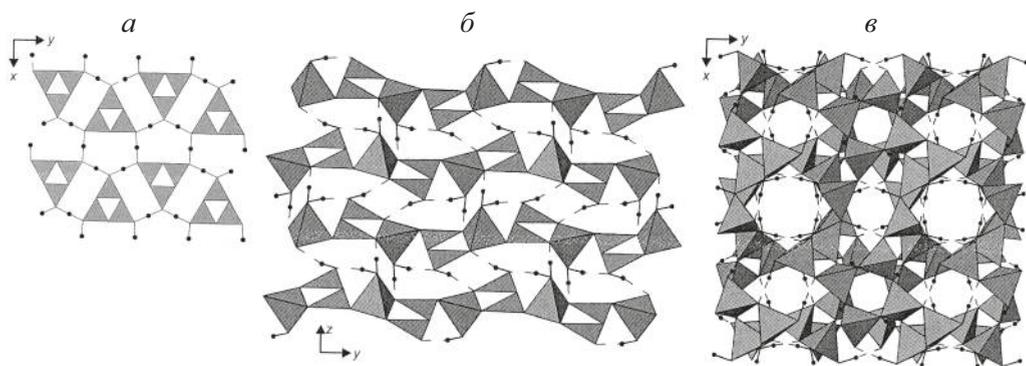


Рис. 8.2. Кристаллические структуры модификаций метаборной кислоты, проявляющие треугольную и тетраэдрическую координацию бора [58]: а —  $\alpha$ - $HBO_2$  (построена только из треугольников  $BO_3$ ); б —  $\beta$ - $HBO_2$  (из треугольников  $BO_3$  и тетраэдров  $BO_4$ ); в —  $\gamma$ - $HBO_2$  (содержит только тетраэдры  $BO_4$ ). Атомы водорода показаны черными шариками

Для кремния также характерны две основные координации кислородом: тетраэдрическая и октаэдрическая. Но кремнекислородные тетраэдры и октаэдры образуются в различных термодинамических условиях. Известно, что тетраэдры  $\text{SiO}_4$  как основа силикатов земной коры при давлениях выше 90 кбар превращаются в октаэдры  $\text{SiO}_6$ , слагающие фазы высоких давлений. В боратах же бор может занимать треугольные и тетраэдрические полиэдры в одних и тех же условиях существования, что и наблюдается в большинстве боратных структур.

В связи с высоким кларком кремния исторически первой была создана кристаллохимия силикатов. Кристаллохимии других кислородных соединений с тетраэдрическими радикалами (фосфаты, арсенаты, ванадаты, сульфаты, хроматы и др.) развивались по образцу кристаллохимии силикатов путем выявления сходных закономерностей. Аналогично, кристаллохимия карбонатов оказалась «образцом» при изучении закономерностей кристаллического строения нитратов.

Замечая в структурах борных кислот атомы водорода катионами, приходим к структурам боратов. По мере расшифровки структур оказалось, что атом бора одинаково часто проявляет треугольную и тетраэдрическую координации кислородом и гидроксильными группами. И борокислородные треугольники, и тетраэдры во многих боратах объединяются через общие вершины в группы, подобные пентаборатной. К середине 1960-х гг. усилиями многих кристаллохимиков были обнаружены основные группы, содержащие 3, 4 и 5 В—О-полиэдров (основы учения о борокислородных группах были заложены норвежцем Дж. Крэг-Му (1959–1974) [69; 70]).

Условно можно сказать, что в боратах совмещаются черты таких важных классов кислородных соединений, как карбонаты (треугольники  $\text{TO}_3$ ) и силикаты (тетраэдры  $\text{TO}_4$ ). Действительно, с одной стороны, ряд боратов кристаллизуется в структурных типах *кальцита*  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{CrBO}_3$ ,  $\text{TiBO}_3$ ,  $\text{YBO}_3$  и др.) и *арагонита*  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{NdBO}_3$ ,  $\text{LaBO}_3$ ), в то же время *синхалит*  $\text{AlMgBO}_4$  изоструктурен *оливину*  $\text{MgFeSiO}_4$  (см. рис. 11.3), а *вимсит*  $\text{CaB}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$  содержит пироксеноподобные  $\text{BO}_3$  цепи тетраэдров (см. рис. 13.2).

Кристаллохимия боратов развивалась своеобразно. За 80 лет были определены структуры сотен боратов, в том числе всех (за редким исключением) минералов. Впитав в себя многие закономерности атомного строения кислородных соединений, содержащих только тетраэдры  $\text{TO}_4$  и только треугольники  $\text{TO}_3$ , кристаллохимия боратов по мере расшифровки структур насыщалась новыми смешанными полианионами. А возможности для формирования разнообразных кристаллических структур боратов имеются большие. Как можно видеть из табл. 6.1, б, в боратах, построенных из тетраэдров, допустимы все степени полимеризации тетраэдров  $\text{BO}_4$  — от изолированных тетраэдров до трехмерных каркасов. Практически то же самое можно сказать о боратах, формируемых на основе треугольных радикалов  $\text{BO}_3$  (см. табл. 6.1, а). Но поистине безграничное разнообразие кристаллических структур боратов реализуется благодаря комбинированию треугольных и тетраэдрических радикалов в одной кристаллической структуре.

Уникальное в неорганической химии разнообразие кристаллических структур боратов приводит к оригинальным закономерностям, правилам, принципам боратной кристаллохимии и к проявлению многими боратами особых физических свойств (генерация второй и последующих гармоник, люминесценция, пьезо- и пирозлектричество и др.). Благодаря этому «боратная Золушка», так долго развивавшаяся в тени силикатов, заиграла в наши дни всеми своими гранями. В результате возникла кристаллохимия не просто еще одного класса химических соединений. Новизна, своеобразие и богатство кристаллохимии боратов позволяют сказать, что к началу XXI в. было создано наиболее общее направление в структурной химии и структурной минералогии кислородных соединений.

Как упоминалось, бораты представляют собой наиболее общий класс солей кислородных кислот. Они перспективны для использования в связи с проявлением особых физических свойств (линейных и нелинейно-оптических, пьезо- и пирозлектрических, люминесцентных и т. п.). Благодаря этому бораты привлекают к себе в последние десятилетия пристальное внимание кристаллохимиков, материаловедов, химиков, физиков, и потому соединения класса боратов оказываются более изученными по сравнению с другими кислородными соединениями. Этим и определяется специфика глав, посвященных боратам. В них нашлось место лишь для изложения многочисленных уникальных особенностей, закономерностей и принципов кристаллохимии боратов как в атмосферных условиях, так и при высоких температурах и частично при высоких давлениях.

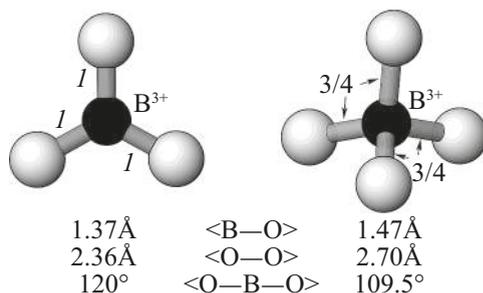
Что же касается описания конкретных кристаллических структур боратов во всем их обилии и многообразии, то можно ограничиться примерами структур, приведенными в кратком обзоре (разд. 9.1) и данными в качестве иллюстраций к закономерностям. Для более полного знакомства с кристаллическими структурами боратов можно рекомендовать монографию [58].

## 8.2. КООРДИНАЦИЯ АТОМОВ БОРА И КИСЛОРОДА В БОРАТАХ

Характерной чертой кристаллохимии боратов является наличие треугольной и тетраэдрической координации бора кислородом. На рис. 8.3 представлены борокислородные треугольник и тетраэдр с указанием их средних размеров по данным [66]. Как и в силикатах, индивидуальные связи В—О для *мостиковых атомов кислорода* обычно больше, чем для *концевых атомов*. Углы связей <О—В—О> в полиэдрах близки к идеальным (подробнее см. в разд. 8.7).

Атом бора уникален тем, что он может быть окружен равновероятно как тремя (по вершинам треугольника), так и четырьмя (по тетраэдру) атомами кислорода или гидроксильными группами в одних и тех же термодинамических условиях, более того — в одной структуре боратных кристаллов и стекол.

Рис. 8.3. Кристаллохимическая характеристика борокислородных координационных полиэдров. Треугольник  $\text{BO}_3$  и тетраэдр  $\text{BO}_4$  (средние значения межатомных расстояний и углов взяты из [66])



**Координация кислорода.** *Одинарная и двойная координации кислорода атомами бора.* Кислород, координирующий атом бора, обычно является либо мостиковым между двумя полиэдрами, либо концевым. В первом случае (мостиковый) атом кислорода координирован двумя атомами бора, при этом среднее возможное усилие связи  $\text{B—O}$  с каждым атомом бора равно 1, в случае концевого кислорода усилие связи превышает 1.

*Тройная координация кислорода атомами бора.* В 1966 г. Г. Б. Бокий и В. Б. Кравченко, описывая объединение трех борокислородных групп, пришли к выводу, что такая конденсация возможна, если центральный атом кислорода связан с тремя атомами бора в тетраэдрической координации [73]. К настоящему времени подобрались немалая коллекция относительно редко встречающихся структур боратов, в которых атомы кислорода координированы тремя атомами бора. По-видимому, впервые кислород в тройной координации был обнаружен Джоан Кларк в 1963 г. в структуре *таннелита*  $\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ICSD # 15479) [74].

Среди первых постулатов кристаллохимии водных боратов, выдвинутых К.Л. Кристом в 1960 г. [71], было даже положение о том, что атом кислорода в анионе водных боратов может быть координирован не более чем двумя атомами бора, хотя несколько позже [72] сам автор пересмотрел положение о координации кислорода: начиная с этой работы не указываются какие-либо ограничения на координационное число кислорода.

*Четверная координация кислорода атомами бора* встречается очень редко. Пока, насколько известно, она была обнаружена только в структуре *кубического борацита*  $\beta\text{-Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  (ICSD # 22009). В этой структуре все атомы бора находятся в тетраэдрах. В  $\beta$ -бораците общей вершиной  $\text{O1}$  объединены четыре тетраэдра, при этом в тетраэдре  $\text{B}(2)\text{O}_4$  связь  $\text{B2—O1}$  удлинена до «рекордной» величины 1.7 Å, в то время как три другие связи  $\text{B2—O2}$ , равные 1.44 Å, близки к средней длине связи в тетраэдре, т. е. наблюдается искажение тетраэдра типа «три связи против одной» согласно Н. В. Белову.

### 8.3. БОРОКИСЛОРОДНЫЕ ГРУППЫ

Бор, как и кремний, относится к числу элементов, координационные полиэдры которых склонны к полимеризации — к ассоциации в различные группировки, большинство из которых повторяются во многих структурах. Наличие у бора двух типов координационных полиэдров является определяющим фактором в формировании разнообразных группировок, характерных только для боратов и не встречающихся в силикатах (построенных только из тетраэдров  $\text{TO}_4$ ) или карбонатах (построенных только из треугольников  $\text{TO}_3$ ) и т. п. Встречаются нециклические, простые и кратные циклические группы.

Особо следует отметить способность атомов бора формировать жесткие полианионные группы. Такие полианионы, или борокислородные группы, встречаются во многих боратах практически в неизменном виде и, как будет показано в этом же разделе, слабо изменяются с температурой. Они определяют как саму кристаллическую структуру, так и ее поведение в переменных условиях.

**Группы, образованные полимеризацией через вершины.** Треугольники  $\text{BO}_3$  и тетраэдры  $\text{BO}_4$ , объединяясь (полимеризуясь) через вершины O (атомы кислорода), а не через ребра OO или грани OOO, образуют группы. Таким способом могут образовываться нециклические и простые циклические группы с любым количеством атомов бора в кольце.

*Нециклические группы.* К ним относятся одиночные полиэдры, диортогруппы из двух полиэдров, называемые также димерами, тримеры — линейные и разветвленные незамкнутые комплексы из трех полиэдров.

**Группы, образованные полимеризацией через тетраэдры.** Дальнейшая полимеризация, т. е. объединение простых колец между собой, с образованием более крупных прочных B—O-групп, достигается путем обобществления B—O-полиэдров — только тетраэдров.

#### 8.3.1. Жесткие триборатные группы — простые кольца

К середине 70-х гг. прошлого столетия было обнаружено большинство распространенных борокислородных групп, состоящих из 2–6 полиэдров. Среди них наиболее распространены так называемые *триборатные* группы (3B-группы), образованные из трех полиэдров. Четыре возможные триборатные группы (каждая содержит по три атома бора), образованные последовательной заменой треугольников на тетраэдры, представлены на рис. 8.4 (верхний ряд) вместе с их условными обозначениями (см. далее разд. 8.4).

Треугольники  $\text{BO}_3$  и/или тетраэдры  $\text{BO}_4$ , соединяясь друг с другом через вершины — атомы кислорода, могут формировать жесткие, практически одинаковые в разных боратах — сохраняющие неизменными конфигурацию и размер — триборатные 3B-кольца, состоящие из трех борокислородных полиэдров.

### 8.3.2. Кратные жесткие кольца (группы)

Все возможные варианты полимеризации борокислородных полиэдров (треугольников и тетраэдров) через вершины и общие тетраэдры в разнообразные группы (число полиэдров в группе  $n \leq 6$ ) были выведены в работах [66; 72; 73, 75]. Многие теоретически выведенные группы обнаружены в реальных структурах боратов; некоторые из них встречаются очень часто, другие редко. На рис. 8.4 наряду с триборатными кольцами представлены для примера распространенные жесткие В—О-группы: двойное тетраборатное 4В-кольцо и двойные пентаборатные 5В-кольца.

Триборатные 3В-кольца, соединяясь друг с другом через один или два тетраэдра  $\text{BO}_4$ , формируют *кратные* (4В, 5В, 6В и т.д.) *жесткие*, практически неизменные *группы*, характерные только для боратных кристаллов и стекол.

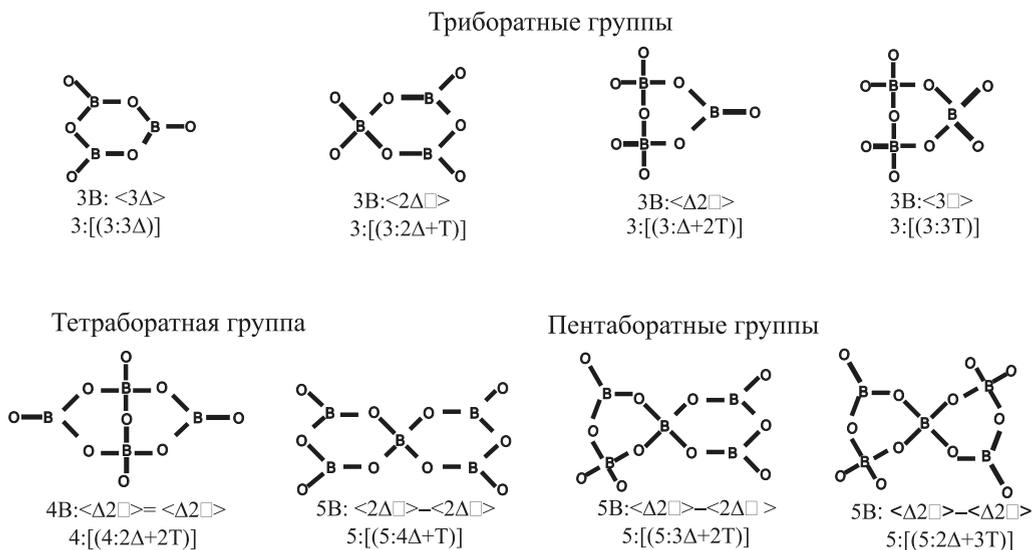


Рис. 8.4. Распространенные жесткие борокислородные группы

### 8.3.3. Определение жесткой группы

Хотя понятие жесткой группы в боратах используется уже более полувека, начиная с исследований Крэг-Му [69; 70], приводимое ниже определение дано относительно недавно [58; 68; 76; 77].

Жесткие В—О-группы — это простые триборатные кольца  $[B_3O_n]$ , образованные из трех полиэдров  $BO_3$  и/или  $BO_4$  путем объединения через общие атомы кислорода (вершины полиэдров) и комбинации простых 3В-колец путем обобществления тетраэдров или ребер тетраэдров (главным образом, при высоком давлении).

### 8.3.4. Термическая неизменность жестких В—О-групп

Перечисленные особенности боратов придают «комнатной» (статической) кристаллохимии боратов неповторимое своеобразие. Были выполнены также исследования боратов при переменных физико-химических параметрах — температуре, давлении и химическом составе соединений. Наибольшие успехи достигнуты в области высокотемпературной кристаллохимии. Работы велись *in situ* методами терморентгенографии моно- и поликристаллов и рентгеноструктурного анализа при высоких температурах. Это позволило выявить излагаемые далее яркие особенности термических преобразований боратов (см. [58; 76; 77] и др.) и выдвинуть *принципы высокотемпературной кристаллохимии боратов*.

Жесткие группы можно рассматривать как кратные (простые, двойные, тройные и т.д.) триборатные группы, т.е. жесткие борокислородные группы образуются путем конденсации простых триборатных групп через обобществление одного или двух общих тетраэдров независимо от кратности группы.

Результаты уточнения при повышенных температурах первого десятка боратных структур ( $\alpha$ - $CsB_5O_8$ ,  $\alpha$ - $Na_2B_8O_{13}$ ,  $LiB_3O_5$ ,  $Bi_4B_2O_9$  и др.) (см. [58; 76; 77] и др.) по монокристалльным данным показали термическую неизменность жестких В—О-групп.

Треугольные  $BO_3$ - и тетраэдрические  $BO_4$ -радикалы и жесткие борокислородные группы практически не изменяют своих размеров и конфигурации с температурой. Более того, во всех изученных боратах экспериментально было обнаружено незначительное сжатие ряда индивидуальных и средних длин связей В—О при нагревании, обусловленное характером тепловых смещений атомов. Термическая неизменность жестких В—О-групп противопоставляет бораты силикатам и их структурным аналогам: анионные кремнекислородные комплексы не являются жесткими фрагментами структуры, а, напротив, в соответствии с принципом Н. В. Белова, приспособляются к катионному мотиву структуры.

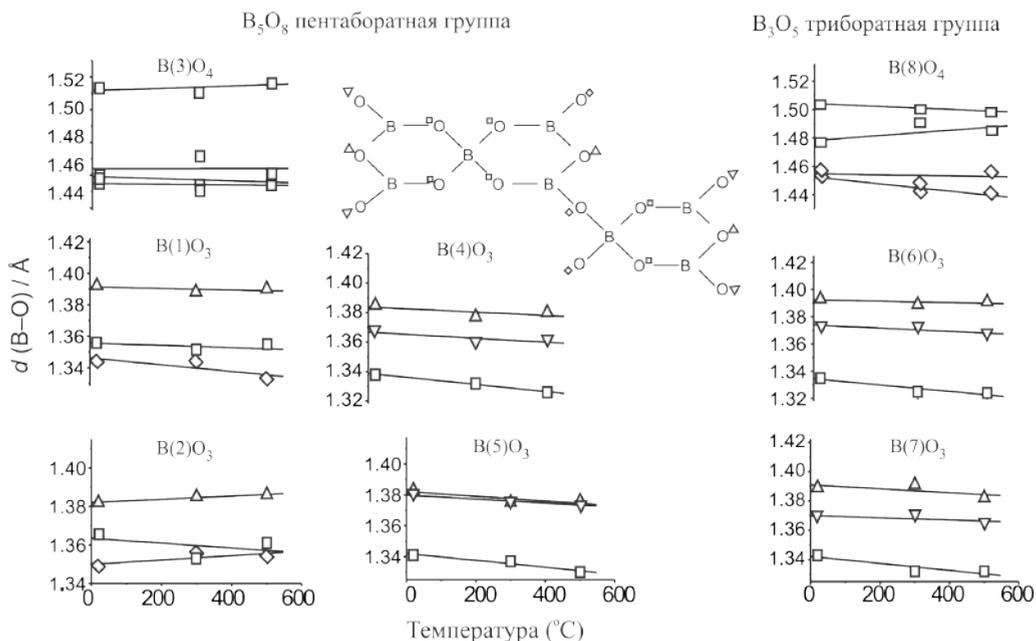


Рис. 8.5. Температурная зависимость индивидуальных длин связей В—О в структуре  $\alpha$ - $Na_2B_8O_{13}$  [78]

В качестве примера на рис. 8.5 приведены температурные зависимости длин связей В—О в триборатной (3В) и пентаборатной (5В) группах  $\alpha$ - $Na_2B_8O_{13}$  [78]. Сжатие при нагревании не соответствует физической реальности, объяснение этому факту следует из метода эксперимента, методика учета влияния термических колебаний атомов была предложена в [79; 80], графически влияние термических колебаний

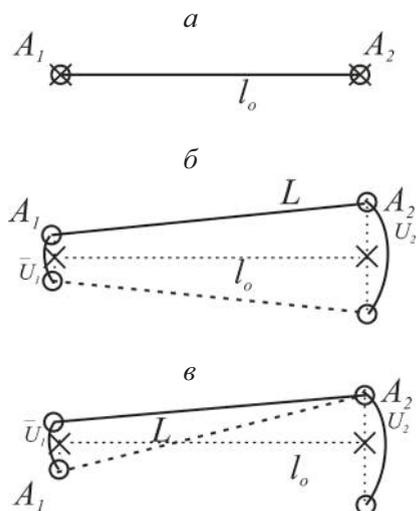


Рис. 8.6. Схема, иллюстрирующая влияние термических колебаний атомов на длины связей в В—О полиэдрах [58; 76]: а — расстояния, вычисленные по координатам атомов; б — оцененные по модели 1 (*rigid body motion*); в — по модели 2 (*non correlated motion*)

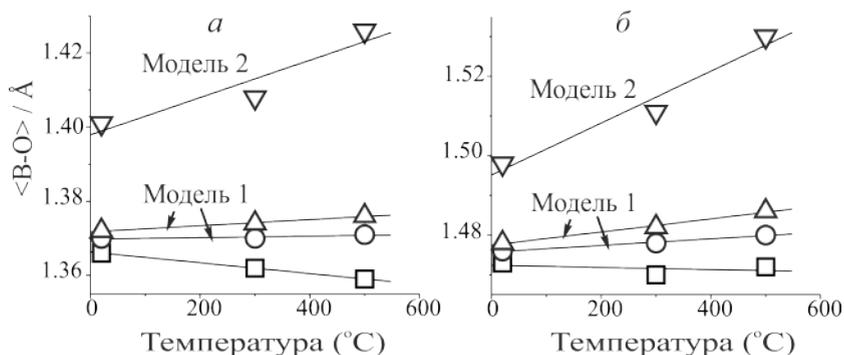


Рис. 8.7. Средние длины связей В—О в структуре  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  в функции от температуры для треугольников  $\text{VO}_3$  (а) и тетраэдров  $\text{VO}_4$  (б) [76], где □ — рассчитаны по координатам атомов; ○ — рассчитаны согласно модели I (по Downs [80]); △ и ▽ — рассчитаны по моделям I и II (по Busing, Levy [79]) соответственно

атомов на изменение длины связи показано на рис. 8.6. Дело в том, что рентгеноструктурным методом определяются позиции центров тяжести электронного облака атомов (см. рис. 8.6, а, длина  $l_0$ ), реально же с учетом тепловых колебаний атомов межатомным расстоянием является величина  $L$ , которая может быть оценена с использованием модели 1 (*rigid body motion*) или модели 2 (*non correlated motion*).

После введения поправок на тепловые колебания атомов (рис. 8.7, круги и треугольники) в экспериментальные рентгеноструктурные данные (рис. 8.7, квадраты) оказалось, что *длины связей* незначительно возрастают с температурой.

### 8.3.5. Природа неизменности жестких борокислородных групп

Как следует из приведенных закономерностей, для боратов характерно нетипичное поведение структуры при изменении химического состава или температуры. Многие из таких особенностей становятся понятными при учете существования в кристаллических структурах многих боратов жестких В—О-групп. Но почему эти группы оказываются жесткими, т. е. сохраняют свои размеры и конфигурацию неизменными? Ответ дан в [76–78]. Возвратимся к рис. 8.4, на котором изображены хорошо известные основные жесткие В—О-группы. Видно, что все они являются триборатными кольцами из треугольников  $\text{VO}_3$  и тетраэдров  $\text{VO}_4$ , либо представляют собой комбинации из двух таких тройных колец, соединенных между собой через общие тетраэдры.

Причина сохранения практически неизменными размеров и конфигурации В—О жестких групп заключается в том, что тройные кольца

вообще являются обычно жесткими конструкциями, а объединение двух жестких колец через общий тетраэдр — объемную фигуру с фиксированными направленными связями — также стабилизирует как взаимное расположение тройных колец, так и их комбинацию в целом. И даже резкое возрастание амплитуд термических смещений атомов В и О не нарушает жесткости групп, хотя и приводит к некоторым ортодоксальным последствиям, таким как незначительное сжатие химических связей в пределах В—О-полиэдров.

Обобщая это положение, можно сказать, что и более сложные конструкции из тройных В—О-колец склонны быть жесткими, если тройные кольца в них соединяются между собой через тетраэдры. Примером является объединение колец  $\langle \Delta 2 \square \rangle$ , состоящих из треугольника и двух тетраэдров, через общие тетраэдры в изолированное кольцо из шести таких треугольных колец в  $\text{Na}_8\text{B}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  (ICSD # 8223),  $\text{Ag}_6\text{B}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ICSD # 67217) и в  $\text{Pb}_6\text{B}_{12}\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD # 261813).

#### 8.4. ОБОЗНАЧЕНИЯ БОРОКИСЛОРОДНЫХ ЖЕСТКИХ ГРУПП И ИНЫХ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Традиционные жесткие борокислородные группы включают в себя не более шести В—О-полиэдров. Для описания этих полиэдрических комплексов используются разные подходы, большинство из них представлено в [58]. Впервые символическую запись для описания борокислородных групп, которая легла в основу современного описания, ввели К. Л. Крист [71] и К. Теннисон [81]. Для обозначения треугольника  $\text{BO}_3$  Крист использовал символ  $\Delta$ , для обозначения тетраэдра —  $T$  и  $\square$  [71; 72]. Они были значительно развиты П. Бернсом с соавторами [66; 75]. *Обозначения — нотации, или дескрипторы*<sup>1</sup> В—О-групп, — содержат информацию о количестве, типе и связности полиэдров. Общий вид записи нотации А:В. Блок  $A=i\Delta+j\square$  несет информацию о числе  $i$  треугольников ( $\Delta$ ) и числе  $j$  тетраэдров ( $\square$ ). Блок В содержит информацию о характере сочленения треугольников и тетраэдров, топологии и характере сочленения групп. Далее кратко приведены символы, используемые в нотациях.

Существуют 4 триборатные группы, 21 возможная тетраборатная группа и 100 возможных пентаборатных групп, поэтому, помимо наименования группы (триборатная, тетраборатная, пентаборатная), требуется более детальное обозначение групп с использованием символов, например  $\langle 3\Delta \rangle$  или  $\langle 2\Delta \square \rangle$  триборатная группа,  $\langle \Delta 2 \square \rangle = \langle \Delta 2 \square \rangle$  тетраборатная группа (образована обобществлением двух общих

<sup>1</sup> «Нотация» и «дескриптор» происходят от лат. *notatio* — замечание и *descriptor* — описывающий, соответственно.

полиэдров — обязательно тетраэдров, если речь идет о жестких группах) или  $\langle 2\Delta\square \rangle$ – $\langle 2\Delta\square \rangle$  пентаборатная группа (в ней один общий полиэдр, и он обязательно является тетраэдром). Более подробно условные обозначения боратов описаны в работе [58].

Элементарные группы, состоящие из изолированных  $V\phi_3$ -треугольников и  $V\phi_4$ -тетраэдров ( $\phi = O, OH$ ), обозначаются  $\Delta$  и  $\square$  соответственно. Присутствие в символе более одного полиэдра свидетельствует о полимеризации полиэдров через вершины, следовательно группа, содержащая вершинносвязные треугольник и тетраэдр, записывается как  $1\Delta 1\square:\Delta\square$ .

Если полиэдры объединены в кольца, то используются угловые скобки  $\langle \rangle$ . Таким образом, группа, содержащая кольцо из трех треугольников, записывается как  $\langle 3\Delta \rangle$ . Если кольца соединены вместе через полиэдры, то количество общих полиэдров обозначается как  $—$  или  $=$  для одного или двух связывающих кольца полиэдров соответственно. Если кольца не имеют общих полиэдров и соединяются только через общие вершины, то используется символ  $|$ . Три тетраэдра, объединенные через общий анион  $\phi$ , обозначаются дескриптором  $[\phi] \square|\square|\square$ . Такая символика позволяет учитывать все характеристики групп, встречающихся в боратах.

## 8.5. РЕБЕРНОСВЯЗНЫЕ ТЕТРАЭДРЫ $BO_4$

На рубеже XX и XXI вв. впервые для кислородных соединений Хуппертцем и Елцем был описан борат с реберным сочленением тетраэдров  $BO_4$ , синтезированный в экстремальных условиях высоких температур и давлений [82] (рис. 8.8). Для описания такого реберного сочленения тетраэдров была введена соответствующая нотация (дескриптор) [83].

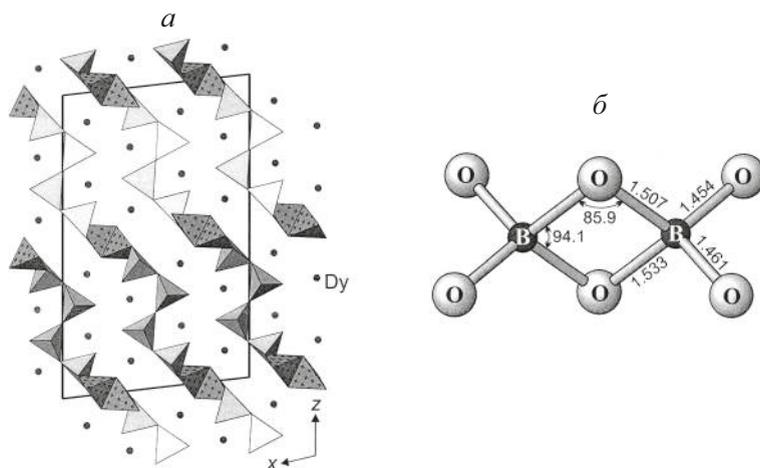


Рис. 8.8. Кристаллическая структура  $Dy_4B_6O_{15}$  в проекции вдоль оси  $b$  (а) и пара тетраэдров  $BO_4$ , связанных по ребру (б) [82]

## 8.6. СТАТИСТИКА ВСТРЕЧАЕМОСТИ БОРОКИСЛОРОДНЫХ ГРУППИРОВОК

По результатам анализа 460 безводных боратов, выполненного П. Беккер [67], доминируют структуры с изолированными треугольниками  $\Delta$  (51%), затем следуют структуры с пирогруппами  $2\Delta$  (8%) и пентаборатными группами  $\langle\Delta 2\Box\rangle-\langle 2\Delta\Box\rangle$  и  $\langle 2\Delta\Box\rangle-\langle 2\Delta\Box\rangle$ , а также триборатные  $\langle 3\Box\rangle$ ,  $\langle 3\Delta\rangle$ ,  $\langle 2\Delta\Box\rangle$  группы.

Двумя десятилетиями раньше Л. И. и Н. И. Леонюк (1983) получили несколько иные результаты, анализируя 340 безводных боратов [64]. По их данным, доминируют также изолированные треугольники  $\text{BO}_3$  (65%), далее следуют каркасы, конечные комплексы, бесконечные слои и цепи. Из В—О-групп наиболее часто встречается тетраборатная группа  $\langle\Delta 2\Box\rangle=\langle\Delta 2\Box\rangle$ , за ней следует триборатная группа  $\langle 2\Delta\Box\rangle$ .

Среди минералов, в основном водных, по данным Ф. Хоторна и соавторов [66] (рис. 8.9), наиболее распространенной является триборатная группа  $\langle\Delta 2\Box\rangle$ , за ней следуют пентаборатная группа  $\langle\Delta 2\Box\rangle-\langle\Delta 2\Box\rangle$ , тетраборатная группа  $\langle\Delta 2\Box\rangle=\langle\Delta 2\Box\rangle$ , пентаборатные группы  $\langle 2\Delta\Box\rangle-\langle\Delta 2\Box\rangle$  и  $\langle 2\Delta\Box\rangle-\langle 2\Delta\Box\rangle$ . Вообще же, доминируют тройные кольца полиэдров, так как они встречаются не только сами по себе, но и являются основными компонентами более крупных групп. При таком подходе  $3\text{B}$ -кольца располагаются по частоте встречаемости в следующей последовательности:  $\langle\Delta 2\Box\rangle \gg \langle 3\Box\rangle \approx \langle 3\Delta\rangle > \langle 2\Delta\Box\rangle$ .

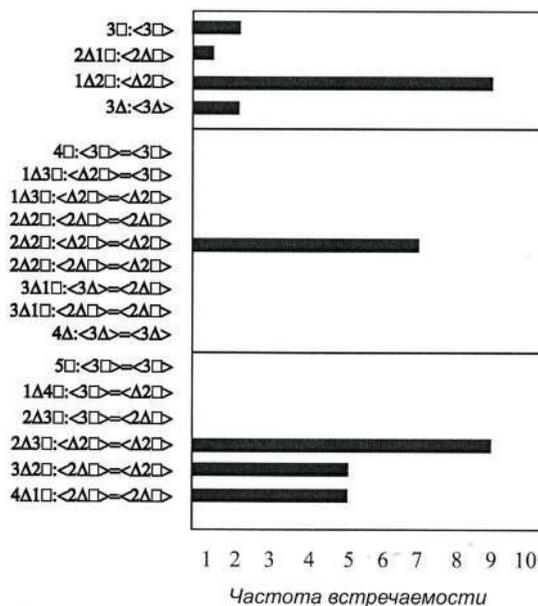


Рис. 8.9. Частота встречаемости боратных группировок в минералах (по [66])

## 8.7. ДЛИНЫ И УГЛЫ СВЯЗЕЙ В $\text{BO}_3$ - И $\text{BO}_4$ -ПОЛИЭДРАХ

Краткие сведения о метрике и конфигурации В—О-полиэдров были даны в разд. 8.2 и на рис. 8.3. Согласно более полным статистическим данным среднее значение расстояний  $\langle \text{В—O} \rangle / \langle \text{В—ОН} \rangle$  в треугольных группах в минералах равно 1.370 Å при вариациях от 1.351 до 1.403 Å; в тетраэдрических группах эти величины составляют 1.476 и 1.462–1.512 Å соответственно.

Как и в силикатах, связи В—О *мостиковых атомов кислорода* длиннее, чем *концевых атомов*. Это обусловлено усилиями связи в соответствии с правилом Полинга. На рис. 8.10 видно, что при равномерном распределении усилий связи мостиковый О обеспечивает максимальное усилие одной В—О-связи, равное 1 в. е. (рис. 8.10, а), в то время как концевой О может образовывать связь усилием  $>1$  в. е., т. е. более короткую связь (рис. 8.10, б). Наиболее слабые связи образует кислород в тройной координации бором, усилие связи  $\frac{2}{3}$  (рис. 8.10, в).

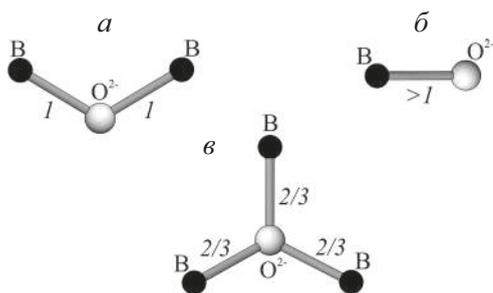


Рис. 8.10. Среднее усилие связи при различной координации атомов кислорода в боратах [58]: а — двойная координация (мостиковый кислород); б — одинарная координация (концевой кислород); в — тройная координация (мостиковый кислород)

Средним значениям расстояний В—О соответствуют углы связи  $\langle \text{O—В—O} \rangle$  в полиэдрах, близкие к идеальным: в треугольниках —  $120^\circ$  при средних расстояниях 1.370 Å, в тетраэдрах —  $109.5^\circ$  при расстояниях 1.476 Å. Вариации расстояний В—О приводят обычно к обратно пропорциональным изменениям углов связей  $\langle \text{O—В—O} \rangle$  в интервалах приблизительно  $\pm 5^\circ$  относительно углов в идеальных полиэдрах.

## 8.8. АНАЛИЗ ДЛИН СВЯЗЕЙ МОСТИКОВЫХ АТОМОВ КИСЛОРОДА В БОРАТАХ

В случае боратов проявляется дополнительное разнообразие длин связей В—О, обусловленное различием валентных усилий связи атома бора, координированного тремя и четырьмя атомами кислорода (или ОН-группами). Анализ систематических вариаций *мостиковых связей в боратах*, представленный на рис. 8.11, выполнен впервые в работе [84] (см. также [58; 76]).

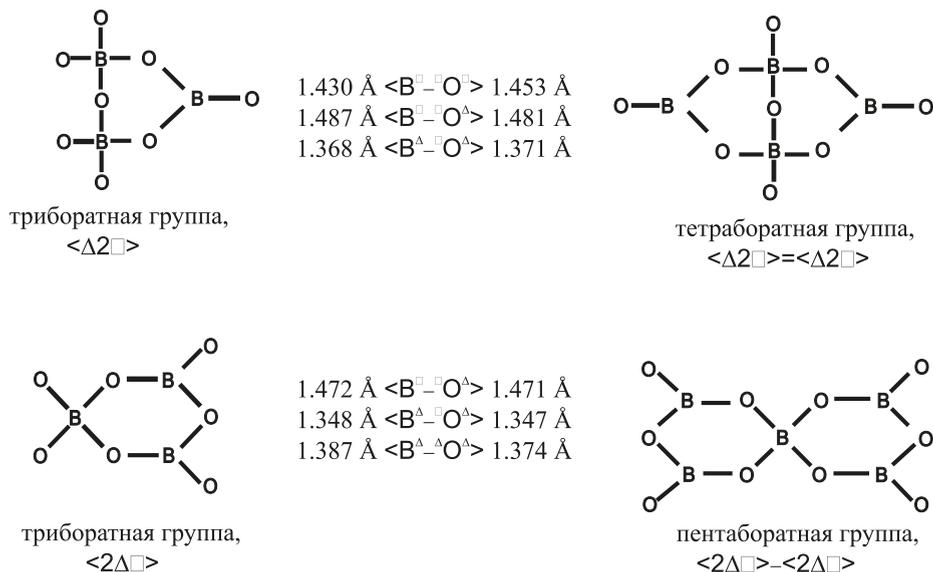


Рис. 8.11. Систематические вариации длин связей в борокислородных группировках [83]

На рис. 8.11 показаны разные типы мостиковых атомов кислорода в различных жестких В—О-группировках. Например, в триборатном кольце имеется два типа мостиковых кислорода: атом  $\Delta O^\Delta$  (соединяет два треугольника) и атом  $\Delta O^\square$  (соединяет треугольник с тетраэдром). Этим мостиковым атомам соответствуют связи В—О разной длины, обусловленные разными усилиями связей. Так, в случае кратчайшей связи  $V^\Delta-\Delta O^\square$  мостиковый  $\Delta O^\square$  отдает внутрь тетраэдра усилие только  $\frac{3}{4}$  в. е., и такая «экономия» позволяет ему вложить в связь  $V^\Delta-\Delta O^\square$  усилие  $>1$  в. е., что делает эту связь короче (1.348 Å), чем связь  $V^\Delta-\Delta O^\Delta$  (1.387 Å).

## 8.9. АНГАРМОНИЗМ ТЕРМИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ КАТИОНОВ И ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

Уточнение структуры бората  $LiB_3O_5$  в ангармоническом приближении [85] позволило выявить *отклонение фигуры термических смещений катиона  $Li^+$  от эллиптической формы* — овал (рис. 8.12). Примечательно, что аналогичная фигура термических смещений атома лития, определенная [86] в структуре тетрабората  $Li_2B_4O_7$ , лишь немногим отличается от эллипсоида до 500 °С, однако с повышением температуры ангармонизм резко возрастает [87]. Авторы работ [85; 86] на основании исследования структур этих двух нелинейно-оптических соединений отмечают следующую корреляцию [58; 77].

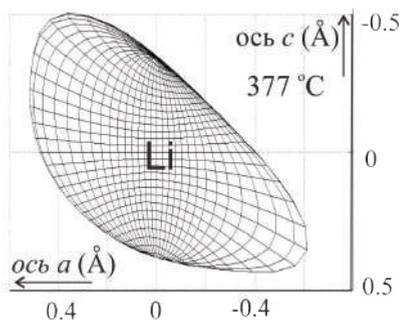


Рис. 8.12. Фигура термических смещений атома Li, определенная в ангармоническом приближении в проекции на плоскость  $ac$  структуры  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [85]

Чем больше отклонение от эллиптической формы термических смещений катиона (в данном случае  $\text{Li}^+$ ), тем больше интенсивность генерируемой второй гармоники.

Это наблюдение нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Бубнова Р. С., Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 756 с.
- Леонюк Н. И., Леонюк Л. И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 215 с.
- Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry / eds L. M. Anovitz, E. S. Grew // Rev. Miner. Vol. 33. Miner. Soc. America. Washington, 1996. 862 p.
- Bubnova R. S., Filatov S. K. High-temperature borate crystal chemistry // Z. Kristallogr. 2013. Vol. 228, 395–428. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
- Hawthorne F. C., Burns P. C., Grice J. D. The crystal chemistry of boron // Rev. Miner. 1996. Vol. 33. P. 41–116.

## Глава 9. БОРАТЫ: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ИХ *t-p*-Х-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

### 9.1. ВЫБОРОЧНОЕ ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР БОРАТОВ

В данном учебнике не ставилась задача описания большого количества кристаллических структур боратов. Бораты систематизированы и описаны в ряде обзоров и монографий с различной степенью полноты (см. [58; 64–68; 71–73; 76–77; 81; 88–90] и др.). Здесь дается представительная выборка структур боратов, преимущественно минералов, различающихся по строению: размерности полианионов, жестким группам, химическому составу. Как отмечалось в разд. 8.1, к настоящему времени не создана универсальная систематика боратов. В качестве основного параметра чаще используется размерность борокислородных полианионов (0D — *островные*, 1D — *цепочечные*, 2D — *слоистые*, 3D — *каркасные* в соответствии с иерархией Ф.Хоторна [88]) и их строение, реже — химический состав<sup>1</sup>. Островные структуры подразделяются на структуры с изолированными полиэдрами (треугольники  $[\text{BO}_3]^{3-}$  и тетраэдры  $[\text{BO}_4]^{5-}$ ) и с разнообразными изолированными комплексами.

Кристаллическая структура и физические свойства боратов определяются в значительной степени жесткими борокислородными группами: их строением и расположением в структуре. По этой причине именно на жесткие В—О-группы ориентирована в первую очередь та последовательность изложения структур, которая принята в данной книге.

<sup>1</sup> Тем не менее следует заметить, что, изучая бораты, в основе систематики химических соединений всегда лежит химический состав полианиона по Штрунцу.

### 9.1.1. Структуры боратов с изолированными борокислородными полиэдрами

Как уже отмечалось в п. 8.6, подавляющее большинство безводных боратов базируются на треугольниках  $\text{BO}_3$ .

#### Структуры боратов с изолированными треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$

Бораты  $\text{M}^{3+}\text{BO}_3$  с. т. кальцита ( $\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$ ) и с. т. арагонита ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ) были представлены в табл. 7.1.

**3 Å-обойные структуры (3 Å wallpaper structures).** Такие (туннельные) структуры (рис. 9.1) содержат бесконечные с периодом в 3 Å-цепи связанных по ребрам октаэдров  $\text{MO}_6$  или  $\text{M}(\text{OH})_6$ . Цепи объединяются через вершины в ленты и более сложные бесконечные колонны, формируя треугольные туннели. В туннелях треугольники  $\text{BO}_3$  стягивают ленты через общие вершины и ребра полиэдров. В качестве примеров можно назвать *флюоборит*  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{F},\text{OH})_3$  (рис. 9.1, а, ленты в две цепи), *варвикит*  $(\text{Mg},\text{Ti},\text{Fe}^{3+},\text{Al})_2(\text{BO}_3)\text{O}$  (рис. 9.1, б, ленты в четыре октаэдра), *людвигит*  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$  (рис. 9.1, в, зигзагообразные слои).

#### Структуры боратов с изолированными треугольниками $[\text{B}(\text{OH})_3]^0$

С. т. сассолина  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , (ICSD # 52290, 24711, 61354), кристаллическая фаза ортоборной кислоты, *триклин. с., пр. гр.  $P\bar{1}$ , Z 4,  $D_x = 1.51 \text{ г/см}^3$ , к. ч. В 3, О 3 (1В, 2Н), Н 2 (2О)*. Структура слоистая (см. рис. 8.1), атомы В располагаются в треугольных группах  $\text{BO}_3$ , которые связаны между собой *водородными связями* в слое.

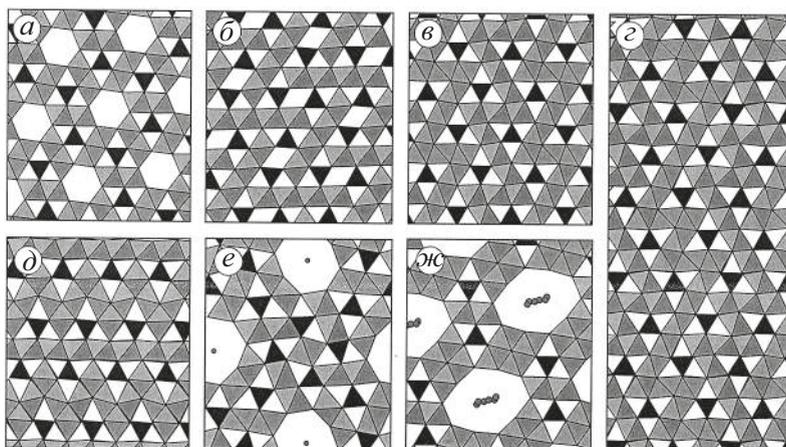


Рис. 9.1. Структуры боратов, организованные по принципу стеновых обоев (wallpaper structures): а — флюоборит; б — варвикит; в — людвигит; г — ортопинаколилит; д — пинаколилит; е — карлит (кружки показывают расположение атомов Cl); ж — витманит (кружки показывают расположение молекул воды)

Среднее расстояние В—О = 1.36 Å. Связи О...НО линейные, короткая связь О—Н = 0.88 Å, длинная 1.84 Å. Слои удерживаются слабыми вандерваальсовыми силами на расстоянии 3.16 Å друг от друга.

Обнаружен полиморф  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (ICSD # 281322), кристаллическая фаза ортоборной кислоты, *пр. гр.*  $P3_2$ ,  $a = 7.05$ ,  $c = 9.56$  Å,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $Z$  6,  $D_x = 1.5$  г/см<sup>3</sup>, *к. ч.* В 3, О 3 (1В, 2Н), Н 2 (2О).

### Структуры боратов с изолированными тетраэдрами $[\text{BO}_4]^{5-}$

**Синхалит**  $\text{AlMgBO}_4$ , *с. т. оливина* (см. рис. 11.3) с Al в полиэдрах M1 и Mg в M2. Редкий минерал.

По величине показателей преломления и удельному весу синхалит настолько близок к оливину ( $\text{Mg,Fe}_2\text{SiO}_4$ ), что использовавшиеся в качестве драгоценных камней образцы синхалита в течение многих десятилетий ошибочно отождествлялись с этим силикатом.

### Структуры боратов с изолированными тетраэдрами $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$

К этой подгруппе относятся *бандилит*  $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ , *фроловит*  $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ , *гексагидроборит*  $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и др.

## 9.1.2. Структуры боратов с конечными борокислородными комплексами

Такие комплексы весьма разнообразны, они содержат два связанных через вершину треугольника  $2\Delta$  (например, *курчатовит*  $\text{CaMgB}_2\text{O}_5$ ) или два тетраэдра  $2\Box$  (*пинноит*  $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); кольца из связанных через вершины треугольника и двух тетраэдров  $\langle \Delta 2\Box \rangle$  (*индерит*  $\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , *иньоит* (*иниоит*)  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), трехтетраэдров  $\langle 3\Box \rangle$  (*нифонтовит*  $\text{Ca}_3[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); кольцо и треугольник, имеющий с кольцом общую вершину  $\langle 2\Delta\Box \rangle \Delta$  (*гидрохлорборит*  $\text{Ca}_2[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_7]\text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) — разветвленное кольцо (по Либау [8]); два кольца, имеющие общий тетраэдр  $\langle \Delta 2\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$  (*улексит*  $\text{CaNa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) или два общих тетраэдра  $\langle \Delta 2\Box \rangle = \langle \Delta 2\Box \rangle$  (рис. 9.2, *a*) (*бура*  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , *тинкалкониит*  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *федоровскит*  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Mn})_2[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_6]$ ); три кольца, сходящиеся в одной вершине — общем атоме кислорода, принадлежащем трем тетраэдрам  $[\Box] \langle \Delta 2\Box \rangle | \langle \Delta 2\Box \rangle | \langle \Delta 2\Box \rangle$  (*аксаит*  $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и т. п. Рассмотрим буру и тинкалкониит, структуры которых построены из тетраборатных групп  $\langle \Delta 2\Box \rangle = \langle \Delta 2\Box \rangle$ .

**С. т. буры**  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ICSD # 25796, 30506), *монокл. с., пр. гр.*  $C2/c$ ,  $a = 11.86$ ,  $b = 10.67$ ,  $c = 12.20$  Å,  $\beta = 106.68^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.72$  г/см<sup>3</sup>, *к. ч.* В 3 (2О и ОН, треугольник) и 4 (3О и ОН, тетраэдр); *к. ч.* Na 6 (6H<sub>2</sub>O, октаэдр).

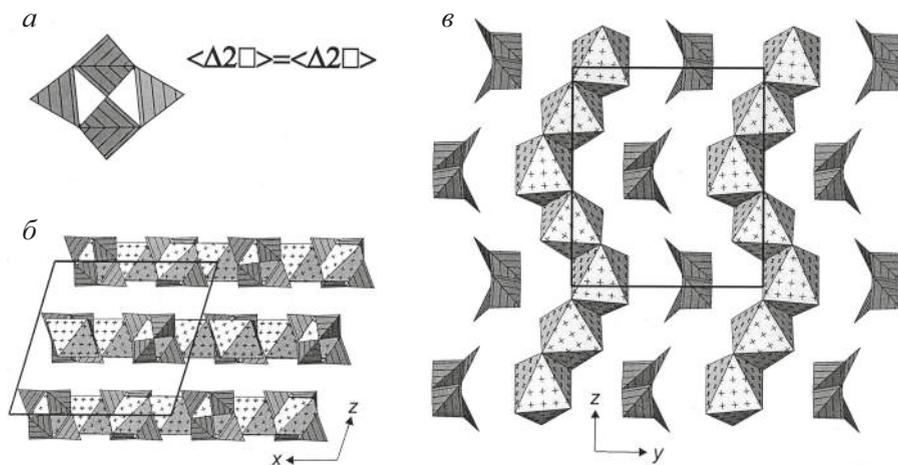


Рис. 9.2. Структура буры: *a* — борокислородный кластер (тетраборатная группа) в структуре буры; *б* — структура буры в проекции вдоль оси *b*; *в* — слой из борокислородных кластеров и цепочек октаэдров  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$  в проекции на плоскость (100): В—О-полиэдры разлиннованы; октаэдры  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$  размечены крестиками

В структуре буры ионы  $\text{Na}^+$  имеют редкую координацию — окружены только молекулами воды по вершинам октаэдра  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ , октаэдры объединяются через общие ребра в зигзагообразные цепи, вытянутые вдоль оси *c* (рис. 9.2, б), цепи связываются в слои (100), между которыми действуют водородные связи (рис. 9.2, в).

В атмосферных условиях бура частично дегидратируется и обратимо переходит в *тинкалкони́т*; легкость и обратимость превращения можно объяснить сходным строением этих фаз, составленных из одинаковых жестких групп.

**С. т. тинкалкони́та**  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ICSD # 10266), *тригон. с., пр. гр.* R32, гексагональные оси  $a = 11.09 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.07 \text{ \AA}$ ,  $Z 9$ ,  $D_x = 1.94 \text{ г/см}^3$ . Структура *тинкалкони́та*, как и структура буры, построена из изолированных тетраборатных групп и во многом подобна структуре буры, *к. ч.* В 3 (треугольник) и 4 (тетраэдр), Na 6 (октаэдр).

В рентгенографических опытах при нагревании со средней скоростью  $10\text{--}15^\circ\text{C/ч}$  переход *буры* в *тинкалкони́т* наблюдается в интервале  $30\text{--}50^\circ\text{C}$ . Из этого можно сделать вывод, что летом в дневное время суток верхние слои природных отложений буры теряют часть молекулярной воды и превращаются в *тинкалкони́т*. Прохладной и влажной ночью *тинкалкони́т* может захватывать воду и снова переходить в буру. Также вследствие частичной потери воды негерметично закрытые музейные образцы буры нередко оказываются представленными *тинкалкони́том*. Впрочем, при насыщении водой такие образцы снова становятся бурой.

### 9.1.3. Структуры боратов с цепочечными комплексами

Бесконечные борокислородные цепи образуются чаще всего путем объединения различных колец, например объединением простых  $\langle \Delta 2 \square \rangle$ -колец, состоящих из треугольника и двух тетраэдров, через общие вершины (*колеманит*, *гидроборацит*) или обобществлением тетраэдра (*кернит*) и т. п.

#### Структуры боратов с тетраэдрическими цепочками

Такая цепочка представляет собой исключение, поскольку образуется не из колец. Тетраэдр  $\text{VO}_4$ , разделяя по вершине с двумя соседними такими же тетраэдрами, образует пироксеноподобные цепочки  $(\text{VO}_3)^{3-}$  вдоль оси *c* в структуре *вимсита*  $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]$ . Цепочки объединяются параллельными им бесконечными колонками из 8-вершинников  $\text{Ca}(\text{O}, \text{OH})_8$  в каркас.

#### Структуры боратов с цепочками из простых тройных $\langle \Delta 2 \square \rangle$ -колец

Кольца, содержащие треугольник и два тетраэдра, соединяясь свободными вершинами, образуют бесконечные цепочки в структурах *колеманита*  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *гидроборацита*  $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *кальциборита*  $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_4]$ .

**С. т. колеманита**  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD # 75921), монокл. с., пр. гр.  $P2_1/a$ ,  $a = 8.71$ ,  $b = 11.25$ ,  $c = 6.09$  Å,  $\beta = 110.12^\circ$ ,  $Z$  4,  $D_x = 2.44$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. В 3 (треугольник), Са 8 (неправильный полиэдр).

Структура колеманита (рис. 9.3) образована бесконечными борокислородными зигзагообразными цепочками, параллельными оси *a*. Элемент цепочки состоит из двух тетраэдров  $\text{VO}_4$  и треугольника  $\text{VO}_3$ , которые соединены вершинами в кольцо состава  $(\text{B}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}_2\text{O}_4(\text{OH})_3)^{2-}$ .

Ион Са находится внутри редкого неправильного 8-вершинника, образованного ионами О и ОН и молекулами воды. Объединяясь через вершины, полиэдры образуют зигзагообразные колонки вдоль оси *a*.

В—О-цепочки соединены друг с другом ионными связями через Са-колонки в слое (010). Слои связаны между собой системой водородных связей и двумя наиболее длинными связями Са—О. Эта особенность согласуется с проявлением колеманитом совершенной спайности по (010). Структура колеманита сжимается вдоль цепочек (ось *a*) при нагревании, что можно объяснить дополнительной гофрировкой цепей (рис. 9.3).

**С. т. гидроборацита**  $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ICSD # 27722), монокл. с., пр. гр.  $P2/c$ ,  $a = 11.71$ ,  $b = 6.69$ ,  $c = 8.20$  Å,  $\beta = 102.67^\circ$ ,  $Z$  2,  $D_x = 2.19$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. В 3 (треугольник), Са 8 (неправильный полиэдр), Mg 6 (октаэдр).

Структура содержит уже описанные в случае колеманита бесконечные борокислородные цепочки, вытянутые вдоль оси *c* (рис. 9.4). В—О-цепочки связаны через 8-координированный Са. Mg-октаэдры, соединенные друг с другом

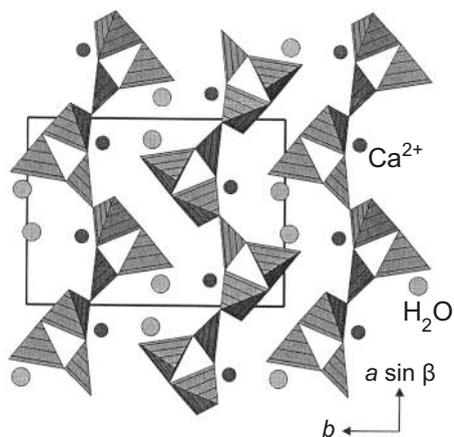


Рис. 9.3. Кристаллическая структура колеманита в проекции вдоль оси  $c$

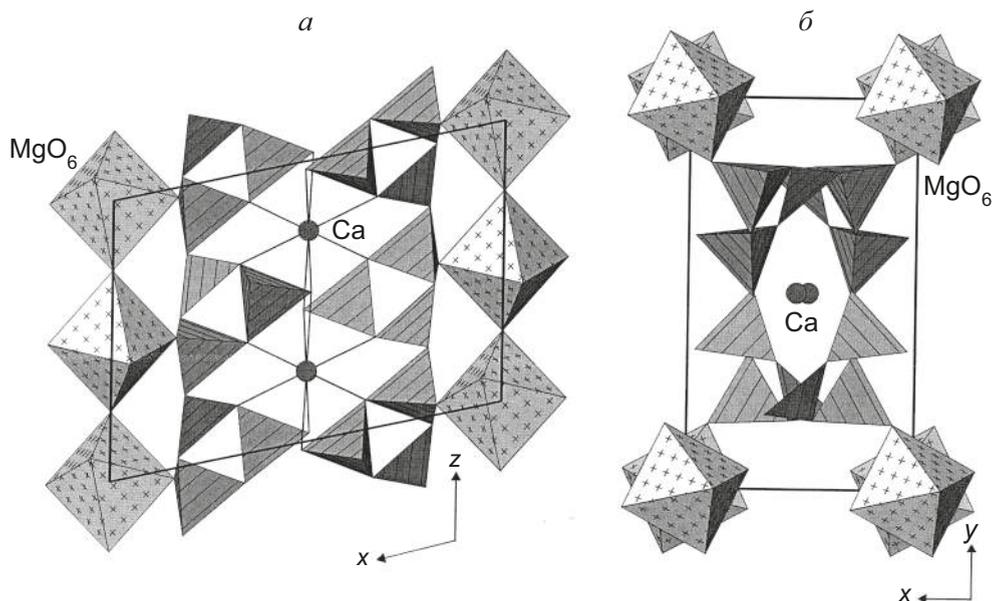


Рис. 9.4. Кристаллическая структура гидроборацита:  $a$  — проекция вдоль оси  $b$ ;  $b$  — вдоль оси  $c$  (борокислородные полиэдры разлинваны, октаэдры  $MgO_6$  размечены крестиками)

через общие  $H_2O$ -вершины, образуют Mg-цепочки, вытянутые также вдоль оси  $c$ . В-цепочки сочленены с Mg-цепочками вдоль осей  $a$  и  $b$  через вершины полиэдров (рис. 9.4, б). Этим обусловлена совершенная спайность по (100) и (010).

Наименьшее тепловое расширение гидроборацита вдоль оси  $c$  (рис. 9.4, а) объясняется расположением вдоль этого направления В- и Mg-цепочек, в связи с чем этому направле-

нию соответствуют наиболее прочные связи. Сходное термическое расширение вдоль осей *a* и *b* определяется одинаковым сочленением В- и Mg-цепочек вдоль этих осей (рис. 9.4, б). Объемное расширение *гидроборацита* ( $\alpha_V = 44 \cdot 10^{-6}$ ) и *колеманита* ( $49 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) приблизительно одинаково. Обе структуры минимально расширяются вдоль цепочек: ось *c* в гидробораците и ось *a* в колеманите. Но в колеманите анизотропия деформаций доходит до значительного отрицательного расширения вдоль цепочек ( $\alpha_a = -10 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ), в то время как в гидробораците расширение вдоль цепочек имеет положительное значение ( $\alpha_c = 10 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ). Для колеманита сжатие вдоль оси *a* могло явиться следствием дополнительной гофрировки цепей. Подобная гофрировка оказывается невозможной в гидробораците, где кроме зигзагообразных В-цепочек присутствуют параллельные им прямые Mg-цепочки.

#### 9.1.4. Структуры боратов со слоистыми комплексами

Борокислородные слои образуются объединением через вершины треугольников, тетраэдров, чаще кратных колец:  $\langle \Delta 2 \square \rangle$  (триборатная группа, *фабианит*  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$ ),  $\langle 2 \Delta \square \rangle - \langle 2 \Delta \square \rangle$  (пентаборатная группа,  $\alpha$ -*Cs* $[\text{B}_5\text{O}_8]$ );  $[\varphi] \langle \Delta 2 \square \rangle | \langle \Delta 2 \square \rangle | \langle \Delta 2 \square \rangle |$  (гексагруппа — гроздь из трех колец, объединенных попарно через тетраэдры и имеющая кислород в тройной координации бором, *таннелит*  $\text{Sr}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ );  $[\varphi] \langle \Delta 2 \square \rangle | \langle \Delta 2 \square \rangle | \langle \Delta 2 \square \rangle | 2 \Delta$  (гексагруппа, разветвленная двумя треугольниками, *стронциоборит*)  $\text{Sr}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]$  и др.

**С. т.  $\alpha$ -CsB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>** (ICSD # 152310). Монокл. с., пр. гр. *P2<sub>1</sub>/c*, *a* = 7,11, *b* = 9,79, *c* = 11,45 Å,  $\beta$  = 116,74°, *Z* 4, *D<sub>x</sub>* = 2,94 г/см<sup>3</sup>, к. ч. В 3 и 4, Cs 9. Пентаборатные группы  $\langle 2 \Delta \square \rangle - \langle 2 \Delta \square \rangle$ , в которых два простых кольца  $\langle 2 \Delta \square \rangle$  связаны через общий тетраэдр, образуют зигзагообразные (гофрированные) слои (см. рис. 9.8).

Кристаллическая структура именно этого соединения была первой среди боратов уточнена по монокристалльным данным при различных температурах [84; 91] (см. разд. 9.2 и далее).

#### 9.1.5. Структуры боратов с каркасными полианионами

Борокислородные каркасы часто также формируются из тройных колец и их комбинаций: например,  $\langle 3 \square \rangle$  кольцо из трех тетраэдров  $\text{BO}_4$  в *метаборите*, гексаборатная группа  $7\text{B} : 6 \square \Delta : [\varphi] \langle 3 \square \rangle | \langle 3 \square \rangle | \langle 3 \square \rangle | \Delta$ , состоящая из трех тройных колец, разветвленная треугольником, в *низкотемпературном ромбическом бораците*  $\alpha$ -*Mg*<sub>3</sub>*B*<sub>7</sub>*O*<sub>13</sub>*Cl* (ICSD # 9290); уникальная группа из 10 тетраэдров, образующих группу из 6 тройных колец  $10\text{B} : 10 \square : [\varphi] \langle 3 \square \rangle | \langle 3 \square \rangle |$  в *высокотемпературном кубическом бораците*  $\beta$ -*Mg*<sub>3</sub>*B*<sub>7</sub>*O*<sub>13</sub>*Cl* (ICSD # 22009), треугольники низкотемпературного борацита преобразуются выше 268 °С в тетраэдры) и т. п.

**С. т. метаборита В<sub>3</sub>О<sub>3</sub>(ОН)<sub>3</sub>,  $\gamma$ -модификация метаборной кислоты Н[ВО<sub>2</sub>]** (ICSD # 34639, 280304), кубич. с., пр. гр. *P43n*, *a* = 8,9 Å, *Z* 24, *D<sub>x</sub>* = 2,49 г/см<sup>3</sup>, к. ч. В 4(О), О 3(2В+Н), Н 2(О). Атомы бора находятся в центрах тетраэдров  $\text{BO}_4$ , тетраэдры соединяются в тройные кольца  $\langle 3 \square \rangle$ , кольца через все апикальные

вершины в трехмерный каркас  $(\text{BO}_2)^-$  (см. рис. 8.2, в). Для достижения электро-нейтральности между ближайшими атомами О соседних тетраэдров располагаются атомы Н на расстояниях  $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$  1.06 и 1.13 Å соответственно с образованием *водородных связей*. Вследствие этого расстояния В—О в тетраэдрах попарно различны и в среднем составляют 1.45 и 1.49 Å.

### 9.1.6. Каркасные структуры боратов щелочных металлов

Борокислородные каркасы характерны для боратов щелочных металлов. Особенностью В—О-каркасов является их *«гуттаперчивость»*, т.е. способность претерпевать значительные деформации без разрыва связей В—О. Примером может служить каркас трибората рубидия. В структуре *низкотемпературной*  $\alpha$ -фазы и *высокотемпературной*  $\beta$ -фазы  $\text{RbB}_3\text{O}_5$  (см. [4, рис. 9.3]) трехмерный борокислородный каркас формируется из простых колец  $\langle 2\Delta\Box \rangle$ , состоящих из двух треугольников и тетраэдра. Кольца, соединяясь между собой через вершины тетраэдров и треугольников, образуют вокруг винтовых осей симметрии  $2_1$  винтовые цепочки и бесконечные каналы. В крупных каналах размещаются атомы рубидия.

Бораты щелочных металлов часто оказываются стеклообразующими в области большого содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  (более 50 мол. %). Вязкостью этих материалов объясняются многие их свойства, в том числе особенности их термического поведения.

### 9.1.7. Двойные взаимопроникающие каркасы

Продолжая знакомство с боратами различной размерности, отметим уникальную черту кристаллохимии боратов — склонность к образованию таких нечасто встречаемых полианионов, как двойные взаимопроникающие В—О-каркасы. Двойные каркасы характерны для боратов с высшей степенью полимеризации В—О-полиэдров, низкой валентностью катиона и его малым содержанием.

Формирование двойных каркасов в боратах обусловлено, по-видимому, стремлением оптимально заполнить пространство и избежать образования слишком больших полостей в простых каркасах (см. [58] и др.). Большие полости формируются крупными жесткими борокислородными группами, которые имеют постоянные размеры и конфигурацию и могут адаптироваться к размеру катиона только разворотами друг относительно друга. В процессе роста в большие полости одного каркаса проникает другой каркас, благодаря чему объем «пустоты» в боратах уменьшается ориентировочно вдвое.

## 9.2. *t-p-x*-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР БОРАТОВ

Познакомившись в предыдущем разделе с разнообразием кристаллических структур боратов, можно перейти к рассмотрению их структурных и фазовых преобразований, происходящих при изменении *t-p-x*-параметров. Начать можно с термических

полиморфных и иных фазовых превращений, затем перейти к термическим деформациям (тепловому расширению) боратов и, наконец, завершить обзор сопоставлением термических, барических и композиционных (химических) деформаций.

### 9.2.1. Изосимметричные полиморфные переходы в боратах

Бораты сравнительно часто претерпевают редкий — *изосимметричный* — тип полиморфного превращения. Например, полиморфный переход каркасных структур  $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $\text{RbV}_3\text{O}_5$  (см. [58; 72]) происходит без изменения *нр. гр.*  $P2_12_12_1$  и без разрыва существующих или образования новых В—О-связей (топологически) с частичной аморфизацией. И хотя объем элементарной ячейки  $\text{RbV}_3\text{O}_5$  возрастает при этом превращении всего на 4%, два из трех параметров ячейки изменяются в 1.5 раза в противоположных направлениях:  $b_\alpha$  (10 Å)  $\leftrightarrow$   $c_\beta$  (6.5 Å),  $c_\alpha$  (5.5 Å)  $\leftrightarrow$   $b_\beta$  (8.7 Å),  $a_\alpha$  (8.3 Å)  $\leftrightarrow$   $a_\beta$  (8.5 Å).

В каркасной структуре  $\text{RbV}_3\text{O}_5$  жесткие триборатные группы  $\langle 2\Delta \square \rangle$  объединяются вокруг винтовых осей  $2_1$  через общие атомы кислорода в бесконечные цепочки (см. [58], также [4]); именно эти цепочки, распрямляясь в процессе полиморфного превращения как одномерный шарнир, удлиняются от 5.5 до 8.7 Å; одновременно структура сжимается от 10 до 6.5 Å в перпендикулярном направлении в плоскости зигзага цепочки.

Параметры решетки «прыгают» также в процессе  $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $\text{KB}_5\text{O}_8$  изосимметричного полиморфного перехода (*нр. гр.*  $Pbca$ ):  $b_\alpha$  (8.4 Å)  $\leftrightarrow$   $c_\beta$  (14.7 Å),  $c_\alpha$  (21 Å)  $\leftrightarrow$   $b_\beta$  (11.7 Å),  $a_\alpha$  (8.4 Å)  $\leftrightarrow$   $a_\beta$  (7.4 Å) (аналогично для  $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $\text{RbV}_5\text{O}_8$ , *нр. гр.*  $Pbca$ ). Для этих структур также характерны винтовые  $2_1$ -цепочки, сложенные на этот раз из жестких пентаборатных групп  $\langle 2\Delta \square \rangle$ – $\langle 2\Delta \square \rangle$ .

### 9.2.2. Топологическая общность кристаллической и аморфной фаз

Основываясь на топологической общности каркасов двух рассмотренных кристаллических модификаций  $\text{RbV}_3\text{O}_5$ , можно предложить сходную модель молекулярного строения аморфной фазы данного состава как топологически идентичного промежуточного продукта этого полиморфного превращения. Данный пример показывает, как изучение структуры кристаллов может давать информацию для более полного понимания атомного и молекулярного строения аморфных тел.

### 9.2.3. «Гуттаперчивость» кристаллических структур боратов

Хорошо известна высокая вязкость боратных стекол (защитные стекла, стекла подсветки памятников архитектуры) и расплавов. Аналогично резкая анизотропия перестройки структуры в процессе термического расширения и полиморфных

превращений боратов позволяют говорить о «гуттаперчивости» боратных кристаллических структур. Природа этих свойств аморфных и кристаллических фаз одна: жесткие В—О-группы, объединяясь через атомы кислорода, образуют прочные гибкие борокислородные цепочки, слои, каркасы, которые, сохраняя химические связи, легко изменяют свою конфигурацию по механизму шарнира.

#### 9.2.4. Температура стеклования и перестройки метастабильной кристаллической фазы в стабильную

По-видимому, именно повышенная вязкость боратов приводит к частому образованию ими не только стекол (аморфных метастабильных фаз), но и кристаллических метастабильных фаз (см. [92], также [58; 76]). Для метастабильной  $\alpha$ -фазы  $\text{KB}_5\text{O}_8$  на температурной зависимости параметров решетки обнаружены особые точки — изломы, температура которых (340–370 °С) соответствует температуре стеклования для того же химического состава (380 °С) (рис. 9.5, а, б). Аналогичное соответствие свойств боратных кристаллов и стекол выявлено также для  $\alpha\text{-RbB}_5\text{O}_8$ , температуры 295 и 365 °С соответственно (рис. 9.5, в),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (450 и 480 °С) (рис. 9.5, д) и других боратов (рис. 9.5, з). Известно, что в случае стекол нагревание выше температуры стеклования приводит к резкому возрастанию подвижности атомов и началу кристаллизации из стекла. Можно полагать, что и в кристаллах выше температуры упомянутых особых точек подвижность атомов повышается настолько, что атомы оказываются в состоянии перескакивать из одних позиций в другие. Это делает возможной перестройку метастабильной кристаллической структуры в стабильную и потому изменяет температурную зависимость некоторых параметров решетки.

#### 9.2.5. Самосборка плоских жестких борокислородных групп

Частым является проявление резкой анизотропии деформаций структуры, прежде всего 0D-боратов (а также карбонатов и нитратов) вследствие широкой представленности в них изолированных треугольников  $\text{TO}_3$  и тройных колец из таких треугольников.

Бораты с изолированными треугольниками  $\text{BO}_3$  структурных типов кальцита и арагонита рассматривались в главе 7. Все они, подобно родоначальникам своих структурных типов, склонны к проявлению резкой анизотропии деформаций. Другой пример резкой анизотропии изображен на рис. 9.6. Пример деформаций структуры с триборатными кольцами из треугольников приведен в разд. 9.2.1 (см. рис. 9.9).

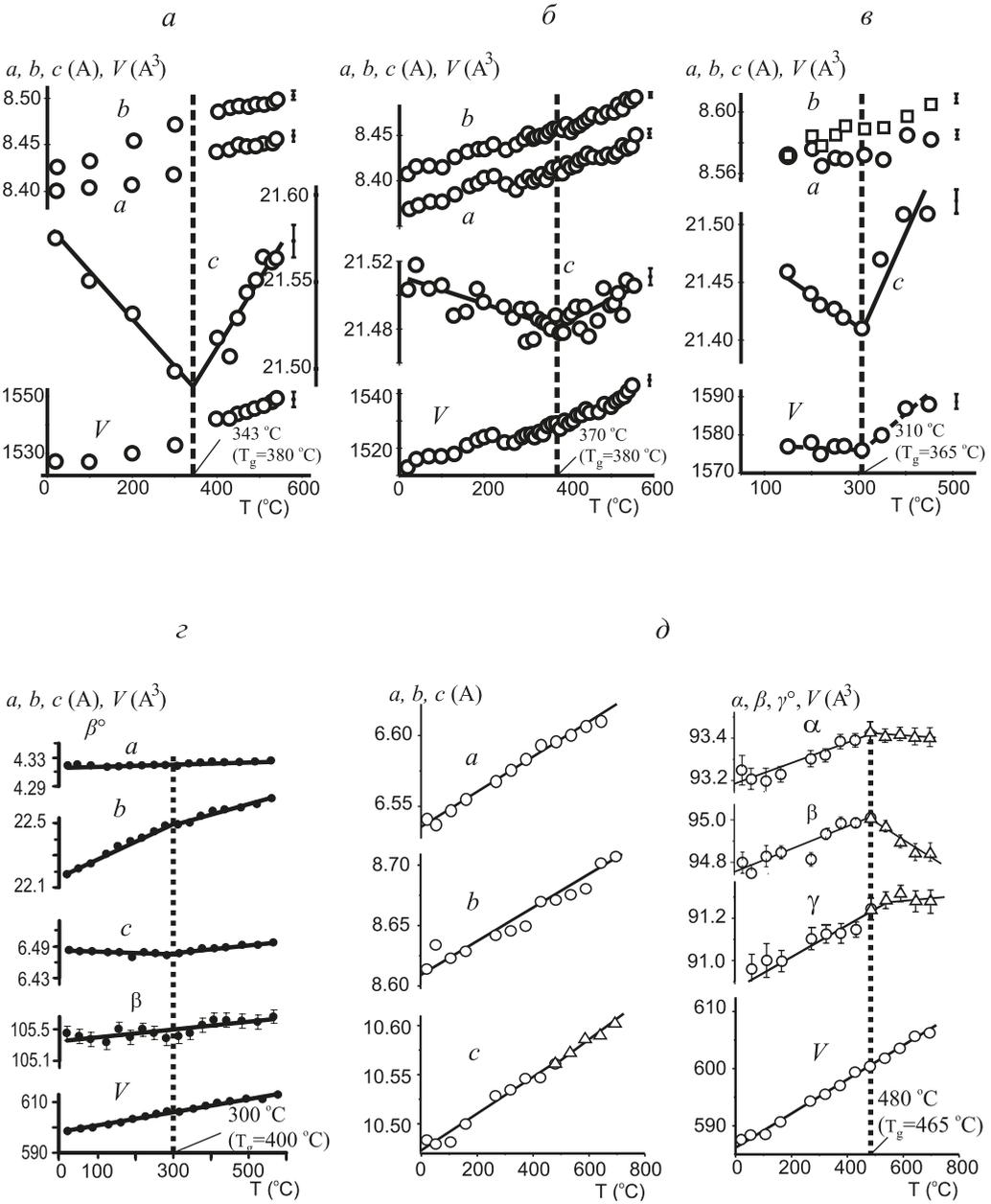


Рис. 9.5. Особые точки на температурной зависимости параметров элементарной ячейки [92]: а —  $\alpha$ - $\text{KB}_5\text{O}_8$  (420°C/22 h); б —  $\alpha$ - $\text{KB}_5\text{O}_8$  (780°C/15 мин); в —  $\alpha$ - $\text{RbB}_5\text{O}_8$ , з —  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ , д —  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

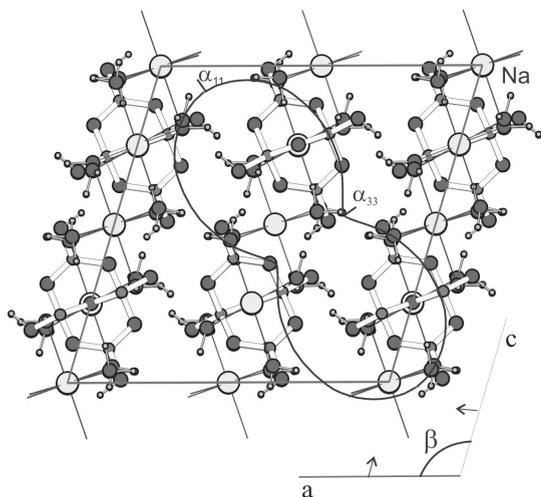


Рис. 9.6. Кристаллическая структура и фигура коэффициентов термического расширения буры в плоскости моноклинности  $ac$  (стрелками показано уменьшение угла  $\beta$  при нагревании, что и является причиной резкой анизотропии деформации)

В треугольниках  $\text{BO}_3$ , триборатных и иных группах (кольцах), содержащих такие треугольники, максимальное термическое смещение атомов и максимальное термическое расширение совершаются в направлении, перпендикулярном плоскости треугольника-кольца, а минимальное — в этой плоскости. В случае предпочтительной ориентировки треугольников эта анизотропия проявляется в деформациях структуры в целом.

Предпочтительная ориентировка плоских жестких радикалов  $\text{TO}_3$  возникает в результате самосборки — энергетической предпочтительности их параллельного расположения.

### 9.2.6. Статистика резкой анизотропии термических деформаций боратов

В случае  $\frac{2}{3}$  боратов, для которых изучены термические деформации, главные коэффициенты теплового расширения различаются более чем в 5 раз, что свидетельствует о резкой анизотропии термического расширения. Таблицы главных значений тензора термического расширения боратов, изученных к 2000 г., приведены в [84], к 2008 — в [58], к 2013 — в [76], к 2017 — в [77]. Для  $\frac{1}{2}$  изученных боратов анизотропия доходит до отрицательного линейного термического расширения вдоль определенных направлений. Ниже кратко приводятся примеры для боратов различной размерности и дается анализ природы подобной анизотропии.

### 9.2.7. Сдвиги и шарниры в боратах

Термическое расширение многих боратов происходит по механизму *шарниров* (кристаллы любой симметрии) и их частного случая — *сдвигов* (моноклинные и триклинные кристаллы) (см. [36; 58; 76; 93] и др.).

Сдвигам и шарнирам, в соответствии с их природой, присуща резкая анизотропия структурных деформаций — синхронное расширение кристаллической решетки по одним направлениям и сжатие по другим.

Частое проявление шарнирных деформаций в боратах может иметь следующее объяснение.

Фактическая «замороженность» (см. разд. 8.3) значительных по размеру жестких В—О-групп и их способность разворачиваться друг относительно друга вокруг узлов шарнира — общих для двух жестких групп атомов кислорода является одной из причин резкой анизотропии термических деформаций большинства боратов.

*Пример сдвиговых деформаций* дает моноклинная бура (рис. 9.6), построенная из изолированных тетраборатных групп. Уменьшение с температурой угла  $\beta$  между координатными осями (показано стрелками) влечет расширение вдоль малой диагонали ячейки *ac* и сжатие вдоль большой диагонали, причем сжатие частично компенсируется общим расширением структуры.

*Примерами 1D-, 2D- и 3D-шарниров* являются термические деформации 5В-боратов — лардереллита (цепочечная структура),  $\alpha$ - $\text{CsB}_5\text{O}_8$  (слоистая структура) и  $\alpha$ - $\text{RbB}_5\text{O}_8$  (каркасная структура) (рис. 9.7). Эти бораты построены из одинаковых 5В-цепочек, схема которых представлена на рисунке слева. Изображенные

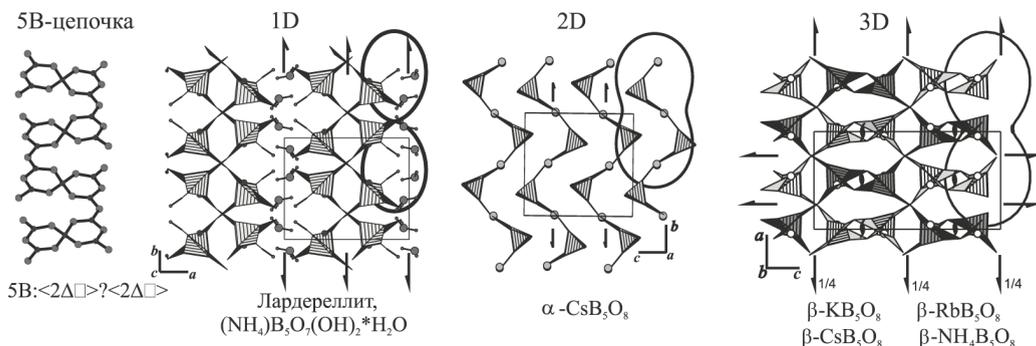


Рис. 9.7. Изображение цепочки из пентаборатных групп и 1D-, 2D- и 3D-структур пентаборатов (слева направо) в сопоставлении с их фигурами коэффициентов термического расширения (по [76])

в одном масштабе фигуры коэффициентов термического расширения позволяют видеть практически одинаковое расширение шарнирных цепочек из пентаборатных групп в этих структурах разной размерности.

### 9.2.8. Данные терморентгенографии монокристаллов

Атомно-молекулярная природа термических преобразований вещества раскрывается в результате уточнения структуры при различных температурах. Иллюстрацией может служить слоистый пентаборат цезия  $\alpha$ - $\text{CsB}_5\text{O}_8$  [91]. Исследование методом монокристаллической дифракции в интервале 20–500 °C показало, что углы между пентаборатными группами возрастают на полпорядка больше (рис. 9.8, +2.1°), чем углы внутри группы (не более 0.5°). Это приводит к более интенсивному расширению в слое вдоль оси  $b$  — зигзагообразные слои распрямляются, — чем между слоями (см. фигуру  $\alpha$  на рис. 9.8), вопреки традиционным взглядам на тепловое расширение слоистых структур.

### 9.2.9. Отрицательное линейное термическое расширение боратов

Резкая анизотропия термических деформаций боратов нередко приводит к сжатию структуры при нагревании по определенным направлениям — *отрицательному термическому расширению*. Из 70 боратов, для которых определены главные

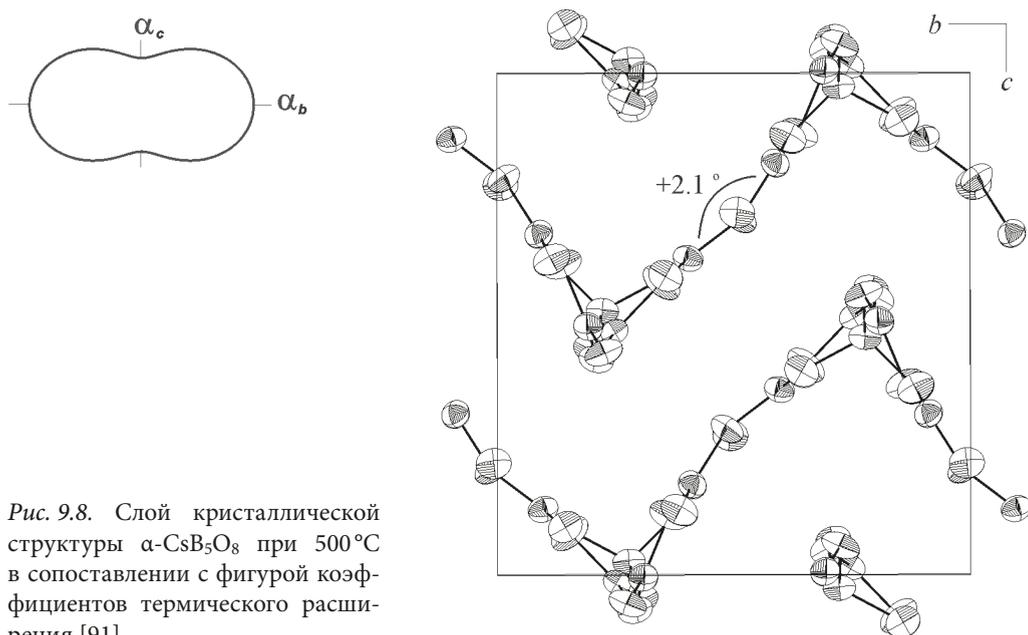


Рис. 9.8. Слой кристаллической структуры  $\alpha$ - $\text{CsB}_5\text{O}_8$  при 500 °C в сопоставлении с фигурой коэффициентов термического расширения [91]

значения тензора деформаций, почти треть проявляет отрицательное линейное термическое расширение (см. [58; 59; 76; 77; 84; 93] и др.). Пример рекордной анизотропии демонстрирует, в частности, [85], (см. также [4, разд. 9.7]):  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\alpha_{\min} = -71$ ,  $\alpha_{\max} = 101 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}$ .

### 9.2.10. Корреляции различных структурно-чувствительных свойств боратов

Подобные корреляции можно увидеть на примере бората  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  с выдающимися нелинейно-оптическими свойствами (рис. 9.9). Максимальные анизотропные смещения атомов происходят по оси *c* (рис. 9.9, *a*, *б*), вдоль которой наблюдается максимальное тепловое расширение (рис. 9.9, *в*). Меньшая ось оптической индикатрисы  $N_p$  (рис. 9.9, *б*) параллельна оптической оси этого одноосного соединения по той причине, что нормали к «слою» соответствует меньшая плотность вещества, бóльшая скорость распространения света и меньший показатель преломления. Бóльшая ось индикатрисы  $N_g$  (рис. 9.9, *б*) находится в плоскости «слоя»: бóльшая плотность → меньшая скорость → бóльший показатель преломления.

Следует объяснить отсутствие спайности для бората  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ . В связи с большой плотностью вещества в «слое» данной структуры можно ожидать проявления совершенной спайности параллельно плоскости *ab*. Реально же на сколах наблюдается волнистая поверхность зерен, подобно кварцу, что свидетельствует об отсутствии спайности. Можно предположить, что структура не проявляет спайности по плоскости (0001) благодаря двухвалентным катионам  $\text{Ba}^{2+}$ , которые достаточно прочно связывают триборатные

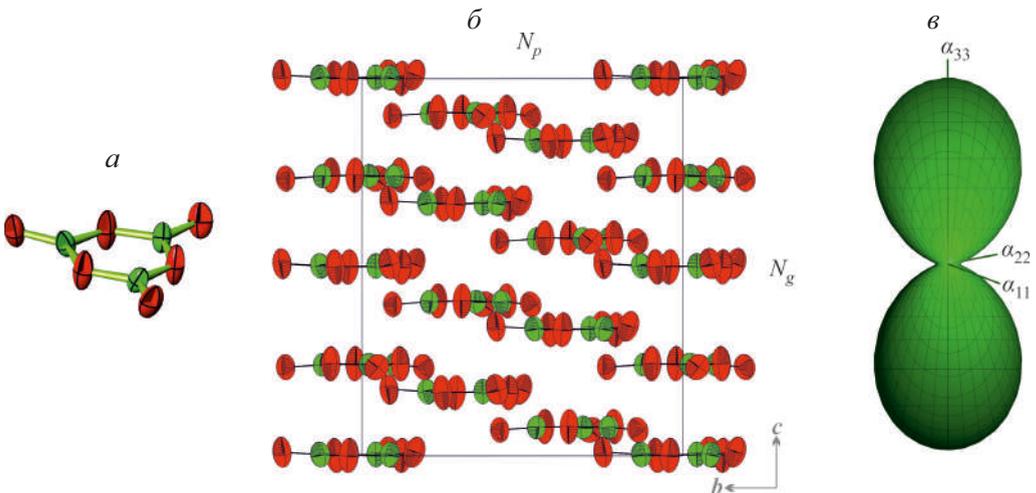


Рис. 9.9. Кристаллическая структура  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (*a*, *б*) в сопоставлении с фигурой коэффициентов термического расширения (*в*), эллипсоидами термических смещений атомов и осями оптической индикатрисы [59]

группы между собой. Отметим, что и кальцит  $\text{CaCO}_3$  в сходной ситуации не проявляет такой спайности, а раскалывается по ромбоэдру  $\{10\bar{1}1\}$ .

Таким образом, фигура коэффициентов термического расширения, оптическая индикатриса и эллипсоиды термических смещений атомов коррелируют между собой, а все вместе они определяются псевдослоистым характером структуры.

Не менее выразительную иллюстрацию к корреляциям структурно-чувствительных свойств соединения со структурой дает *малахит* (см. [4, рис. 9.15 и текст к нему]).

### 9.2.11. Принципы высокотемпературной кристаллохимии боратов

Прежде чем говорить о влиянии давления на вещество, приведем принципы высокотемпературной кристаллохимии боратов (см. [58; 76] и др.).

1. Существенно ковалентные (и потому прочные и короткие) химические связи В—О обуславливают термические колебания атомов бора и кислорода преимущественно перпендикулярно этим связям, определяя многие особенности образования, строения, свойств и преобразований боратов.
2. Прочные борокислородные полиэдры — треугольники  $\text{BO}_3$  и тетраэдры  $\text{BO}_4$  — практически не изменяются с температурой, хотя амплитуда колебаний атомов перпендикулярно связям В—О существенно возрастает при повышении температуры.
3. В прочных фрагментах (треугольники  $\text{BO}_3$ , тетраэдры  $\text{BO}_4$  и жесткие борокислородные циклические группы из трех — шести В—О-полиэдров, образованные объединением трех полиэдров через общие вершины (атомы кислорода) в триборатные группы и последующим объединением триборатных колец через общие тетраэдры), длины и углы связей практически не изменяются с температурой; термические колебания атомов В и О, которые совершаются перпендикулярно связям В—О, оказываются перпендикулярными также плоскостям треугольников  $\text{BO}_3$  и жестких триборатных групп из треугольников.
4. Прочные фрагменты структуры боратов, объединенные в полианионы через общие вершины (атомы кислорода), могут разворачиваться друг относительно друга как шарниры, определяя уникальную «вязкость» боратных кристаллов, стекол и расплавов, которая диктует характер их термического поведения.
5. При повышенных температурах, особенно вблизи плавления вещества, изолированные треугольники  $\text{BO}_3$  и тетраэдры  $\text{BO}_4$  в кристаллической структуре боратов могут совершать заторможенное или полное вращение вокруг точки (центра полиэдра) или оси, проходящей через центр; в меньшей степени ротационное термическое движение может быть присуще жестким борокислородным группам.

### 9.2.12. Начала кристаллохимии высоких давлений боратов

Работы по изучению боратов под давлением редки, сейчас чаще встречаются в литературе сообщения о синтезе боратов в экстремальных условиях — высоких давлениях и температурах. Анализ таких данных, а также учет результатов исследования под давлением химических соединений других классов, позволяют отметить для боратов следующие пути уменьшения объема с ростом давления. Повышенное давление ведет к уплотнению вещества. Хорошо известны два пути повышения плотности: 1) сокращение межатомных расстояний и 2) увеличение координационного числа атомов. Например, в фазе  $\text{B}_2\text{O}_3$ -I все атомы бора имеют тройную координацию, в то время как фаза *высоких давлений*  $\text{B}_2\text{O}_3$ -II содержит только четырехкоординированный бор [94].

Аналогичный результат получен много позже для  $\text{ZnB}_4\text{O}_7$ . Структура  $\alpha$ -фазы сложена треугольными  $\text{BO}_3$ - и тетраэдрическими  $\text{BO}_4$ -группами, связанными между собой через общие вершины. Однако синтезированная при высоких давлениях  $\beta$ -фаза [95] сложена исключительно связанными через вершины тетраэдрами  $\text{BO}_4$  в форме полианионов  $8\text{O}^{\ominus}$ :  $\langle 3\text{O}^{\ominus} \rangle = \langle 6\text{O}^{\ominus} \rangle = \langle 3\text{O}^{\ominus} \rangle$ . Плотность при этом повышается с  $3.07 \text{ г/см}^3$  ( $\alpha$ -фаза) до  $4.02 \text{ г/см}^3$  ( $\beta$ -фаза).

В результате синтеза фаз высокого давления выявлен еще один (третий) путь уплотнения боратов — образование фаз, в структуре которых тетраэдры объединяются через общие ребра. В работе [82] описана структура первой фазы высокого давления  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ , которая принципиально отличается от всех порядка 500 структурно охарактеризованных боратов (и тысяч силикатов и их аналогов) тем, что тетраэдры  $\text{BO}_4$  в ней объединяются друг с другом не только через вершины, но и через общие ребра (см. рис. 8.8).

Возвратимся к паре тетраэдров  $\text{BO}_4$ , связанных в структуре  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$  через ребро. Высокое давление синтеза (8 ГПа,  $1000^\circ\text{C}$ ) и не самая высокая валентность бора (3 по сравнению с валентностью 4 для кремния) позволили этой паре возникнуть и сохраниться при снятии давления. Можно видеть (см. рис. 8.8, б), что: 1) центральный угол тетраэдра  $\text{BO}_4$ , противолежащий поделенному ребру ( $94.1^\circ$ ), много меньше центрального угла идеального тетраэдра ( $109.5^\circ$ ); 2) поделенное ребро короче среднего значения длин ребер в тетраэдре; 3) связи В—О «расталкивающихся» тетраэдров удлинены ( $1.507$  и  $1.533 \text{ \AA}$ ) по сравнению со средней длиной центральных связей в тетраэдре  $1.48 \text{ \AA}$ .

Реберная связь нехарактерна для катиоцентрированных тетраэдров вследствие отталкивания маленьких высокозарядных центральных атомов. Центральные атомы оказываются больше по размеру и имеют меньшую степень окисления в случае аниоцентрированных тетраэдров, для которых и была разработана теория подобной связи [45]. Приведем цитату из этой работы: «Объединение двух тетраэдров по ребру вызывает отталкивание центральных атомов, вследствие чего валентный угол, противолежащий поделенному ребру, сокращается, и атомы в вершинах поделенного ребра сближаются.

Если это сближение допустимо (сумма ионных радиусов атомов в вершинах тетраэдра меньше, чем длина ребра в идеальном тетраэдре), возможна связь через ребро. Именно такой случай наблюдается в анионоцентрированных комплексах. Размер вершинного атома А в них, как правило, меньше размера центрального атома Х, в силу чего ребро АА значительно превышает сумму радиусов двух атомов А. Сокращение ребра АА вполне допустимо, и реберная связь становится обычным явлением» [45, с. 117].

Таким образом, проявляются три *пути уплотнения боратов при повышении давления*. Используя имеющуюся, хотя и небольшую, статистику боратов высокого давления, можно предположить следующую последовательность проявления этих преобразований. 1. В результате сдавливания сначала непрерывно укорачиваются межатомные расстояния В—О. 2. При достижении предела сжатия связей скачком возрастает координация атома бора до четырех. 3. И наконец, дальнейшее уплотнение борокислородных тетраэдрических полианионов оказывается возможным благодаря переходу от вершинного сочленения тетраэдров к реберному.

Подтверждением последнему допущению (N 3) может быть фаза высоких давлений  $\beta$ -Dy<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [96], которая была синтезирована в тех же условиях (8 ГПа, 1000 °С), что и Dy<sub>4</sub>B<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, но содержала, помимо тетраэдров BO<sub>4</sub>, треугольники BO<sub>3</sub> и потому проявляла только вершинное сочленение В—О-единиц и не проявляла реберного сочленения. Такой же результат дал синтез при 8 ГПа и 1600 К фаз  $\chi$ -DyBO<sub>3</sub> и  $\chi$ -ErBO<sub>3</sub> [97]: и эти фазы содержат борокислородные треугольники и тетраэдры, соединенные между собой только через вершины. Вообще это положение тем более справедливо для атмосферных условий: ни в одной из сотен кристаллических структур боратов, содержащих треугольные и тетраэдрические группы одновременно, не проявилось соединение этих В—О-единиц через ребра, как, впрочем, и в структурах, состоящих только из тетраэдров BO<sub>4</sub>.

Для сверхвысоких давлений можно ожидать также проявления дополнительных следующих по очередности путей уплотнения боратов. 4. Координирование бора более чем четырьмя атомами кислорода. 5. Объединение полиэдров через грани.

### 9.2.13. Начала динамической кристаллохимии боратов и боросиликатов

Развитием высокотемпературной кристаллохимии и кристаллохимии высоких давлений может быть рассмотрение совместного влияния на кристаллическое вещество термодинамических параметров, т. е. *t-p-x-кристаллохимия*. Основы этой *сопоставительной*, или *динамической*, кристаллохимии были заложены

в работах Р. Хейзена и Л. Фингера, С. К. Филатова и др. Эта тема кратко рассматривается ниже.

Деформации кристаллической структуры кислородных и иных соединений при изменении температуры, давления и химического состава определяются прежде всего перестройкой наименее жестких (обычно наиболее крупных) катионных полиэдров.

В силикатах, ванадатах и их аналогах термически неизменными — жесткими — являются  $\text{TO}_4$ -тетраэдры ( $T = \text{Si}, \text{V}$  и др.), которые с изменением термодинамических параметров способны лишь разворачиваться друг относительно друга вокруг общих вершин — атомов кислорода. Было показано, что в боратах практически не изменяют свою конфигурацию и размеры также жесткие группы. В боросиликатах межтетраэдрические углы  $(\text{B}, \text{Si})\text{—O—}(\text{B}, \text{Si})$  в кольцах тетраэдров  $(\text{B}, \text{Si})\text{O}_4$  могут изменяться на величину до десятков градусов, что сближает боросиликаты с силикатами, а не с боратами.

### ***Пути сжатия боратов под давлением***

1. Сжатие (укорочение) химических связей.
2. Увеличение координационного числа катионов, в боратах — это прежде всего увеличение доли тетраэдров  $\text{VO}_4$  по сравнению с долей треугольников  $\text{VO}_3$  (сообщения об обнаружении октаэдров  $\text{VO}_6$  при высоких давлениях отсутствуют).
3. Появление (или увеличение их количества) атомов кислорода в тройной (схождение трех тетраэдров в одной вершине) и более высокой координации бором и/или атомами металлов.
4. Объединение двух тетраэдров  $\text{VO}_4$  через общее ребро  $\text{O—O}$ .
5. Сжатие крупных «мягких» координационных полиэдров металлов как основная компонента уменьшения объема боратов при повышении давления.

Поскольку воздействие температуры и гидростатического сжатия на существенно ионные соединения носит антиподобный характер, то принципы и закономерности термосталлохимии боратов и боросиликатов могут быть в основных чертах перенесены в область барокристаллохимии. Например, можно полагать, согласно принципам высокотемпературной кристаллохимии боратов, что укорочение химических связей  $\text{B—O}$  не является доминирующим процессом, скорее эти связи проявляют склонность к неизменности при сдавливании. И тем больше оснований оказывается для уплотнения боратов иными путями: увеличением доли тетраэдров относительно доли треугольников, объединением двух тетраэдров через общее ребро или трех тетраэдров в одной вершине и т. п. В то же время можно ожидать сжатия крупных «мягких» координационных полиэдров металлов как основной компоненты уменьшения объема при повышении давления. Этот путь подробно рассмотрен на примере пироксенов в [4, гл. 10].

Нетрудно предвидеть, что по мере расширения экспериментальных *t-p-x*-исследований количество выявляемых закономерностей будет возрастать. Что же касается принципов, то прогресс науки обычно сопровождается уменьшением их количества. Наблюдаемый в настоящее время прогресс в создании высокотемпературной кристаллохимии боратов может внушать оптимизм. Однако важно сознавать, что в области обобщений мы лишь вступаем на этот путь.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Бубнова Р. С., Филатов С. К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 756 с.
- Леонюк Н. И., Леонюк Л. И.* Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 215 с.
- Boron: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry / eds L. M. Anovitz, E. S. Grew // Rev. Miner. Vol. 33. Miner. Soc. America. Washington, 1996. 884 p.
- Bubnova R. S., Filatov S. K.* High-temperature borate crystal chemistry // Z. Kristallogr. 2013. Vol. 228, 395–428. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
- Hawthorne F. C., Burns P. C., Grice J. D.* The crystal chemistry of boron // Rev. Miner. & Geochem. 1996. Vol. 33. P. 41–116.
- Hazen R. M., Finger L. W.* Comparative Crystal Chemistry. New York: J. Wiley & Sons, 1982. 231 p.

## **Глава 10. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

### **10.1. ЗНАЧЕНИЕ СИЛИКАТОВ В ПРИРОДЕ, ПРОМЫШЛЕННОСТИ И БЫТУ**

Науке известны порядка тысячи природных силикатов и алюмосиликатов, т.е. практически каждый пятый-шестой минерал является силикатом. Лишь для углерода описано больше соединений, чем для кремния.

Широкая распространенность силикатов и их большое значение в жизнедеятельности человека оказались побудительными причинами их наиболее полной изученности, в том числе в области кристаллохимии. Сама кристаллохимия создавалась в значительной мере благодаря исследованию силикатов.

### **10.2. КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫЕ ПОЛИЭДРЫ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СИЛИКАТАХ**

Проблемам минерального состава и минеральных преобразований на разных глубинах Земли посвящена монография Ю.М. и Д.Ю. Пущаровских [39]. Авторы завершают свое итоговое обобщение следующими словами: «Напомним, что как в земной коре, так и в мантии преобладают силикаты, однако структурно силикаты мантии существенно отличаются от силикатов земной коры. Более 100 тетраэдрических комплексов в силикатах земной коры сменяются не более

чем 20 структурными типами этого класса минералов в мантии, главное отличие которых связано с перестройкой Si-тетраэдров в Si-октаэдры».

В образовании кремнекислородного остова силикатов участвуют два наиболее распространенных химических элемента: O (кларк 60) и Si (20). В алюмосиликатах к ним добавляется третий по распространенности элемент Al (кларк 6). При заполнении катионами пустот в кислородной упаковке в структуру силикатов вовлекаются следующие по величине кларка металлы: двухпроцентники Fe, Mg, Ca, Na, K, а также Ti и др. В результате земная кора оказывается сложенной на 95 % силикатами и алюмосиликатами.

В практическом использовании силикатов решающим обстоятельством, наряду с распространенностью и доступностью, оказывается их прочность. Достаточно высокая устойчивость силикатов к механическим, химическим и термическим воздействиям обусловлена, в частности, валентностью кремния. Атом кремния при степени окисления  $Si^{4+}$  образует внутри тетраэдра  $[SiO_4]^{4-}$  четыре прочные в высокой степени ковалентные связи со средним усилием 1 в. е. (валентная единица) каждая. Тетраэдр сохраняет при этом остаточный заряд  $-4$  для формирования значительных по прочности ионных связей с катионами M вне тетраэдра. По этой причине силикаты повсеместно используются как строительные материалы: бетон, кирпич, камень, песок, стекло и т. п. Даже почва — «поставщик» пищи — представляет собой в основном продукты выветривания силикатных минералов горных пород.

Не так многочисленны силикаты, демонстрирующие относительно новые полезные физические свойства, такие как пирро- и пьезоэлектричество, генерация второй и последующих гармоник. Тем важнее упомянуть «рекордсмена» в области пьезоэлектричества, который содержит в своем составе и кремний, и кислород, — это, конечно же, кварц. Давая пьезосигнал далеко не самый сильный, кварц до настоящего времени остается основным сырьем для изготовления пьезоэлементов благодаря комплексу своих уникальных свойств от постоянства частоты сигнала до шлифемости.

**Тетраэдр  $SiO_4$ .** Таким образом, в условиях внешних оболочек Земли (кора, верхняя мантия) основной структурной единицей силикатов является *тетраэдр*  $[Si^{4+}O_4]^{4-}$  со средним расстоянием Si—O 1.62 Å (рис. 10.1) [8]. Среднее усилие связи в тетраэдре равно 1 в. е., т. е. половине валентности кислорода. Поэтому в изолированном кремнекислородном тетраэдре каждый атом кислорода сохраняет средний остаточный заряд  $-1$ . В подавляющем большинстве силикатов тетраэдры  $SiO_4$  соединяются между собой (*полимеризуются*) через общие вершины с образованием *анионных комплексов разной размерности: островных, цепочечных, слоистых, каркасных*.

**Октаэдр  $SiO_6$ .** При возрастании давления вещество силикатных пород уплотняется сначала вследствие непрерывного укорочения связей, затем путем скачкообразного увеличения координационного числа атомов. В результате в нижней мантии устойчивым становится более плотный кремнекислородный полиэдр — *октаэдр*  $[SiO_6]$  (см. рис. 10.1).

**Характер химической связи в силикатах.** В тетраэдре  $SiO_4$  кремний образует с кислородом связь в соответствии с  $sp^3$ -гибридизацией, в октаэдре  $SiO_6$  —

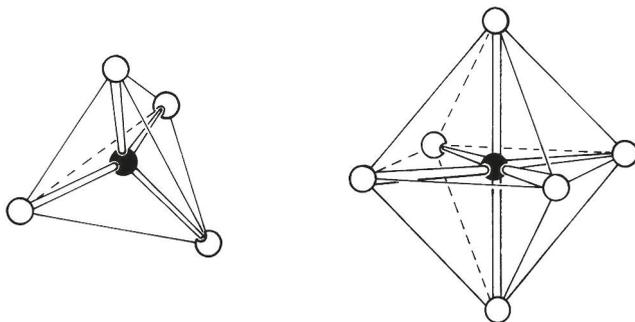


Рис. 10.1. SiO<sub>4</sub>-тетраэдр и SiO<sub>6</sub>-октаэдр и их средние размеры [8]

1.62 Å	$\langle d(\text{Si}-\text{O}) \rangle$	1.77 Å
2.64 Å	$\langle d(\text{O}\cdots\text{O}) \rangle$	2.50 Å

в соответствии с  $d^2sp^3$ -гибридизацией. В обоих случаях связь Si—O является ионно-ковалентной. В тетраэдрах Л. Полинг оценил степень ионности этой связи в 50 %, что означает, что реальные заряды атомов Si и O должны быть равными +2 и –1 соответственно.

Связь катионов M с кислородом в силикатах имеет преимущественно ионный характер, она существенно зависит от свойств катиона.

### 10.3. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ СИЛИКАТОВ

**Классификация Махачки — Брэгга.** Эта хронологически первая кристаллохимическая классификация строится на следующих параметрах: 1) тип кремнекислородного координационного полиэдра (в то время был известен только тетраэдр); 2) способ сочленения тетраэдров — через вершины; 3) степень полимеризации комплекса (величина отношения количества атомов кислорода к количеству атомов кремния O : Si):

- изолированные тетраэдры;
- пара тетраэдров, связанных через общую вершину (атом кислорода);
- тройные и шестерные кольца вершинносвязных тетраэдров;
- одинарные (пироксеновые) цепочки;
- двойные (амфиболовые) ленты (цепочки);
- бесконечные сетки из тетраэдров, в которых тетраэдры попарно делят между собой три вершины и сохраняют четвертую (апикальную) вершину свободной и обращенной в одну сторону от плоскости сетки;
- бесконечный каркас из тетраэдров TO<sub>4</sub> (T = Si, Al), попарно делящих все свои вершины.

Простота этой классификации, называемой обычно Брэгговской, и тот факт, что она позволяет систематизировать основные порообразующие силикаты

земной коры, способствовали ее популярности. В виде различных расширенных версий эта классификация успешно используется в минералогии и в наши дни.

«Такую классификацию, впервые предложенную Ф.Махачки (1928), нужно рассматривать как один из наиболее ценных вкладов в химию силикатов, так как она навела порядок в той области, где первоначальная классификация, основанная на гипотетических кислотах, предполагаемыми солями которых и рассматривались силикаты, приводила к значительной путанице» [20, с. 220]. Для осуществления предложенной им классификации Ф. Махачки не располагал достаточным количеством расшифрованных кристаллических структур силикатов. Позже, с выполнением новых расшифровок структур силикатов, Л.Брэгг создал классификацию, основанную на упомянутых принципах Ф. Махачки [7]. Сейчас, по прошествии почти столетия, эта классификация не имеет аналогов по своей лаконичности — лишь 8 из более чем 100 известных в настоящее время типов Si—O-полианионов использованы в ней при вызывающей восхищение широте охвата природных объектов.

**Классификация Штрунца** [5; 6]. Штрунц использовал греческие корни в названиях подклассов силикатов, каждому из которых отвечает разная связность тетраэдров SiO<sub>4</sub> между собой:

- *незосиликаты* — изолированные тетраэдры SiO<sub>4</sub>;
- *соросиликаты* — сдвоенные тетраэдры Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;
- *циклосиликаты* — кольца SiO<sub>3</sub>;
- *иносиликаты* — цепочки: одинарные SiO<sub>3</sub>, двойные Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>;
- *филосиликаты* — слои Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- *тектосиликаты* — каркасы SiO<sub>2</sub>.

**Классификация Либая** [8]. По мере расшифровки сотен структур силикатов выявлялось новое дополнительное разнообразие кремнекислородных анионных комплексов. Оказалось, что помимо перечисленных выше критериев систематики необходимо учитывать периодичность тетраэдрических цепочек; кратность анионных комплексов; возможность образования кремнием октаэдров SiO<sub>6</sub>; возможное присутствие в одной структуре как тетраэдров SiO<sub>4</sub>, так и октаэдров SiO<sub>6</sub>; наличие разветвленных и неразветвленных комплексов; существование в структуре нескольких типов комплексов одновременно. Систематика, отражающая все эти особенности кристаллического строения силикатов, была создана немецким кристаллохимиком Ф. Либая в 1980 г. Как и его предшественники, Ф. Либая учитывал прежде всего тип полиэдров SiO<sub>n</sub> и способы их связи между собой, но добавлял семь дополнительных критериев. Ниже перечислены критерии систематики по Ф. Либая:

1. *Координационное число Si*. Основными значениями этого параметра в настоящее время являются 4 (тетраэдр) и 6 (октаэдр) (см. рис. 10.1).
2. *Тип сочленения полиэдров SiO<sub>n</sub> (L)*. Например, два соседних полиэдра могут: не иметь общих атомов кислорода (изолированные полиэдры); иметь один общий O (общая вершина), 2 O (общее ребро), 3 O (общая грань), т. е. в случае тетраэдров и октаэдров параметр *L* принимает значения 0, 1, 2 и 3.

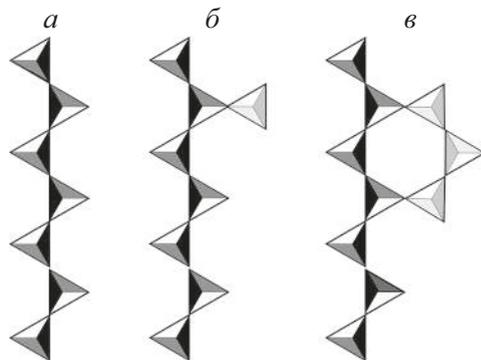


Рис. 10.2. Типы разветвления полианионных комплексов (разветвления не затенены)

3. *Число сочленений полиэдров  $\text{SiO}_n$  ( $s$ )* — количество других полиэдров  $\text{SiO}_n$ , с которыми данный полиэдр связан через общие атомы кислорода. Так, тетраэдр может быть связан через вершины максимум с четырьмя другими тетраэдрами, октаэдр — с шестью. Символы  $Q^s = Q^0, Q^1, Q^2, Q^3, Q^4$  используются для обозначения изолированных, односвязных, двусвязных, трехсвязных и четырехсвязных тетраэдров соответственно.
4. *Разветвленность силикатных анионов.* Линейная конденсация полиэдров  $\text{SiO}_n$  приводит к образованию неразветвленных комплексов, которые содержат только односвязные и/или двусвязные полиэдры (рис. 10.2, а). Известен ряд силикатных комплексов, которые можно рассматривать как результат присоединения к неразветвленным комплексам дополнительных полиэдров  $\text{SiO}_n$  нелинейным способом, т. е. так, что образуются трех- и четырехсвязные тетраэдры (рис. 10.2, б, в) (а в случае октаэдров — и пяти-, шестисвязные). Различаются открыто (рис. 10.2, б) и циклически (рис. 10.2, в) разветвленные комплексы. Приняты следующие обозначения:  $uB$  — неразветвленный комплекс,  $oB$  — открыто разветвленный комплекс,  $lB$  — циклически разветвленный комплекс.
5. *Размерность силикатных комплексов ( $D$ ).* Этот параметр характеризует количество измерений пространства, в которых данный комплекс является бесконечным.  $D = 0; 1; 2; 3$ . Иллюстрацией к комплексам, бесконечным в одном, двух или трех измерениях ( $D = 1; 2; 3$  соответственно), может служить рис. 9.7. В случае  $D = 0$  различаются островные некольцевые ( $t$ ) и кольцевые ( $r$ ) комплексы.
6. *Кратность силикатных комплексов ( $M$ ).* Соединение между собой конечного числа полиэдров  $\text{SiO}_n$ : изолированных полиэдров, изолированных цепочек, изолированных колец или изолированных слоев приводит к образованию кратных комплексов с той же размерностью. Количество изолированных комплексов, объединенных между собой с образованием кратного комплекса, называется его кратностью. В соответствии с величиной  $M$  силикатные

комплексы делятся на изолированные, двойные (сдвоенные), тройные, четверные и т. д. комплексы. Примерами являются изолированная (однорядная) пироксеновая цепочка ( $M = 1$ ) (см. рис. 13.1, а), сдвоенная (двухрядная) пироксеновая цепочка, или амфиболовая лента ( $M = 2$ ), (см. рис. 13.1, б), трехрядная кремнекислородная лента и т. д.

7. *Периодичность силикатных комплексов (P)*. Периодичность изолированной цепочки (или кольца) определяется как количество полиэдров в повторяющемся фрагменте линейной части цепочки (кольца): однозвенная ( $P = 1$ ) (германатная цепочка) и двузвенная ( $P = 2$ ) (см. рис. 10.2) цепочка-лента (см. также рис. 13.1, а) и т. п.

Сложные силикатные полианионы (слои, каркасы) можно характеризовать выделяя по определенным правилам слагающие их цепочки. Наконец, ряд силикатов содержит полианионы двух различных типов. В этих случаях в кристаллохимической классификации вводятся подклассы, соответствующие каждому типу полианионов. Силикаты с тремя и большим количеством различных типов кремнекислородных комплексов пока, по мнению Ф.Либау, не встречены (что соответствует принципу экономичности Полинга).

В качестве примера использования систематики Либау можно привести характеристики диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ : 1) к. ч. 4; 2)  $L = 1$ ; 3)  $s = 1$ ; 4)  $uB$ ; 5)  $D = 0$ ; 6)  $M = 2$ ; 7)  $P = 1$ . Другим примером может быть анионный комплекс тремолита — амфиболовая лента (цепочка)  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ : 1) к. ч. 4; 2)  $L = 1$ ; 3)  $s = 2$  и 3; 4)  $uB$ ; 5)  $D = 1$ ; 6)  $M = 2$ ; 7)  $P = 2$ . В структурах везувиана и эпидота одновременно присутствуют одиночные тетраэдры  $\text{SiO}_4$  и сдвоенные тетраэдры  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . В таких случаях оба островных комплекса описываются независимо, соответственно составляются два набора чисел.

Для  $\text{SiO}_4$ : 1) к. ч. 4; 2)  $L = 0$ ; 3)  $s = 0$ ; 4)  $uB$ ; 5)  $D = 0$ ; 6)  $M = 1$ ; 7)  $P = 1$ .

Для  $\text{Si}_2\text{O}_7$ : 1) к. ч. 4; 2)  $L = 1$ ; 3)  $s = 1$ ; 4)  $uB$ ; 5)  $D = 0$ ; 6)  $M = 2$ ; 7)  $P = 1$ .

#### 10.4. ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ СИЛИКАТЫ: СИСТЕМАТИКА, ПРИМЕРЫ СТРУКТУР

Количество известных силикатов с октаэдрами  $\text{SiO}_6$  пока невелико. Ф.Либау предложил систематизировать эти соединения в соответствии со схемой, представленной им в табл. 10.1 в функции от размерности комплекса  $D$  и типа объединения октаэдров  $L$ . Причем параметр  $D$  может принимать значения 0 — комплекс не бесконечен; 1, 2 и 3 — комплекс бесконечен в одном, двух или трех измерениях соответственно. Параметр  $L$  в случае октаэдра может быть равен 0 (у октаэдра нет общих вершин с другим октаэдром); 1, 2, 3 (у октаэдра 1 (вершина), 2 (ребро) или 3 (грань) общие вершины с другим октаэдром).

Прежде всего следует упомянуть *стишовит* — полиморфную модификацию кремнезема  $\text{SiO}_2$  с кремнием в октаэдрической координации. Стишовит (см. рис. 4.1, з) относится к хорошо известному структурному типу рутила

Таблица 10.1. Схема классификации октаэдрических силикатов в соответствии с типом объединения (сочленения)  $L$  их полиэдров  $[\text{SiO}_6]$  и размерностью  $D$  их полианионов

$D$	$L$					
	0	1	1 и 2	2	3	0 и 1
0	$\text{Si}_3^{[6]}\text{Si}_2^{[4]}[\text{PO}_4]_6\text{O}^*$ $\text{Si}^{[6]}[\text{P}_2\text{O}_7] \text{Al}^{**}$ , AIII, AIV $[\text{NH}_4]_2\text{Si}^{[6]}[\text{P}_4\text{O}_{13}]$ $\text{K}_2\text{Si}_3^{[6]}[\text{Si}_3^{[4]}\text{O}_9]$ (таумасит)	—	—	—	—	$\text{Si}_3^{[6]}\text{Si}_2^{[4]}[\text{PO}_4]_6\text{O}^*$
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	$\text{MgSi}^{[6]}\text{O}_3$ (тип ильменита) $\text{ZnSi}^{[6]}\text{O}_3$ (тип ильменита)	—	—
3	—	$\text{MgSi}^{[6]}\text{O}_3$ (тип перовскита) $\text{CaSi}^{[6]}\text{O}_3$ (тип перовскита) $\text{Sc}_2\text{Si}_2^{[6]}\text{O}_7$ (тип пирохлора) $\text{In}_2\text{Si}_2^{[6]}\text{O}_7$ (тип пирохлора) $\text{K}_2\text{Si}_2^{[6]}\text{Si}_3^{[4]}\text{O}_9^*$	$\text{Si}^{[6]}\text{O}_2$ (стишовит) $\text{K}[\text{Al}(\text{Si}^{[6]})\text{O}_8]$ (тип голландита) $\text{Na}[(\text{Al}^{[6]})\text{SiO}_4]$ (тип $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ )	—	—	—

Примечание. \*Эта фаза появляется в двух местах таблицы в зависимости от того, рассматриваются ли полиэдры  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{SiO}_6]$  отдельно или совместно.

\*\*Символами Al, AIII, AIV обозначены полиморфы  $\text{Si}^{[6]}[\text{P}_2\text{O}_7]$  [8].

(см. рис. 4.8), в котором реберносвязные октаэдры ( $L = 1$  и  $2$  в таблице) образуют бесконечные колонки, а вершинносвязные колонки ( $L = 1$ ) формируют каркас (строка  $D = 3$ ).

Составы  $\text{MgSiO}_3$  и  $\text{CaSiO}_3$  кристаллизуются в *с. т.* перовскита (см. рис. 4.5) (графа 1, строка 3 в табл. 10.1), а состав  $\text{MgSiO}_3$  — еще и в *с. т.* ильменита (графа 2, строка 2 в табл. 10.1). Кроме чистых силикатов приведены сложные соли, содержащие наряду с силикатными октаэдрами другие анионы:  $\text{PO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{13}$  и др. В фазах полевошпатового состава в октаэдрах  $\text{TO}_6$  статистически распределены Si и Al. В силикате  $\text{K}_2\text{Si}^{[4]}\text{Si}^{[6]}\text{O}_9$   $\frac{1}{4}$  Si располагается в изолированных октаэдрах,  $\frac{3}{4}$  Si — в трехчленных кольцах тетраэдров; вместе октаэдры и тетраэдры образуют каркас, чем объясняется повторное упоминание этого соединения в табл. 10.1. Нет сомнения в том, что по мере синтеза и исследования фаз высокого давления количество силикатов, содержащих кремнекислородные октаэдры, будет возрастать.

## 10.5. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ

### 10.5.1. О способах сочленения (полимеризации) тетраэдров $\text{SiO}_4$ между собой

Тетраэдры в силикатах находятся либо в изолированном друг от друга состоянии, либо соединяются между собой через общие вершины — атомы кислорода. Л. Полинг показал, что если расстояние  $\text{Si—Si}$  при вершинносвязанных тетраэдрах принять за 1, то при соединении тетраэдров через ребро расстояние  $\text{Si—Si}$  сократится до 0.58, а через грань — до 0.33. Это приводит к чрезмерному сближению высоковалентных и небольших центральных атомов  $\text{Si}^{4+}$  и их отталкиванию с сохранением не более одной общей вершины.

По названной причине далее рассматривается кристаллохимия силикатов, в которых тетраэдры объединяются между собой через поделенные вершины — атомы кислорода. Более того, в соответствии с реальностью, существующей на сегодняшний день, можно ограничиться рассмотрением практически лишь того случая, когда в одной вершине сходятся не более двух тетраэдров.

Реберное сочленение тетраэдров  $\text{V}^{3+}\text{O}_4$  уже встречается в боратах, синтезированных под давлением (см. разд. 8.5, рис. 8.8), и в единичных случаях при атмосферном давлении. Подобные находки, казалось бы, могли ожидать и в силикатах, однако синтез силикатов при высоких давлениях приводит к образованию октаэдрических силикатов, в которых повышение плотности вещества достигается путем увеличения координационного числа кремния с 4 до 6. В этой ситуации остается неясным, вариации какого параметра существования могли бы привести к полимеризации тетраэдров  $\text{SiO}_4$  через общие ребра.

### 10.5.2. Длины и углы связей в тетраэдрах $\text{SiO}_4$

Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  в силикатах почти правильные с расстояниями  $\text{Si—O} = 1.6 \text{ \AA}$ ,  $\text{O—O} = 2.7 \text{ \AA}$  и углами  $\text{O—Si—O}$ , варьирующими вокруг значения  $109.5^\circ$ , характерного для правильного кубического тетраэдра.

**Мостиковые и концевые атомы кислорода.** При объединении тетраэдров  $\text{SiO}_4$  атомы кислорода подразделяются на *мостиковые* и *концевые* (рис. 10.3). Мостиковый, или общий для двух тетраэдров, атом кислорода отдает каждому из двух связанных с ним атомов  $\text{Si}$  валентное усилие, равное 1 *в. е.*, и потому в качестве такого «мостика» не может выступать группа  $\text{OH}^-$ . Очевидно, что сам мостиковый атом кислорода оказывается валентнонасыщенным и практически не участвует в образовании химических связей с катионами  $M$ , т. е. обычно не входит в катионные координационные полиэдры.

Атом кислорода, связанный с одним кремнием — концевой атом кислорода, — сохраняет остаточный заряд, равный в среднем  $-1$ , и потому вступает в связь с катионами  $M$ , формируя их координационные полиэдры. Статистические данные о размерах тетраэдров  $\text{SiO}_4$  приводятся ниже в соответствии с данными монографии Ф. Либай [8].

Рис. 10.3. Среднее усилие связи в силикатах для мостикового (а) и концевых (б) атома кислорода



**Средняя длина связи Si—O в тетраэдрах SiO<sub>4</sub>.** В силикатах и кремнеземе эта величина составляет 1.62 Å (см. рис. 10.1) при значительном разбросе значений от 1.57 до 1.72 Å. Индивидуальные длины связей Si—O имеют разную величину в зависимости от конкуренции, которую испытывает данный атом кремния со стороны соседних катионов. Показано, что связи кремния с мостиковыми атомами кислорода (O<sub>м</sub>) ( $\langle \text{Si}-\text{O}_m \rangle = 1.644 \text{ \AA}$ ) в среднем на 0.025 Å длиннее, чем с концевыми атомами (O<sub>к</sub>) ( $\langle \text{Si}-\text{O}_k \rangle = 1.619 \text{ \AA}$ ). Но не только атомы кремния конкурируют друг с другом при формировании связей с кислородом. Катионы М, находящиеся в непосредственной близости от атома кислорода, участвующем в образовании связи Si—O, также ослабляют и удлиняют эту связь. Длина связи Si—O возрастает на 0.03 Å при увеличении координационного числа атома кислорода от 2 до 4.

**Тетраэдрический угол связи O—Si—O.** Этот угол колеблется от 98 до 122° относительно идеального значения 109.5°. Причем в среднем этот угол оказывается больше для концевых атомов кислорода, чем для мостиковых. Это означает, что соседние атомы кремния в результате взаимного отталкивания смещаются из центров тетраэдров SiO<sub>4</sub> в направлении от мостиковых атомов кислорода.

**Межтетраэдрический угол связи Si—O—Si.** В среднем этот угол в силикатах близок к 140° и изменяется в диапазоне значений от 120 до 180°. В соответствии с только что упоминавшимся смещением атомов кремния среднее расстояние Si—O<sub>м</sub> в структуре возрастает с уменьшением угла Si—O<sub>м</sub>—Si.

### 10.5.3. Роль алюминия в силикатах и алюмосиликатах

Алюминий в силикатах и алюмосиликатах выполняет две основные функции: функцию внететраэдрических катионов Mg, Fe и др. и функцию центрального атома тетраэдра Si, т. е. он может быть в октаэдрах AlO<sub>6</sub>, и такой силикат является силикатом алюминия (напр., *пиррофиллит* Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>). Алюминий может располагаться также в тетраэдрах TO<sub>4</sub> наряду с кремнием, и в этом случае соединение представляет собой алюмосиликат (напр., *флогопит* KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>). Нередко часть Al находится в октаэдрах, другая часть — в тетраэдрах, и такое химическое соединение называется алюмосиликатом алюминия (*мусковит* KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>).

Роль алюминия будет недооценена, если не учесть особо существование благодаря алюминию каркасных алюмосиликатов, в частности полевых шпатов.

### 10.5.4. «Первая и вторая главы» кристаллохимии силикатов по Н. В. Белову

Кристаллохимия силикатов до середины XX в. создавалась Брэггом, Махачки, Гольдшмидтом, Полингом и другими основателями кристаллохимии. Складывалось впечатление об универсальности ее основного принципа — формирование структуры силикатов происходит в соответствии с соразмерностью ребра тетраэдра  $\text{SiO}_4$  (2.55–2.70 Å) и ребра октаэдра  $\text{MO}_6$ ,  $M = \text{Mg, Fe, Al}$  (2.7–2.8 Å) (рис. 10.4, а).

В начале 60-х годов прошлого века Н. В. Белов ставит под сомнение универсальность этого принципа, который он называет основой кристаллохимии силикатов с мелкими катионами, или основным принципом «первой главы» кристаллохимии силикатов. Возникшая в соответствии с терминологией ее создателя «вторая глава» касается силикатов с крупными катионами [98]: Ca, Na, K, а также редкоземельных элементов. В этой «второй» главе в качестве основной строительной единицы рассматривается диортогруппа  $\text{Si}_2\text{O}_7$  (см. рис. 10.4, б), высота которой приближенно равна 4.0 Å, тогда как ребро (Ca, Na, K, TR)-октаэдра составляет 3.8 Å. Причем небольшое превышение диортогруппы (4.0 > 3.8) приводит к ее характерному изгибу. В качестве минералов, давших импульс к созданию «второй главы», ее основатель назвал *куспидин* и *ксонотлит* (см. разд. 11.2).

В 1955 г. благодаря расшифровке структуры *куспидина*  $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F,OH})_2$  [99] Н. В. Белов и соавторы [100] обращают внимание на то, что с ребрами больших Ca-октаэдров совпадают по размеру не ребра тетраэдра  $\text{SiO}_4$ , а удвоенная высота последнего, т. е. высота диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , причем такое согласование и составляет основной структурный мотив *куспидина* (см. рис. 11.4).

В том же году была расшифрована структура *ксонотлита*  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ , одной из разновидностей *воластонита*  $\text{CaSiO}_3$ , содержащей небольшое количество воды. В этом минерале основным мотивом структуры являются колонки из Ca-октаэдров, сцепляющихся одним из своих ребер не с отдельными диортогруппами  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , а с цепочками диортогрупп (см. рис. 11.5). Диортогруппы из тетраэдров, спаренных в вертикальном направлении, чередуются и скрепляются в цепочке с диортогруппами, спаренными в поперечном направлении, с образованием кольца из восьми тетраэдров  $\text{SiO}_4$ .

В 1956 г. на ту же тему вышла из печати статья Ф. Либбау [101].

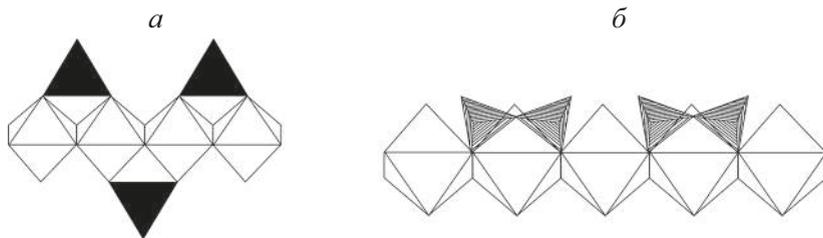


Рис. 10.4. Элементарные силикатные кирпичи (единицы) в кристаллохимии силикатов: ортогруппы  $[\text{SiO}_4]$  в «первой главе» (а) и диортогруппы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  — во «второй главе» (б) (по Белову [44])

### 10.5.5. Определяющая роль катионов в структурах силикатов. Принцип приспособляемости полианионов

Сопоставим два описания цепочечной структуры диопсида:

Л. Брэгг

Зигзагообразные цепи  $[\text{SiO}_3]_\infty$  в два тетраэдра проходят параллельно оси  $c$  и друг другу и соединяются между собой посредством атомов кальция и магния [7, с. 224].

Н. В. Белов

Зигзагообразные цепи связанных по ребрам M1-октаэдров образуют стержень, который задает изгиб, опирающимся на них цепочкам  $[\text{SiO}_3]_\infty$  с периодом в два тетраэдра [44, с. 101].

Первое из приведенных описаний (слева) отражает убежденность создателя «первой главы» кристаллохимии силикатов в том, что наиболее жесткими фрагментами структуры силикатов являются их кремнекислородные анионы.

Второе описание (приведенное справа) может служить иллюстрацией к выдвинутому создателем «второй главы» *принципу приспособляемости* тетраэдрических анионов к катионному мотиву (см., напр. рис. 11.3 и др.).

### 10.5.6. Замещение $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow 4\text{H}^+$ в ортосиликатах

Кристаллохимия имеет еще одну особенность, которая может быть отмечена в силикатах. Ортосиликаты нередко содержат значительное количество трудно устранимой воды. Оказалось, что в изолированных кремнекислородных тетраэдрах атом кремния может замещаться четырьмя атомами водорода по схеме  $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{OH})_4]^{4-}$ .

Н. В. Белов отмечал, что такое частичное замещение является нормальной и почти обязательной характеристикой низкотемпературных ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) ортосиликатов в отличие от высокотемпературных [44, с. 68]. В минералогии с этим обычно связано введение различных названий, например *циркон*  $\text{ZrSiO}_4$  и *цирколит*  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ , *торит*  $\text{ThSiO}_4$  и *торогумит*  $\text{Th}[\text{SiO}_4]_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ , *коффинит*  $\text{U}[\text{SiO}_4]_{1-x}(\text{OH})_{4x}$  с  $x = 0.25$ . Пример такого изоморфизма дают также гранаты с образованием гидрогроссуляра (см. рис. 11.2).

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1961. 68 с.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 388 с.
- Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра, 1989. 351 с.
- Булах А. Г., Золотарев А. А., Кривовичев В. Г. Общая минералогия: учебник. 4-е изд. М.: Академия, 2008. 416 стр.
- Либав Ф. Структурная химия силикатов / пер. Д. Ю. Пушаровского. М.: Мир, 1988. 412 с.
- Orthosilicates / ed. by R. G. Burns // Rev. Miner. Vol. 5. (2<sup>nd</sup> ed.) Miner. Soc. America. Washington, D. C., 1980. 450 p.

## Глава 11. СТРУКТУРЫ СИЛИКАТОВ С КОНЕЧНЫМИ ЛИНЕЙНЫМИ ГРУППАМИ ТЕТРАЭДРОВ

### 11.1. СТРУКТУРЫ ОРТОСИЛИКАТОВ

В подклассе *ортосиликатов* [8; 102] тетраэдры  $\text{SiO}_4$  не имеют общих атомов кислорода. Кристаллическая структура ортосиликатов формируется во всех направлениях предпочтительно ионными связями катионов  $M$  с атомами кислорода тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . В связи с этим проявляется следующая тенденция.

Чем выше валентность катиона  $M$  и меньше его ионный радиус, тем прочнее оказываются образуемые этим катионом ортосиликаты.

В табл. 11.1 даются примеры влияния катионов на температуру плавления ортосиликатов. В этой таблице, при продвижении сверху вниз, т. е. по мере ослабления химических связей  $M\text{—O}$ , наблюдается тенденция понижения температуры плавления минералов.

Маленькие катионы высокой степени окисления, такие как  $\text{Zr}^{4+}$  (ионный радиус 0.84 Å для к. ч. 8, «классическая система радиусов» [10; 30] и др.) в *цирконе*  $\text{ZrSiO}_4$ , мало уступают кремнию в прочности связей с кислородом и создают из Si- и M-полиэдров смешанный каркас высокой прочности. По этой причине циркон плавится при 2550 °С.

Также четырехвалентный, но более крупный ион тория  $\text{Th}^{4+}$  (1.05 Å) обеспечивает меньшую, но все еще высокую температуру плавления 1975 °С изоструктурного циркону *топрита*  $\text{ThSiO}_4$ .

Таблица 11.1. Температура плавления некоторых ортосиликатов как функция валентности и размера катионов

Химическая формула, минерал	Структурный тип	Катион (к. ч.), радиус (Å)	$T_{пл}$ , °C
ZrSiO <sub>4</sub> , циркон	циркона	Zr <sup>4+</sup> (8), 0.84	2550
ThSiO <sub>4</sub> , торит	циркона	Th <sup>4+</sup> (8), 1.05	1975
YSiO <sub>4</sub> , ксенотим	циркона	Y <sup>3+</sup> (8), 1.02	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> , кианит	кианита	Al <sup>3+</sup> (6), 0.53	1410
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> , андалузит	андалузита	Al <sup>3+</sup> (5,6), 0.48–0.53	1300
Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , пироп	граната	Al <sup>3+</sup> (6) 0.53; Mg <sup>2+</sup> (8), 0.89	1185
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , андрадит	граната	Fe <sup>3+</sup> (6), 0.64; Ca <sup>2+</sup> (8), 1.12	1180
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , фаялит	оливина	Fe <sup>2+</sup> (6), 0.78	1205

Трехвалентный алюминий Al<sup>3+</sup> (0.53 Å) в соединениях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub> в сочетании с дополнительным атомом кислорода определяет температуру плавления: 1410 °C — для *кианита* и 1300 °C — для *андалузита*.

В гранатах изолированные тетраэдры SiO<sub>4</sub> связываются между собой трехвалентными (в октаэдрах) и двухвалентными (в скрученных кубах) катионами: (1) Al<sup>3+</sup> (0.53 Å) и Mg<sup>2+</sup> (0.89 Å) (пироп), температура плавления — 1185 °C; (2) Fe<sup>3+</sup> (0.64 Å) и Ca (1.12 Å) (андрадит) плавится при 1180 °C.

В табл. 11.1 не включен *форстерит* Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, температура плавления которого много выше, чем у фаялита. Значительное различие температур плавления близких по составу и строению форстерита и фаялита означает, что подобный анализ не всегда может быть ограничен учетом только степени окисления и размера катионов.

**С. т. циркона (zircon) ZrSiO<sub>4</sub>** (ICSD # 31084, 31101 и др.), *тетраг. с., пр. гр. I4<sub>1</sub>/amd*,  $a = 6.61$ ,  $c = 5.98$  Å,  $Z$  4,  $D_x = 4.67$  г/см<sup>3</sup>, к. ч. Si 4, Zr 8 (*тригональный додекаэдр*).

В структуре циркона можно выделить бесконечные цепи чередующихся и связанных по ребрам тетраэдров SiO<sub>4</sub> и тригональных додекаэдров ZrO<sub>8</sub> (рис. 11.1). Четыре связи Zr—O в полиэдре ZrO<sub>8</sub> равны 2.13 Å, еще четыре — 2.27 Å. Между собой цепи соединяются через ребра додекаэдров.

К *с. т.* циркона [103] относятся *гафнон (hafnon) HfSiO<sub>4</sub>*, *торит (thorite) ThSiO<sub>4</sub>*, *коффинит (coffinite) USiO<sub>4</sub>*, *ксенотим (xenotime) YPO<sub>4</sub>*, синтетические германаты Zr, Hf и Th, ряд фосфатов, арсенатов, хроматов и др.

Ортосиликат циркония диморфен. Природная модификация — циркон. Другая — *шеелитоподобная фаза (тетраг. с., пр. гр. I4<sub>1</sub>/a*, полиэдр ZrO<sub>8</sub> может быть представлен как два взаимопроникающих тетраэдра), синтезирована при

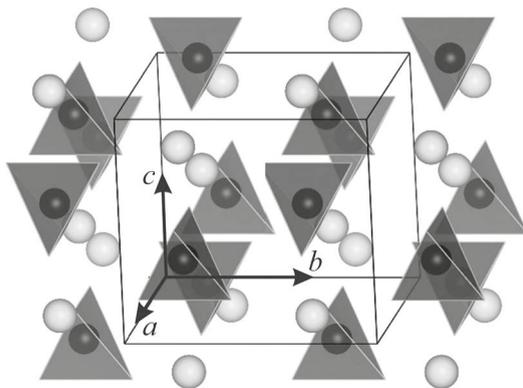


Рис. 11.1. Структура циркона  $ZrSiO_4$

120 кбар и  $900^\circ\text{C}$ , в природе не встречена. Структуры этих диморфов сходны. Фаза высоких давлений плотнее на 11 %.

Поскольку цирконий и гафний являются очень близкими химическими аналогами и имеют одинаковый размер ионов ( $0.83 \text{ \AA}$ ), то в ряду  $ZrSiO_4$ — $HfSiO_4$  проявляется *непрерывная изоморфная смесимость*. Однако в природных образцах циркона, ввиду малого кларка гафния, его содержание составляет в среднем 1–2 мас. %. Концентрация иттрия и редкоземельных элементов в образцах циркона достигает 25 мас. % (радиус иона  $Y^{3+}$  равен  $1.02 \text{ \AA}$ ); содержание урана ( $1.00 \text{ \AA}$ ) и тория ( $1.05 \text{ \AA}$ ) — нескольких процентов.

Излучение радиоактивных примесных элементов, прежде всего тория и урана, может частично нарушать кристалличность циркона с образованием метамиктных фаз. Для последних характерно уширение максимумов дифракционной картины вплоть до их исчезновения.

Широкая распространенность циркона в природе (изверженные, метаморфические и осадочные породы земной коры, мантийные ксенолиты, лунные породы, метеориты) в сочетании с присутствием в цирконах радиоактивных элементов делают циркон важным *геохронометром*.

**Группа гранатов (*garnet group*)** [8; 102; 104]. Общая формула  $X^{2+}_3Y^{3+}_2(TO_4)_3$ , где предпочтительно  $X = Ca, Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ;  $Y = Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}$ ;  $T = Si$  (реже  $Al, Ti, Fe$ ), *кубич. с., пр. гр.  $Ia\bar{3}d$* ,  $a = 11.5$ – $12.0 \text{ \AA}$ ,  $Z$  8, *к. ч.* Si 4 (тетраэдр), X 8 (томпсоновский куб), Y 6 (октаэдр).

В кубической структуре граната изолированные искаженные (некубические)  $SiO_4$ -тетраэдры соединяются через все свои вершины со слегка искаженными  $YO_6$ -октаэдрами в каркас. Двухвалентные X-катионы занимают 8-вершинники (скрученные или томпсоновские кубы). Каждый атом кислорода тетраэдрически координирован катионами ( $2X + Y + T$ ). Лишь атомы O занимают общие поло-

Таблица 11.2. Основные минералы группы граната

Минерал	Формула	$a$ , Å
<i>Пироп</i> ( <i>pyrope</i> )	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	11.459
<i>Альмандин</i> ( <i>almandine</i> )	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	11.526
<i>Спессартин</i> ( <i>spessartine</i> )	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	11.621
<i>Гроссуляр</i> ( <i>grossular</i> )	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	11.851
<i>Уваровит</i> ( <i>uvarovite</i> )	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	12.00
<i>Андрадит</i> ( <i>andradite</i> )	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-m}(OH)_{4m}$	12.048
<i>Гидрогроссуляр</i> ( <i>hydrogrossular</i> )	$m = 0-3$	11.851– 12.16

жения и могут изменять свои координаты при изменении химического состава, температуры, давления или иного параметра существования.

Породообразующие минералы группы граната перечислены в табл. 11.2.

Гранаты естественно делятся на две группы. *Пироп*, *альмандин* и *спессартин* (пиральспиты — аббревиатура по Винчеллу) содержат в X-позициях мелкие катионы Mg, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ( $R = 0.6-0.7$  Å) и потому образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов. *Уваровит*, *гроссуляр* и *альмандин* (уграндиты) образуют группу кальциевых гранатов ( $R_{Ca} = 1.1$  Å), которые проявляют между собой также совершенный изоморфизм за счет близости размеров Y-катионов Al, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ( $R = 0.5-0.6$  Å). Обнаружены также промежуточные члены между гроссуляром и пиральспитами.

Для гранатов характерно также изоморфное замещение кремнекислородного тетраэдра гидроксильными группами по схеме  $(SiO_4)^{4-} \leftrightarrow 4(OH)^-$  или  $Si^{4+} \leftrightarrow 4H^+$ . Например, гроссуляр в результате такого замещения может вмещать до 8.5 % H<sub>2</sub>O в форме (OH)<sup>-</sup> с образованием гидрогроссуляра (см. табл. 11.2). Причем по мере увеличения содержания водорода ребро кубической ячейки  $a$  возрастает, а плотность и показатель преломления уменьшаются. Так, для крайних членов ряда  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$  (гроссуляр) —  $Ca_3Al_2(H_4O_4)_3$  (гидрогроссуляр)  $a = 11.86-12.58$  Å, плотность  $D_x = 3.59-2.53$  г/см<sup>3</sup>.

Синтетические аналоги гранатов разнообразны и важны своими полезными физическими свойствами [102; 104].

Гранаты устойчивы в широких интервалах температуры и давления. Наряду с оливинами и пироксенами они являются породообразующими минералами верхней мантии Земли, а также входят в состав нижней мантии. Содержание воды в мантии, которое, по мнению А. Е. Рингвуда [105], достигает 0.2 %, связывают с *гидрогранатами*.

Нередко гранаты проявляют слабое двупреломление (наведенную анизотропию), особенно гранаты ряда гроссуляр — андрадит из контактово-метаморфических или метасоматических пород. Причинами могут быть упорядочение катионов, остаточные деформации структуры, замещение  $4H^+ \rightarrow Si^{4+}$  и др. Двупреломление часто исчезает в результате выдержки оптически анизотропных кристаллов при температуре выше 800 °С.

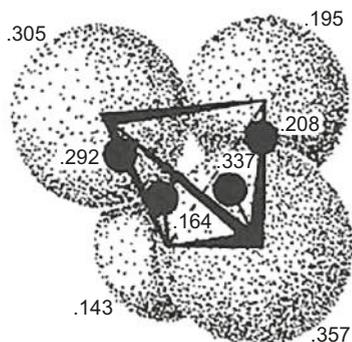


Рис. 11.2. Тетраэдр гидрогроссуляра. Цифрами указаны координаты  $z$  атомов (по [102, p. 50])

Расшифровка структуры гидрогроссуляра  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$ , выполненная с использованием дифракции нейтронов и рентгеновских лучей, показала [102, p.49–51] изоструктурность данного граната его безводному аналогу в *пр. гр.*  $la3d$  и подтвердила замещение  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow 4\text{H}^+$ . На рис. 11.2 виден кислородный тетраэдр, центрированный не одним катионом  $\text{Si}^{4+}$ , а четырьмя  $\text{H}^+$ . Каждый атом водорода наиболее прочно связан с одним из четырех атомов кислорода в тетраэдре на расстояниях  $\text{O—H} = 0.95 \text{ \AA}$ .

Глядя на рис. 11.2, нетрудно понять, почему замещение  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow 4\text{H}^+$  характерно именно для ортосиликатов. Действительно, с выходом из тетраэдра  $\text{SiO}_4$  центрального атома  $\text{Si}^{4+}$  в тетраэдр должны войти четыре атома водорода  $4\text{H}^+$ , т. е. по одному на каждый атом кислорода, в результате чего кислород становится группой  $\text{OH}^-$ . А это допустимо для концевых атомов кислорода.

**Группа оливина (olivine group): *форстерит* (forsterite)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$**  (ICSD # 34233) и ***фаялит* (fayalite)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$**  (ICSD # 5628, 34817), ромбич. с., *пр. гр.*  $Pbnt$ ,  $a = 4.76\text{--}4.82$ ,  $b = 10.2\text{--}10.5$ ,  $c = 5.98\text{--}6.11 \text{ \AA}$  для непрерывного изоморфного ряда  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $Z$  4, *к. ч.* Si 4, Mg, Fe 6 (октаэдры M1, M2) [102].

Стержень кристаллической структуры (рис. 11.3) являются ленты из соединенных по ребрам октаэдров M1 и присоединившихся к ним в виде зубцов октаэдров M2. Ленты сцепляются между собой изолированными тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  благодаря соизмеримости ребер тетраэдров и мелких октаэдров, характерной для «первой главы» кристаллохимии силикатов. Распределение  $\text{Mg}^{2+}$  ( $R = 0.72 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.78 \text{ \AA}$ ) по позициям M1 и M2 почти статистическое.

Оливины демонстрируют также определяющую роль катионного мотива, в данном случае реберносвязной ленты октаэдров  $\text{MO}_6$ , к которой присоединяются анионы  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Не менее выразительный пример беловского принципа приспособляемости анионного мотива к стержню из катионных полиэдров дает диопсид (см. рис. 13.2).

Структуру оливина удобно рассматривать как искаженную гексагональную плотнейшую упаковку атомов O, в которой  $\frac{1}{2}$  октаэдрических пустот заполнена двухвалентными катионами, а  $\frac{1}{8}$  тетраэдрических пустот — атомами Si.

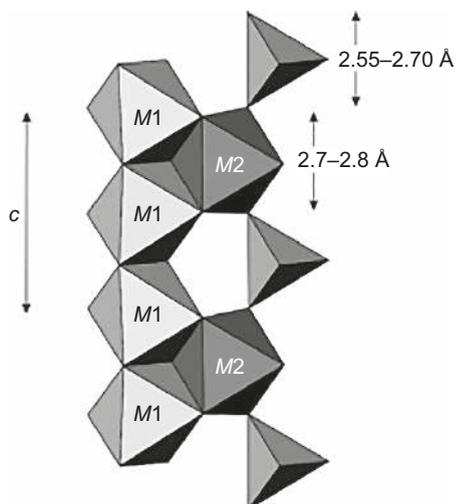


Рис. 11.3. Фрагмент структуры оливина. Стержень из реберносвязных октаэдров M1, зубцы октаэдров M2 и анионные тетраэдры SiO<sub>4</sub>, соизмеримые по ребрам с октаэдрами M1 — типичная картина «первой главы» кристаллохимии силикатов

**Монтichelлит (monticellite) CaMgSiO<sub>4</sub>** имеет структуру оливина, но с упорядоченным распределением катионов: Ca<sup>2+</sup> ( $R = 1.00 \text{ \AA}$  по классической системе радиусов) входит преимущественно в более крупные и менее правильные октаэдры M2. Симметрия вещества при этом не изменяется, поскольку позиции M1 и M2 относятся к разным правильным системам точек, даже если в них размещаются атомы одного химического элемента (напр., магний в форстерите MgMgSiO<sub>4</sub>). Параметры решетки монтichelлита больше, чем оливинов (ICSD # 34591): ромбич. с., *np. гр.* *Pbnm*,  $a = 4.82$ ,  $b = 11.11$ ,  $c = 6.38 \text{ \AA}$ ,  $D_x = 3.04 \text{ г/см}^3$ .

Изоструктурным оливину является борат *синхалит (sinhalite) MgAlBO<sub>4</sub>*, кристаллы которого многие десятилетия отождествлялись с оливином как драгоценные камни.

**С. т. топаза (topaz) Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>** (ICSD # 52358). Встречается преимущественно ромбическая модификация, известна также *триклинная*, переход триклинный — ромбический топаз происходит при 950 °C [106]. Ромбич. с., *np. гр.* *Pbnm*,  $a = 4.65$ ,  $b = 8.79\text{--}8.83$  (с увеличением размера при замещении OH → F),  $c = 8.39 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.56 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Si 4 (тетраэдр 4O), Al 6 (октаэдр 4O2F).

*Двойной оксид* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, в котором один атом O замещен двумя атомами F.

Структура *топаза* [106] представляет собой четырехслойную плотнейшую упаковку ...ABACABAC..., в ней слои атомов кислорода чередуются со слоями OF<sub>2</sub>; фтор обычно замещается гидроксильными группами, статистически распределенными между атомами F; третья часть октаэдрических пустот заполнена атомами Al, двенадцатая часть тетраэдрических пустот занята атомами Si.

В качестве основных структурных единиц в топазе выделяют бесконечные коленчатые цепочки вдоль оси *c* из пар реберносвязных октаэдров AlO<sub>6</sub> и соединяющих их через вершины одиночных тетраэдров SiO<sub>4</sub>.

**Структуры модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ .** Существуют три полиморфные модификации двойного оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , или  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ : *кианит*, *андалузит* и *силлиманит* [107; 108]. В структуре каждой из этих модификаций весь Si располагается только в тетраэдрах, а один независимый Al — в октаэдрах. Различие модификаций заключается в том, что оставшийся Al имеет координацию 6 в кианите, 5 — в андалузите и 4 — в силлиманите. Причем в силлиманите тетраэдры  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  связываются между собой через общие вершины в цепочки. По этой причине силлиманит, оставаясь островным силикатом, оказывается цепочечным алюмосиликатом.

Среди двойных оксидов алюминия и кремния андалузит является фазой низких давлений, кианит — фазой высоких давлений, а силлиманит — фазой высоких температур и давлений. Тем не менее все три фазы существуют в природе в атмосферных условиях как угодно долго.

**С. м. кианита (*kyanite*)  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$**  (ICSD # 167295), *трикл. с., пр. гр.  $P\bar{1}$* ,  $a = 7.13$ ,  $b = 7.85$ ,  $c = 5.77 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.05$ ,  $\beta = 101.12$ ,  $\gamma = 105.98^\circ$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.66 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, Al 6 (октаэдры).

Структура кианита может рассматриваться как искаженная кубическая плотнейшая упаковка атомов кислорода. На 5 атомов O плотнейшей упаковки приходится 5 октаэдрических позиций, из которых заполнены 2; из 10 тетраэдрических позиций заполнена только одна. Октаэдры  $\text{AlO}_6$  соединяются между собой через общие ребра в бесконечные зигзагообразные цепи вдоль оси [001] с зигзагом в плоскости (100), что определяет совершенную спайность по этой плоскости.

**С. м. андалузита (*andalusite*)  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$**  (ICSD # 172725), *ромбич. с., пр. гр.  $Pnmm$* ,  $a = 7.80$ ,  $b = 7.90$ ,  $c = 5.56 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.15 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, Al 6 (октаэдр) и 5 (тригональная дипирамида). Половина атомов алюминия занимает октаэдры, которые, связываясь друг с другом через ребра, образуют прямые колонки вдоль оси [001]. Вторая половина атомов Al располагается в искаженных тригональных дипирамидах с редким для Al координационным числом 5. Пары таких дипирамид, связанных между собой через ребра, соединяют соседние колонки октаэдров друг с другом. Параллельно колонкам октаэдров (оси c) проявляются наименьшее тепловое расширение ( $\alpha_c \ll \alpha_b < \alpha_a$ ) и две системы спайности по (110) и (100).

**С. м. силлиманита (*sillimanite*)  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$**  (ICSD # 66330), *ромбич. с., пр. гр.  $Pbnm$* ,  $a = 7.48$ ,  $b = 7.67$ ,  $c = 5.77 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.25 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, Al 4 (тетраэдр) и 6 (октаэдр).

Атомы Al поровну распределяются между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями, вследствие чего силлиманит является алюмосиликатом алюминия. Октаэдры  $\text{AlO}_6$  образуют прямые реберносвязные колонки вдоль [001], сходные с андалузитовыми. Каждый тетраэдр  $\text{AlO}_4$  делит три вершины с тремя соседними тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  с образованием двойных цепей, вытянутых также вдоль [001], что определяет его волокнистость и хорошую спайность по (010) — все перечисленные плоскости параллельны оси цепочек c. Как и в случае андалузита, термическое расширение силлиманита оказывается в несколько раз слабее вдоль прочных цепочек (ось c), чем вдоль осей a и b.

## 11.2. СТРУКТУРЫ ДИОРТОСИЛИКАТОВ

Известны линейные группы из 2, 3, 4, 5, 8, 9 и 10 кремнекислородных тетраэдров, более широко распространены группы из двух тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , делящих общую вершину с образованием диортогруппы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (см. разд. 10.5). Разнообразие таких групп определяется взаимной ориентировкой тетраэдров и величиной угла  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Между собой диортогруппы соединяются крупными катионами  $\text{M}$ .

На рис. 10.4, б были представлены основные черты размерного согласования ребра крупного октаэдра с высотой диортогруппы. Это согласование легло в основу созданной Н. В. Беловым кристаллохимии силикатов с крупными катионами ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{TR}$  и др.). В качестве иллюстраций ко «второй главе» кристаллохимии силикатов [98] рассмотрим структуры куспидина (изолированные диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ ) [99], ксонотлита (цепочки и кольца диортогрупп) и данбурита (каркас из диортогрупп).

**С. т. куспидина  $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F},\text{OH})_2$ .** Структура расшифрована Р. Ф. Смирновой и соавторами [99]. Она сложена изолированными диортогруппами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  (см. рис. 10.4 и комментарии к нему) и представлена на рис. 11.4. Структура куспидина положена в основу кристаллохимии силикатов с крупными катионами.

**С. т. ксонотлита  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ .** Одна из разновидностей волластонита  $\text{CaSiO}_3$ , содержит небольшое количество воды. И в этой структуре, расшифрованной Х. С. Мамедовым и Н. В. Беловым, основным мотивом структуры являются колонки из  $\text{Ca}$ -октаэдров, сцепляющихся одним из своих ребер не с отдельными диортогруппами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , а с цепочками и кольцами диортогрупп (рис. 11.5). Это объясняет рассмотрение ксонотлита среди диортосиликатов, как это было предложено Брэггом и Кларингбуллом в [7]. Диортогруппы из тетраэдров, спаренных в вертикальном направлении, чередуются и скрепляются в цепочки с диортогруппами, спаренными в поперечном направлении, с образованием кольца из восьми тетраэдров  $\text{SiO}_4$ .

**С. т. тортвейтита (*thortveitite*)  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$**  (ICSD # 26682), *монокл. с., пр. гр.*  $C2/m$ ,  $a = 6.56$ ,  $b = 8.58$ ,  $c = 4.74 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.1^\circ$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 3.3 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.*  $\text{Si } 4$ ,  $\text{Sc } 6$  (октаэдр) [109].

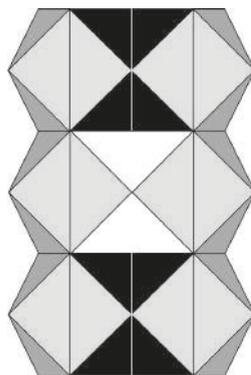


Рис. 11.4. Кристаллическая структура куспидина [99]

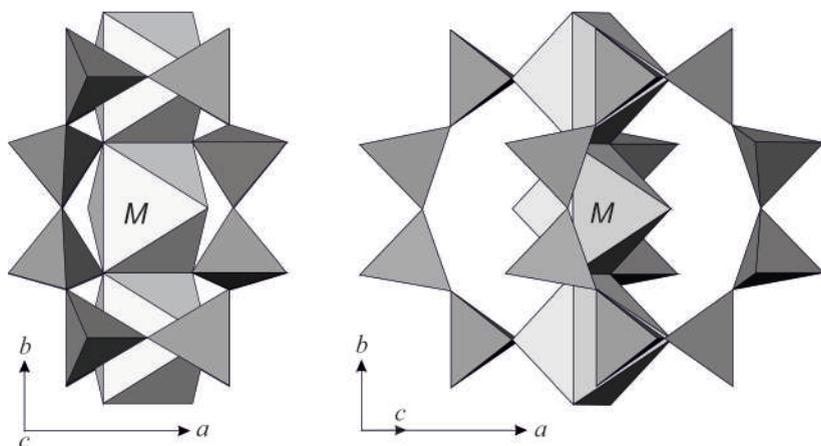


Рис. 11.5. Структура ксонотлита. Согласование четырех диортогрупп  $\text{Si}_2\text{O}_7$  (кольца из 8 тетраэдров) с колонкой крупных октаэдров  $\text{CaO}_6$

Общий для двух тетраэдров (мостиковый) атом O расположен в центре инверсии, благодаря чему угол  $\text{Si—O—Si} = 180^\circ$  (связи коллинеарны), а тетраэдры «смотрят» в разные стороны. Скандий находится в октаэдре  $\text{ScO}_6$ , каждый такой октаэдр расположен между двумя группами  $\text{Si}_2\text{O}_7$ .

**С. т. гемиморфита (hemimorphite)  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**  (ICSD # 30792), ромбич. с., пр. гр.  $\text{Im}m2$ ,  $a = 8.34$ ,  $b = 10.72$ ,  $c = 5.12 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 3.5 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, Zn 4 (тетраэдр 3O и OH) [110].

Угол  $\text{Si—O—Si} = 151^\circ$ , мостиковый O расположен на пересечении двух плоскостей симметрии в вершинах и центре ромбической ячейки, тетраэдры обращены в одну сторону, Zn занимает тетраэдры из трех атомов O и одной группы OH, молекулы воды не входят в первую координационную сферу катионов.

**Пироэлектрик.** При нагревании до  $500^\circ\text{C}$  непрерывно теряются изолированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  без нарушения прозрачности кристаллов, группы OH выходят при более высоких температурах с разрушением структуры.

**С. т. данбурита (danburite).** Дальнейшее развитие кристаллохимии силикатов с крупными катионами проявилось при расшифровке и анализе каркасной структуры данбурита [111].  **$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$**  (ICSD # 20590), ромбич. с., пр. гр.  $\text{P}n\text{am}$ ,  $a = 8.01$ ,  $b = 8.75$ ,  $c = 7.71 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.02 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, B 4, Ca 8.

Структура этого боросиликата примечательна тем, что тетраэдры  $\text{SiO}_4$  образуют диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , а тетраэдры  $\text{BO}_4$  — диортогруппы  $\text{B}_2\text{O}_7$  [7]. Кальций координирован восемью атомами кислорода. Вместе кремне- и борокислородные диортогруппы, соединяясь через общие атомы кислорода, формируют каркас подобно тому, как тетраэдры  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  совместно образуют полевошпатовый каркас, т. е. эта структура может быть также рассматриваться в каркасных. К группе данбурита относятся малеевит  $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и пековит  $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Подобие *данбурита* и *анортита* можно было ожидать из сходства химических формул *боросиликата*  $\text{CaV}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (данбурит) и *алюмосиликата*  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит). Примечательно, что в тетраэдрах  $\text{TO}_4$  среднее расстояние  $\text{Si—O} = 1.62 \text{ \AA}$  приблизительно настолько же больше ( $0.15 \text{ \AA}$ ) расстояния  $\text{B—O} = 1.47 \text{ \AA}$ , насколько оно меньше ( $0.13 \text{ \AA}$ ) расстояния  $\text{Al—O} = 1.75 \text{ \AA}$ . Атомы Si и Al, как и атомы Si и B, располагаются в своих структурах упорядоченно, т.е. не смешиваются в одном типе тетраэдров. Принципиальным различием структур анортита и данбурита является то, что в структуре анортита каждый тетраэдр  $\text{SiO}_4$  окружен четырьмя тетраэдрами  $\text{AlO}_4$  и наоборот, в то время как в структуре данбурита каждая диортогруппа  $\text{Si}_2\text{O}_7$  связана с тремя соседними диортогруппами  $\text{B}_2\text{O}_7$ .

### 11.3. СИЛИКАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППЫ $\text{SiO}_4$ И $\text{Si}_2\text{O}_7$ В ОДНОЙ СТРУКТУРЕ

Два типа полианионов (группы  $\text{SiO}_4$  и  $\text{Si}_2\text{O}_7$ ) встречаются в структуре минералов *везувиян*  $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$ , *эпидот*, *цоизит*  $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ . В качестве примера рассмотрим эпидот, структура расшифрована Н. В. Беловым и И. М. Румановой [112]. С обзорными статьями по эпидотам можно познакомиться в работе [113].

***С. т. эпидота (epidote)  $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Si}_2\text{O}_7(\text{O,OH})$***  (ICSD # 24700), *монокл. с., пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $a = 8.96$ ,  $b = 5.63$ ,  $c = 10.30 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115.4^\circ$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 3.42 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, Al 6, Ca 8* [112].

Центры всех тетраэдров (атомы Si) находятся на плоскости симметрии. Группы  $\text{SiO}_4$  и  $\text{Si}_2\text{O}_7$  связаны друг с другом реберносвязными цепочками октаэдров  $\text{AlO}_6$ , вытянутыми вдоль оси  $b$ . Полиэдр  $\text{CaO}_8$  неправильный.

В соответствии с выдвинутым Н. В. Беловым положением о приспособляемости кремнекислородных полианионов к катионному мотиву, эту структуру следует рассматривать как состоящую из стержней связанных по ребрам октаэдров  $\text{AlO}_6$ , соединенных между собой кремнекислородными группами  $\text{SiO}_4$  и  $\text{Si}_2\text{O}_7$  в каркас.

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1961. 68 с.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
- Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 388 с.
- Либау Ф. Структурная химия силикатов / пер. Д. Ю. Пушаровского. М.: Мир, 1988. 412 с.
- Epidotes / eds A. Liebscher, G. Franz // Rev. Miner. Vol. 56. Miner. Soc. America. Washington, 2004. 646 p.
- Orthosilicates / ed. by R. G. Burns // Rev. Miner. Geochem. Vol. 5 (2<sup>nd</sup> ed.) Miner. Soc. America. Washington, 1980. 450 p.

## Глава 12. КОЛЬЦЕВЫЕ СИЛИКАТЫ

В исторически первой систематике силикатов Брэгга — Махачки (см. разд. 10.3) упоминались три типа кольцевых силикатов с тройными, четверными и шестерными кольцами (рис. 12.1). И хотя эти силикаты остаются наиболее распространенными кольцевыми силикатами в природе, согласно Ф. Либау, сейчас среди минералов и синтетических соединений встречаются также кольца из 3, 4, 6, 8, 9, 12 и 18 тетраэдров  $\text{SiO}_4$  [8]. Наиболее распространены, наверное, кольцевые силикаты с шестерными кольцами — берилл и родственные ему минералы, а также боросиликаты группы турмалина. Если же говорить о присутствии колец в структурах различных силикатов, то преобладающими оказываются четверные, шестерные и восьмерные кольца, например в каркасных структурах полевых шпатов. В этом разделе рассматриваются только кольцевые силикаты.

### 12.1. СТРУКТУРЫ БЕРИЛЛА И РОДСТВЕННЫХ ЕМУ МИНЕРАЛОВ

**С. т. берилла (*beryl*)**  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (ICSD # 31891), *гексаг. с., пр. гр. P6/mcc*,  $a = 9.21$ ,  $c = 9.17 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 2.64 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Si 4, Be 4, Al 6. Структура расшифрована У.Л. Брэггом [114].

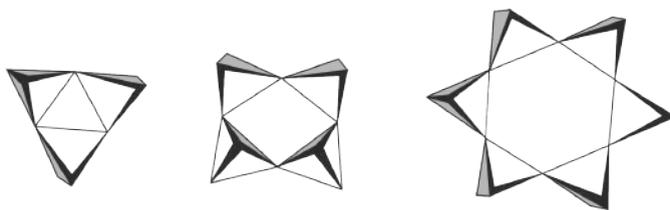


Рис. 12.1. Кольца из 3, 4 и 6 тетраэдров  $\text{SiO}_4$  [8]

Шестерные кольца  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  «нанизываются» колодами на каждую ось шестого порядка, образуя большие сквозные каналы, между колодами располагаются атомы Ве в тетраэдрах, каждый из которых связывает между собой четыре кольца (2 сверху и 2 снизу), и атомы Al в октаэдрах, «сшивающие» по шесть колец (3 сверху и 3 снизу). На рис. 12.2 приведены две версии изображения структуры: шариковое представление (рис. 12.2, а), выполненное автором расшифровки Л. Брэггом, и полиэдрическое изображение, введенное позже Л. Полингом (рис. 12.2, б). Сопоставление шариковой модели структуры с полиэдрической показывает, что шариковое представление может нести большую информацию, в то время как полиэдры оказываются более наглядными образами структуры.

Несмотря на кажущееся слоистое строение *берилл* не проявляет спайности. Это объясняется тем, что расположенные параллельно друг другу кольца связываются между собой небольшими атомами бериллия и алюминия, химические связи которых с атомами кислорода (особенно Ве—О) сопоставимы по прочности со связями Si—О, т. е. с учетом атомов Ве берилл можно рассматривать как бериллосиликат каркасного строения, подобно полевым шпатам и кварцу.

Центросимметричность берилла не позволяет ожидать проявления им таких физических свойств, как пьезо- и пироэлектричество, генерация второй и последующих гармоник. При отсутствии центра инверсии и проявлении бериллом подобных свойств можно было бы приобрести в нем аналога кварца по совокупности свойств, полезных при эксплуатации в средствах связи, аудио- и видеотехнике: устойчивость в атмосферных условиях, отсутствие спайности и хорошая шлифуемость, стабильность в работе. А пока природа радуется разновидностями берилла — зеленым *изумрудом* и голубым *аквамарином* — одними из красивейших драгоценных камней.

Путем замещения в кольце  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  берилла одного атома кремния на алюминий можно прийти к родственной структуре *кордиерита*  $\text{Al}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{AlSi}_5)\text{O}_{18}$ .

**С. т. кордиерита (*cordierite*)**  $\text{Al}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{AlSi}_5)\text{O}_{18}$ , (ICSD # 100489), ромбич. с., пр. гр. *Sсст*,  $a = 17.12$ ,  $b = 9.75$ ,  $c = 9.36 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 2.56 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, Al 4, Mg и Fe 6.

Структура сходна со структурой берилла. Анионом, вместо кольца  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ , является кольцо  $[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]^{13-}$  большего отрицательного заряда. Компенсация заряда достигается увеличением содержания трехвалентного катиона. Al и Si занимают тетраэдры упорядоченно.

**С. т. индиалита (*indialite*)**  $\text{Al}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{AlSi}_5)\text{O}_{18}$ . При высоких температурах (830 °С и более) Al и Si в тетраэдрах кордиерита разупорядочиваются с образованием *индиалита* — высокотемпературного полиморфа (*P6/mcc*) кордиерита.

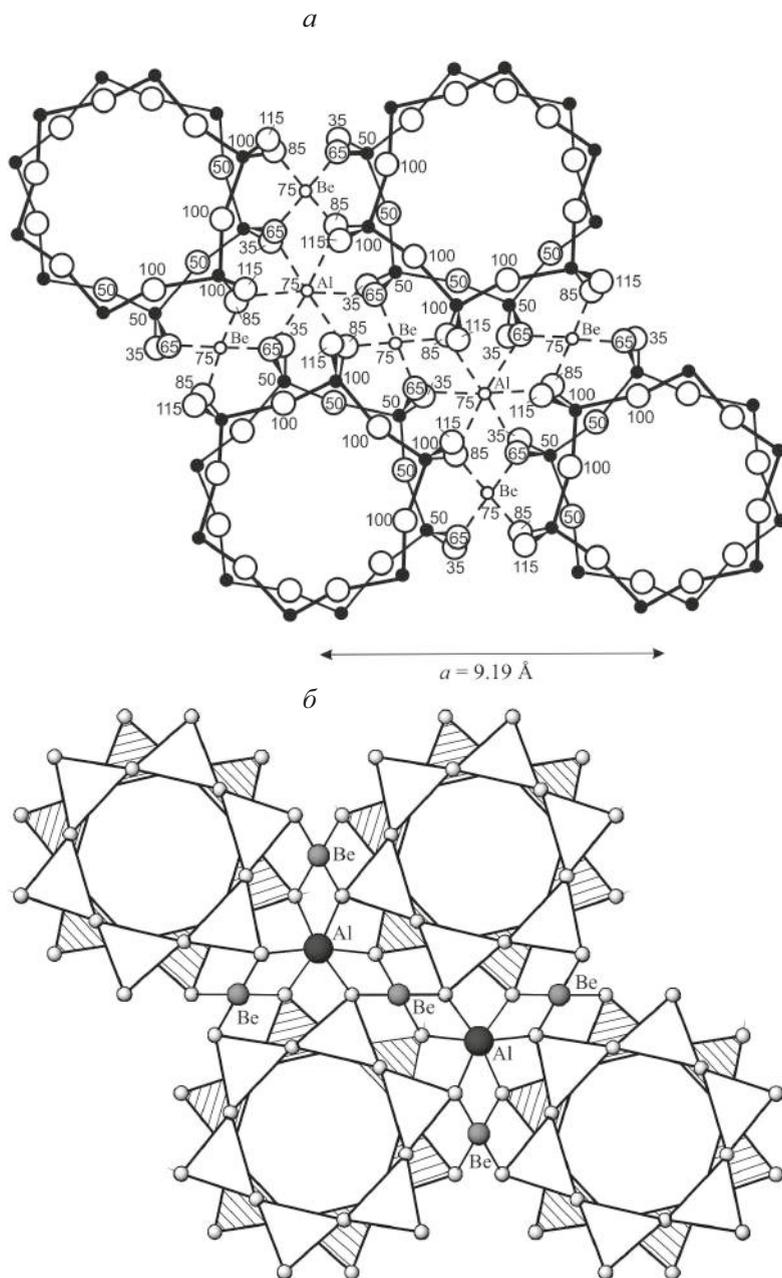


Рис. 12.2. Структура берилла  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ : *a* — шариковое изображение, обозначены кольца  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , плоскости симметрии расположены на высотах 0, 50, перекрывающиеся атомы кислорода симметрично смещены [7]; *b* — полиэдрическое полинговское<sup>1</sup> изображение [20]

<sup>1</sup> Полиэдрическое изображение кристаллических структур предложил Л. Полинг [13].

## 12.2. ГРУППА ТУРМАЛИНА

**Номенклатура турмалинов.** По данным из словаря минеральных видов М. Флейшера [115], в группу турмалинов входят девять боросиликатов. Из них наиболее распространенными являются *шерл* (*shorl*) ( $\text{NaFe}^{2+}_3\text{Al}_6\dots$ ), *эльбаит* (*el-baite*) ( $\text{Na}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6\dots$ ), *дравит* (*dravite*) ( $\text{NaMg}_3\text{Al}_6\dots$ ) и члены изоморфных рядов *шерл-дравит* (изовалентный изоморфный ряд  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}$ ) и *шерл-эльбаит* (гетеровалентный ряд  $2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Li}, \text{Al}$ ). Переменному составу турмалинов отвечает гамма цветов от розового — у эльбаита до почти черного — у шерлов. Вследствие анизометричного строения турмалины сильно плеохроируют<sup>2</sup> от бесцветного до желтого и желто-коричневого цветов — для дравитов и в глубоких зеленых и коричневых тонах — для железистых турмалинов. Благодаря этому свойству из темноокрашенных турмалинов издавна готовили *поляроиды*.

Современная номенклатура минералов этой супергруппы представлена в [116]. Она основана на химической систематике с использованием обобщенной структурной формулы турмалина:  $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{T}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3\text{V}_3\text{W}$ , где наиболее распространенными ионами являются  $X = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+$ , вакансия, обычно обозначаемая символом  $\square$ ;  $Y = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $Z = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $T = \text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}$  и  $\text{B}^{3+}$ ;  $V = \text{B}^{3+}$ ;  $W = \text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ ; и  $W = \text{OH}^-, \text{F}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ . Наиболее меняется состав в позициях  $X, Y, Z, W$  и  $V$ . Супергруппу турмалинов можно разделить на несколько групп и подгрупп. Первичное деление основано на заселенности  $X$ -позиции, которая дает щелочные, кальциевые или  $X$ -вакантные группы. Поскольку каждая из этих основных групп включает ионы различного заряда, следующее деление внутри каждой группы (на несколько подгрупп) обусловлено гетеровалентными замещениями между позициями.

**Структуры минералов группы турмалина (*tourmaline*)**  $(\text{Na},\text{Ca})(\text{Mg},\text{Li},\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Mn})_3(\text{Al},\text{Fe}^{3+},\text{Cr})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$ , *тригон. с.*,  $R3m$ ,  $a = 16.0, c = 7.17 \text{ \AA}$ ,  $Z 1$ , *к. ч.* Si 4, B 3, мелкие катионы имеют *к. ч.* 6, относительно крупные катионы (Na, Ca) располагаются в каналах.

Шестерные кольца  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  в структуре турмалинов (рис. 12.3, *a*) находятся на тройных осях; основания тетраэдров при этом оказываются приблизительно перпендикулярными к этим осям, вершины тетраэдров обращены в одну сторону [7; 8; 36]. Три изолированных треугольника  $\text{BO}_3$ , лежащие в одной плоскости и параллельные друг другу, чередуются с кольцами вдоль тройной оси. Анионы 4O и 2(OH) образуют октаэдр  $Y$  ( $\text{Mg},\text{Li},\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ ), эти октаэдры связывают воедино колонку из колец ( $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) и треугольников  $\text{BO}_3$  вокруг тройной оси. Колонки скрепляются вместе по горизонтали октаэдрами  $Z$  ( $\text{Al},\text{Fe}^{3+},\text{Cr}^{3+}$ )

<sup>2</sup> Плеохроизм (от др.-греч. πλέων больше + χρώμα цвет) — многоцветность в зависимости от направления колебаний световой волны.

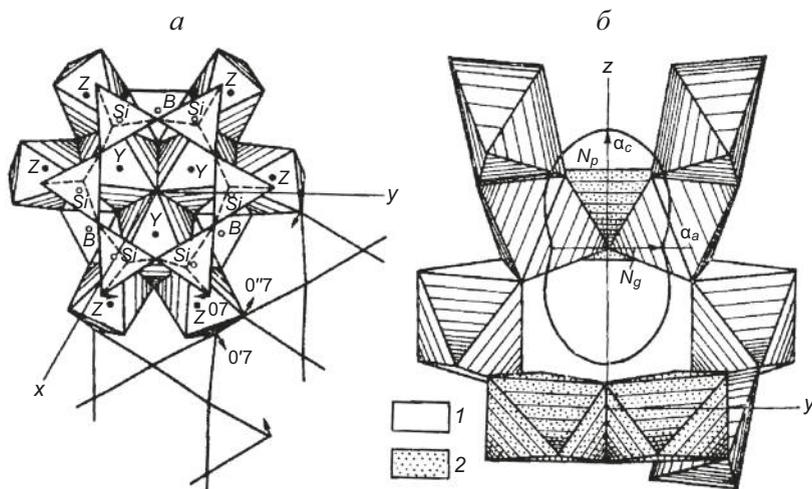


Рис. 12.3. Общие черты кристаллической структуры турмалинов [36]: *a* — изображение структуры в плоскости, перпендикулярной к оси *c*; *б* — изображение структуры в плоскости, параллельной оси *c*, в сопоставлении с фигурой коэффициентов расширения и ориентировкой осей оптической индикатрисы в этой плоскости; цифрой 1 обозначены октаэдры *Z*, 2 — *Y*

из  $\text{SiO}_4$  и  $\text{OH}$ . На рис. 12.3, *a* октаэдры *Z* и *Y* представлены в плоскости *xу*, на рис. 12.3, *б* — вдоль оси *z*. Атомы *Na* и *Ca* размещаются в пустотах *X* на тройных осях.

Структура турмалина полярна, вследствие чего он является типичным пьезоэлектриком, т.е. при изменении температуры кристалл турмалина поляризуется (центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в нем не совпадают). Как любой пьезоэлектрик (термоэлектрический преобразователь), турмалин является также пьезоэлектриком (электромеханическим преобразователем), т.е. спонтанная поляризация в нем и появление электрического поля могут достигаться не только путем изменения температуры, но также при деформировании кристалла.

В отличие от берилла, в турмалинах расположение колец  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  и изолированных треугольников  $\text{VO}_3$ , параллельное друг другу и плоскости (001), проявляется в прочностных свойствах подобно слоистости (рис. 12.3, *б*): вдоль нормали к слоям (001) турмалины демонстрируют максимальное термическое расширение ( $\alpha_c$ ) и наименьший показатель преломления ( $n_p$ ). Это находит объяснение в том, что кольца прочно объединены между собой в главной плоскости октаэдрами *Z* (*Al*,  $\text{Fe}^{3+}$ , *Cr*), в то время как вдоль главной оси они связаны катионами менее высоковалентных металлов в октаэдрах *Y* (*Mg*, *Li*, *Al*,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ).

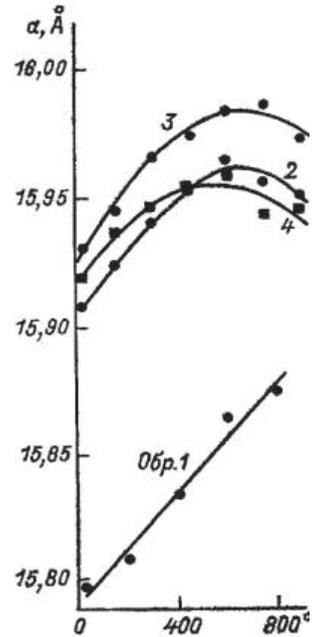


Рис. 12.4. Температурная зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки турмалинов с различным содержанием двухвалентного железа [36]: обр. 1 —  $(\text{Na}_{0.52}\text{Ca}_{0.08}\text{K}_{0.02})_{0.52}(\text{Al}_{2.16}\text{Li}_{0.52}\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}^{3+}_{0.02})_{2.93}\text{Al}_{6.00}\text{B}_{2.94}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{27}(\text{OH}_{2.99}\text{O}_{0.92}\text{F}_{0.09})_{4.00}$ ; обр. 2 —  $(\text{Na}_{0.35}\text{Ca}_{0.02})_{0.37}(\text{Fe}^{2+}_{0.70}\text{Al}_{1.64}\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{0.03}\text{Ti}_{0.01})_{3.00}\text{Al}_{6.00}\text{B}_{3.00}\text{Si}_{6.00}\text{O}_{27}(\text{OH}_{3.95}\text{O}_{0.05})_{4.00}$ ; обр. 3 —  $(\text{Na}_{0.65}\text{Ca}_{0.14})_{0.79}(\text{Fe}^{2+}_{0.56}\text{Fe}^{3+}_{0.10}\text{Mg}_{1.15}\text{Al}_{0.86}\text{Li}_{0.016}\text{Mn}_{0.18})_{3.01}\text{Al}_{6.00}\text{B}_{3.00}\text{Si}_{6.00}\text{O}_{27}(\text{OH}_{3.25}\text{O}_{0.75})_{4.00}$ ; обр. 4 —  $(\text{Na}_{0.65}\text{Ca}_{0.02})_{0.67}(\text{Fe}^{2+}_{0.98}\text{Al}_{1.30}\text{Li}_{0.72}\text{Mg}_{0.01})_{3.00}\text{Al}_{6.00}\text{B}_{3.00}\text{Si}_{6.00}\text{O}_{27}(\text{OH}_{3.72}\text{O}_{0.28})_{4.00}$

**Термическое поведение турмалинов** существенно зависит от содержания в них двухвалентного железа. В работе [117] (см. также [36]) описаны термические деформации турмалинов различного химического состава (рис. 12.4). Ячейку минимального объема имеет обр. 1, содержащий 2.16 Al в  $\gamma$ -октаэдре по сравнению с 0.86–1.64 в других образцах. Для обр. 1 зависимость параметров ячейки от температуры в первом приближении линейная, для остальных образцов она нелинейная. На рис. 12.4 приведена такая зависимость для параметра  $a$  турмалинов. Поскольку обр. 1 не содержит двухвалентного железа, а другие образцы его содержат, то нелинейность связывали с присутствием ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а термические деформации рассматривали как сумму теплового расширения и химических (композиционных) деформаций, происходящих вследствие замещения  $\text{Fe}^{2+}$  ионом  $\text{Fe}^{3+}$ . Собственно тепловое расширение наблюдали на обр. 1, оно проявляется наиболее интенсивно вдоль главной оси:  $\alpha_c > \alpha_a$ .

Для железистых турмалинов ( $\text{Fe}^{2+}$ ) в атмосфере воздуха при 400–500°C начинается окисление железа по схеме  $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = 2\text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$ , т.е. сохранение валентного баланса достигается одновременным замещением групп  $\text{OH}^-$  ионами  $\text{O}^{2-}$ . Происходящее при этом замещение двухвалентного железа (расстояние  $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-} = 2.14 \text{ \AA}$ ) трехвалентным ( $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-} = 2.01 \text{ \AA}$ ) сопровождается уменьшением параметра  $a$  (рис. 12.4). Уменьшение параметра в большей степени проявляется в обр. 4, содержащем 0.98  $\text{Fe}^{2+}$ , чем в обр. 2 и 3, содержащих 0.70 и 0.56  $\text{Fe}^{2+}$  соответственно. В интервале 550–650°C для разных образцов компоненты деформаций (тепловое расширение и сжатие за счет замещения  $\text{Fe}^{2+}$  ионом  $\text{Fe}^{3+}$ ) компенсируют друг друга, и расширение отсутствует. При более высоких температурах преобладает сжатие.

### 12.3. СИЛИКАТЫ С ТРОЙНЫМИ И ЧЕТВЕРНЫМИ КОЛЬЦАМИ

**С. т. бенитоита (*benitoite*)**  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$  (ICSD # 36185), *тригон. с., пр. гр.  $\bar{P}6c2$* ,  $a = 6.60$ ,  $c = 9.71 \text{ \AA}$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 3.75 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Si 4, Ti 6, Ba 6. Структура *бенитоита* расшифрована Захариасеном [118], она напоминает структуру берилла (см. рис. 12.2), в которой шестерные кольца заменены тройными. Кольца связываются атомами Ti и Ba, причем как Ti, так и Ba связывают по шесть колец с образованием октаэдра  $\text{TiO}_6$  и более крупного 6-вершинника  $\text{BaO}_6$ .

**Структура минералов группы аксинита (*axinite*)**  $(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+})_3\text{Al}_2(\text{BO}_3)(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH})$ , *трикл. с., пр. гр.  $P1$* , например *аксинит*  $(\text{Fe}, \text{Ca}_2)\text{Al}_2(\text{BO}_3)(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})$  (ICSD # 26915):  $a = 7.15$ ,  $b = 9.20$ ,  $c = 8.96$ ,  $\alpha = 91.7^\circ$ ,  $\beta = 98.4^\circ$ ,  $\gamma = 77.3^\circ$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 3.43 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Si 4, B 3, Al 4 (3O и OH) и 6 (6O), Fe, Mg и Mn 6 (4O и 2(OH)), Ca 10. Структура описана в [7].

К группе аксинита относятся *магнезиоаксинит* (*magnesio-axinite*)  $(\text{CaMg}\dots)$ , *манганаксинит* (*manganaxinite*)  $(\text{Ca}_2\text{Mn}\dots)$ , *тинценит* (*tinzenite*)  $((\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}^{2+}\dots)_3)$  (ICSD # 93936) и *ферроаксинит* (*ferro-axinite*)  $(\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\dots)$  [115]. Структура этих боросиликатов основана на изолированных четверных кольцах  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , плоскость которых приблизительно параллельна (010) [7, с. 210–212]. Кольца переложены плоскими треугольными радикалами  $\text{BO}_3$ , но не имеют с ними общих атомов кислорода. Соединяются кольца и треугольники друг с другом через Fe, Mn, Al и Ca.

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 388 с.

Либау Ф. Структурная химия силикатов / пер. Д. Ю. Пушаровского. М.: Мир, 1988. 412 с.

Henry D. J., Novák M., Hawthorne F. C. et al. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // Am. Miner. 2011. Vol. 96. P. 895–913.

## Глава 13. ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СИЛИКАТЫ И АЛЮМОСИЛИКАТЫ

В силикатах известны цепочки из вершинносвязанных тетраэдров с периодом в 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 12 и 24 тетраэдра  $\text{SiO}_4$  [8]. Наиболее распространена в природе **пироксеновая цепочка** в два тетраэдра (рис. 13.1, *а*), на ней основаны важнейшие цепочечные породообразующие минералы — **пироксены** [119] с *однорядной* пироксеновой цепочкой и **амфиболы** [120] с *двухрядной* цепочкой-лентой (рис. 13.1, *б*). Внешне представители этих двух групп различаются по характеру спайности: под углом  $93^\circ$  — у пироксенов и  $56^\circ$  — у амфиболов.

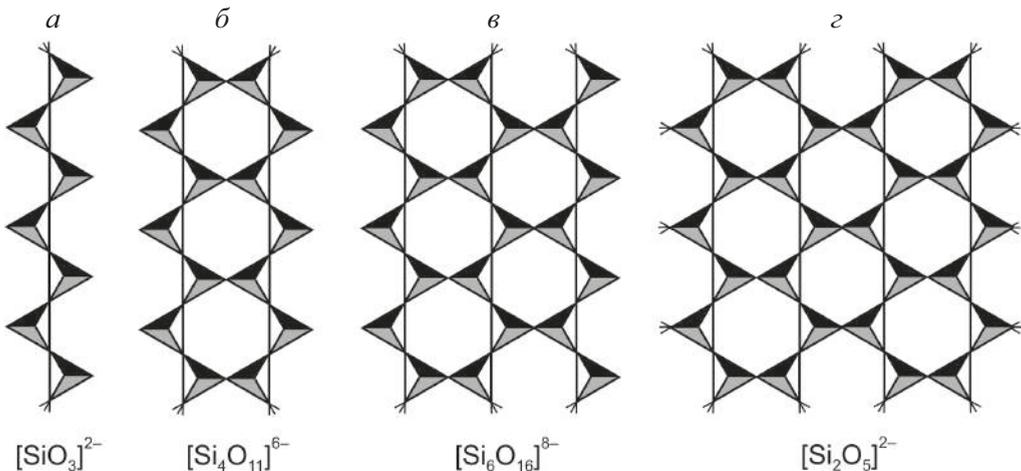


Рис. 13.1. Бесконечные цепи, ленты и сетки вершинносвязанных тетраэдров  $\text{TO}_4$ : *а* — пироксеновая (однорядная) цепочка  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  и производные от нее цепи-ленты; *б* — двухрядная (амфиболовая)  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  лента; *в* — трехрядная  $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$  лента и т. п. вплоть до бесконечнорядной в двух измерениях тетраэдрической сетки  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  (*г*)

### 13.1. РАЗНООБРАЗИЕ ЦЕПОЧЕК, КРАТНЫХ ПИРОКСЕНОВОЙ

Простейшая, *метагерманатная*, цепочка в один тетраэдр присутствует в германатах, но не встречается в силикатах. Дело в том, что ион  $\text{Ge}^{4+}$  ( $R_{\text{кр.}} = 0.53 \text{ \AA}$ ) крупнее иона  $\text{Si}^{4+}$  ( $R_{\text{кр.}} = 0.40 \text{ \AA}$ ). И потому при переходе от метагерманатной цепочки  $\text{GeO}_3$  к метасиликатной  $\text{SiO}_3$  расстояние между тетраэдрами  $\text{TO}_4$  заметно сокращается, центральные атомы Т оказываются чрезмерно сближенными, под действием сил их расталкивания цепочка разрушается. Иной, более «просторной», является пироксеновая цепочка с тем же радикалом  $\text{SiO}_3$  (рис. 13.1, а). В ней два атома О каждого тетраэдра являются мостиковыми, а два других, концевых атома О, способны образовывать связи с катионами М (щелочными, щелочноземельными, переходными и другими металлами) или с другими цепочками.

Пироксеновая цепочка, соединившись через концевые атомы кислорода с другой такой же цепочкой, превращается в *амфиболовую ленту* (в англоязычной литературе ее чаще называют *цепочкой*) (рис. 13.1, б), порождая амфиболы. После пироксеновой цепочки и амфиболовой ленты ярким событием в кристаллохимии стало обнаружение трехрядной ленты. Присоединение к амфиболовой ленте третьей пироксеновой цепочки и приводит к *трехрядной ленте* (цепочке) (рис. 13.1, в), затем — к *четырёхрядной* и т. д., в пределе — к *бесконечнорядной ленте* или бесконечной в двух измерениях *тетраэдрической сетке* (рис. 13.1, г), которая является основной строительной единицей слоистых силикатов.

### 13.2. СТРУКТУРЫ ПИРОКСЕНОВ (PYROXENES)

Как пироксены, так и амфиболы бывают моноклинными и ромбическими. Кристаллическое строение всех пироксенов и амфиболов можно понять, зная структуру диопсида. «Двойникование» моноклинной элементарной ячейки диопсида приводит к ячейке ромбических пироксенов. Удвоение ширины пироксеновой цепочки до амфиболовой ленты переводит моноклинные пироксены в моноклинные амфиболы, а ромбические пироксены — в ромбические амфиболы.

Структуры всех моноклинных пироксенов представляют собой искаженную плотнейшую упаковку атомов кислорода, в тетраэдрических пустотах которой располагаются атомы Si, а в октаэдрических — катионы Ca, Mg, Fe, Na и др. Тупой угол между гранями октаэдра в плотнейшей упаковке равен  $109^\circ$ , поэтому угол  $\beta$  всех моноклинных пироксенов близок к этой величине.

#### *Моноклинные пироксены (Clinopyroxenes)*

*С. т.* диопсида (*diopside*)  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  (ICSD # 152227), монокл. с., пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 9.71$ ,  $b = 8.89$ ,  $c = 5.24 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.8^\circ$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.23 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, Mg 6, Ca 8.

Пироксеновые цепочки  $\text{SiO}_3$  связаны между собой катионами Mg и Ca, которые занимают две кристаллографически неэквивалентные системы позиций M1

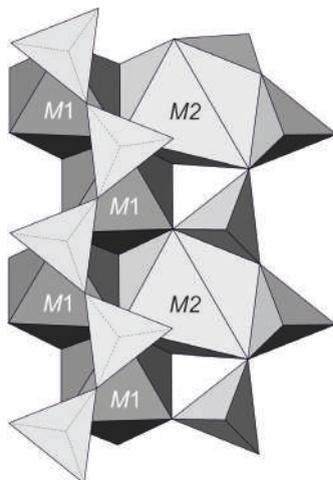


Рис. 13.2. Основные черты структуры клинопироксенов

и M2 (рис. 13.2). Меньшие по размеру катионы Mg имеют октаэдрическое окружение M1 шестью атомами O, причем каждый из шести O связан только с одним Si, т. е. является концевым. Крупные ионы Ca в позициях M2 имеют восемь ближайших O: 6 концевых и 2 мостиковых.

Как уже говорилось, тетраэдры  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  образуют зигзагообразную вершинно-связную пироксеновую цепочку. Небольшие октаэдры  $\text{M1O}_6$  также образуют зигзагообразную реберно-связную цепочку. Кристаллическая структура диопсида строится на метрическом согласовании этих двух зигзагов. Естественным является вопрос, какая из этих цепочек играет роль стержня структуры, а какая — приспособливается к стержню? Сопоставим два ответа на этот вопрос, данные создателями кристаллохимии силикатов Л. Брэггом и Н. В. Беловым в их заочной дискуссии (см. разд. 10.5).

В этой полемике Л. Брэгг выразил уверенность в том, что наиболее «жесткими» фрагментами структуры силикатов являются их кремнекислородные полианионы. Н. В. Белов, напротив, выдвинул **принцип приспособляемости тетраэдрических анионов к катионному мотиву**. Весь последующий опыт подтвердил справедливость принципа приспособляемости. Это и не удивительно, ведь реберное сочленение координационных полиэдров катионов оставляет структуре много меньше возможности для проявления шарнирных деформаций, нежели объединение полиэдров через вершину (узел шарнира).

На рис. 13.2 представлены основные черты кристаллической структуры диопсида в полиэдрах: на нижнем уровне проходит зигзагообразная колонка связанных по ребрам октаэдров M1, видно приспособление к этой жесткой колонке тетраэдрической цепочки  $[\text{SiO}_3]_{\infty}$ .

К структурному типу диопсида  $\text{M2M1}[\text{SiO}_3]_2$  относятся следующие минералы:

Минерал	M2	M1
<i>Диопсид (diopside)</i>	Ca	Mg
<i>Геденбергит (hedenbergite)</i>	Ca	Fe <sup>2+</sup>
<i>Эгирин (aegirine)</i>	Na	Fe <sup>3+</sup>
<i>Космохлор (kosmochlor)</i>	Na	Cr
<i>Жадеит (jadeite)</i>	Na	Al
<i>Сподумен (spodumene)</i>	Li	Al

Полиэдр M2 изменяется в этом ряду от 8-вершинника в диопсиде до 6-вершинника (октаэдра) в сподумене. «Зубчатое» расположение катионов M2 определяет их второстепенное значение в формировании структуры и даже допускает «вымывание» Li-зубцов из структуры сподумена без ее разрушения.

В «Общей кристаллохимии» [4] на рис. 9.7 представлены фигуры коэффициентов термического расширения  $\alpha$  структур типа диопсида (напомним, что каждый радиус-вектор такой фигуры выражает величину  $\alpha$  в данном направлении). В комментариях к рисунку отмечается резкая анизотропия расширения кальциевых клинопироксенов, следствием чего является склонность к термическому уплотнению слагаемых ими пород, образованию в них микротрещин и более широкому протеканию в таких породах процессов метасоматоза и рудоотложения.

**С. т. клиноэнстатита (clinoenstatite) MgMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** (ICSD # 24270), *монокл. с., пр. гр.* P2<sub>1</sub>/c,  $a = 9.62, b = 8.83, c = 5.19 \text{ \AA}, \beta = 71.67^\circ, Z 4, D_x = 3.19 \text{ г/см}^3, \kappa. \text{ ч. Si } 4, \text{ Mg } 6.$

Это полиморфная модификация ромбического энстатита. Структура подобна диопсидовой и отличается от нее: 1) пониженной симметрией (P2<sub>1</sub>/c вместо C2/c); 2) присутствием двух типов пироксеновых цепочек вместо одного у диопсида; 3) шестерной координацией Mg в обеих позициях M2 и M1, вместо 8 — для Ca в M2 и 6 — для Mg в M1 в диопсиде. К структурному типу клиноэнстатита M2M1(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> относятся:

Минерал	M2	M1
<i>Клиноэнстатит (clinoenstatite)</i>	Mg	Mg
<i>Клиноферросилит (clino)</i>	Mg	Fe <sup>2+</sup>
<i>Пижонит (pigeonite)</i>	Mg, Fe <sup>2+</sup> , Ca	Mg, Fe <sup>2+</sup>

### **Ромбические пироксены (Orthopyroxenes)**

Структуры распространенных ромбических пироксенов могут быть представлены как результат условного «двойникования» (комментарии даны далее) элементарных ячеек моноклинных пироксенов с сохранением основных особенностей структуры.

**С. т. гиперстена MgFe<sup>2+</sup>(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** (ICSD # 173084), *ромбич. с., пр. гр.* Pbca,  $a = 18.43, b = 8.95, c = 5.27 \text{ \AA}, Z 8, D_x = 3.13 \text{ г/см}^3, \kappa. \text{ ч. Si } 4, \text{ Mg, Fe } 6.$

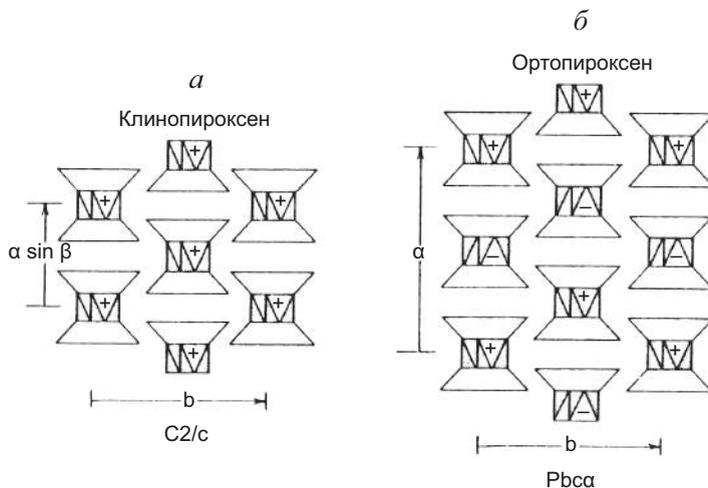


Рис. 13.3. Брусковое представление пироксенов [119]. Каждый «брус» представлен двумя обращенными друг к другу бесконечными вдоль оси  $c$  тетраэдрическими цепочками (светлые трапеции) и заключенной между ними цепочкой вершинносвязанных октаэдров M1:  $a$  — в моноклинных пироксенах ориентировка октаэдров M1 одинакова во всех брусках (знак «+»);  $b$  — в ромбических ориентировка противоположная в чередующихся вдоль оси  $a$  брусках («+» и «-»)

Наиболее распространенный структурный тип ромбических пироксенов получается, если взять моноклинную ( $m$ ) ячейку диоксида, развернуть ее на  $180^\circ$  вокруг оси  $a$  относительно другой такой же ячейки, после чего приложить эти ячейки друг к другу по плоскости  $bc$ . Образующаяся в результате такого «двойничкования» ромбическая ( $p$ ) ячейка имеет удвоенный параметр  $a_p = 2a_m$  и те же, что в моноклинной ячейке, параметры  $b$  и  $c$ . В остальном структура остается такой же, как в моноклинном пироксене.

К структурному типу гиперстена  $M1M2(\text{SiO}_3)_2$  относятся следующие минералы.

Минерал	M1	M2	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å
<b>Энстатит</b>	Mg	Mg	18.23	8.80	5.18
<b>Гиперстен</b>	Mg	Fe	18.43	9.06	5.26
<b>Ферросилит</b>	Fe	Fe	18.23	8.24	5.20

Рассмотренный выше разворот одной моноклинной ячейки относительно другой такой же ячейки меняет ориентировку октаэдров  $\text{MO}_6$ . Это помечается на брусковом изображении структуры ромбического пироксена сменой знака «+» на «-» (рис. 13.3). Естественно, что такое чередование октаэдров разной ориентировки

нарушает периодичность и приводит к удвоению величины параметра  $a$  ромбических пироксенов по сравнению с моноклинными.

**С. т. протозэнстатита  $MgMg(SiO_3)_2$**  (ICSD # 26489, 31288), *ромбич. с., пр. гр.  $Pbcn$* ,  $a = 9.25$ ,  $b = 8.74$ ,  $c = 5.32 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 3.1 \text{ г/см}^3$ , *к. ч.* Si 4, Mg 6.

Это третья (после энстатита и клиноэнстатита) высокотемпературная модификация  $MgSiO_3$ . Элементарная ячейка в два раза меньше энстатитовой, т. е. приблизительно равна ячейке моноклинных пироксенов. Изменение угла  $\beta$  от  $108^\circ$  до  $90^\circ$  достигается путем небольших деформаций структуры ( $a$  не «двойникованием» диопсидовой ячейки, как в случае *с. т.* гиперстена).

### 13.3. «БРУСКОВОЕ» ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ОСНОВАННЫХ НА ПИРОКСЕНОВЫХ ЦЕПОЧКАХ

В пироксеновой цепочке (см. рис. 13.1, *a*) основания тетраэдров в первом приближении параллельны друг другу, а противоположные основаниям свободные (апикальные) вершины (атомы кислорода) направлены в одну сторону. Поэтому для образования связей между двумя соседними параллельными друг другу цепочками апикальные атомы кислорода таких цепочек должны быть обращены друг к другу, как это показано, например, на рис. 14.1 в случае слоев. В результате между цепочками образуются октаэдрические пустоты, в которых размещаются катионы  $M$ : двухвалентные металлы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и др. или мелкие щелочные металлы  $Na^+$ ,  $Li^+$  в сочетании с трехвалентными катионами  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ . Октаэдры  $MO_6$ , соединяясь между собой через общие ребра, образуют бесконечные зигзагообразные цепи, параллельные пироксеновым цепочкам. Вместе две «смотрящие друг на друга» тетраэдрические цепочки и заключенная между ними октаэдрическая цепочка образуют *бесконечный «брусок»* (рис. 13.3).

Брусковое представление пироксеновых, согласно [119; 121], и амфиболовых [120] структур является более высокой ступенью обобщения по сравнению с шариковым или простым полиэдрическим изображениями. Особенно информативным оказывается изображение брусков с торца (см. рис. 13.3). Можно видеть, что бруски параллельны друг другу и оси  $c$  и что располагаются они по принципу плотнейшей упаковки, т. е. каждый брусок имеет шесть таких же ближайших соседних брусков. Знаки «+» на октаэдрах означают, что все октаэдры в клинопироксенах одинаково ориентированы.

Брусковое изображение типичного ромбического пироксена (см. рис. 13.3, *б*) отличается от изображения моноклинного пироксена только ориентировкой октаэдров, о чем подробнее говорится ниже.

Наконец, бруски амфиболов шире пироксеновых в два раза пропорционально ширине амфиболовой цепочки.

Для трех- и более  $n$ -рядных структур бруски шире пироксеновых в три и  $n$  раз соответственно. Принципы же брускового представления для всех структур, основанных на пироксеновых цепочках различной кратности, одинаковы:

- тетраэдрические цепочки «смотрят» друг на друга;
- две такие цепочки и заключенная между ними октаэдрическая цепочка образуют брусок;
- бруски параллельны друг другу и упакованы по принципу плотнейшей упаковки;
- с торца брусков хорошо различимы все катионные позиции (в амфиболах — М1–М3, М4 и А).

### 13.4. СТРУКТУРЫ АМФИБОЛОВ (*AMPHIBOLES*)

Хорошо известно, что две однорядные пироксеновые цепочки (см. рис. 13.1, а), соединенные общими атомами кислорода, дают двухрядную *амфиболовую ленту (цепочку)* (см. рис. 13.1, б). При этом между цепочками возникают кольца из шести тетраэдров, которые в идеализированном случае имеют дитригональную симметрию, в кольцах находятся группы  $\text{OH}^-$  или замещающие их ионы  $\text{F}^-$  (рис. 13.4). Свободные вершины тетраэдров ориентированы одинаково таким образом, что одна из сторон ленты оказывается составленной основаниями тетраэдров, другая их вершинами.

В амфиболовой цепочке имеется два типа тетраэдров  $\text{SiO}_4$ :  $\text{T}(1)\text{O}_4$  с тремя мостиковыми и одним концевым атомом кислорода и  $\text{T}(2)\text{O}_4$  с двумя мостиковыми и двумя концевыми О, эти тетраэдры крупнее и менее правильные. Примесные трехвалентные катионы Al, реже  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающие кремний, локализуются в основном в позициях  $\text{T}(1)$ .

Структура амфибола строится следующим образом. Тетраэдрические ленты попарно обращены друг к другу свободными вершинами, которыми захватываются ионы Mg, Fe, Al, Mn, Ti с образованием октаэдров  $\text{MO}_6$  трех типов: М(1), М(2) и М(3). Эти октаэдры, связываясь друг с другом через ребра, образуют бесконечную октаэдрическую ленту, расположенную между двумя тетраэдрическими лентами. Такая трехслойная лента имеет форму бесконечного бруска. Две стороны бруска ограничены основаниями тетраэдрических лент, т.е. сложены атомами кислорода, валентность которых скомпенсирована (если в тетраэдрах располагаются только атомы Si).

Химические связи внутри бруска значительно прочнее, чем между ними. Этим и объясняется характерная призматическая спайность амфиболов.

Для всех амфиболов треугольные грани оснований тетраэдров и параллельные им треугольные грани октаэдров, с которыми эти тетраэдры связаны, имеют противоположную ориентировку.

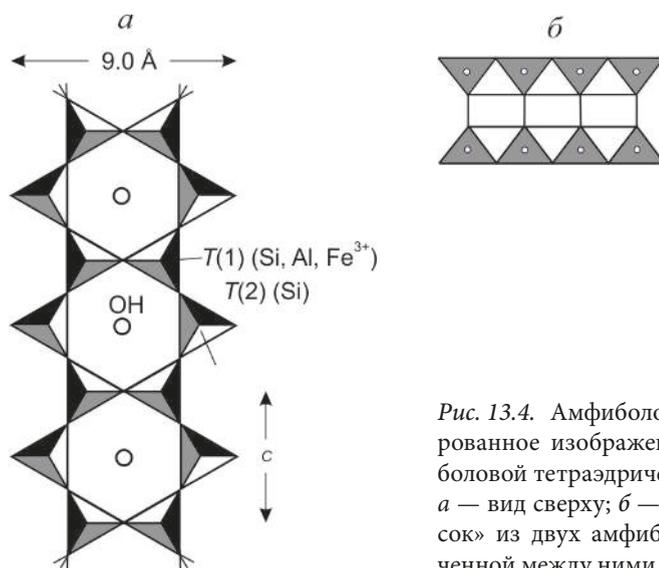


Рис. 13.4. Амфиболовая лента. Идеализированное изображение двухрядной амфиболовой тетраэдрической ленты  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ : *a* — вид сверху; *b* — вид с торца, или «брусков» из двух амфиболовых лент и заключенной между ними октаэдрической ленты

Трехслойные бруски в структуре всех амфиболов плотно упакованы по принципу плотнейшей упаковки (рис. 13.5). Между каждой тройкой соседних брусков находятся позиции  $M(4)$ , форма которых может быть различной в зависимости от свойств заполняющих их катионов. Между каждой парой соседних брусков, обращенных друг к другу основаниями тетраэдрических лент, имеется колонка 12- и 8-вершинников  $A$ , которые заполняются крупными щелочными катионами или остаются свободными.

Среди природных амфиболов выделяются три структурных типа, из которых два являются моноклинными (наиболее распространенный — тип  $C2/m$  и менее распространенный — тип  $P2_1/m$ ) и один — ромбическим ( $Pnma$ ). Рис. 13.5 позволяет увидеть различия между моноклинными и ромбическими амфиболами: моноклинные строятся из брусков одинаковой ориентировки (знак «+» на рис. 13.5, *a*), в то время как для ромбических амфиболов характерно чередование вдоль оси *a* брусков противоположной ориентировки (знаки «+» и «-» на рис. 13.5, *b*).

Упаковка атомов  $O$  в амфиболах близка к плотнейшей, слои упаковки параллельны  $(100)$ , заполнение пустот послойное: тетраэдрические слои чередуются с октаэдрическими.

Структурную формулу как моноклинных, так и ромбических амфиболов можно представить в следующем виде:



В качестве примеров ниже указано распределение катионов по позициям структуры некоторых амфиболов.

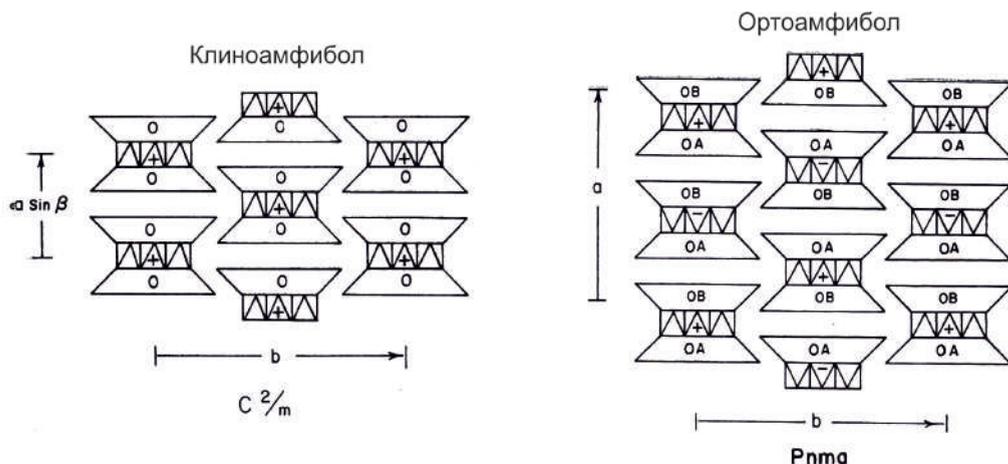


Рис. 13.5. Брусковое представление моноклиных «+» и ромбических «±» амфиболов [120]

Минерал	Пр. гр.	A	M(4)	M(1-3)	T
<b>Тремолит</b> ( <i>tremolite</i> ) $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	$C2/m$	—	$\text{Ca}_2$	$\text{Mg}_5$	$\text{Si}_8$
<b>Эденит</b> ( <i>edenite</i> ) $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	$C2/m$	Na	$\text{Ca}_2$	$\text{Mg}_5$	$\text{Si}_7\text{Al}$
<b>Глаукофан</b> ( <i>glaucophane</i> ) $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	$C2/m$	—	$\text{Na}_2$	$\text{Mg}_3\text{Al}_2$	$\text{Si}_8$
<b>Антофиллит</b> ( <i>anthophyllite</i> ) $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	$Pnma$	—	$\text{Mg}_2$	$\text{Mg}_5$	$\text{Si}_8$

**С. т. тремолита** (*tremolite*)  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  (ICSD # 46173), монокл. с., пр. гр.  $C2/m$ ,  $a = 9.84$ ,  $b = 18.0$ ,  $c = 5.28 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.7^\circ$ ,  $Z 2$ ,  $D_x = 2.98 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, Mg 6, Ca 8.

Первой среди амфиболов была определена структура моноклинного тремолита. Оси  $a$ ,  $c$  и угол  $\beta$  тремолита равны диопсидовым, а параметр  $b$  удвоен в соответствии с удвоенной шириной амфиболовой ленты (рис. 13.4). Более того, структуры диопсида и тремолита оказались идентичными в проекции на плоскость  $ac$ ; различаются они лишь расположением атомов вдоль оси  $b$ .

К с. т. тремолита относятся также другие кальциевые безглиноземистые амфиболы: **актинолит**  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  и **ферроактинолит**  $\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ , они образуют непрерывный изоморфный ряд благодаря замещению  $\text{Mg} - \text{Fe}^{2+}$ , причем магниевые члены ряда распространены в природе гораздо шире железистых.

**С. т. антофиллита** (*anthophyllite*)  $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  (ICSD # 30254), ромбич. с., пр. гр.  $Pnma$ ,  $a = 18.5$ ,  $b = 17.9$ ,  $c = 5.27 \text{ \AA}$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 2.96 \text{ г/см}^3$ , к. ч. Si 4, Mg 6.

В ромбическом амфиболе параметр  $a$  удваивается по сравнению с моноклинным амфиболом за счет чередования вдоль оси  $a$  брусков «+» и «-» (см. рис. 13.5, б).

Брэгг и Кларингбулл отметили следующую взаимосвязь между параметрами элементарных ячеек основных типов пироксенов и амфиболов: «Удвоение структуры... приводит к переходу моноклинного минерала *диопсида* в ромбический минерал *энстатит*. При этом размер оси  $a$  увеличивается с 9.71 до 18.20 Å. Диопсид, характеризующийся одинарными цепочками из тетраэдров, превращается в *тремолит* при спаривании этих цепочек путем отражения в плоскости, параллельной (010). При этом происходит удвоение длины оси  $b$  от 8.89 Å для диопсида до 17.8 Å для тремолита. В структуре *антофиллита* имеет место сочетание этих двух процессов, в результате чего образуется ромбический амфибол... Если принять за единичные следующие средние значения:  $a = 9.7$  Å ( $a' = 9.7 \times \sin 74^\circ = 9.3$  Å),  $b = 8.8$  Å,  $c = 5.25$  Å, то длины осей можно представить следующим образом: *Диопсид abc Тремолит a2bc Энстатит 2a'bc Антофиллит 2a'2bc* [7, с. 235].

### 13.5. МНОГОРЯДНЫЕ ЛЕНТЫ

Таким образом, присоединение к пироксеновой цепочке еще одной такой же цепочки приводит к двухрядной амфиболовой ленте (см. рис. 13.1, б). Этими двумя типами цепочек — однорядной пироксеновой и двухрядной амфиболовой — и ограничивалось на протяжении полувека разнообразие бесконечных тетраэдрических лент, производных от пироксеновой цепочки, как в минералогии, так и в химии. Это устоявшееся убеждение было поколеблено в результате яркого открытия в области кристаллохимии, сделанного треть столетия назад учеными нескольких институтов нашей страны во главе с профессором В. А. Дрицем: обнаружения трехрядных кремнекислородных лент (см. рис. 13.1, в) в описываемом ниже соединении.

**C. m.  $\text{NaMg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}\text{OH}](\text{OH})_2$**  [122; 123]. Этот *волоknистый силикат*, названный его авторами ОН-фазой, был обнаружен в продуктах опытов по изучению механизма образования амфиболовых асбестов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . В гомогенном виде он был синтезирован при  $t = 500$  °C и  $p = 1000$  атм. Дифракция рентгеновских лучей от ориентированного препарата, осажденного на предметное стекло, позволила определить принадлежность новой фазы к *моноклинной сингонии*, *пр. гр.* C2/c, с параметрами ячейки  $a = 10.132$ ,  $b = 27.12$ ,  $c = 5.257$ ,  $\beta = 106.54^\circ$ ,  $Z 4$ ,  $D_x = 2.78$  г/см<sup>3</sup> (ICSD # 4330). Полученные значения  $a$ ,  $c$  и  $\beta$  очень близки к клинопироксеновым и клиноамфиболовым. На этом основании авторами была выдвинута модель структуры ОН-фазы, подобная структурам пироксенов и амфиболов в проекции на плоскость (010), но отличающаяся от них расположением атомов вдоль оси  $b$  (рис. 13.6).

В этой модели основу структуры составляют ленты, образованные тремя пироксеновыми цепочками, соединенными общими атомами кислорода. Состав и валентность таких лент выражается формулой  $n(\text{Si}_3\text{O}_8)^{4-}$ . Ленты, параллельные оси  $c$ , соединяются между собой катионами Na и Mg. Данная модель дала хорошее соответствие вычисленных по ней и измеренных интенсивностей рентгеновских лучей.

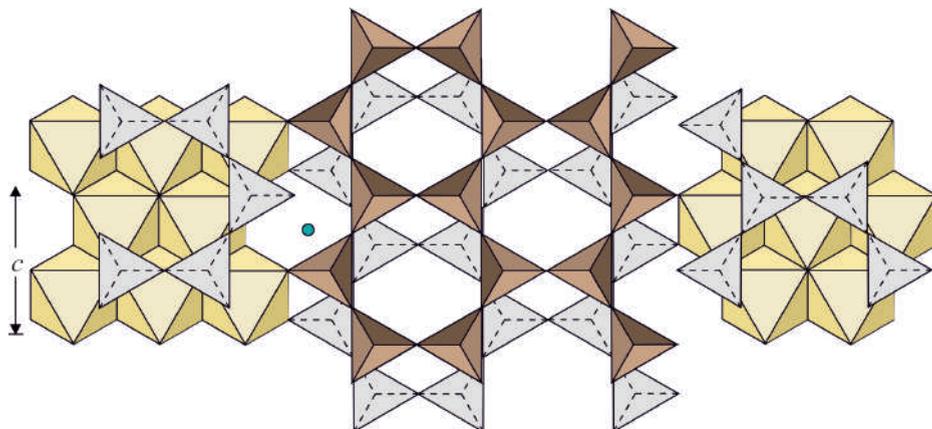


Рис. 13.6. Схематическое изображение структуры «волокнистой фазы», основанной на трехрядной кремнекислородной ленте

Точечные электронограммы от микромонокристаллов дали практически те же значения параметров ячейки, что и рентгенография поликристаллов. Микродифракционные исследования позволили подтвердить также общий мотив структуры и особенно наличие трех пироксеновых цепочек в ленте.

Авторы открытия трехрядной ленты ОН-фазы пишут: «Следует отметить, что возможность существования многорядных кремнекислородных лент в структурах Ва-силикатов впервые указана Н.В.Беловым еще в 1947 г., но экспериментально трехрядные ленты обнаружены лишь в 1971 г. в результате структурного определения синтетического  $\text{Ba}_4[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$  [124]. Главное отличие в строении кремнекислородных лент в  $\text{Ba}_4[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$  и  $\text{NaMg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}\text{OH}](\text{OH})_2$  состоит в том, что в первой структуре тетраэдры ориентированы в двух противоположных направлениях, тогда как во второй все образующие ленту тетраэдры ориентированы в одном направлении. Другими словами, в исследуемой структуре, так же как и в пироксенах, амфиболах и слоистых силикатах, кремнекислородные радикалы полярны. С этой точки зрения кремнекислородную ленту из трех пироксеновых цепочек в  $\text{NaMg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}\text{OH}](\text{OH})_2$  можно рассматривать... как промежуточное звено между слоистыми силикатами и амфиболами» [122].

«При нагревании трехрядного силиката на воздухе происходит его переход в пироксен и затем, с последующим плавлением, в форстерит (процесс десилификации). Полученные данные могут быть использованы при изучении природных процессов минералообразования, в особенности в случаях превращений слоистых силикатов в цепочечные в различных гидротермальных средах. Это тем более существенно, что не исключено существование в природе структур с многорядными лентами, идентификация которых могла быть затруднена, например, из-за близости дифракционных картин ОН-фазы и талька» [122].

В это же время в системе  $\text{BaO}-\text{Si}_2\text{O}_5$  были обнаружены неполярные трехрядные ( $\text{Ba}_4[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ ), четырехрядные ( $\text{Ba}_5[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$ ) и пятирядные ( $\text{Ba}_6[\text{Si}_{10}\text{O}_{26}]$ ) ленты [124; 125] (см. также [8]), переходящие в слои ( $\text{Ba}[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ). С тех пор многорядные

ленты стали обычным явлением в продуктах синтеза многорядных лент, переходящих в слоистые силикаты и им подобные соединения. Был также обнаружен *природный трехрядный силикат джимтомпсонит*  $(\text{Mg,Fe})_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{32}](\text{OH})_4$  (ICSD # 100657).

### 13.6. ТРУБЧАТЫЕ СИЛИКАТЫ

Особое место в кристаллохимии занимают трубчатые силикаты [8; 44, с.142]. В качестве примера рассмотрим *чароит* [126; 127].

По мере того как иссякали залежи уральского, непревзойденного по тонкости, изяществу и разнообразию рисунка *малахита*, символом России становился чароит<sup>1</sup>, названный его первооткрывательницей «русским чудом» (рис. 13.7).

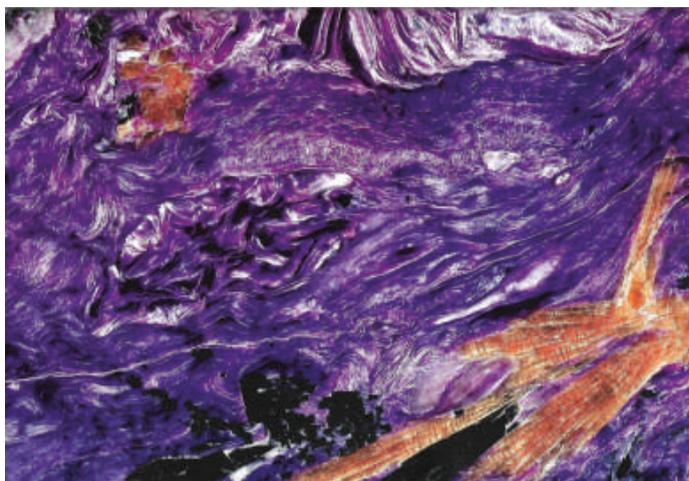
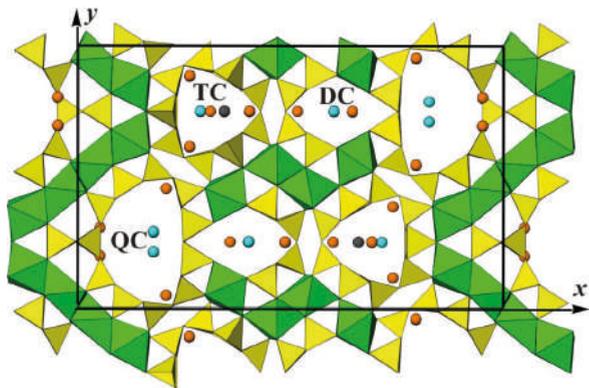


Рис. 13.7. Полированный образец породы, обогащенной чароитом (сиреневый разных оттенков вплоть до белого); присутствуют также пинноксит (рыжий), эгирин (черный), кварц (серый) [127]

Минерал был найден и описан В. П. и Ю. Г. Роговыми, назван чароитом по месту находки, на водоразделе рек Токко и Чара, на месторождении «Сиреневый камень» Мурунского щелочного массива, и утвержден как новый минерал в 1978 г. [126].

<sup>1</sup> Данный раздел написан инициатором и основным автором расшифровки кристаллической структуры чароита И. В. Рождественской (кафедра кристаллографии СПбГУ). Структуру чароита расшифровывали более 10 лет, так как (помимо сложности структуры (см. рис. 13.8)) отсутствовали монокристаллы, и расшифровку вели с использованием данных порошковой дифракции и высокоразрешающей микроскопии.

Рис. 13.8. Проекция структуры чароита на плоскость (001) [127, с. 67]. Зеленым цветом обозначены октаэдры, желтым — тетраэдры; небольшие кружки — катионы  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и молекулы  $H_2O$  внутри кремнекислородных радикалов (DC), (TC) и (QC) (обозначения радикалов расшифрованы в тексте)



Чароит относится к щелочным кальциевым силикатам, основными компонентами которых являются кремний, кальций, калий, натрий, кислород, фтор и гидроксильная группа. Кристаллохимическая формула может быть представлена как  $(K,Sr,Ba,Mn)_{15-16}(Ca,Na)_{32}[(Si_{70}(O,OH)_{180})](OH,F)_{4.0}nH_2O$ .

Структурная формула чароита  $(K,Sr,Ba,Mn)_{15-16}(Ca,Na)_{32}[(Si_6(O,OH)_{17})_2(Si_{12}(O,OH)_{30})_2(Si_{17}(O,OH)_{43})_2](OH,F)_{4.0}nH_2O$ ,  $Z = 1$ , *пр. гр.*  $P2_1/m$ . Структура чароита (рис. 13.8) содержит три различных типа кремнекислородных радикалов, образованных трехзвенными цепочками тетраэдров, проходящими вдоль [001]. Радикалы расположены между лентами реберно-поделенных Ca- и Na-октаэдров. Катионы  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и молекулы  $H_2O$  находятся внутри кремнекислородных радикалов (трубок). Выделяются три типа радикалов: трехзвенная двойная лента (DC)  $[Si_6O_{17}]^{10-}$  — ксонотлитовая лента; трубчатый циклично-разветвленный трехзвенный тройной радикал (TC)  $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ , встреченный ранее в структуре синтетического  $Li_2Mg_2[Si_4O_{11}]$  [128]; новый трубчатый гибридный трехзвенный четверной радикал (QC)  $[Si_{17}O_{43}]^{18-}$ .

Метрические соотношения между ребрами октаэдров и трехзвенными силикатными радикалами позволяют тетраэдрическому радикалу присоединяться к колонке октаэдров двумя различными путями со сдвигом  $\cong 3.65 \text{ \AA}$  вдоль оси  $z$ . Такие сдвиги приводят к образованию нескольких политипов чароита.

Ниже приведены параметры элементарных ячеек двух наиболее часто встречающихся модификаций. **Чароит-90**:  $a = 32.072(2)$ ,  $b = 19.671(1)$ ,  $c = 7.155(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.00(1)^\circ$  [129]. **Чароит-96**:  $a = 32.272(1)$ ,  $b = 19.671(2)$ ,  $c = 7.155(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.36(2)^\circ$  [130].

Радикалы чередуются вдоль оси  $x$ . Горизонтальные  $Si_2O_7$  группы каждого радикала связывают отдельные группы Ca-октаэдров таким образом, что апикальные кислороды  $Si_2O_7$  групп соседних радикалов присоединяются к различным вершинам вертикальных ребер октаэдров. Вследствие этого соседние радикалы сдвинуты относительно друг

друга на половину трансляции вдоль оси  $z$ , а элементарная ячейка представляет собой модуль с фиксированным взаимным положением трех различных радикалов. Такие модули составляют слой, параллельный плоскости (100), они чередуются вдоль оси  $x$ .

При образовании политипов сдвиг модулей происходит между гибридным трехзвенным квадрупольным радикалом (QC)  $[\text{Si}_{17}\text{O}_{43}]^{18-}$  и двоянной трехзвенной лентой (DC)  $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ . В чароите-90 наложение слоев происходит без сдвигов, в чароите-96 каждый последующий слой сдвигается на  $\frac{1}{2}c$ . Наложение слоев с последовательными сдвигами  $+\frac{1}{2}c$  и  $-\frac{1}{2}c$  приводит к политипу чароит-2a. Наложение слоев с беспорядочными сдвигами приводит к неупорядоченному чароиту-d.

И все-таки, несмотря на триумф чароита как одного из красивейших поделочных камней, малахит также удерживает честь называться символом России благодаря тоннам малахита (не хуже бывшего уральского), выращиваемого в фирме «Женави» профессором Т.Г.Петровым по технологии, разработанной полвека назад им и его соавторами (кафедра кристаллографии ЛГУ — СПбГУ) [60–62] (см. разд. 7.3).

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Либав Ф. Структурная химия силикатов / пер. Д. Ю. Пуцаровского. М.: Мир, 1988. 412 с.
- Пуцаровский Д. Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
- Amphiboles: Crystal Chemistry, Occurrence, and Health Issues / eds F.C.Hawthorne, R.Oberti, G.Della Ventura, A.Mottana // Rev. Miner. Vol.67. Miner. Soc. America. Washington, 2007. 560 p.
- Pyroxenes / ed. by C. T.Prewitt // Rev. Miner. Vol. 7. Miner. Soc. America. Washington, 1980. 535 p.

## Глава 14. СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ

### 14.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Обширное семейство слоистых силикатов, нередко тонкодисперсных и гетерогенных, представляло собой, пожалуй, наиболее сложную для понимания совокупность минералов, и потому оно изначально привлекало внимание и усилия классиков кристаллохимии. Когда же природа атомно-молекулярного строения слоистых силикатов была в общих чертах осознана, оставалось лишь согласиться с известным афоризмом: все гениальное просто.

Брэгг и Кларингбул так говорили о пионерских работах в этой области: «Рентгеноструктурный анализ для исследования слюд был впервые применен Могеном, который определил параметры элементарных ячеек и симметрию, а также число атомов различных сортов в элементарных ячейках различных слюд. Полинг разработал основную схему, которой подчиняются их структуры, определив последовательность атомных слоев, параллельных плоскостям спайности. Таким образом, он сумел установить последовательности, характерные для талька, пиррофиллита, слюды, маргарита и хлорита» [7, с. 248] (см. также [133–135]).

Все *слоистые силикаты*, а также близкие к ним *глинистые минералы* [131; 132], «обладают пластинчатой морфологией частиц, хорошей спайностью и псевдогексагональной симметрией, обусловленной тем, что в основе их структур лежат слои из связанных в гексагональный мотив кремнекислородных тетраэдров» [7, с. 247] (см. рис. 13.1, г).

Две такие *тетраэдрические сетки* (рис. 14.1), обращенные друг к другу свободными вершинами тетраэдров, вместе с сеткой октаэдрически координированных катионов (Mg, Al и др., черные точки на рис. 14.1), заключенной между

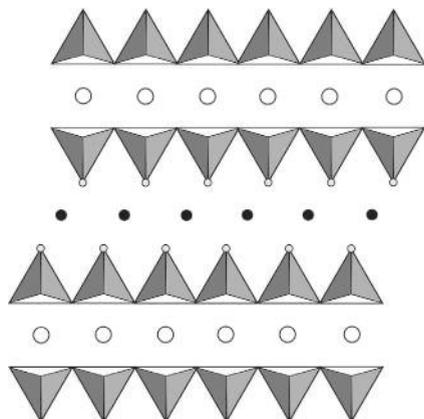


Рис. 14.1. Вид слоев слюды с торца

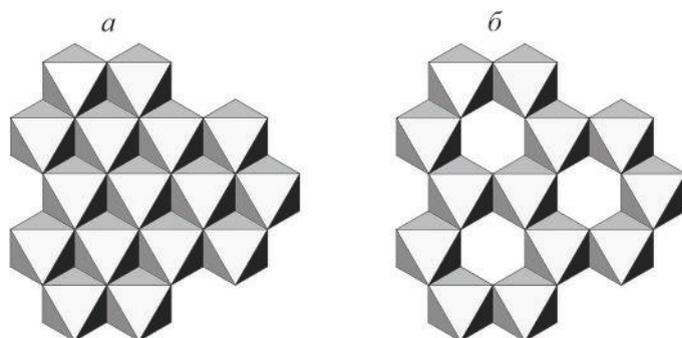


Рис. 14.2. Сетки октаэдров, связанных через ребра: *а* — триоктаэдрическая сетка; *б* — диоктаэдрическая сетка

тетраэдрическими сетками, формируют слоистый пакет. Добавим, что существуют два типа октаэдрических сеток в слоистых силикатах — **триоктаэдрическая сетка** (рис. 14.2, *а*) с двухвалентными металлами Mg, Fe<sup>2+</sup> и др. в октаэдрах и **диоктаэдрическая сетка** (рис. 14.2, *б*) октаэдров с трехвалентными металлами, прежде всего Al, Fe<sup>3+</sup>. Количество сеток в пакете (слое), последовательность чередования слоев, замещение кремния алюминием и заполнение межпакетного пространства катионами (полые кружки на рис. 14.1) или иной «начинкой» и позволяют природе создавать из двух-трех строительных единиц по единой системе великолепное многообразие слоистых минералов, украшением которого являются слюды.

Более поздними и потому более полными обзорами по слоистым силикатам явились работы У.Брэгга и соавторов [7]. В связи с тонкодисперсностью выделений многих слоистых силикатов и глин результативным оказалось использование в их изучении электронографии [136]. Практическим приемам рентгенографии слоистых силикатов и глин посвящен учебник коллектива отечественной научной школы проф. В. А. Франк-

Каменецкого [137]. Особое место в литературе, посвященной слоистым силикатам и глинам, занимает монография В. А. Франк-Каменецкого, Н. В. Котова и Э. А. Гойло [138], поскольку в ней не просто фиксируется строение этих минералов, но также рассматриваются их взаимные превращения в различных термодинамических условиях земной коры.

## 14.2. СИСТЕМАТИКА И СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ

На рис. 14.3 дано схематическое изображение особенностей кристаллических структур основных типов слоистых силикатов и алюмосиликатов. Центральная вертикаль рисунка содержит «*блоковые*» *схемы структур*. Бесконечные в двух измерениях тетраэдрические сетки представлены на схемах двумя тетраэдрами, бесконечные октаэдрические сетки — одним октаэдром. В боковых частях рисунка приведены названия и формулы минералов, имеющих подобную структуру: слева — для триоктаэдрических структур, справа — для диоктаэдрических. На схемах заметен характерный изгиб тетраэдров при их метрическом согласовании с октаэдром; изгиб вызван небольшим несоответствием величины ребра тетраэдра  $\text{SiO}_4$  (2.5–2.7 Å) и ребра октаэдров  $\text{MgO}_6$ ,  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{FeO}_6$  (2.7–2.8 Å). Схемы структур сопровождаются помеченными звездочками примечаниями, в них лаконично представлена информация о минералогии слоистых структур, почерпнутая из учебников А. Г. Булаха [139], В. В. Доливо-Добровольского [140] и др.

Верхняя схема представляет *бруситовую* (*триоктаэдрическую*) и *гипсбитовую* (*диоктаэдрическую*) сетки октаэдров мелких катионов Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ , Al,  $\text{Fe}^{3+}$  и др. (тривиальный слой 1). На октаэдры ложится *тетраэдрическая сетка*  $\text{Si}_2\text{O}_5$  с образованием двухслойных 1:1 *серпентинов* и *каолинов*. Добавление такой же тетраэдрической сетки снизу порождает трехслойные 2:1 *талк* и *пиррофиллит*. Слюда получают путем гетеровалентного замещения кремния алюминием по схеме  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{M}^+$ , где  $\text{M}^+$  — щелочной металл, например  $\text{K}^+$ . Замещением  $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{M}^{2+}$ , где  $\text{M}^{2+}$  — щелочноземельный металл ( $\text{Ca}^{2+}$  и др.) приводит к хрупким слюдам.

На слюдах завершается наиболее стройная часть систематики слоистых силикатов и алюмосиликатов. Но и эта часть не во всем завершена, на рис. 14.3 для каждого типа кристаллической структуры даны лишь примеры минералов, реально их больше и они связаны обычно между собой рядами изоморфных замещений, например флогопит — биотит. Более сложные представители слоистых структур характеризуются меньшей степенью окристаллизованности и однородности вплоть до разупорядоченного чередования различных слоев в глинистых минералах.

За слюдами идет большая группа *хлоритов* со слюдяными, преимущественно триоктаэдрическими, слоями 2:1 и с комплексными катионами между слоями — чешуйчатые продукты преобразования пироксенов, роговых обманок, слюд ряда *флогопит* — *биотит*.

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ

Триоктаэдрические  
(в октаэдрах Mg, Fe<sup>2+</sup> и др.)

Брусит  
Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>

4.7 Å



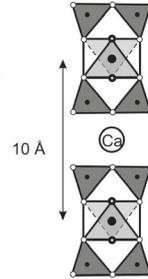
Диоктаэдрические  
(в октаэдрах Al, Fe<sup>3+</sup> и др.)

Гиббсит  
Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ  
(продолжение)

Хрупкие слюды:

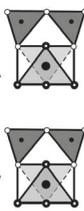
Ксантофиллит  
(клинтонит)  
CaMg<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>



Маргарит  
CaAl<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>

Серпентины\*:  
Mg<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(OH)<sub>4</sub>  
Полиморфы  
антигорит,  
лизардит

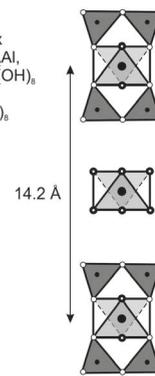
7.2 Å



Группа каолинита<sup>2\*</sup>  
(каолины):  
Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(OH)<sub>4</sub>  
Полиморфы  
каолинит,  
диккит,  
накрит

Хлориты<sup>9\*</sup>:

Состав слюдяных  
слоев от Mg, до Mg,Al,  
напр. Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>6</sub>  
амезит,  
Mg<sub>2</sub>Al(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>6</sub>  
клинохлор



Тальк<sup>3\*</sup>  
Mg<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>

10 Å

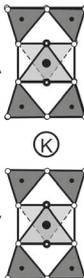


Пирофиллит<sup>4\*</sup>  
Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>

Слюды:

Флогопит<sup>5\*</sup>  
KMg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>

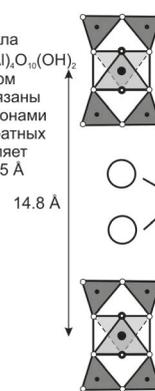
10,0 Å



Мусковит<sup>7\*</sup>  
KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>

(Парагонит<sup>8\*</sup>  
NaAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>)

Вермикулиты<sup>10\*</sup>:  
Обобщенная формула  
[(Mg,Ca,Na)<sub>z-ε</sub>nH<sub>2</sub>O]Mg<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>  
Слой 2:1, в основном  
триоктаэдрические, связаны  
гидратированными катионами  
и водой (указаны в квадратных  
скобках), что определяет  
разбухание 10 Å ↔ 15 Å



Монтмориллониты<sup>11\*</sup>:  
Слой 2:1, формулы,  
межслоевые  
гидратированные  
катионы и разбухание  
подобны  
вермикулитовым;  
триоктаэдрические  
и диоктаэдрические

Смешаннослойные минералы  
(упорядоченные и неупорядоченные)

*Минералы групп монтмориллонита и вермикулита* слагают основной объем глин и несут основную ответственность за зимнее разрушение построек, поставленных на глинистом фундаменте. Их общей чертой является склонность к *разбуханию* до полутора раз. Причиной являются своеобразные гидратированные катионы и вода, впитываемые этими слоистыми силикатами между слоями 2:1. *Вермикулит* представляет собой гидратированный флогопит; монтмориллонит образует тонкодисперсные плохо окристаллизованные плотные массы.

Для знакомства со *смешаннослойными* и *глинистыми минералами* можно рекомендовать книги, упомянутые в этом разделе. Более подробные схемы кристаллических структур с указанием размеров отдельных фрагментов структур приведены в учебнике Брэгга и Кларингбулла [7]. Там же (как и в других цитированных работах) при необходимости можно найти развернутое описание важнейших представителей слоистых силикатов.

### 14.3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ФОРМУЛ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Схемы, изображенные на рис. 14.3, позволяют вычислять формулы минералов. Этому может способствовать вспомогательный рис. 14.4, на нем представлена «элементарная ячейка» *тетраэдрической сетки* — гексагональное кольцо. К примеру, пусть требуется вычислить формулу триоктаэдрического слоистого силиката *талька* (см. рис. 14.3, тальк). Вначале рассчитывается радикал тетраэдрической сетки, т. е. количество атомов кремния и кислорода, приходящееся на гексагональную ячейку от *тетраэдрической сетки*. Выберем начало координат в центре октаэдра (атома Mg или Al), тогда количество атомов кремния Si будет равно  $\frac{1}{3} \times 6 = 2$ . Атомы кислорода занимают две различные системы позиций, в соответствии с чем их количество в гексагоне равно сумме:  $\frac{1}{3} \times 6 = 2$ ,  $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ , итого 5. Таким образом, формула тетраэдрической сетки  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ . Ее остаточный заряд  $-2$  совместно с зарядом гидроксильной группы  $-1$ , расположенной в центре гексагона, позволяет присоединить катионы с суммарным зарядом  $+3$ . Но тетраэдрических сеток в пакете

*Рис. 14.3.* Систематика и схематическое изображение кристаллических структур основных типов слоистых силикатов и алюмосиликатов. Облик и форма выделения минералов: \* — белые, желтые, зеленые или пестрые аморфные на вид клеобразные массы; <sup>2\*</sup> — белые тонкодисперсные глинистые массы, называемые каолином; <sup>3\*</sup> — образует светло-зеленые плотные жирные на ощупь массы; <sup>4\*</sup> — встречается в сплошных розовых скрытокристаллических массах; <sup>5\*</sup> — бесцветен, встречаются псевдогексагональные кристаллы: пластинчатые, реже — бочонковидные; <sup>6\*</sup> — зеленый, бурый, черный в зависимости от количества железа; <sup>7\*</sup> — таблитчатые, листоватые, бочонковидные кристаллы светло-рубинового, коричневого цвета, чешуйчатые агрегаты; <sup>8\*</sup> — редкая слюда; <sup>9\*</sup> — чешуйчатые массы по пироксенам, роговым обманкам, флогопиту, биотиту; <sup>10\*</sup> — крупнокристаллические отложения по слюдам ряда флогопит — биотит; <sup>11\*</sup> — дисперсные отложения по вулканогенным породам на суше и на дне морей

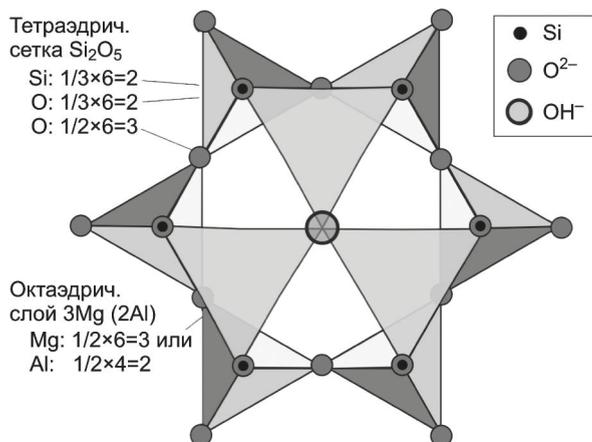


Рис. 14.4. Гексагональное кольцо тетраэдрической сетки  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  с группой  $\text{OH}^-$  в центре кольца

трехслойного *талька* две (см. рис. 14.3), вместе они могут присоединить катионы зарядом +6. Именно этим зарядом и обладают три атома магния, входящие в элементарный гексагон. Итого *формула талька*  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ .

Заменяя один из четырех атомов  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ , получаем возможность для вхождения в структуру одного атома щелочного металла, например  $\text{K}^+$  с формированием *флогопита*  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . Заменой двух атомов  $\text{Si}^{4+}$  двумя  $\text{Al}^{3+}$  приходим к *хрупким слюдам* со щелочноземельными металлами в данных триоктаэдрических структурах и т.д. Заменяя двухвалентный магний на трехвалентный алюминий переходим к аналогичным *диооктаэдрическим минералам*.

Два апикальных атома O и группа  $\text{OH}^-$  образуют треугольник, соизмеримый с гранью октаэдра  $\text{MgO}_6$  или  $\text{AlO}_6$ ; на рисунке залиты светлой тенью три таких треугольника, приходящиеся на одно кольцо.

#### 14.4. ПОЛИТИПИЯ СЛЮД

В слюдяном трехэтажном пакете плотноупакованный слой апикальных (вершинных) атомов O и групп  $\text{OH}^-$  одной тетраэдрической сетки лежит на таком же слое другой тетраэдрической сетки так, как того требует принцип плотнейшей упаковки — «шар в лунку» (см. рис. 14.1, центральная часть рисунка). Это приводит к смещению тетраэдрических сеток друг относительно друга на **вектор смещения**, равный  $a/3$  или  $1.7 \text{ \AA}$ . В свою очередь, слюдяные пакеты ложатся друг на друга без смещения (см. рис. 14.1), но могут разворачиваться друг относительно друга на  $60^\circ$ . Этот **разворот пакетов** наряду с вектором смещения оказывается причиной существования различных политипных модификаций слюд [140].

На рис. 14.5 иллюстрируются простейшие политипы, которые охватывают все их реальное разнообразие. Изображены слюдяные гексагоны, векторы

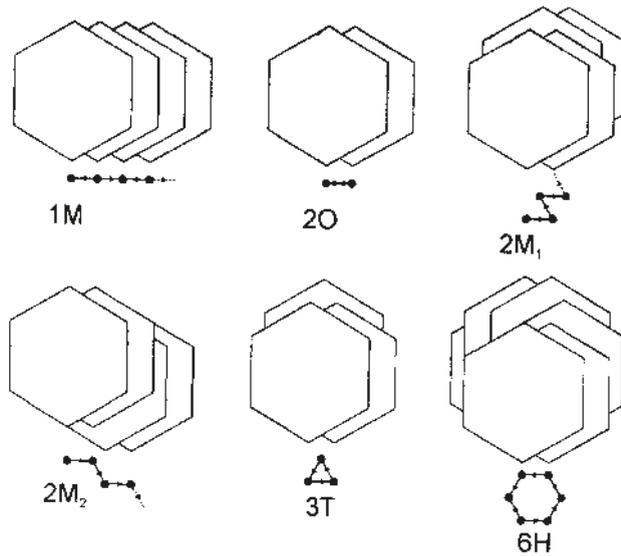


Рис. 14.5. Шесть простых способов упорядоченного наложения слоев слюды [140]

смещения и условные обозначения политипов. В символе указывается количество пакетов в параметре  $c$  политипа и его сингония: однослойный моноклинный политип 1M (параметр  $c = 10 \text{ \AA}$ ), двухслойные моноклинные  $2M_1$  и  $2M_2$  и ромбический (орторомбический) 2O (параметры  $c = 20 \text{ \AA}$ ), трехслойный тригональный 3T ( $c = 30 \text{ \AA}$ ) и шестислойный гексагональный политип 6H ( $c = 60 \text{ \AA}$ ).

В природе встречаются, например, политипная модификация 1M в *биотите* и *флогопите*, политипы  $2M_1$  и 3T в *мусковите*,  $2M_2$  в *лепидолите* и др. Нередкая для слюд диффузность рентгеновских максимумов свидетельствует обычно о разупорядоченной укладке слоев, которая может изменяться от полной упорядоченности политипов до полной разупорядоченности.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм. М.: Мир, 1969. 275 с.  
 Рентгенография основных типов породообразующих минералов / под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 359 с.  
 Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных р-Т параметрах. Л.: Недра, 1983. 151 с.  
 Micas / ed. by S. W. Bailey // Rev. Miner. & Geochem. Vol. 13. Miner. Soc. America. Washington, 1984. 596 p.  
 Micas: Crystal Chemistry & Metamorphic Petrology / eds A. Mottana, F.P.Sassi, J.B. Thompson, Jr., S. Guggenheim // Rev. Miner. & Geochem. Vol. 46. Miner. Soc. America. Washington, 2002. 513 p.

## Глава 15. КАРКАСНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ

Алюминий, хотя он и является третьим по распространенности в земной коре химическим элементом, не нашел широкого проявления в форме алюминатов — соединений, в которых Al входит в состав аниона. Алюминий стал спутником кремния в силикатах, превратив многие из них в алюмосиликаты. В частности, поскольку четырехвалентный кремний  $\text{Si}^{4+}$  оказался не в состоянии образовывать каркасные силикаты, трехвалентный алюминий  $\text{Al}^{3+}$  вошел в их структуру и освободил часть отрицательного заряда тетраэдрического каркаса для присоединения катионов металлов с образованием *полевых шпатов, содалитов, цеолитов, лейцитов, нефелина* и т.п. Можно сказать, что алюминий «подарил» нам самое распространенное в приповерхностных зонах Земли семейство минералов — *полевые шпаты*.

### 15.1. КАРКАСНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ — СОЕДИНЕНИЯ, ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ КРЕМНЕЗЕМА

Невозможность существования каркасных силикатов, в которых каждый тетраэдр  $\text{SiO}_4$  попарно делил бы с четырьмя соседними тетраэдрами все свои вершины — атомы кислорода, не означает, что такие каркасы не существуют. Они существуют, но не в силикатах, а в диоксиде кремния  $\text{SiO}_2$  — *кремнеземе*. Кристаллическое строение основных модификаций кремнезема было рассмотрено в разд. 4.1. При атмосферном давлении во всех известных полиморфах  $\text{SiO}_2$  кремний входит в тетраэдры, которые соединяются между собой через вершины в бесконечный трехмерный каркас.

Ф.Либау отмечал, что важнейшие породообразующие каркасные минералы являются производными от стехиометрии  $\text{SiO}_2$  путем замены части четырехва-

лентного кремния атомами меньшей валентности ( $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Ve^{2+}$  и др.) [8]. Так, замещение каждого четвертого, третьего и второго  $Si^{4+}$  трехвалентным  $Al^{3+}$  с соответствующей компенсацией заряда катионами приводит к важнейшим группам каркасных алюмосиликатов.

$M^+[AlSi_3O_8]$ ,  $M^+ = Na$  (*альбит*),  $K$  (*микроклин, ортоклаз, санидин*),  $Rb$  — щелочные полевые шпаты.

$M^{2+}[Al_2Si_2O_8]$ ,  $M^{2+} = Mg, Ca$  (*анортит*),  $Sr, Ba$  (*цельзиан*) — щелочноземельные полевые шпаты.

$M^+[AlSi_2O_6]$ ,  $M^+ = Li$  — тип *Qu*;  $Na, K$  (*лейцит*),  $Rb, Cs$  — тип лейцита.

$M^+[AlSiO_4]$ ,  $M^+ = Li, Na$  (*нефелин*),  $K, Rb, Cs$  — тип нефелина.

$Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$  — *содалит*.

Краткий обзор каркасных алюмосиликатов представляется естественным начать с наиболее распространенных из них — полевых шпатов [141].

## 15.2. ОБЩИЕ ЧЕРТЫ СТРОЕНИЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Породообразующие полевые шпаты представляют собой изоморфные смеси альбита, микроклина и анортита. Наиболее представительными являются *плаггиоклазы* (ряд альбит — анортит, 42 % объема земной коры) и *щелочные полевые шпаты* (ряд альбит — микроклин, 22 %).

Первой среди полевошпатовых структур была расшифрована структура санидина  $K[AlSi_3O_8]$  со значительным содержанием натрия [142]. В ней оказались тетраэдры  $SiO_4$  и  $AlO_4$ , каждый тетраэдр попарно связан с четырьмя соседними тетраэдрами

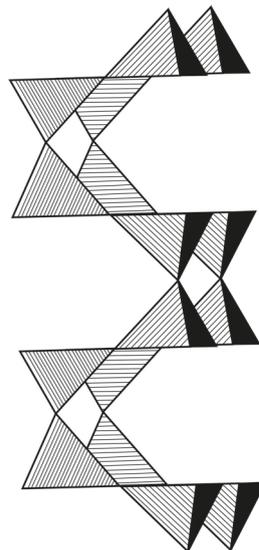


Рис. 15.1. Кремнекислородная лента  $[Si_2O_5]_4 = [Si_8O_{20}]_{\infty}$ , которую можно вырезать из  $Al, Si, O$ -каркаса полевых шпатов [44]

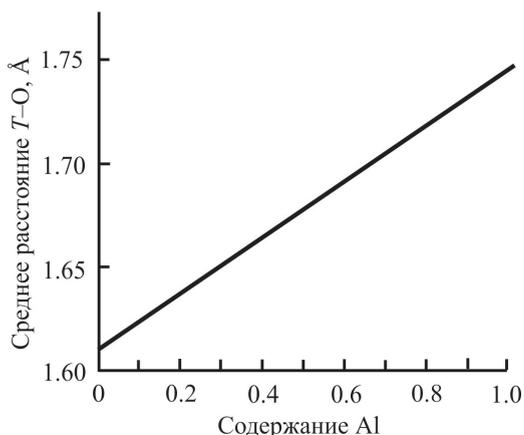


Рис. 15.2. Зависимость между содержанием Al, Si и средним расстоянием T—O [7]

через все свои вершины — атомы кислорода, в результате чего формируются четверные кольца (рис. 15.1), кольца складываются в бесконечные цепи вдоль оси *a*, из цепей образуется трехмерный каркас. В каркасе, в больших полостях из восьми тетраэдров (на рис. 15.1 изображены левые половины двух таких колец), располагаются катионы  $K^+$ . Различить тетраэдры  $SiO_4$  и  $AlO_4$  авторам первой расшифровки не удалось, поэтому распределение Si/Al было принято ими статистическим.

### 15.3. МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Al—Si-УПОРЯДОЧЕНИЯ

Дальнейшие расшифровки показали, однако, что допущение Тейлора о статистическом распределении Al/Si было чрезмерно осторожным. Более того, распределение атомов кремния и алюминия по T-позициям оказалось одной из важнейших характеристик полевых шпатов. В частности, Al/Si упорядочение — разупорядочение позволило разделить в дальнейшем *полевые шпаты* на *низко- (упорядоченные по Al/Si) и высокотемпературные (разупорядоченные) генетические* типы.

Заселенность каждого тетраэдра  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) могла бы экспериментально определяться методом рентгеноструктурного анализа. Однако рентгеновские лучи рассеиваются электронами, а количество электронов в атомах Al (13e) и Si (14e) практически одинаково, по этой причине различать эти атомы по их рассеивающей способности оказывается чрезвычайно трудно, и потому делается это иначе.

Вот что сказал об этом создатель кристаллохимии силикатов и автор графика, изображенного на рис. 15.2 [7, с. 303]:

«Большинство точных структурных исследований полевых шпатов было предпринято с целью определения характера распределения атомов Al и Si по тетраэдрическим группам, образующим трехмерный

каркас структуры. Различие в рассеивающей способности атомов Al и Si очень мало, вследствие чего характер заселения тетраэдров может быть выявлен лишь путем сравнения их размеров, так как тетраэдрическая группировка  $AlO_4$  занимает несколько больший объем, чем группировка  $SiO_4$ . Различие в размерах тетраэдров также очень незначительно, и метод установления этого различия довольно трудоемок. Определение с достаточной точностью небольших изменений в характере распределения атомов Al и Si требует обычно проведения полного трехмерного решения структуры».

Смит, а затем Брэгг и Кларингбул использовали для определения характера заселенности тетраэдров зависимость между содержанием Al в конкретном типе тетраэдра и средней длиной связи  $\langle T-O \rangle$  в нем [143; 7] (рис. 15.2). Брэгг и Кларингбул уточнили график предшественника, соединив прямой линией конечные точки 1.61 Å для  $SiO_4$  и 1.75 Å для  $AlO_4$ . Этот график пригоден для изучения и других алюмосиликатов.

По результатам серии расшифровок структур различных полевых шпатов Тейлор и его последователи отметили большое сходство всех полевошпатовых структур между собой. Незначительные различия заключаются в растяжении каркаса вокруг больших катионов K (санидин) и Ba (цельзиан) и сжатии каркаса при вхождении атомов среднего размера Na и Ca (см., напр., рис. 15.7).

#### 15.4. Al—Si-УПОРЯДОЧЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

Использование графика (см. рис. 15.2) позволило выявить картину Al/Si *упорядочения* в кристаллических структурах ряда *полевых шпатов в различных термодинамических обстановках*. Речь идет, по сути, о гетеровалентных изоморфных замещениях типа  $Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+} + M^+$  или  $2Si^{4+} \leftrightarrow 2Al^{3+} + M^{2+}$  и пределах таких замещений (пределах твердых растворов) при различных температурах, т. е. об изоморфизме, инициируемом изменением температуры.

В соответствии с тем положением, что температура является мерой беспорядка, при ее повышении атомы легче замещают друг друга, и пределы твердых растворов расширяются. Напротив, при охлаждении атомы упорядочиваются: каждый тип атомов стремится занять наиболее подходящие для него индивидуальные позиции, пределы замещений сужаются. Выявленные процессы типа порядок — беспорядок *в полевых шпатах* согласуются с этой концепцией.

**Анортит**  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ . Представляет собой полностью упорядоченную структуру по Al/Si-распределению. Поскольку количество атомов Al в анортите равно количеству атомов Si, то каждый тетраэдр  $AlO_4$  в структуре анортита оказывается окруженным четырьмя тетраэдрами  $SiO_4$ , и наоборот.

**Плагиоклазы.** Ряд альбит  $Na[AlSi_3O_8]$  — анортит  $Ca[Al_2Si_2O_8]$  десятилетиями рассматривался как яркая иллюстрация к диагональному ряду изоморфизма

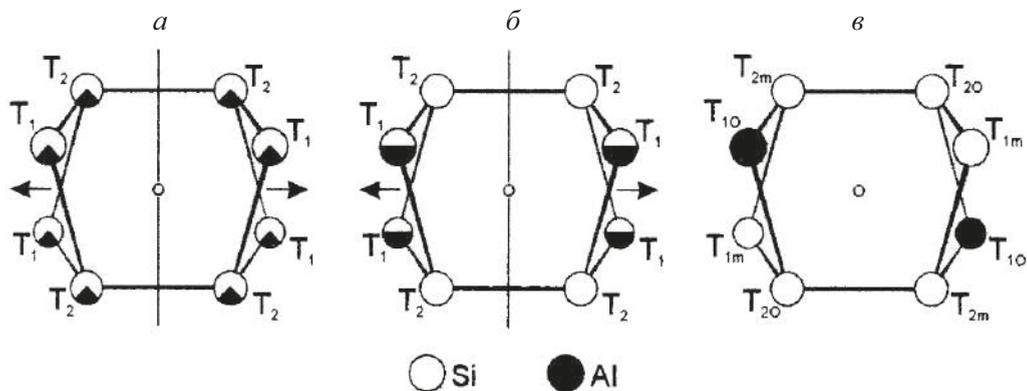


Рис. 15.3. Схемы распределения атомов Si и Al по тетраэдрическим позициям в санидине (а), ортоклазе (б) и максимальном микроклине (в) [140]. Обозначения тетраэдров даны в соответствии с принятой для полевых шпатов номенклатурой. Вертикальной линией обозначена плоскость симметрии, маленькими кружками — центры инверсии

натрий — кальций — иттрий. Однако ранний период уверенности в непрерывной изоморфной замещимости «ангстремников» (по классической системе радиусов)  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в этом ряду был прерван в последние десятилетия серией открытий фаз распада твердых растворов плагиоклазов с образованием доменных структур, свидетельствующих, по данным электронной микроскопии высокого разрешения, о гетерогенности многих плагиоклазов в атмосферных условиях. Подробнее об этом говорится в [4, гл. 7].

**Щелочные полевые шпаты.** Распределение Al/Si в щелочных полевых шпатах различно в зависимости от термической предыстории образца: температуры и скорости кристаллизации минерала, условий его охлаждения, температуры и иных условий повторного прогрева породы. Фактором, ускоряющим процесс упорядочения, может служить давление. Проникающее излучение нарушает упорядочение. Учитывая подобную многопараметричность процессов упорядочения — разупорядочения, следует проявлять осторожность при расшифровке условий образования полевого шпата по экспериментально определенному распределению Al и Si.

**K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>].** Распределение Al/Si (рис. 15.3) является полностью разупорядоченным в высокотемпературной модификации — **санидине** (монокл. с., пр. гр.  $C2/m$ ; Al равномерно распределен по всем Т-позициям). Полностью упорядоченное распределение характерно для низкотемпературного полиморфа — **максимального микроклина** (трикл. с., пр. гр.  $P\bar{1}$ ; весь Al находится в позиции T<sub>1(o)</sub>). **Ортоклаз** (монокл. с., пр. гр.  $C2/m$ ) и **промежуточный микроклин** (трикл. с., пр. гр.  $P\bar{1}$ ) демонстрируют частичное упорядочение: Al находится предпочтительно в позиции T<sub>1(o)</sub> и в меньшей степени в T<sub>1(m)</sub>.

$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Основным структурным различием двух полиморфных модификаций является высокая степень упорядочения в **низком (низкотемпературном) альбите** (Al в  $T_1(0)$ ) по сравнению с полностью неупорядоченным распределением Al и Si в **высоком (высокотемпературном) альбите**. Обе модификации альбита относятся к триклинной сингонии, *пр. гр.  $P\bar{1}$* .

Многое свидетельствует о том, что выше  $500^\circ\text{C}$  стабилен санидин. При более низких температурах существуют микроклины, однако нередко встречается и ортоклаз, что может быть объяснено существованием энергетического барьера образования триклинной фазы по моноклинной.

### 15.5. РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОЗИЦИЙ КАТИОНОВ

Фергюсон и соавторы выявили яркую особенность ряда кристаллических веществ — *расщепление атомных позиций* [144]. По-видимому, то было первое наблюдение расщепления вообще. В цитируемой работе расщепление позиции Na ощутимо проявилось в **высоком альбите**, где подпозиция  $\text{Na}'$  отстоит от подпозиции  $\text{Na}''$  на  $0.6 \text{ \AA}$  (рис. 15.4). Для низкого альбита эта величина ( $0.1 \text{ \AA}$ ) оказалась на грани чувствительности метода.

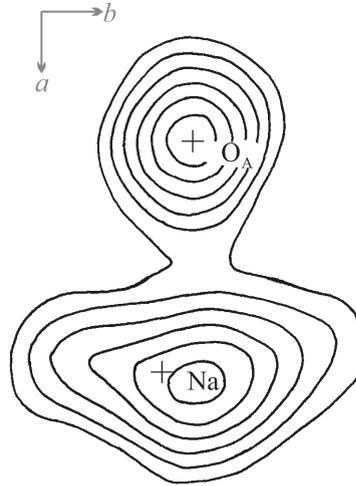


Рис. 15.4. Проекция электронной плотности  $\rho$  вдоль  $[001]$  в высоком альбите [144]. Наблюдается вытянутое вдоль оси  $b$  (по горизонтали) распределение электронной плотности в области локализации атома Na

В качестве причины расщепления небольшого катиона  $\text{Na}^+$ , находящегося в просторной для него полости 8-членного алюмосиликатного кольца, называется «пережатие» этого кольца вблизи его «экватора», в связи с чем катион «скатывается» вдоль оси  $b$  в одну из половин полости. Если же в полевошпатовой нететраэдрической позиции находится более крупный катион ( $\text{K}^+$  или  $\text{Rb}^+$ ), то пережатия не наблюдается, и катион не расщепляется [4] (см., напр., рис. 15.7).

## 15.6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

**Термическая подвижность атомов.** В природе полевые шпаты находятся в условиях переменной температуры, претерпевая различные термические перестройки. С целью моделирования термических структурных преобразований щелочных полевых шпатов был выполнен на оперативном столе рентгеновского дифрактометра следующий эксперимент в процессе нагревания [36; 145].

**Зависимость Al—Si-упорядочения от температуры и скорости охлаждения.** Высокая степень структурной изученности полевых шпатов позволила извлечь из данных, представленных на рис. 15.5, информацию о Al/Si-упорядочении щелочного полевого шпата в процессе его гомогенизации. На рис. 15.6, построенном в осях « $2\theta_{060} - 2\theta_{\bar{2}04}$ », нанесен прямоугольник  $Mi - Ab_n - Ab_s - San$ , содержащий сведения о среднем расстоянии в тетраэдрах  $T_1-O$  и среднем угле связи  $T-O-T$  в перечисленных фазах.

В структуре щелочных полевых шпатов ряда альбит — микроклин позиции металлов занимают Na и K, а в тетраэдрах находятся Al и Si. С изменением температуры может меняться распределение по позициям как щелочных металлов, так и тетраэдрических атомов. Для того чтобы сопоставить термическую подвижность этих пар атомов, были смешаны порошки низкого (упорядоченного) альбита  $Ab_n$  и максимального (упорядоченного) микроклина  $Mi$  в молекулярном отношении 1:1. Можно было ожидать, что с повышением температуры начнется ионный обмен в твердом теле между микронными частицами альбита и микроклина (изначально Na находится в структуре альбита, K в микроклине). Предполагалось также, что Al, находящийся в обеих исходных фазах в позициях  $T_1(o)$ , при повышении температуры проявит тенденцию к нарушению упорядочения и переходу, в той или иной степени, в другие тетраэдры.

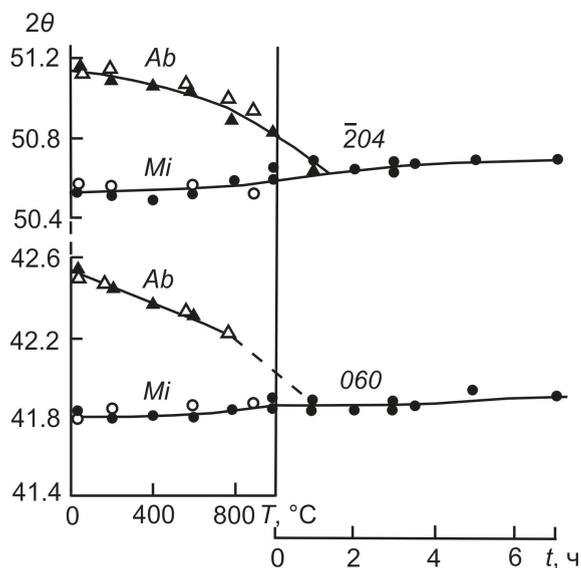


Рис. 15.5. Изменение положения ( $2\theta$  CuK $\alpha$ ) пиков  $\bar{2}04$  и  $060$  максимального микроклина ( $Mi$ ) и низкого альбита ( $Ab_n$ ) в зависимости от температуры  $T$  ( $^{\circ}C$ ) и времени выдержки  $t$  (ч) при  $1000^{\circ}C$  [36; 145]

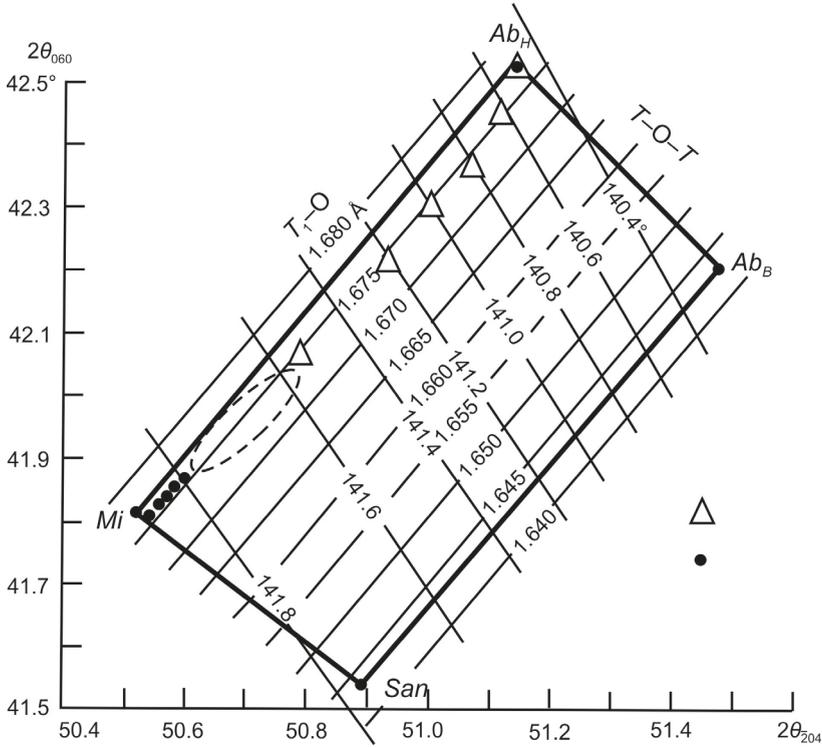


Рис. 15.6. Изменение положения максимумов 060 и  $\bar{2}04$  в зависимости от длины связи  $T_1-O$  и среднего значения угла связи  $T-O-T$ . Положение линий альбита ( $\Delta$ ) и микроклина ( $\bullet$ ) при температурах 20, 200, 400, 600, 800 и 1000 °С; штриховой линией выделена область гомогенизации К—Na-полевого шпата. Даны значения  $2\theta$   $CuK\alpha$ -излучения

Смесь порошков нагревали и рентгенографировали при температурах 20, 200, 400, 600, 800 и 1000 °С, после чего выдерживалась в течение 10 ч при этой температуре. На рис. 15.5 изображена зависимость положения (углов  $2\theta$ ) дифракционных пиков  $\bar{2}04$  и 060 альбита  $Ab$  и микроклина  $Mi$  от температуры  $T$  (°С) и времени выдержки  $t$  (ч).

Оказалось, что при 850 °С начинается процесс гомогенизации, а выше 1000 °С смесь полностью гомогенизируется.

Из того же рис. 15.6 следует, что угол связи  $T-O-T$  (угол разворота тетраэдров) в структуре альбита увеличивается более чем на 1°. Это может быть следствием исправления с температурой деформации 8-членного алюмосиликатного кольца, в полости которого находится маленький атом Na. Иначе обстоит дело в случае микроклина, для которого не выявлено существенных изменений среднего угла  $T-O-T$  (точки на рис. 15.6), поскольку такие деформации вокруг крупных атомов К отсутствуют (рис. 15.7).

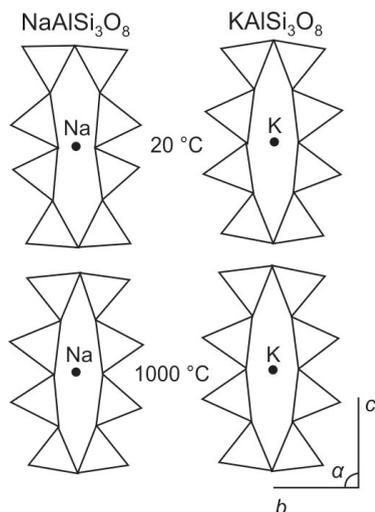


Рис. 15.7. Схематическое изображение элементов алюмосиликатного каркаса альбита и микроклина при 20 и 1000 °С

Экспериментальные данные  $2\theta_{060} = f(T)$  и  $2\theta_{\bar{2}04} = f(T)$ : точки для микроклина и треугольники для альбита располагаются в областях исходных фаз  $Mi$  и  $Ab_n$ , что означает, что содержание алюминия в кремнекислородных тетраэдрах в процессе гомогенизации сохранилось в пределах погрешности определения  $\pm 0.01$ , т.е. в полученном гомогенном полево м шпате весь Al остался в позициях  $T_1(o)$ .

Поскольку смесь  $Ab—Mi$  гомогенизировалась за краткое время эксперимента, можно сделать вывод о высокой подвижности ионов  $Na^+$  и  $K^+$ . А сохранение неизменным за то же время упорядоченного распределения Al/Si, даже после выдержки при 1000 °С, свидетельствует о несопоставимо меньшей подвижности атомов Al и Si. Этот эксперимент служит подтверждением известного положения о том, что информация об условиях образования (преобразования) полевого шпата сохраняется прежде всего в характере распределения тетраэдрических атомов Al и Si. Эти атомы связаны с кислородом в тетраэдрах прочной, в значительной степени ковалентной, связью. Для разрыва таких связей, совершения «перескоков» атомов Al и Si в соседние тетраэдры и достижения равновесного распределения Al/Si, характерного для данной температуры, требуются геологические периоды времени.

## 15.7. СОДАЛИТЫ

В каркасе полевых шпатов катионы (щелочные и щелочноземельные металлы) находятся в избыточно крупных для них, непомерно вытянутых полостях. Это делает полевые шпаты недостаточно плотными минералами ( $\rho \approx 2.6 \text{ г/см}^3$ ), которые в условиях повышенного давления, даже в пределах земной коры, заменяются с глубиной более плотными *породообразующими минералами верхней мантии* — *пироксенами* ( $\rho \approx 3.3 \text{ г/см}^3$ ), *оливинами* ( $3.2\text{--}3.5 \text{ г/см}^3$ ), *гранатами* ( $3.4\text{--}4.3 \text{ г/см}^3$ ).

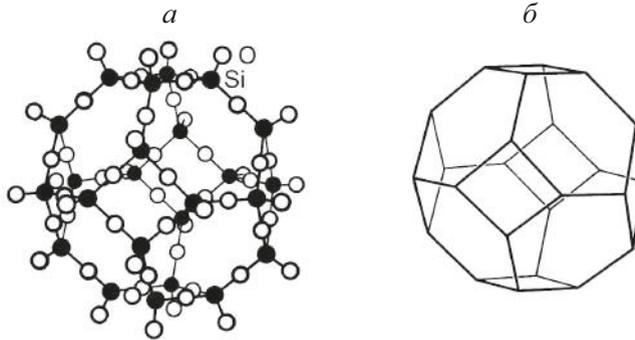


Рис. 15.8. Фрагмент каркаса содалита в шариковом (а) и полиэдрическом (б) аспектах [148]. Каждая вершина кубооктаэдра — атом Al или Si, середина ребра — атом O

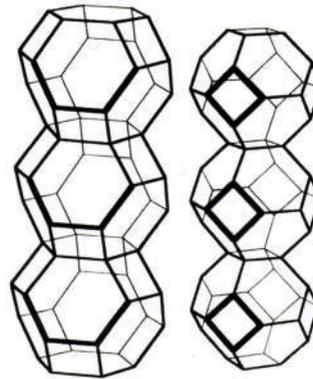


Рис. 15.9. Возможные линейные структурные единицы содалита [149]

Еще менее плотными оказываются минералы группы содалита: **содалит**  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ , **гидросодалит**  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , **нозеан**  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ , **гаюин**, **лазурит**  $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}_2)$  ( $\rho = 2.1\text{--}2.4 \text{ г/см}^3$ ). Этим представителям тетраэдрических каркасных структур посвящен обзор «Framework structures» [146] в *Micro- and Mesoporous mineral phases* [147]. Полости в содалитах имеют диаметр по крайней мере  $2.5 \text{ \AA}$ , что позволяет размещаться в них мелким молекулам, например  $\text{H}_2\text{O}$ . Средний размер полостей в содалитах равен  $\approx 4 \text{ \AA}$ , в них могут находиться как катионы (Na и др.), так и анионы (Cl в *содалите*,  $\text{SO}_4$  в *гаюине* и *лазурите*). Однако ионный обмен между полостями, как правило, не осуществляется. На рис. 15.8 представлена, по Вейлу, выразительная схема структуры содалита в виде плотной укладки **кубооктаэдров**, в каждой вершине которых находится атом Al или Si, а посередине ребер — атомы кислорода.

Дж. Смит выделил одномерные строительные единицы в каркасе содалита, две из которых изображены на рис. 15.9 [149]. В левой колонке полости, заключенные в кубооктаэдрах, сообщаются между собой через кольца из шести тетраэдров (Si,Al)O<sub>4</sub>, в правой — через четверные кольца меньшего сечения.

В соответствии с такими потенциальными путями миграции обменных частиц не просто предугадать, будут ли содалиты осуществлять ионный обмен и каким путем. Действительно, один из представителей этой группы, *гидросодалит*, не проявил ионообменных свойств в *тригональной модификации*, но оказался молекулярным ситом, закристаллизовавшись в виде *кубического полиморфа*. Соответствующие терморентгеновские эксперименты будут обсуждены в разд. 15.10.

## 15.8. ЦЕОЛИТЫ

Продолжая знакомство с разнообразием алюмосиликатных каркасов, приходим к еще менее плотным минералам ( $\rho = 2.0\text{--}2.2 \text{ г/см}^3$ ) — *цеолитам* [150; 151], представленным более чем 40 минеральными видами. За два столетия исследований цеолитов было обнаружено их свойство обратимо дегидратироваться без разрушения кристаллической структуры (1857 г.), способность обезвоженных цеолитов поглощать некоторые жидкости (бензин, спирт, хлороформ и др.; 1896 г.), газы (водород, воздух и т. п.; 1909 г.) и маленькие органические молекулы (1925 г.). В 1932 г. было сообщено о способности цеолитов служить «молекулярными ситами», что дало импульс широкому коммерческому использованию цеолитов, прежде всего *морденита* NaAlSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>·3H<sub>2</sub>O и *шабазита* CaNa<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)·6H<sub>2</sub>O, позже главным образом — синтетических аналогов цеолитов, наиболее эффективным среди которых оказалось *сито Линде А*, согласно Мамптону [152], запатентованное Р.М. Милтоном в 1959 г. [152; 153].

Пустоты в цеолитах занимают до половины объема структуры и имеют форму каналов в *натролите* Na<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)·2H<sub>2</sub>O (23 % объема). В *шабазите* пустоты в форме изометричных полостей, соединенных «окнами», составляют 47 % объема. Каналы и окна в цеолитах оказываются достаточного сечения для того, чтобы по ним шла диффузия ионов или молекул воды, благодаря чему и дано цеолитам это название — камень, «кипящий» при сильном и быстром нагревании.

Хотя практически каждый цеолит имеет ярко индивидуальное кристаллическое строение, большинство из них может быть описано, как и в случае содалитов (см. рис. 15.8, 15.9), в виде тетраэдров SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub>, связанных попарно через вершины в простую геометрическую форму (напр., рис. 15.10 для *сита Линде А*), каждая вершина которой представляет собой центр тетраэдра (атом Si или Al).

Поскольку каркасные алюмосиликаты имеют достаточное количество крупных полостей, то решающее значение для осуществления этими фазами ионного обмена приобретают пути миграции обменных частиц и прежде всего наличие между полостями «окон» подходящего размера. Майер ввел основные типы таких «окон» (рис. 15.11).

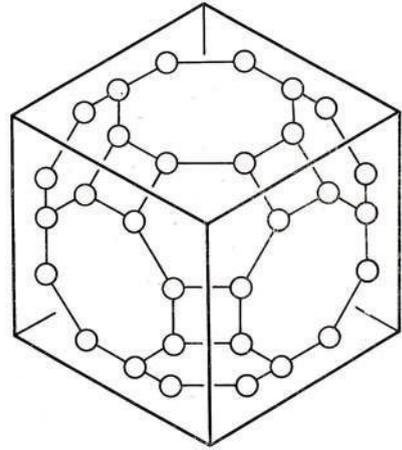


Рис. 15.10. Расположение каркаса тетраэдров в псевдокубической элементарной ячейке молекулярного сита Линде типа А; видны 8-, 6- и 4-членные кольца; атомы кислорода не изображены

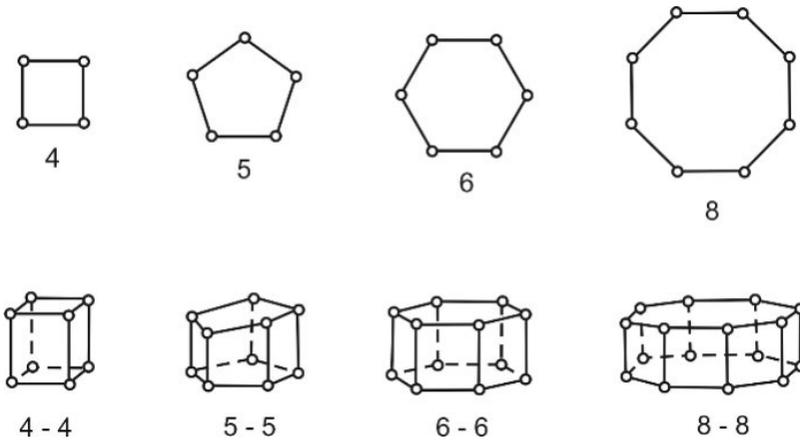


Рис. 15.11. Основные типы «окон» в полостях трехмерного каркаса молекулярных сит. Каждая вершина — атом Al или Si, середина ребра — атом O

Фигуры 4 и 6 на рис. 15.11 иллюстрируют содалитовые окна, размер которых чаще всего оказывается недостаточным для ионного обмена. В *фожазите* кубооктаэдрические полости соединены между собой более крупными сдвоенными шестерными отверстиями (см. рис. 15.11, 6–6), благодаря чему структура *фожазита* демонстрирует ионный обмен. В синтетическом *Сите Линде А* подобные формы (см. рис. 15.11, 8–8) имеют окна в виде восьмерных колец тетраэдров сечением  $4.2 \text{ \AA}$ . Через эти окна может осуществляться доступ обменных частиц в полости сечением  $11.4 \text{ \AA}$ , благодаря чему Сито Линде А зарекомендовало себя как хорошее молекулярное сито.

Обратимся к обещанным экспериментам с гидросодалитом.

## 15.9. ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ ГИДРОСОДАЛИТОВ

Представление о различиях в термическом поведении содалитов (не демонстрирующих ионного обмена) и цеолитов (ионных сит) при нагревании дают описываемые ниже эксперименты, выполненные на образцах двух полиморфных модификаций гидросодалита [154].

**Тригональная полиморфная модификация гидросодалита**  $\text{Na}_{12}\text{Al}_9\text{Si}_9\text{O}_{36}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , *тригон. с., пр. гр. R3m*,  $a = 12.77$ ,  $c = 7.82 \text{ \AA}$ ,  $Z 1$ .

Образец тригонального гидросодалита был синтезирован гидротермально; от кубического полиморфа он отличается неупорядоченным распределением Al и Si. По данным терморентгенографии (рис. 15.12, а), на воздухе этот полиморф устойчив до температуры  $575 \pm 15^\circ\text{C}$ , при которой распадается с образованием нефелина  $\text{NaAlSiO}_4$ . Изменения параметров решетки отражают термическое расширение фазы, каких-либо признаков фазового перехода, кроме распада при  $575^\circ\text{C}$ , не обнаруживается. На этом основании тригональная модификация гидросодалита может быть отнесена к содалитам.

**Кубический гидросодалит**  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , *пр. гр. P43n*,  $a = 8.89 \text{ \AA}$ ,  $Z 1$ .

Зависимость ребра  $a$  куба от температуры представлена на рис. 15.12, б. Видно, что повышение температуры кубического гидросодалита сопровождается его термическим расширением до температуры  $375 \pm 15^\circ\text{C}$ , где к расширению подключается сжатие структуры вследствие потери цеолитной воды. Примечательно, что вода, выходя из структуры на протяжении более двухсот градусов и уменьшая ребро кубической ячейки на целый процент, не влечет разрушения фазы — это происходит лишь при более высоких температурах  $620\text{--}670^\circ\text{C}$  с образованием нефелина  $\text{NaAlSiO}_4$ .

Проявившиеся на графике рис. 15.12, б ионнообменные свойства синтетического аналога кубического гидросодалита позволяют отнести его к цеолитам. По данным работы [28, с. 142], кубооктаэдрические «фонари» гидросодалита сообщаются между собой через кольца из шести тетраэдров (см. рис. 15.11, кольцо б) в отличие от квадратных «окон» содалита (рис. 15.9, выделенные жирными линиями квадраты), что и позволяет гидросодалиту набирать цеолитную воду и выделять ее при нагревании без разрушения кристаллической структуры.

## 15.10. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ КАРТИНА ИОННОГО ОБМЕНА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Было бы наивным представлять цеолитную полость, сорбиовавшую воду, как резервуар, заполненный водой. Это в равной мере относится и к другим обменным частицам — ионам, молекулам. Задачу получения реальной картины ионного обмена на атомном уровне, используя рентгендифракционные методы, поставила перед собой в 1980-е гг. группа профессоров Ю. И. Смолина и Ю. Ф. Шепелева, исследование было выполнено Александрой Андерсон. В качестве объекта выбрали

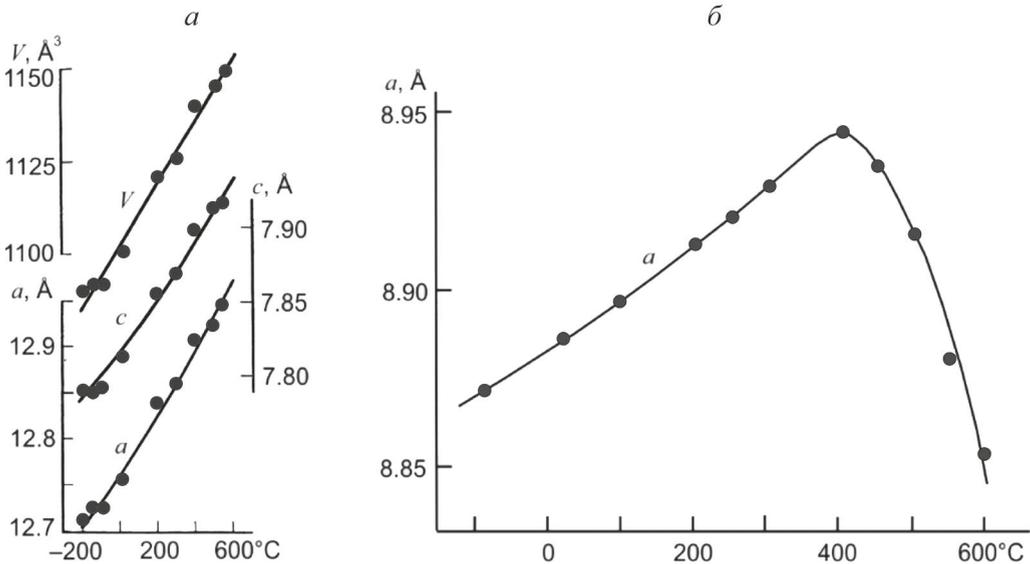


Рис. 15.12. Температурная зависимость параметров тригональной (а) и кубической (б) решеток гидросодалита

цеолит NaX — синтетический аналог *фожазита*. Этот материал обладает в высшей степени открытой структурой (большие полости, широкие каналы между ними) (см. рис. 15.11, кольцо б–б) и потому проявляет высокие *сорбционные свойства*. В качестве сорбируемого вещества использовался бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Полный рентгеноструктурный анализ монокристаллов цеолита NaX, выполненный при комнатной и пониженных температурах, показал следующее. Дегидратированный нагретый кристалл, запаянный в капилляр, не обнаруживает никаких дополнительных максимумов электронной плотности [155]. Однако после сорбции бензола в большой полости цеолита NaX были зафиксированы пять симметрично неэквивалентных остаточных максимумов электронной плотности (рис. 15.13) [156].

Анализ расстояний между наблюдаемыми максимумами электронной плотности, не принадлежащими цеолиту, в сопоставлении с расстояниями между атомами углерода в бензольном кольце позволил установить, что из шести атомов углерода бензольного кольца локализуются только два противоположных атома углерода, остальные четыре распределены статистически по позициям, отвечающим вращению молекулы вокруг оси второго порядка, проходящей через эти локализованные атомы углерода. На рис. 15.13 пяти найденным независимым атомам углерода отвечают пять возможных позиций бензольных колец (изображены штриховыми линиями). С учетом симметрии таких позиций в полости оказывается 60, причем статистически заполняется молекулами бензола одновременно лишь их десятая часть.

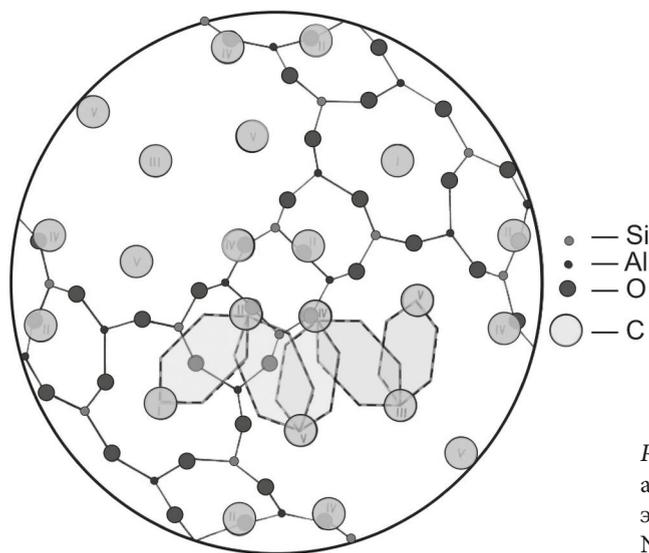


Рис. 15.13. Азимутальная проекция атомов каркаса и пиков остаточной электронной плотности в цеолите  $\text{NaX} + \text{C}_6\text{H}_6$  [156]

Из рисунка нетрудно видеть также вероятный механизм транспорта молекулы в большой полости. При перемещении молекулы из одной позиции в другую достаточно разрыва одной ее связи с атомами каркаса. Например, для продвижения слева направо (рис. 15.13) молекула разрывает сначала нижнюю связь I, разворачивается под действием движущего поля вокруг верхнего атома углерода II вправо и фиксируется в новом положении V. Далее она разрывает свою верхнюю связь II, разворачивается вокруг атома V и продолжает «шагать» таким образом по полости. Этот пример показывает, как, используя дифракцию рентгеновских лучей, можно заглянуть внутрь цеолитовой полости, увидеть ее интерьер и представить механизм происходящих в полости событий.

Уникальные исследования цеолитов  $\text{NaX} + \text{C}_6\text{H}_6$  были выполнены победителями конкурса (профессор Ю. И. Смолин, профессор Ю. Ф. Шепелев — сотрудники ИХС РАН) по прецизионному уточнению кристаллических структур, проведенному в свое время Международным союзом кристаллографов, фактически — чемпионами мира в своей области науки. Эта работа остается непревзойденной по постановке задачи, полученным результатам и их трактовке.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Feldspar Mineralogy / ed. by P.H. Ribbe // Rev. Miner. Vol. 2. Miner. Soc. America. Washington, 1975. 369 p.  
 Micro- and Mesoporous mineral phases / eds G. Ferraris, S. Merlino // Rev. Miner. & Geochem. Vol. 57. Washington, 2005. 461 p.  
 Mineralogy and Geology of Natural Zeolites / ed. by F. A. Mumpton // Rev. Miner. Vol. 4. Miner. Soc. America. Washington, D. C., 1977. 245 p.  
 Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications / eds D.L. Bish, D. W. Ming // Rev. Miner. & Geochem. Vol. 45. Miner. Soc. America. Washington, D. C., 2001. 668 p.

## Часть 4

# КРИСТАЛЛОХИМИЯ — МЕЖДИСЦИПЛИНАРНАЯ НАУКА

## Глава 16. КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСАМИ АНИОНОЦЕНТРИРОВАННЫХ ТЕТРАЭДРОВ

### 16.1. ВВЕДЕНИЕ. ИНТЕГРАЦИЯ НАУКИ

Итак, в двух учебниках представлены основные составные части кристаллохимии: принципы этой науки («Общая кристаллохимия» [4]) и описание атомно-молекулярного строения химических соединений различных классов (данная «Систематическая кристаллохимия»). Завершим этот экскурс иллюстрацией того вклада, который может внести (и вносит) кристаллохимия в развитие различных естественных наук.

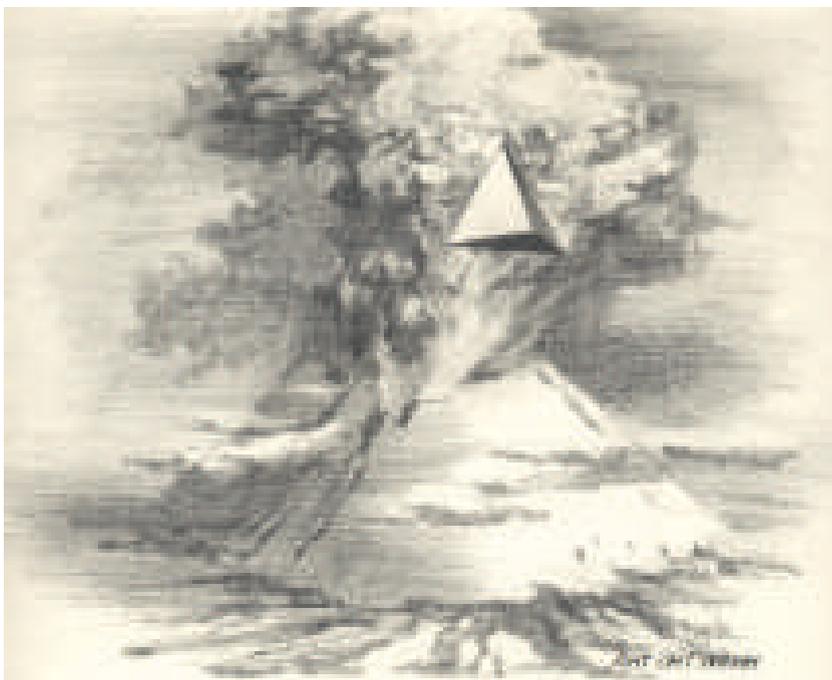
Познакомимся с вкладом кристаллохимиков в сугубо геологические исследования. А поскольку описываемые далее события касаются активного вулканизма, то повествование будет окрашено своеобразием общения с первозданной природой.

Речь пойдет о науках, дополняющих и развивающих друг друга. С одной стороны, это вулканология с ее экспедиционными работами на действующих вулканах, с другой — физические, математически выверенные рентгендифракционные исследования. Иными словами, науки о Земле делятся на науки о строении нашей планеты и науки о ее веществе. Для строения Земли характерны планетарные масштабы, для строения вещества — атомарные. Строение Земли изучают в полевых условиях с использованием, например, сейсмических волн, а кристаллические структуры расшифровывают в лаборатории с помощью рентгеновских лучей.

Совместно эти, казалось бы, диаметрально противоположные направления деятельности позволяют осуществлять мониторинг вулканических процессов,



*Рис. 16.1.* Трещинное Толбачинское извержение, конус Набоко, июнь 2013 г. (Фото М. Г. Белоусовой)



*Рис. 16.2.* Аллегорическое представление извержения оксоцентрированного тетраэдра вулканом Толбачик. Авт. Антон Гликин, 1992 г.

отбирать на вулканах (рис. 16.1, см. также рис. 16.4) и всесторонне исследовать в лабораториях пробы минералов, чтобы глубже понимать природу.

В процессе исследований было обнаружено, в частности, что минералы (оксосоли), образующиеся из вулканических газов, нередко содержат необычные катионные *оксоцентрированные тетраэдры*  $[OA_4]$ , например  $[OCu_4]^{6+}$  (рис. 16.2), в отличие от хорошо известных анионных тетраэдров типа  $[SiO_4]^{4-}$ . Свой взгляд на тетраэдры, вылетающие из жерла вулкана, художник образно выразил на рис. 16.2. Именно ореол вулканизма придал решающий импульс развитию кристаллохимии оксосолей, альтернативной классическому направлению этой науки, как символ единения кристаллохимиков и вулканологов.

И если молодой человек оказывается перед непростым выбором между этими антиподами, то его задачу, возможно, упростит имеющийся опыт работы летом в вулканологических экспедициях, а зимой — в лаборатории рентгеноструктурного анализа.

## 16.2. СТАНОВЛЕНИЕ НАУЧНОГО НАПРАВЛЕНИЯ

### 16.2.1. Инициативная группа, или команда по современной терминологии, разделенная десятью тысячами километров

Впервые оказавшись на Толбачике летом 1977 г. (по принципу — как можно дальше), мы навсегда заболели открывшимся перед нами чудом света. Кроме раскаленных пород в трещинах конусов, лунных пейзажей и ощущения края света нас привлекала возможность изучения атомного строения вулканических минералов. В то далекое время, как, впрочем, и сейчас — сорок лет спустя — для расшифровки кристаллической структуры минерала требовалось вначале открыть этот новый минерал. Интерес представляли также процессы образования и преобразования минералов в режиме естественного остывания извергнувшегося материала и его эпизодического локального разогрева. Тем самым мы стремились развивать создаваемое нами научное направление — высокотемпературную кристаллохимию [36] в приложении к вулканизму.

Одному из авторов этих строк (С. К. Филатову) посчастливилось совершить совместно с вулканологами Камчатки и своими учениками — студентами, аспирантами и преподавателями кафедры кристаллографии Ленинградского, позже — Санкт-Петербургского государственного университета Г. Л. Старовой, Т. Ф. Семеновой, Д. П. Сиповским, О. И. Сийдрой, Е. В. Назарчуком, Р. С. Бубновой, Т. В. Алексеевой, А. П. Шаблинским, Л. А. Гореловой и др. два десятка экспедиций на конусы и лавовые потоки Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, 1975–1976 гг. [157]) и Трещинного Толбачинского извержения (ТТИ, 2012–2013 гг. [158]) и исследовать продукты этих извержений. Решающий вклад в исследование внес С. В. Кривовичев.

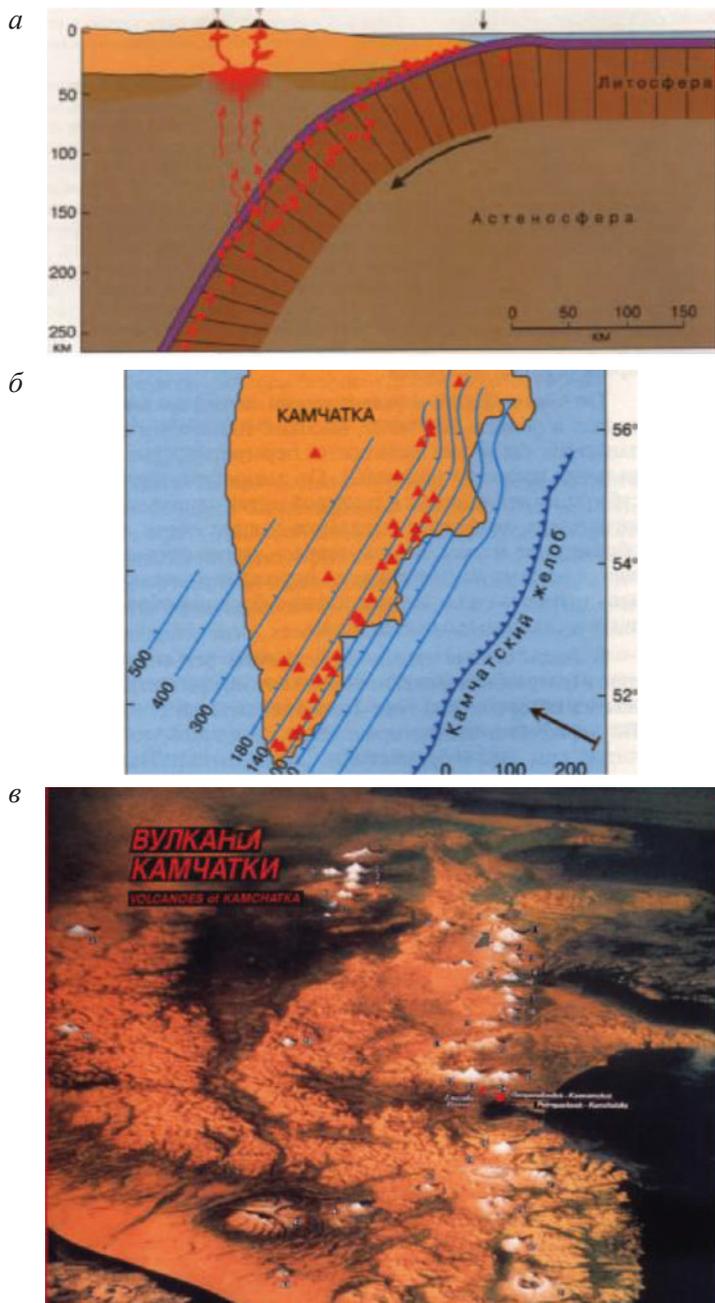


Рис. 16.3. Природа вулканизма Тихоокеанского огненного кольца на примере Камчатки [159]: а — субдукция океанической плиты под Евразийский континент и ее дегазация на глубинах 100–200 км; б — проекция изолиний погружения океанической плиты на поверхность полуострова (треугольники — вулканы); в — гряда из 30 действующих вулканов Камчатки (белые конусы) над зоной субдукции

На вулканах кристаллохимии объединились с минералогами и вулканологами Института вулканологии Дальневосточного отделения Российской академии наук (так назывался раньше Институт вулканологии и сейсмологии РАН, расположенный в г. Петропавловске-Камчатском) Л. П. Вергасовой, Е. К. Серафимовой, С. И. Набоко, Г. А. Карповым, С. Ф. Главатских, В. В. Ананьевым, Т. М. Филосовой и многими другими сотрудниками этого уникального института. И сейчас, после десятилетий сотрудничества, мы с благодарностью отмечаем, что несмотря на привлекательность экзотических путешествий, успех дела определяется надежностью человеческих отношений.

### 16.2.2. Природа вулканизма Камчатки

Но прежде чем говорить о вулканических минералах, обратимся к захватывающей статье М. Г. Ломизе [159] о природе вулканизма в крупнейшем на нашей планете вулканическом поясе — Тихоокеанском, который включает в себя порядка 500 действующих на суше вулканов.

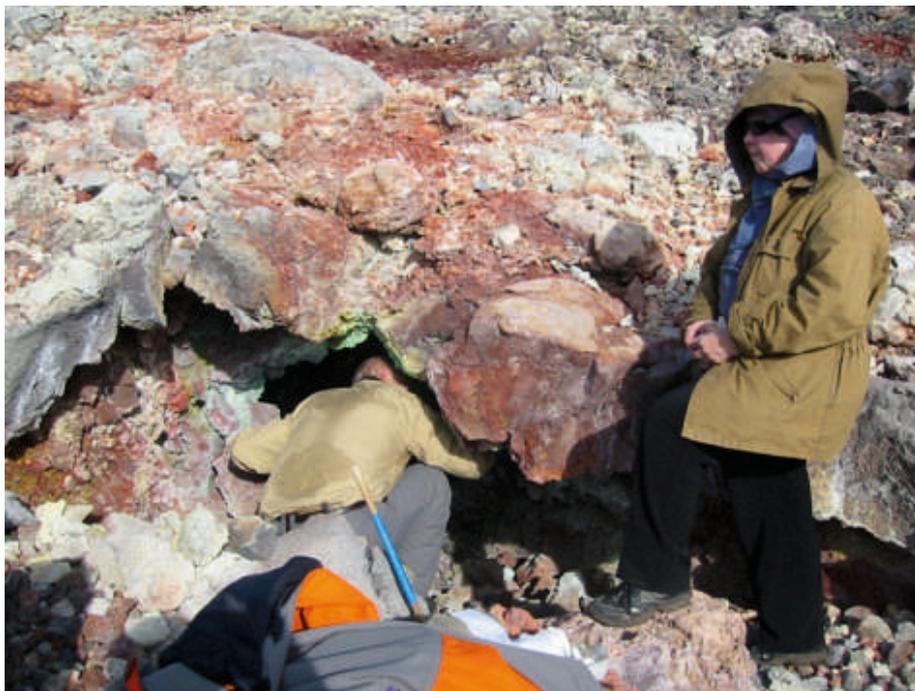
*Тихоокеанская литосферная плита*, дрейфуя от *срединного океанического разлома* на северо-запад со средней скоростью 8 см/год (это сопоставимо со скоростью роста волос человека), погружается под *Евразийскую плиту*, в частности под Камчатку — происходит *субдукция океанической плиты* под континентальную (рис. 16.3, а).

Достигнув глубины 100–200 км (рис. 16.3, а, б), океаническая *литосфера*<sup>1</sup> выделяет перегретые минеральные растворы (*флюиды*), которые под действием *литостатического сжатия* отжимаются вверх, вызывая частичное плавление горных пород и образование магмы. В свою очередь, магма и газы прорываются на земную поверхность, порождая извержения. Так над зоной субдукции образовалась гряда из 30 связанных с ней действующих вулканов Камчатки (рис. 16.3, в), и среди них вулкан Плоский Толбачик, расположенный в центральной части полуострова.

### 16.3. РОЖДЕНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ НА ВУЛКАНЕ

Неторопливый темп развития новой *кристаллохимии оксосолей* как рядовой будничной темы — Золушки на фоне триумфа кристаллохимии силикатов — был прерван «взрывом» Толбачинского извержения 1975–1976 гг. Вулканические газы (*эксгаляциш*) этого извержения богаты катионами и анионами, при охлаждении из них отлагаются на земной поверхности разнообразные минералы (рис. 16.4). Особенно этого извержения является наличие большого количества меди, серы, хлора, мышьяка. Благодаря сороколетним ежегодным наблюдениям и использованию со-

<sup>1</sup> Литосфера — верхняя твердая оболочка Земли (см. Геологический словарь, т. 2, 2011).



*Рис. 16.4.* Взятие проб из fumarолы «Ядовитая», Второй конус БТТИ, 2005 г. Именно в камерах fumarол происходит наиболее интенсивное отложение минералов эксгаляций. Справа налево: Л. П. Вергасова, С. К. Филатов (фото Р. С. Бубновой)

временных методов исследования — рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов — на Толбачинском извержении 1975–1976 гг. были описаны, главным образом вулканологами Петропавловска-Камчатского и кристаллохимиками Ленинграда — Санкт-Петербурга, около 150 из двухсот известных в мире на тот период эксгаляционных минералов, в том числе порядка 50 — новых минеральных видов (см. обзорные работы Вергасовой и Филатова [160–162]).

Расшифровка кристаллических структур, выполненная в Ленинградском государственном университете, способствовала выявлению общей особенности значительной части новых минералов эксгаляций — присутствие прочных тетраэдрических групп  $[\text{OSu}_4]^{6+}$  вокруг дополнительных атомов кислорода, не входящих в состав кислотных остатков ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{SeO}_3$  и т.п.) (табл. 16.1). Это позволило отнести такие минералы к оксосолям (солям, содержащим кислород как дополнительный анион) и повысило интерес к развитию кристаллохимии оксохлоридов (табл. 16.1, минералы № 1, 19), оксосульфатов (табл. 16.1, № 3, 13, 14), оксоселенитхлоридов (табл. 16.1, № 2, 4, 6, 8–10, 16), оксованадатхлоридов (табл. 16.1, № 11), оксомолибдатсульфатов (табл. 16.1 №, 7) и др. Результаты кристаллохимических исследований природных оксолюй излагаются далее.

Таблица 16.1. Представительная группа новых минералов-оксолей, открытых вулканологами Ленинграда и Петропавловска-Камчатского в фумаролах Толбачинского извержения 1975–1976 гг.

Минералы систематизированы в соответствии с типом оксоцентрических поликатионов

№ п/п	Формула, минерал, год утверждения	Тип комплекса [O <sub>x</sub> A <sub>y</sub> ]
1	Cu <sub>4</sub> K <sub>4</sub> OCl <sub>10</sub> , <i>пономаревит</i> (1988)	Тетраэдр, [OCu <sub>4</sub> ]
2	Cu <sub>7</sub> KCdO <sub>2</sub> [SeO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> , <i>бернсит</i> (2000)	2 тетраэдра, связанные через вершину, [O <sub>2</sub> Cu <sub>7</sub> ]
3	Cu <sub>3</sub> K <sub>2</sub> O[SO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> , <i>федотовит</i> (1986)	2 тетраэдра, связанные через ребро, [OCu <sub>3</sub> ]
4	KPb <sub>1.5</sub> ZnCu <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> , <i>прюиттит</i> (2002)	2 тетраэдра, связанные через ребро, [O <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> A], A = Pb, Cu
5	Cu <sub>3</sub> KO[SO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Cl, <i>камчаткит</i> (1988)	Цепочка тетраэдров, связанных по вершинам, [OCu <sub>3</sub> ]
6	Cu <sub>9</sub> O <sub>2</sub> [SeO <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> , <i>хлороменит</i> (1996)	Цепочка тетраэдров, связанных по вершинам, [OCu <sub>3</sub> ]
7	Cu <sub>3</sub> O[(Mo,S)O <sub>4</sub> ][SO <sub>4</sub> ], <i>вергасоваит*</i> (1996)	Цепочка тетраэдров, связанных по вершинам, [OCu <sub>3</sub> ]
8	Cu <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup> <sub>5</sub> PbO <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> , <i>аллохалькоселит</i> (2004)	Цепочка тетраэдров, связанных по вершинам, [O <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> Pb]
9	Cu <sub>5</sub> O <sub>2</sub> [SeO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , <i>георгбоксит</i> (1996)	Цепочка тетраэдров, связанных по вершинам и ребрам, [O <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> ]
10	Cu <sub>5</sub> O <sub>2</sub> [SeO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , <i>парагеоргбоксит</i> (2006)	Цепочка тетраэдров, связанных по вершинам и ребрам, [O <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> ]
11	Cu <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [(As,V)O <sub>4</sub> ]Cl, <i>копарсит</i> (1996)	Цепочка связанных по ребрам тетраэдров, [OCu <sub>2</sub> ]
12	Cu <sub>4</sub> K <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> ·MeCl, <i>пийпит</i> (1982)	Цепочка связанных по ребрам тетраэдров, [OCu <sub>2</sub> ]
13	Cu <sub>3</sub> K <sub>3</sub> Fe <sup>3+</sup> O <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> , <i>ключевскит</i> (1987)	Цепочка связанных по ребрам тетраэдров, [O <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Fe]
14	Cu <sub>3</sub> K <sub>3</sub> AlO <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> , <i>алюмоключевскит</i> (1993)	Цепочка связанных по ребрам тетраэдров, [O <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Al]
15	Cu <sub>5</sub> O <sub>2</sub> [VO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·nMX, <i>аверьевит</i> (1995)	Слой связанных по вершинам тетраэдров, [O <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> ]
16	Cu <sub>5</sub> NaO <sub>2</sub> [SeO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> , <i>ильинскит</i> (1996)	Слой связанных по вершинам тетраэдров, [O <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> ]
17	Cu <sub>7</sub> Te <sup>4+</sup> O <sub>4</sub> [SO <sub>4</sub> ] <sub>5</sub> ·KCl, <i>набокоит**</i> (1985)	Слой связанных по вершинам и ребрам тетраэдров, [O <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> ]
18	Cu <sub>6</sub> Fe <sup>3+</sup> Bi <sup>3+</sup> O <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ·KCl, <i>атласовит<sup>2</sup></i> (1986)	Слой связанных по вершинам и ребрам тетраэдров, [O <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> ]
19	Cu <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub> , <i>меланоталлит***</i> (1870)	Каркас связанных по вершинам тетраэдров, [OCu <sub>2</sub> ]

Примечания. \*Вукова Е. У., Berlepsch P., Kartashov P.M. et al. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 1998. Bd. 78. S. 479–488.

\*\*Попова В. И., Попов В. А., Рудашевский Н. С., Главатских С. Ф., Поляков В. О., Бушмакин А. Ф. Записки ВМО. 1987. Ч. 116. № 3. С. 358–367.

\*\*\*Для описанного ранее на в-не Везувий недостоверного минерала меланоталлита нами впервые определены химический состав и кристаллохимические характеристики.

В последние годы к работам на Толбачинских извержениях подключились другие исследователи, наиболее интенсивно: вулканологические отряды проф. И. В. Пекова (см. [163] и др.) (Московский государственный университет), проф. О. И. Сийдры [164 и др.] (Санкт-Петербургский государственный университет), и количество минералов, открытых на Толбачике, удвоилось.

Ставшая классической кристаллохимия силикатов и их аналогов строится на анионных тетраэдрах  $[TO_4]$  ( $T = Si, P, S, V, B$  и т. п.), например  $[SiO_4]^{4-}$ . Новая кристаллохимия оксосолей является обратной по знаку заряда комплексов по отношению к классической кристаллохимии, т. е. она строится на *катионных тетраэдрах*  $OA_4$ . Наиболее часто в толбачинских минералах встречаются тетраэдры  $[OCu_4]^{6+}$ , в которых центральным атомом является кислород (оксоцентрированные тетраэдры), а в вершинах располагаются атомы металла А (на Толбачике предпочтительно медь).

Дополнительный атом кислорода  $O^{2-}$  сохраняет все свое валентное усилие 2 в. е. для связи с атомами металла. В то же время атом кислорода, входящий, например, в тетраэдр  $[SiO_4]^{4-}$ , связан с центральным атомом  $Si^{4+}$  и потому лишь половину своего валентного усилия (1 в. е.) сохраняет для внешних связей. Атом кислорода сульфат-иона  $[S^{6+}O_4]^{2-}$  сохраняет для связей с катионами вне тетраэдра еще меньшее усилие (в среднем 0.5 в. е.), поэтому атомы металлов концентрируются прежде всего на дополнительном атоме кислорода как наиболее электроотрицательной частице.

**Немного истории.** Кристаллохимия соединений с оксоцентрированными тетраэдрами начиналась в 1968 г. с работ Г. Бергергоффа и Дж. Паслака [165], П. Е. Каро [166] и др. Массовое обнаружение оксоцентрированных тетраэдров группой кристаллохимиков-вулканологов С. К. Филатова и Л. П. Вергасовой в продуктах деятельности вулканов придало сугубо академической теме романтическую окраску, что явилось решающим импульсом к исследованиям соединений с подобными тетраэдрами. Итоговой публикацией по созданию данной, альтернативной по отношению к классической, кристаллохимии явилась монография С. В. Кривовичева и С. К. Филатова [45]. Прежде всего, эта обобщающая работа (и ее сокращенная версия на английском языке [167], а также обзор [168]) использовалась при написании данной главы.

Параллельно с оксосолями развивалась кристаллохимия соединений с *нитроцентрированными тетраэдрами*  $NA_4$  Т. Шляйдом (см. [169] и др.) и с *флюороцентрированными*  $FA_4$  тетраэдрами рядом авторов. Однако наиболее представительной и важной для понимания природных процессов оказалась рассматриваемая здесь оксоцентрическая ветвь кристаллохимии соединений с комплексами *анионоцентрированных тетраэдров*.

Частая встречаемость оксосолей на вулканах является следствием высокотемпературной окислительной среды минералообразования. Вообще же оксосоли составляют лишь первые проценты от общего числа неорганических соединений. Выделенные в банках данных 500 оксо-, нитро- и флюоросолей, главным образом синтетических, позволили выявить приводимые ниже закономерности и принципы кристаллохимии соединений с анионоцентрированными тетраэдрами [45].

## 16.4. ПРИНЦИПЫ СТРОЕНИЯ ЭКСГАЛЯЦИОННЫХ МИНЕРАЛОВ-ОКСОСОЛЕЙ И ВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ. ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМАТИКА ОКСОСОЛЕЙ

### 16.4.1. Правила объединения тетраэдров $OA_4$

Принципиальным отличием кристаллохимии оксосолей является возможность для тетраэдров  $OA_4$  (рис. 16.5, *a*) объединяться не только через вершины (рис. 16.5, *б*), но и через ребра (рис. 16.5, *в*), а также возможность объединения в одной вершине более двух тетраэдров: три тетраэдра (рис. 16.5, *г*), восемь тетраэдров (рис. 16.5, *д*), этот рекордный пример взят из слоя  $BaBi_4O_4I_2$ . Обе дополнительные степени свободы полимеризации обусловлены относительно большим размером тетраэдров  $OA_4$  (напр., расстояние  $O-Cu$  в тетраэдре  $OCu_4$  равно  $1.92 \text{ \AA}$ , в то время как расстояние  $Si-O$  в  $SiO_4$  —  $1.62 \text{ \AA}$ ) и низкой валентностью (2) центрального атома  $O^{2-}$  относительно валентности кремния 4. Оба эти обстоятельства уменьшают силы отталкивания между тетраэдрами  $OA_4$  по сравнению с тетраэдрами  $SiO_4$  и позволяют тетраэдрам сближаться настолько, чтобы иметь общие ребра и образовывать «грозди» тетраэдров в вершинах. Ниже сформулированы правила объединения оксоцентрированных (в общем случае анионоцентрированных) тетраэдров.

1. Тетраэдры  $OA_4$  могут объединяться между собой по вершинам (A), ребрам (AA) и в очень редких случаях по граням (AAA).
2. Одна вершина может быть поделена более чем между двумя тетраэдрами, но, как правило, не более чем между восемью тетраэдрами.
3. Одно ребро обычно поделено не более чем между двумя тетраэдрами, в исключительных случаях — между тремя тетраэдрами.

### 16.4.2. Размерность комплексов $OA_4$ тетраэдров

Новые минералы-оксосоли Толбачинского извержения 1975–1976 гг. были представлены в табл. 16.1. Познакомимся с разнообразием этих структур, образующихся полимеризацией тетраэдров от изолированных тетраэдров и комплексов из тетраэдров (*0D-размерность*) через цепи (*1D*) и слои (*2D*) до каркасов (*3D*).

Напомним, что в силикатах в одной вершине сходятся не более двух тетраэдров  $SiO_4$ , общих же ребер такие тетраэдры обычно не имеют, по крайней мере без существенных геометрических искажений самих тетраэдров. В боратах в одной вершине могут сходить три тетраэдра, а под давлением существуют общие ребра между двумя тетраэдрами. Это позволяет рассматривать *анионоцентрическую кристаллохимию* как расширение и обобщение традиционной кристаллохимии кислородных соединений в атмосферных условиях.

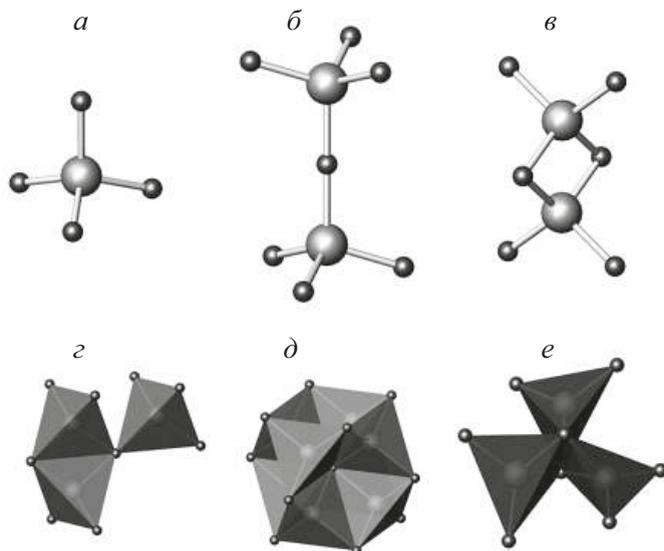


Рис. 16.5. Способы объединения тетраэдров  $OA_4$ : *a* — изолированный тетраэдр; *b* — два тетраэдра, соединенные через общую вершину; *в* — два тетраэдра, соединенные через ребро; *г* — три тетраэдра, сходящиеся в одной вершине; *д* — восемь тетраэдров, сходящихся в одной вершине, *e* — три тетраэдра, соединенные по ребру

#### Изолированные тетраэдры и комплексы из тетраэдров (*0D-размерность*).

Изолированные тетраэдры  $OSi_4$  встречаются в *пономаревите* (см. табл. 16.1, № 1; рис. 16.5, *a*). Два тетраэдра соединяются через вершину в *бернсците* (см. табл. 16.1, № 2; рис. 16.5, *б*), через ребро в *федотовите* и *прюиттите* (см. табл. 16.1, № 3 и 4; рис. 16.5, *в*).

**Цепи из тетраэдров (*1D-размерность*).** Бесконечные цепочки тетраэдров, соединенных через вершины (вершинные цепочки, они напоминают пироксеновые цепочки в силикатах), присутствуют, например, в *камчатките* (см. табл. 16.1, № 5; рис. 16.6, *a*); удвоенная такая цепочка выделена в *стойберите*  $Cu_5O_2[VO_4]_2$ , обнаруженном американскими вулканологами в продуктах эксгаляционной деятельности вулкана Изалько (Izalco) в Сальвадоре. Цепочка тетраэдров, соединенных поочередно через вершины и ребра (вершинно-реберная цепочка), обнаружена в *георгбокките* (см. табл. 16.1, № 9, см. рис. 16.8) и *парагеоргбокките* (см. табл. 16.1, № 10), а через ребра (реберные цепочки) в *пийпите* (см. табл. 16.1, № 12; рис. 16.6, *б*) и других минералах.

**Слой (*2D-размерность*).** Слой в виде катионной *тетраэдрической сетки*  $[O_2Cu_5]^{6+}$  в *аверьевите* и в *ильинските* (см. табл. 16.1, № 15–16; рис. 16.7, *a* и *б* соот-

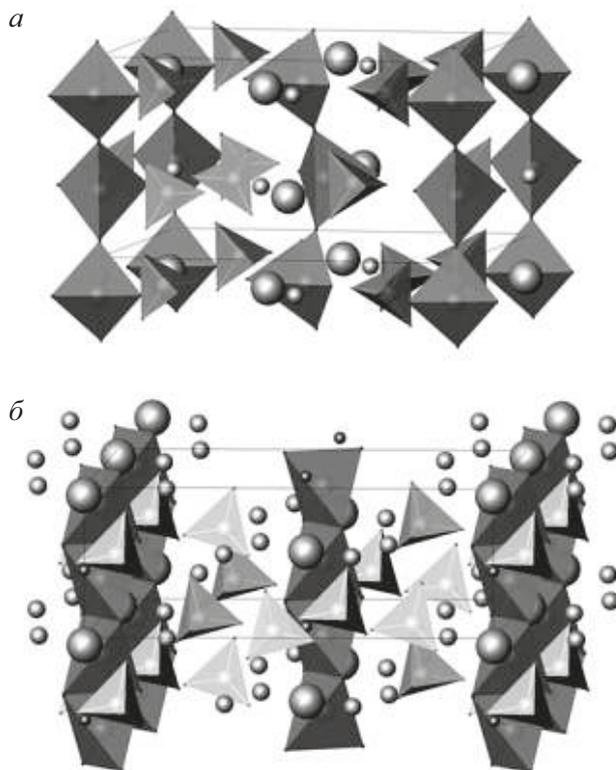


Рис. 16.6. Кристаллические структуры с цепями тетраэдров  $OSu_4$ : *а* — цепочки тетраэдров, связанных по вершинам ( $Cu_3KO[SO_4]_2Cl$ , камчаткит); *б* — цепочки тетраэдров, связанных по ребрам ( $Cu_4K_4O_2[SO_4]_4 \cdot MeCl$ , пийпит,  $Me = Na, K$ ). Видны также тетраэдры  $[SO_4]$ ; большие кружки —  $K$ , маленькие —  $Cl$

ответственно) отличается от известной анионной кремнекислородной тетраэдрической сетки  $[Si_2O_5]^{2-}$  слоистых силикатов тем, что свободные вершины тетраэдров  $OSu_4$  обращены поочередно в разные стороны от плоскости слоя, что позволяет сеткам (в отличие от кремнекислородных) образовывать каркасы, объединяясь через свободные вершины. Слои с вершинно-реберным сочленением оксоцентрированных тетраэдров характерны также для набокоита и атласовита (см. табл. 16.1, № 17–18), а также для долерофанита  $Cu_2OSO_4$  (рис. 16.7, *в*), который в XIX в. был обнаружен на Везувии, а в XX в. — на Толбачике. Причудливый слой *комбатита*  $Pb_{14}[VO_4]_2O_9Cl_4$  (рис. 16.7, *д*) может быть получен из «непрозрачного» слоя  $PbO$  (рис. 16.7, *з*) вычитанием фрагментов величиной в семь тетраэдров.

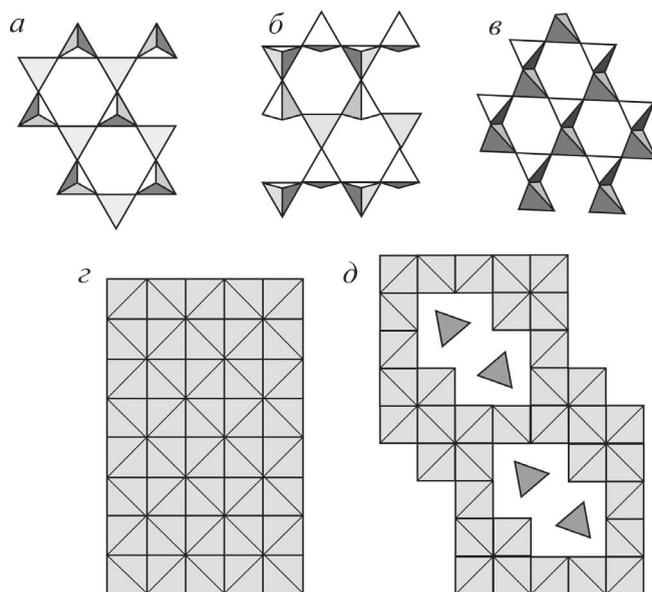


Рис. 16.7. Примеры слоев, построенных из тетраэдров  $OA_4$ : *a* — тетраэдрическая сетка  $[O_2Cu_5]^{6+}$  аверьевита; *б* — тетраэдрическая сетка  $[O_2Cu_5]^{6+}$  ильинскита; *в* — слой с вершинно-реберным сочленением тетраэдров в долерофаните  $Cu_2OSO_4$ ; *г* — «непрозрачный» слой  $PbO$ ; *д* — слой комбатита  $Pb_{14}[VO_4]_2O_9Cl_4$ , полученный вычитанием фрагментов величиной в семь тетраэдров из слоя  $PbO$

**Каркасы (3D-размерность).** В структуре меланоталлита (см. табл. 16.1, № 19) все вершины тетраэдров  $OCu_4$  поделены с образованием каркаса. Примечателен корундовый  $Al_2O_3$  каркас, в котором три тетраэдра  $OAl_4$  сходятся в одном ребре (фрагмент изображен на рис. 16.5, *e*).

### 16.4.3. Систематика оксосолей

Разделение оксосолей по типу  $OA_4$ -комплексов является естественной структурной систематикой этих химических соединений (см. табл. 16.1, а также [45]). Привлечение синтетических соединений значительно увеличивает список фаз, содержащих тетраэдры  $OA_4$ , поскольку количество известных к настоящему времени неорганических соединений (около полумиллиона) на два порядка превосходит количество известных минералов (пять с половиной тысяч).

Можно предположить на основании структурных данных, что одной из возможных форм переноса металлов природными газами являются кислородные комплексы.

На выходах газов (в устье фумарол) из таких комплексов отлагаются минералы и рудные тела, в частности, на фумарольных площадках БТТИ в течение четырех десятилетий формируется медное рудопроявление.

В полости фумаролы, изображенной на рис. 16.4, периодически накапливалось до 200 кг минералов меди, залежи которых обычно истощались в сезон туризма. Это не помешало, однако, вулканологам осуществлять мониторинг процессов рудообразования на вулкане и отбирать пробы отложений, в которых фиксируются изменения со временем состава и температуры газов.

Ко времени издания [45] в 2001 г. было выявлено около 500 соединений, содержащих  $XA_4$ -комплексы, в которых обнаружены 115 различных типов поликатионов, т. е. практически столько же, сколько типов полианионов было выявлено в силикатах за вековую историю развития кристаллохимии (здесь  $X = O^{2-}, F^-, N^{3-}$ , реже другие анионы;  $A = Cu, Pb, Zn, Sn, Bi, Te, Ag, Al, Ge, Ti, Fe, Ce, La, Nd, Yb, Gd, Pr, Sm, Ca, Ba, Sr$ ): 12 островных (конечных) типов, 25 цепочечных, 35 слоистых и 43 каркасных. Отчетливо выявляется увеличение частоты встречаемости поликатионов по мере возрастания степени полимеризации тетраэдров.

**О строении вулканических газов.** Обнаружение прочных тетраэдрических комплексов  $OA_4$  в структуре эксгальционных минералов предполагает присутствие таких комплексов в газах, из которых минералы образовались. Наличие в газах готовых групп атомов может упрощать рост кристаллов. Этим объясняется факт практически мгновенной кристаллизации вещества газового потока при его ударе о холодную атмосферу: атомные комплексы газа, оказавшись на поверхности растущего кристалла, под действием кристаллического поля ориентируются и связываются между собой.

Комплексы тетраэдров  $OA_4$  встречаются также в оксидах и металлоорганических соединениях, газах, жидкостях и твердых аморфных телах. В оксосолях возможны, помимо тетраэдрических комплексов, гантельные, треугольные, октаэдрические и другие типы металлических групп. В частности, в лабораторных условиях с использованием методов спектроскопии было установлено присутствие в газовой среде тетраэдрических групп  $OLi_4, ONa_4$ , треугольных групп  $OLi_3, ONa_3$  и др.

## 16.5. АТОМЫ, ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОСОЛЕЙ

**Атомы.** Изучив разнообразие  $OA_4$ -тетраэдров, можно задаться вопросами: какими свойствами должен обладать центральный атом тетраэдра и каким условиям должны отвечать окружающие его атомы (лиганды)?

В центре тетраэдров помимо кислорода располагаются прежде всего атомы двух других наиболее электроотрицательных элементов  $F^-$  и  $N^{3-}$ , хотя  $O^{2-}$  встречается чаще как оптимальный атом по электроотрицательности (второй после  $F$ ) и степени окисления (второй после  $N$ ). Распространенности оксоцентрированных

тетраэдров способствует также высокий кларк кислорода в условиях поверхности Земли. Разнообразие  $OA_4$ -полиионов описал Т. Шляйд [169].

В вершинах тетраэдров  $OA_4$  располагаются атомы металлов, проявляющие усилие связи  $\sim 0.5$ ; четыре таких атома, находясь в вершинах тетраэдра, насыщают валентность центрального атома кислорода:  $0.5 \times 4 = 2$ . Например, атом  $Cu^{2+}$  часто находится в квадратном окружении кислородом  $CuO_4$ , где среднее усилие связи  $Cu-O$  оказывается равным именно  $2/4 = 0.5$ . Атом  $Bi^{3+}$  в октаэдре  $BiO_6$  также проявляет среднее усилие связи  $Bi-O$ , равное  $3/6 = 0.5$ . В частности, этим объясняется распространенность тетраэдров  $OSu_4$  и  $OVi_4$ , а также  $OPb_4$  и  $OTR_4$  ( $TR$  — редкоземельные элементы). Роль неполновалентности лигандов (напр.,  $Bi^{3+}$  располагается в V группе Периодической системы химических элементов, а проявляет валентность 3) обсуждается в [45].

Приведенные принципы свидетельствуют также о том, что выделение оксоцентрированных тетраэдров (треугольников и т. п.) является не просто иным подходом к описанию геометрии кристаллических структур. Принципиально важным аргументом в пользу анионоцентрического аспекта описания кристаллических структур оксосолей является то обстоятельство, что такое описание имеет энергетическое обоснование.

**Свойства (термическое расширение, сжимаемость).** Коэффициенты объемного теплового расширения  $\alpha_V = (1/V)(dV/dt)$  и сжимаемости  $\beta_V = (1/V)(dV/dp)$  (здесь  $V$  — объем тела,  $dV$ ,  $dt$ ,  $dp$  — малые приращения объема, температуры и давления) как интегральные (усредненные по всем направлениям) характеристики химического соединения, являются важными характеристиками кристалла или фрагмента его структуры. Сопоставим величины  $\alpha_V$  (или  $\beta_V$ ) оксо- и катионоцентрированных полиэдров.

В  $BiMg_2O_2[VO_4]$  имеются два типа катионоцентрированных полиэдров (пятивершинник  $MgO_5$  и тетраэдр  $VO_4$ ) и анионоцентрированный тетраэдр  $OVi_2Mg_2$ , их коэффициенты  $\alpha_V = 67, 28$  и  $19 \times 10^{-6}C^{-1}$  соответственно. Это позволяет расположить полиэдры по прочности следующим образом:  $OVi_2Mg_2 > VO_4 > MgO_5$ .

Аналогично в брауните  $Mn_7O_8[SiO_4]$  прочностной ряд полиэдров, построенный на основании величин коэффициентов сжимаемости  $\beta_V$ , имеет вид:  $SiO_4 > OMn_4 > MnO_8 > MnO_6$ .

**Длины и углы связей в тетраэдрах  $OA_4$ .** Рассмотренные примеры показывают, что оксоцентрированные тетраэдры являются одними из наиболее прочных фрагментов кристаллических структур оксосолей. Итак, выделение  $OA_4$ -комплексов в структурах обосновано их высокой прочностью. Мерой прочности химической связи может служить также величина межатомного расстояния. Так,

для тетраэдров  $OCu_4$  усредненная связь  $\langle O-Cu \rangle = 1.92 \text{ \AA}$  внутри тетраэдров короче (и прочнее) связи  $\langle O-Cu \rangle = 1.99 \text{ \AA}$  вне тетраэдров.

Центральные углы связей  $A-O-A$  в правильном тетраэдре равны  $109.5^\circ$ . В оксосолях тетраэдры  $OA_4$  не являются обычно правильными. Можно ожидать, например, что объединение двух тетраэдров по ребру  $A1-A2$  (см. рис. 16.5, в и др.) ослабляет связи  $O-A1$  и  $O-A2$  и удаляет атомы металла от центра тетраэдра  $O$ , т.е. уменьшает угол  $A1-O-A2$ . Действительно, среднее значение угла  $Cu-O-Cu$ , опирающегося на общее для двух тетраэдров ребро, равно  $93^\circ$ ; для угла  $Pb-O-Pb$  эта величина равна  $103^\circ$ , для  $La-O-La$  —  $104^\circ$ . Выявляется устойчивая тенденция уменьшения угла  $A1-O-A2$ , опирающегося на поделенное между двумя тетраэдрами ребро, с уменьшением размера лиганда:  $R$  ( $La^{3+}$  для координационного числа 8) =  $1.30 \text{ \AA} \approx R$  ( $Pb^{2+}$  для к. ч. 6) =  $1.33 \text{ \AA} > R$  ( $Cu^{2+}$  для к. ч. 4) =  $0.71 \text{ \AA}$  и т. д. [45].

Показано также, что увеличение числа тетраэдров  $OA_4$ , сходящихся в одной вершине  $A$ , вызывает удлинение соответствующих связей  $O-A$  вследствие их ослабления. Например, в изолированном тетраэдре  $OCu_4$  средняя длина связи  $\langle O-Cu \rangle = 1.92 \text{ \AA}$ , если же в вершине  $Cu$  сходятся четыре тетраэдра, то связь  $O-Cu$  равна 1.96; аналогичные расстояния  $O-Pb$  оказываются 2.26 и  $2.40 \text{ \AA}$  соответственно.

**Пример.** Сопоставим структуру *георгобокиита*  $Cu_5O_2[SeO_3]_2Cl_2$  (см. табл. 16.1, № 9) с его свойствами. В этом минерале тетраэдры  $OCu_4$  объединены в бесконечные цепи вдоль оси  $Z$  (рис. 16.8). Связь вдоль цепочек обычно наиболее прочная, и именно вдоль оси цепочки тепловое расширение оказывается наименьшим (ось  $\alpha_{33}$ ). Этому же направлению соответствует наибольший в данной плоскости показатель преломления  $N_g$ , который обычно присущ наиболее плотным атомным рядам. Обе системы спайности минерала ( $XZ$  и  $YZ$ ) также параллельны оси  $Z$ .

Таким образом, выделение  $[OCu_4]^{6+}$ -комплексов в структуре минерала позволяет адекватно понимать зависимость физических свойств от направления — анизотропию свойств. Традиционный подход (анализ анионных комплексов) дает возможность увидеть в георгобокиите лишь изолированные группы  $[SeO_3]^{2-}$  и не выявляет особой роли направления  $Z$ .

## 16.6. ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАЭДРЫ $OA_4$

Условия, сходные с вулканическими, возникают также в телах техногенного происхождения. Так, самопроизвольный разогрев угольных терриконов (отвалов добывающей промышленности) может служить моделью вулканического эксталяционного процесса с выделением большого количества различных газов, фильтрацией их через вещество террикона при продувке ветрами, несущими кислород.

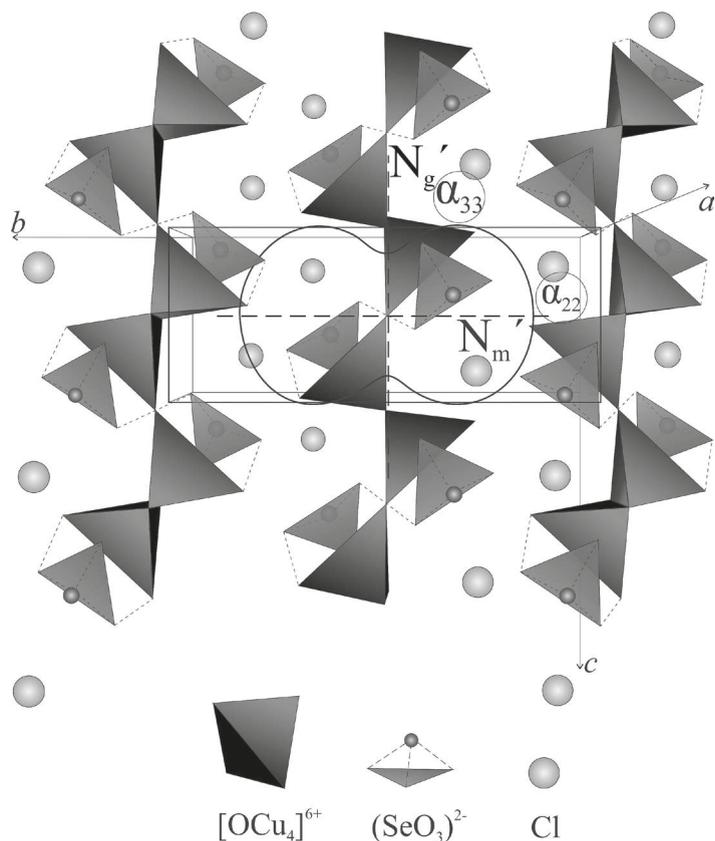


Рис. 16.8. Кристаллическая структура и свойства георгобокита,  $Cu_5O_2[SeO_3]_2Cl_2$ : цепочки тетраэдров  $OCu_4$  и «зонтичные» группы  $SeO_3$ ; кружки — атомы Cl. Изображена также фигура коэффициентов термического расширения, каждый радиус-вектор которой отражает величину коэффициента термического расширения соединения в данном направлении

Эксталяционная минерализация горелых отвалов угольных бассейнов [170; 171] подобна вулканической.

Аналогично протекает конвертерный процесс [25]. При продувке чистым кислородом содержащиеся в жидком чугуна углерод, марганец, фосфор, сера, кремний и другие примеси выносятся из металлической ванны, в частности, по-видимому, в форме тетраэдров  $OA_4$ .

В лабораториях выполняют синтез оксосолей в откачанных ампулах, которые содержат необходимые химические реактивы (шихту). Ампулы подогревают со стороны шихты до более высокой температуры, чем с пустой стороны, где и идет

синтез вещества, перенесенного газами из горячей части ампулы (метод химических газотранспортных реакций).

На вулканах, терриконах, в кислородных конвертерах, химических лабораториях тетраэдрические металлические комплексы вокруг атомов кислорода оказываются одной из возможных форм переноса металлов газами. Атомное строение оксосолей позволяет полагать, что такие тетраэдры  $OA_4$  или их конечные комплексы могут переноситься в парогазовой фазе вулканических эксгаляций к поверхности устья fumaroles.

Соединения с тетраэдрами  $OA_4$  образуются также в гидротермальных условиях. По-видимому, такие тетраэдры существуют и в жидкостях. Сообщалось о находке групп  $ORb_4$  в свинцовых стеклах. Поэтому изучение структуры кристаллов может пролить свет на строение не только газов, но также жидкостей и твердых аморфных тел.

Подобная сборка кристалла из готовых блоков позволяет решать обратную задачу — изучать строение газов путем расшифровки кристаллических структур минералов, выросших из газовой фазы.

Изучение кристаллических структур оксосолей, образующихся на вулканах и других природных и технологических объектах, способствует пониманию молекулярного строения газов, жидкостей и твердых аморфных тел, из которых эти соли образуются. Достигается это путем переноса информации с кристаллического вещества на некристаллическое. Металлические группы, сформировавшиеся вокруг атомов кислорода, характерны для геологических систем, что допускает использование альтернативной кристаллохимии для изучения процессов переноса рудного вещества. В частности, постулировано, что одной из форм переноса металлов вулканическими газами и гидротермальными растворами являются конечные комплексы оксоцентрированных тетраэдров или иных полиэдров.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Беккерт М. Мир металла. М.: Мир, 1980. 151 с.
- Кривовичев С. В., Филатов С. К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.
- Филатов С. К., Кривовичев С. В., Вергасова Л. П. «Рождение» новой кристаллохимии на вулкане // Вулканология и сейсмология. 2018. № 6. С. 32–41.
- Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
- Krivovichev S. V., Mentre O., Siidra O. I., Colmont M., Filatov S. K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 6459–6535.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Открытие дифракции рентгеновских лучей (М. Лауэ, 1912 г.) и расшифровка первой в истории человечества кристаллической структуры (Г. и Л. Брэгги, галит NaCl) повлекли за собой ряд выдающихся достижений. За вековую историю использования рентгеноструктурного анализа были расшифрованы и уточнены кристаллические структуры полумиллиона химических соединений, включая наиболее распространенные минералы в условиях поверхности Земли — силикаты. По мере того как расшифровывались новые структуры, развивалась и кристаллохимия. Расшифровка и анализ возникшего многообразия кристаллических структур привели к созданию кристаллохимии и прежде всего кристаллохимии силикатов и их аналогов, построенных на базе анионных тетраэдрических групп  $TO_4$  (Т = Si, P, V, S и др., напр.  $[SiO_4]^{4-}$ ).

Благодаря тому, что силикаты окружают нас повсюду и широко используются в повседневной жизни, они в первую очередь подверглись всесторонним, в том числе кристаллохимическим, исследованиям. Им и уделена значительная часть объема этой описательной кристаллохимии. А поскольку описание велось по принципу от простого к сложному в соответствии с системой, приведенной во введении (простые вещества, галогениды, оксиды, халькогениды и т. д.), то учебник был назван «Систематической кристаллохимией».

Как уже отмечалось, вслед за силикатами и по их подобию изучались другие кислородные соединения, в совокупности им отведена половина книги. И тем не менее, в учебнике отсутствуют главы, посвященные таким важным минералам, как фосфаты, арсенаты, ванадаты, сульфаты, хроматы. Это, конечно же, не является упущением, ведь основные черты кристаллического строения пропущенных классов минералов без труда прочитываются из табл. 6.1 и из форзаца книги. Например, из табл. 6.1, б и форзаца, колонка 5+ (фосфаты, арсенаты, ванадаты)

следует, что в этих классах соединений возможны соли орто-, диорто-, кольцевого, цепочечного и ленточного строения. Через слои проходит ломаная линия, отделяющая соли кислородных кислот (выше и левее линии) от оксидов (на линии). Следует обратить особое внимание на затенение различной насыщенности в табл. 6.1, отражающее прочностные свойства веществ (ссылка на разъяснения дана на переднем развороте).

В среднем на каждый класс кислородных соединений планировалась одна глава текста. Сократив указанным образом место на одних классах соединений, мы посвятили силикатам две с лишним главы. И, что может показаться удивительным, уделили столько же внимания боратам. Последнее объясняется повышенным интересом к боратам со стороны материаловедов, проявившимся в последние десятилетия, и необычным разнообразием структур боратов. Разнообразие структур обусловлено наличием бора в боратах как в треугольной координации кислородом и гидроксильными группами, так и в тетраэдрической координации.

Несколько слов о заднем развороте книги. На нем графически представлены символы дюжины ярких страниц кристаллохимии минералов. Бриллиантами в этом созвездии являются, несомненно, «Первая» и «вторая главы» кристаллохимии силикатов Н. В. Белова, реберное сочленение тетраэдров  $TO_4$  X. Хупертца в боратах, трехрядная кремнекислородная лента В. А. Дрица и ряд других «рубежных» достижений кристаллохимиков.

Среди полумиллиона расшифрованных структур «затерялись» соединения с дополнительными атомами кислорода. В них — оксосолях — существуют катионные тетраэдрические группы  $OA_4$  ( $A = Cu, Pb, Bi, La$  и др., например  $[OCu_4]^{6+}$ ). В данном тексте рассмотрены основы *альтернативной кристаллохимии*, которая создается на базе таких тетраэдров  $OA_4$  (в общем случае  $XA_4$ , где  $X = O, N, F$ ). Она является развитием кристаллохимии и может называться вслед за «второй главой» Н. В. Белова, третьей главой кристаллохимии.

Длительный мониторинг Толбачинского извержения 1975–1976 и 2012–2013 гг. с использованием методов вулканологии и кристаллохимии позволил выявить в продуктах извержения активное протекание процессов эксгаляционного минералообразования, открыть рекордное для вулканов количество новых минеральных видов, в том числе оксосолей, выделить минералы эксгаляций в особую генетическую группу, обобщить и систематизировать новую кристаллохимию оксоцентрических комплексов. Благодаря этому создавалось описанное в данной главе «Толбачинское чудо», принципы которого кратко сформулированы ниже.

Для альтернативной кристаллохимии оксосолей в связи с наличием в них дополнительных атомов кислорода характерны следующие особенности: 1) атомы металлов концентрируются вокруг дополнительного атома кислорода как наиболее электроотрицательной частицы; 2) альтернативная кристаллохимия оказывается противоположной

по знаку заряда комплексов классической кристаллохимии силикатов и их структурных аналогов; 3) в новой кристаллохимии тетраэдры могут соединяться между собой (полимеризоваться) не только через вершины, как в классической кристаллохимии, но и через ребра; 4) в одной вершине, в отличие от «классики», могут сходиться более двух (до восьми) тетраэдров; 5) это влечет чрезвычайно разнообразие поликатионов; 6) геометрически альтернативная кристаллохимия оксосолей обобщает и включает в себя классическую кристаллохимию.

В этой книге описано кристаллическое строение сотен минералов и неорганических соединений. Авторы надеются, что кристаллографы, минералоги, геологи, химики, физики, материаловеды найдут здесь требуемую им информацию о кристаллических структурах либо ссылки на них.

В заключение хотим сказать, что, хотя кристаллохимия — фундаментальная наука, ее правила и принципы широко применяются в практических приложениях. Примеров внедрения результатов кристаллографических (в частности, кристаллохимических) исследований в науку и технологию можно привести немало. Некоторые из них были вскользь упомянуты в этом учебнике. Завершить изложение хотелось бы несколькими такими примерами фундаментальных исследований для практических приложений, осуществленных в ЛГУ — СПбГУ.

**Геммология, наука, промышленность.** В 1975–1977 гг. сотрудники кафедры кристаллографии Т. Г. Петров, А. Э. Гликин и С. В. Мошкин первыми в мире синтезировали малахит и получили авторское свидетельство на технологию его синтеза. Позже Томас Георгиевич Петров длительное время совершенствовал технологию и выращивал малахит в фирме «Женави» (см. разд. 7.3).

В 1990-е гг. ростовая лаборатория С. В. Мошкина обеспечивала физиков монокристаллами высокотемпературных сверхпроводников для научных и технических испытаний.

Сверхжаропрочные керамики для футеровки сопла ракет (см. [4, разд. 10.2.5]), материалы для захоронения радиоактивных отходов, парафины нефти, титановые и крокоитовые красители, боратные нелинейно-оптические и люминесцентные материалы, камень и металл памятников культуры нашего города, многие другие материалы изучались и изучаются на кафедре.

**Монокристаллы сегнетовой соли для радиосвязи.** Самое быстрое внедрение научных результатов в практику, как сейчас говорят историки, происходило в годы войны. В первые же месяцы Великой Отечественной войны в блокадном Ленинграде после обнаружения в подбитом фашистском танке радиопередатчика преподаватели кафедры кристаллографии ЛГУ доценты В. Б. Татарский, И. И. Шафрановский, А. А. Штернберг выполнили правительственное задание по разработке скоростного метода промышленного выращивания монокристаллов *сегнетовой*

соли  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (отсюда — сегнетоэлектрики, т. е. пьезоэлектрики, обладающие в определенном интервале температур также самопроизвольной поляризацией) для оборонной промышленности — радиосвязи (вместо катушек с телефонным проводом) [172, с. 218–223]. Уже в августе 1941 г. в одном из жилых домов на Владимирском проспекте был создан цех, в котором в сотне кристаллизаторов по скоростной технологии выращивали в месяц 100–150 кг монокристаллов сегнетовой соли. Выращенные кристаллы в адрес ГУСКА (Главное управление связи Красной Армии) переправлялись через линию фронта на самолетах. Цех работал до ноября 1941 г., и лишь начавшиеся перебои с электроэнергией заставили остановить это небольшое уникальное производство. Выращивание монокристаллов сегнетовой соли по ленинградскому методу было налажено в Уфе. В. Б. Татарский летал туда для передачи технологии и налаживания производства.

Скорость роста кристалла можно повысить путем увеличения пересыщения. Но возрастание пересыщения приводит к захвату раствора кристаллом и снижению его качества. К тому же для скоростного получения совершенных однородных кристаллов требовалось терморегулирование с точностью в  $0.1^\circ\text{C}$ . Виталий Борисович Татарский (впоследствии зав. кафедрой) создал терморегулятор оригинальной конструкции и усовершенствовал метод А. А. Штернберга. Дело в том, что, когда растущий кристалл вращается вокруг оси, за ним тянется шлейф обедненного раствора. В результате задние грани растут медленнее, и в них могут наблюдаться включения раствора. Поэтому Татарский заменил вращение кристалла вокруг его оси на эксцентричное вращение — такое, при котором кристалл крепится к концу своеобразной «клюшки», вращается кристалл вокруг длинной стороны клюшки и потому движется он по окружности. Это позволило за 8–9 дней получать в одном кристаллизаторе либо один совершенный кристалл весом в 2 кг, либо два кристалла (при введении в раствор двух кристаллоносцев с двумя затравками) общим весом в 3 кг.

Недопустимо зарождение в кристаллизаторах лишних кристаллов («паразитов»), что происходит вследствие попадания в раствор из воздуха мельчайших пылинок сегнетовой соли. Пришлось еще больше усложнить «кухню» производства: готовить растворы в одном помещении, а растить кристаллы в другом; пропаривать пустой кристаллизатор в теплых водяных парах и держать его закрытым и теплым до заливки раствора; фильтровать раствор в перегретом состоянии; погружать кристаллоносец с затравкой, сполоснутый теплой водой, только в перегретый раствор; закупоривать кристаллизатор; и лишь после этого охлаждать раствор до температуры кристаллизации и т. д. Пришлось разработать также герметичный кристаллизатор, который допускал вращение растущего кристалла.

Так, именно в блокадном Ленинграде был осуществлен на практике первый отечественный (возможно, и первый в мире) промышленный метод скоростного выращивания монокристаллов из низкотемпературных жидких сред. В марте 1944 г. ректором ЛГУ А. А. Вознесенским был подписан приказ об объявлении благодарности за успешное выполнение научно-исследовательских работ

оборонного значения по распоряжению уполномоченного Государственного комитета обороны и председателя Всесоюзного комитета по делам высшей школы от 8 февраля 1944 г. В 1945 г. В. Б. Татарский был награжден медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.» и в 1951 г. — орденом Трудового Красного Знамени.

**Пьезокварц.** Со временем мягкая, содержащая переменное количество воды в зависимости от влажности воздуха и меняющая свойства в процессе суточных и сезонных колебаний температуры, сегнетова соль была вытеснена кварцем и другими более стабильными пьезоэлектриками.

Запасы природного кварца давно истощились, поэтому пьезоэлементы изготавливают из синтетического кварца. А. А. Штернберг, работая в 1950-х гг. в Москве, изобрел вместе со своими коллегами первый в стране метод выращивания кристаллов прозрачного кварца (горного хрусталя) в промышленных масштабах, за что коллектив авторов был удостоен Ленинской премии.

Упомянутые эпизоды поучительны. Университетская кафедра — это опытная научная лаборатория и кузница кадров высшей квалификации. Каждый сотрудник здесь может развивать свое направление исследований. История с сегнетовой солью продемонстрировала, как важно поддерживать в Университете энтузиастов и все их «чужачества». Все это позволяет увидеть также высокий профессионализм и экспериментальное мастерство преподавателей кафедры кристаллографии ЛГУ — СПбГУ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Wyckoff R. W.* Crystal structures. Vol. 3. N. Y.; London; Sydney, 1965. 981 p.
2. Inorganic Crystal Structure Database — ICSD. Der Informations-Service für anorganische Kristallstrukturen. URL: <https://www.fiz-karlsruhe.de/de/leistungen/kristallographie/icsd.html>
3. The Cambridge Structural Database (CSD). The world comprehensive and up-to-date database of crystal structures with over 875,000 fully curated entries. URL: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
4. *Филатов С. К., Кривовичев С. В., Бубнова Р. С.* Общая кристаллохимия: учебник. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2018. 276 с.
5. *Strunz H., Nickel E. H.* Strunz Mineralogical Tables. 9<sup>th</sup> ed. Stuttgart: Schweizerbart, 2001. 869 p.
6. Nickel-Strunz Classification — Primary Groups. 10<sup>th</sup> edition. URL: <https://www.mindat.org/strunz.php>
7. *Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф.* Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 388 с.
8. *Либау Ф.* Структурная химия силикатов / пер. Д. Ю. Пущаровского. М.: Мир, 1988. 412 с.
9. *Нараи-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия / пер. с венг. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. 504 с.
10. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
11. *Белов Н. В., Годовиков А. А., Бакакин В. В.* Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 211 с.
12. *Bragg W. H., Bragg W. L.* The Structure of the Diamond // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1913. 89A. P. 277–291. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0084>
13. *Паулинг Л.* Природа химической связи / пер. с англ.; под ред. Я. К. Сыркина. М.; Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
14. *Debye P., Scherrer P.* Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht // Physik. Z. 1916. Vol. 17. P. 277–283.
15. *Asahara G.* On the nature of graphite and amorphous carbon // Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research. 1922. Vol. 1. No. 3. P. 23–30.
16. *Hull A. W.* Crystal structures of vanadium, germanium and graphite // Phys. Rev. 1922. Vol. 20. 113 p.
17. *Wever F.* Iron Carbide // Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. Eisenforsch. 1923. Vol. 4. P. 67–80.
18. *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений / под ред. Н. П. Лужной, А. А. Левина. М.: Мир, 1971. 304 с.

19. *Hume-Rothery W.* Researchers on the nature, properties, and condition of formation of intermetallic compounds // *J. Inst. Metals.* Vol. 35. P. 309–335.
20. *Эванс Р.К.* Введение в кристаллохимию / пер. с англ. М.; Л.: Госхимиздат, 1948. 367 с.
21. *Горюнова Н. А.* Химия алмазоподобных полупроводников. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. 222 с.
22. *Горюнова Н. А.* Сложные алмазоподобные полупроводники М.: Изд-во «Советское Радио», 1968. 268 с.
23. *Laves F., Witte H.* Die Kristallstruktur des  $MgNi_2$  und seine Beziehungen zu den Typen  $MgCu_2$  und  $MgZn_2$  // *Metallwirtsch., Metallwissensch., Metalltechnik.* 1935. Vol. 14. No. 33. P. 645–649.
24. *Hägg G.* Eigenschaften der Phasen von Übergangselementen in binären Systemen mit Bor, Kohlenstoff und Stickstoff // *Z. Phys. Chem.* 1929. Vol. B6 (1). P. 221–223.
25. *Беккерт М.* Мир металла. М.: Мир, 1980. 152 с.
26. *Пуцаровский Д. Ю., Урусов В. С.* Структурные типы минералов, М.: Изд-во МГУ, 1990. 136 с.
27. *Wentorf R. H. Jr.* Cubic form of boron nitride // *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 26(4). P. 956. <https://doi.org/10.1063/1.1745964>
28. *Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л.* Современная кристаллография: в 4 т. Т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 360 с.
29. *Bragg W. H., Bragg W. L.* The Reflection of X-rays by Crystals // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1913. Vol. 88. P. 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
30. *Shannon R. D.* Revised Effective Ionic Radii and systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. Vol. A32. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551
31. *Pauling L.* On the crystal structure of the chlorides of certain bivalent elements // *Proc. Nat. Acad.* 1929. Vol. 15(9). P. 709–712.
32. Oxide minerals / ed. by D. Rumble // *Rev. Miner.* 1976. Vol. 3. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 709 p.
33. Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance / ed. by D. H. Lindsley // *Rev. Miner.* 1991. Vol. 25. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 523 p.
34. *Грунин В. С., Разумеев М. В., Патрина И. Б. и др.* О существовании и распространенности  $TiO_2$ -рутила, анатаза и брукита // *Докл. АН СССР.* 1982. Т. 268(3). С. 686–688.
35. *Филатов С. К., Грунин В. С., Разумеев М. В., Алексеева Т. В.* Микроизоморфизм и полиморфизм двуокиси титана. В кн.: Кристаллохимия и рентгенография минералов / под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Наука, 1987. С. 44–62.
36. *Филатов С. К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 280 с. URL: <http://crystal.geology.spbu.ru/ucbeba/uchebnye-materialy/literatura>
37. *Barth T.* *Norsk Geol. Tidsskrift.* 1925. Vol. 8. P. 201.
38. *Bednorz J. D., Müller K. A.* Possible high- $T_C$  superconductivity in the Ba—La—Cu—O system // *Z. Phys. B.* 1986. Vol. 64. No. 2. P. 189–193.
39. *Пуцаровский Ю. М., Пуцаровский Д. Ю.* Геология мантии Земли. М.: ГЕОС, 2010. 138 с.
40. *Kay H. F., Bailey P. C.* Structure and properties of  $CaTiO_3$  // *Acta Cryst.* 1957. Vol. 10. P. 219–226. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57000675>
41. *Megaw H. D.* Crystal structure of double oxides of the perovskite type // *Proc. Phys. Soc.* 1946. Vol. 58. P. 133–152.
42. *Barth T. F. W., Posnjak E.* Spinel structures: with and without variate atom equipoints // *Z. Krist.* 1932. Bd. 82. S. 325–341.
43. *Pasero M.* A short Outline of the Tunnel Oxides // *Rev. Miner. & Geochem.* 2005. Vol. 57. P. 291–305.
44. *Белов Н. В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.

45. *Кривовичев С. В., Филатов С. К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.
46. Sulfide Mineralogy / ed. by P.H.Ribbe // Rev. Miner. 1974. Vol.1. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 301 p.
47. Sulfide Mineralogy and Geochemistry / ed. by D.J. Vaughan // Rev. Miner. & Geochem. 2006. Vol. 61. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 727 p.
48. Карбонаты. Минералогия и химия / Д. Дж. Барбер, Ф. К. Бишоп, У. Д. Бишофф и др.; под ред. Р. Дж. Ридера. М.: Мир, 1987. 496 с.
49. Carbonates / ed. R. J. Reeder // Rev. Miner. 1983. Vol. 11. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 411 p.
50. Хёрлбат К., Клейн К. Минералогия по системе Дэна. М.: Недра, 1982. 720 с.
51. Земан И. Кристаллохимия / пер. с нем. Е. В. Строганова; под ред. и с предисл. В. А. Франк-Каменецкого. М.: Мир, 1969. 155 с.
52. Пушаровский Д. Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
53. Hawthorne F. C., Calvo C. The crystal chemistry of  $M^+VO_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) pyroxenes // J. Solid St. Chem. 1977. Vol. 22 (2). P. 157–170.
54. Ng H. N., Calvo C., Idler K. L. Crystallographic studies and structural systematics of the  $C2/c$  alkali metal metavanadates // J. Solid State Chem. 1979. Vol. 27 (3). P. 357–366.
55. Carlson W. D. The polymorphs of  $CaCO_3$  and aragonite-calcite transformation // Rev. Miner. 1983. Vol. 11. Miner. Soc. America. Washington, D. C. P. 191–226.
56. Манолов К. Великие химики: в 2 т. Т. 1. М., 1976. 456 с.
57. Филатов С. К. Отрицательное тепловое расширение кристаллов (статистика и причины) // Записки ВМО. 1982. Ч. 111. № 6. С. 674–681.
58. Бубнова Р. С., Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 756 с.
59. Bubnova R. S., Filatov S. K. Self-assembly and high anisotropy thermal expansion of compounds consisting of  $TO_3$  triangular radicals // Struct. Chem. 2016. Vol. 27. P. 1647–1662. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0807>
60. Филатов С. К., Краснова Н. И., Мошкин С. В., Пунин Ю. О. Трейвус Е. Б. У Томаса Георгиевича Петрова можно учиться всю жизнь // Санкт-Петербургский университет. 2006. № 23 (3746). С. 16–20.
61. Petrov T. G., Protopopov E. N., Shuyskiy A. V. Decorative grown malachite. Nature and technology // Russ. J. Earth Sci. 2013. Vol. 13. ES2001. <https://doi.org/10.2205/2013ES000529>
62. Филатов С. К. Первый выращенный малахит / Санкт-Петербургский Университет. 2006. № 22 (3745). С. 51–54.
63. Домнина М. И., Филатов С. К. Термическая деформация и псевдослоистость малахита // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1986. Т. 22, № 12. С. 984–989.
64. Леонюк Н. И., Леонюк Л. И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 215 с.
65. Strunz H. Classification of borate minerals // Eur. J. Mineral. 1997. Vol. 9. P. 225–232.
66. Hawthorne F. C., Burns P. C., Grice J. D. The crystal chemistry of boron // Rev. Miner. 1996. Vol. 33. P. 41–116.
67. Becker P. A contribution to borate crystal chemistry: rules for the occurrence of polyborate anion types // Z. Kristallogr. 2001. Bd. 216. S. 523–533.
68. Yuan G., Xue D. Crystal chemistry of borates: the classification and algebraic description by topological type of fundamental building blocks // Acta Cryst. 2007. Vol. B63. P. 353–362.
69. Krogh-Moe J. Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system // Phys. Chem. Glasses. 1962. Vol. 3. No 4. P. 101–110.

70. *Krogh-Moe J.* Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 1965. Vol. 6. No 2. P. 46–54.
71. *Christ C. L.* Crystal chemistry and systematic classification of hydrated borate minerals // *Am. Miner.* 1960. Vol. 45, No 3/4. P. 334–340.
72. *Christ C. L., Clark J. R.* A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates // *Phys. Chem. Minerals.* 1977. Vol. 2. P. 59–87.
73. *Бокуй Г. Б., Кравченко В. Б.* Кристаллохимическая классификация боратов // *ЖСХ.* 1966. Т. 7, № 6. С. 920–937.
74. *Clark J. R.* Boron-Oxygen polyanion in the crystal Structure of tunellite // *Science.* 1963. Vol. 141. P. 1178–1179.
75. *Burns P. S., Grice J. D., Hawthorne F. C.* Borate minerals. I. Polyhedral clusters and Fundamental Building Blocks // *Can. Mineral.* 1995. Vol. 33. P. 1131–1151.
76. *Bubnova R. S., Filatov S. K.* High-temperature borate crystal chemistry // *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228. P. 395–428. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
77. *Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S.* Borates — Crystal Structures of Prospective Nonlinear Optical Materials: High Anisotropy of the Thermal Expansion Caused by Anharmonic Atomic Vibrations // *Crystals.* 2017. Vol. 7. P. 93–125. <https://doi.org/10.3390/cryst7030093>
78. *Bubnova R. S., Shepelev Yu. F., Sennova N. A., Filatov S. K.* Thermal behavior of the rigid boron-oxygen groups in the  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  crystal structure // *Z. Kristallogr.* 2002. Bd. 217. P. 444–450.
79. *Busing W. R., Levy H. A.* The effect of thermal motion on the estimation of bond lengths from diffraction measurements // *Acta Cryst.* 1964. Vol. 17. P. 142–146.
80. *Downs R. T.* Analysis of harmonic displacement factors // *Rev. Miner. & Geochem.* 2000. Vol. 41. P. 61–87.
81. *Tennyson C.* Eine systematik der borate auf kristallchemischer grundlage // *Fortschr. Miner.* 1963. Bd. 41, No. 1. P. 64–91.
82. *Huppertz H., Eltz B.* Multianvil High-pressure synthesis of  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ : the first oxoborate with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 9376–9377.
83. *Huppertz H.* High-pressure preparation, crystal structure, and properties of  $\text{RE}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$  ( $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}$ ) with an extension of the “Fundamental building block”-descriptors // *Z. Naturforsch.* 2003. Bd. 58b. P. 278–290.
84. *Filatov S. K., Bubnova R. S.* Borate Crystal Chemistry // *Phys. Chem. Glasses.* 2000. Vol. 41. P. 216–224.
85. *Shepelev Yu. F., Bubnova R. S., Filatov S. K., Sennova N. A., Pilneva N. A.*  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal structure at 20, 227 and 377 °C // *JSSC.* 2005. Vol. 178. P. 2987–2997.
86. *Sennova N. A., Bubnova R. S., Shepelev Ju. F., Filatov S. K., Yakovleva O. I.*  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Crystal structure in anharmonic approximation at 20, 200, 400 and 500 °C // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 428, No. 1/2. P. 290–296.
87. *Senyshyn A., Boysen H., Niewa R., Banyas J., Kinka M., Burak Y., Adamiv V., Izumi F., Chumak I., Fuess H.* High-temperature properties of lithium tetraborate  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2012. Vol. 45. P. 175305.
88. *Hawthorne F. C.* The structure hierarchy hypothesis // *Mineral. Mag.* 2014. Vol. 78(4). P. 957–1027.
89. *Heller G.* Darstellung und systematisierung von boraten und polyboraten // *Fortschr. Chem. Forschung.* 1970. Bd. 15. P. 206–280.
90. *Heller G.* A Survey of structural types of borates and polyborates // *Topics in Current Chemistry.* 1986. Vol. 131. P. 39–99.
91. *Touboul M., Penin N., Nowogrocki G.* Borates: a survey of main trends concerning crystal-chemistry, polymorphism and dehydration process of alkaline and pseudo-alkaline borates // *Solid St. Sci.* 2003. Vol. 5. P. 1327–1342.

92. *Filatov S., Bubnova R., Shepelev Yu., Anderson J., Smolin Yu.* The crystal structure of high-temperature  $\alpha$ -CsB<sub>5</sub>O<sub>8</sub> modification at 20, 300 and 500 °C // *Cryst. Res. Technol.* 2005. Vol. 40, No. 1/2. P.65–72.
93. *Filatov S. K., Bubnova R. S.* The nature of special points on unit cell parameters temperature dependences for crystal substances // *Z. Kristallogr.* 2007. Suppl. Bd. 26. S. 447–452.
94. *Filatov S. K., Bubnova R. S.* Atomic nature of the high anisotropy of borate thermal expansion // *Phys. Chem. Glasses: eur. J. Phys. Glass Sci. Technol. B.* 2015. Vol. 56 (1). P. 24–35.
95. *Prewitt C. T., Shannon R. D.* Crystal structure of a high-pressure form of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Acta Cryst.* 1968. Vol. B24. P. 869–874.
96. *Huppertz H., Heymann G.* Multianvil high-pressure/high-temperature preparation, crystal structure, and properties of the new oxoborate  $\beta$ -ZnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> // *Solid St. Sci.* 2003. Vol. 5. P. 281–289.
97. *Huppertz H., Altmannshofer S., Heymann G.* High-pressure preparation, crystal structure, and properties of the new rare-earth oxoborate  $\beta$ -Dy<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub> // *JSSC.* 2003. Vol. 170. P. 320–329. URL: <http://elsevier.com/locate/jssc>
98. *Huppertz H., Eltz B., Hoffmann R. D., Piotrowski H.* Multianvil high-pressure syntheses and crystal structures of the new Rare-Earth oxoborates  $\chi$ -DyBO<sub>3</sub> and  $\chi$ -ErBO<sub>3</sub> // *JSSC.* 2002. Vol. 166. P. 203–212.
99. *Белов Н. В.* Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1961. 68 с.
100. *Смирнова Р. Ф.* Кристаллическая структура куспидина: автореф. ... дис. канд. физ.-мат. наук. М., 1954. 11 с.
101. *Смирнова Р. Ф., Руманова И. М., Белов Н. В.* Кристаллическая структура куспидина // *Зап. ВМО.* 1955. Ч. 84. С. 159–169.
102. *Liebau F.* Bemerkungen zur Systematik der Kristallstrukturen von Silikaten mit hochkondensierten Anionen // *Phys. Chem.* 1956. Vol. 206. S. 73–92.
103. *Orthosilicates* / ed. by P. H. Ribbe // *Rev. Miner.* 1980. Vol. 5. (2 ed.) Miner. Soc. America. Washington, D. C. 450 p.
104. *Zircon* / eds J. M. Hanchar and P. W. O. Hoskin // *Rev. Miner. & Geochem.* 2003. Vol. 53. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 518 p.
105. *Novak G. A., Gibbs G. V.* The crystal chemistry of the silicate garnets // *Am. Miner.* 1971. Vol. 56 (5–6). P. 791–825.
106. *Рингвуд А. Е.* Состав и петрология мантии Земли. М.: Недра, 1981. 584 с.
107. *Ribbe P. H.* Topaz // *Rev. Miner.* 1980. Vol. 5. P. 215–230.
108. *Ribbe P. H.* Kyanite, andalusite and other aluminum silicates // *Rev. Miner.* 1980. Vol. 5. P. 189–214.
109. *The Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Polymorphs* / ed. by D. M. Kerrick // *Rev. Miner.* 1990. Vol. 22. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 418 p.
110. *Zachariasen W. H.* The structure of thortveitite, Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // *Z. Kristallogr.* 1930. Bd. 73. P. 1–6.
111. *Ito T., West J.* The structure of hemimorphite H<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Z. Kristallogr.* 1932. Bd. 83. P. 1–8.
112. *Dunbar C., Machatschki F.* The structure of danburite, CaB<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> // *Z. Kristallogr.* 1931. Bd. 76. P. 133–145.
113. *Белов Н. В., Руманова И. М.* Кристаллическая структура эпидота Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(O,OH) // *Докл. АН СССР.* 1953. Т. 89. С. 853–856.
114. *Epidotes* / eds A. Liebscher and G. Franz // *Rev. Miner. & Geochem.* 2004. Vol. 56. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 646 p.
115. *Bragg W. L.* The structure of beryl, Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> // *Proceed. the Royal Soc. London, Ser. A: Mathematical and Physical Sciences.* 1926. Vol. 111. P. 691–714.
116. *Флейшер М.* Словарь минеральных видов / пер. М. Г. Горской; под ред. В. А. Франк-Каменецкого. М.: Мир, 1990. 206 с.

117. Henry D. J., Novák M., Hawthorne F. C., Ertl A., Dutrow B. L., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // *Am. Miner.* 2011. Vol. 96. P. 895–913.
118. Филатов С. К., Горская М. Г., Болотникова Н. И. Термические деформации и фазовые превращения в турмалинах // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* 1987. Т. 23. С. 594–599.
119. Zachariassen W. H. The crystal structure of benitoite  $BaTiSi_3O_9$  // *Z. Kristallogr.* 1930. Bd. 74. P. 139–146.
120. *Pyroxenes* / ed. by C. T. Prewitt // *Rev. Miner.* 1980. Vol. 7. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 535 p.
121. Amphiboles: Crystal Chemistry, Occurrence, and Health Issues / eds F. C. Hawthorne, R. Oberti, G. Della Ventura, A. Mottana // *Rev. Miner. & Geochem.* 2007. Vol. 67. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 560 p.
122. Cameron M., Rapike J. J. Structure and chemical variations in pyroxenes // *Amer. Miner.* 1981. Vol. 66, No. 1/2. P. 1–50.
123. Дриц В. А., Гончаров Ю. И., Александрова В. А., Хаджи В. Е., Дмитрик А. Л. О новом типе ленточных силикатов // *Кристаллография.* 1974. Т. 19. С. 1186–1193.
124. Дриц В. А., Гончаров Ю. И., Хаджи И. П. Условия образования и физико-химические свойства трехрядного ленточного силиката с радикалом  $[Si_6O_{16}]$  // *Известия АН СССР. Сер. геолог.* 1976. № 7. С. 32–41.
125. Филипенко О. С., Победимская Е. А., Пономарев В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура синтетического силиката бария  $Ba_4[Si_6O_{16}]$  // *Докл. АН СССР.* 1971. Т. 196. № 6. С. 1337–1340.
126. Hesse K. F., Liebau F. Crystal chemistry of silica-rich barium silicates. I: Refinement of the crystal structures of  $Ba_4[Si_6O_{16}]$ ,  $Ba_5[Si_8O_{21}]$  and  $Ba_6[Si_{10}O_{26}]$ , silicates with triple, quadruple and quintuple chains // *Z. Kristallogr.* 1980. Bd. 153. S. 3–17. <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.1980.0002>
127. Рогова В. П., Рогов Ю. Г., Дриц В. А., Кузнецова Н. И. Чароит — новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень // *Зап. ВМО.* 1978. Ч. 107. Вып. 1. С. 94–100.
128. Чароит. Сиреневое чудо Сибири. Иркутск: Изд-во «Петрографика», 2013. 192 с.
129. Czank M., Bissert G. The crystal structure of  $Li_2Mg_2[Si_4O_{11}]$ , a loop-branched dreier single chain silicate // *Z. Kristallogr.* 1993. Bd. 204. P. 129–142.
130. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A., Weirich T. The structure of charoite,  $(K,Sr,Ba,Mn)_{15-16}(Ca,Na)_{32}[(Si_{70}(O,OH)_{180})](OH,F)_{4.0} \cdot nH_2O$ , solved by conventional and automated electron diffraction // *Mineral. Mag.* 2010. Vol. 74, No. 1. P. 159–177.
131. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Merlino S. Essential features of the polytypic charoite-96 structure compared to charoite-90 // *Mineral. Mag.* 2011. Vol. 75, No. 6. P. 2833–2846.
132. Micas / ed. by S. W. Bailey // *Rev. Miner.* 1984. Vol. 13. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 596 p.
133. Micas: Crystal Chemistry & Metamorphic Petrology / eds A. Mottana, F. P. Sassi, J. B. Thompson, Jr., S. Guggenheim // *Rev. Miner. & Geochem.* 2002. Vol. 46. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 513 p.
134. Maugin Ch. Étude du mica muscovite au moyen des rayons X // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris.* 1927. T. 185. P. 288–291.
135. Maugin Ch. Étude des micas (non fluorés) au moyen des rayons // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris.* 1928. T. 186. P. 879–881.
136. Pauling L. The structure of the micas and related minerals // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 1930. Vol. 16. P. 123–129.
137. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 282 с.

138. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 359 с.
139. Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных р-Т параметрах. Л.: Недра, 1983. 151 с.
140. Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра, 1989. 351 с.
141. Доливо-Добровольский В. В. Кристаллохимия. СПб.: Изд-во СПбГИ, 1999. 118 с.
142. Feldspar Mineralogy / ed. P. H. Ribbe // Rev. Miner. 1975. Vol. 2. Miner. Soc. America. Washington. 369 p.
143. Taylor W. H. The structure of sanidine and other feldspars // Z. Kristallogr. 1933. Bd. 85. S. 425–442.
144. Smith J. V. A review of the Al—O and Si—O distances // Acta Cryst. 1954. Vol. 7. P. 479–481.
145. Ferguson R. B., Traill R. J., Taylor W. H. The crystal structures of low-temperature and high-temperature albites // Acta Cryst. 1958. Vol. 11. P. 331–348.
146. Нзуй Т. Н., Каменцев И. Е., Филатов С. К. Высокотемпературное рентгеновское исследование низкого альбита, максимального микроклина и процесса их гомогенизации // Кристаллохимия минералов. Л.: Наука, 1981. С. 57–64.
147. Depmeier W. The sodalite family — a simple but versatile framework structure // Rev. Miner. & Geochem. 2005. Vol. 57. P. 203–240.
148. Micro- and mesoporous mineral phases / eds G. Ferraris, S. Merlino // Rev. Miner. & Geochem. 2005. Vol. 57. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 461 p.
149. Weyl H. Symmetry. Princeton University Press. Princeton, New Jersey, 1952. 168 p.
150. Smith J. V. Tetrahedral frameworks of zeolites, clathrates and related materials. In: Microporous and other Framework Materials with Zeolite-type Structures, Landolt-Börnstein / New series IV/14. Vol. A; eds W. H. Baur, R. X. Fischer. Springer, Berlin.
151. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites / ed. by F. A. Mumpton // Rev. Miner. 1977. Vol. 4. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 245 p.
152. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications / eds. D. L. Bish and D. W. Ming // Rev. Miner. & Geochem. 2001. Vol. 45. Miner. Soc. America. Washington, D. C. 668 p.
153. Mumpton F. A. Natural Zeolites // Rev. Miner. 1977. Vol. 4. P. 1–18.
154. Milton R. M. Commercial development of molecular sieve technology: In, Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. 1968. P. 199–203.
155. Горская М. Г., Филатов С. К. Термические превращения и деформации цеолитов гидросодалитового состава // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. № 11. С. 1924–1926.
156. Смолин Ю. И., Шепелев Ю. Ф., Бутикова И. К., Петрановский В. К. Кристаллическая структура цеолита NaX в гидратированной и дегидратированной форме // Кристаллография. 1983. Т. 28 (1). С. 72–78.
157. Шепелев Ю. Ф., Андерсон А. А., Смолин Ю. И. Сорбированные молекулы бензола в кристаллической структуре цеолита NaX // Кристаллография. 1988. Т. 33 (2). С. 359–364.
158. Большое трещинное Толбачинское извержение / под ред. С. А. Федотова. М.: Наука, 1984. 638 с.
159. Самойленко С. Б., Мельников Д. В., Магуськин М. А., Овсянников А. А. Начало нового трещинного Толбачинского извержения в 2012 г. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2012. № 2. Вып. 20. С. 20–22.
160. Ломизе М. Г. Вулканическое кольцо Тихого океана: его прошлое, настоящее и будущее // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 9. С. 59–66.
161. Вергасова Л. П., Филатов С. К. Минералы вулканических эксталаций — особая генетическая группа // Записки ВМО. 1993. Ч. 122. С. 68–75.
162. Вергасова Л. П., Филатов С. К. Новые минералы в продуктах fumarольной деятельности Большого Трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 2012. № 5. С. 3–12.

163. *Вергасова Л. П., Филатов С. К.* Опыт изучения вулканогенно-эксталяционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.
164. *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. Vol. B74. P. 502–518.
165. *Сийдра О. И., Nazarchuk E. V., Zaitsev A. N., Lukina E. A., Avdontseva E. Y., Vergasova L. P., Vlasenko N. S., Filatov S. K., Turner R., Karpov G. A.* Copper oxosulphates from fumaroles of Tolbachik volcano: puninite,  $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$  — a new mineral species and structure refinements of 3 kamchatkite and alumoklyuchevskite // Eur. J. Mineral. 2017. Vol. 29(3). P. 499–510.
166. *Bergerhoff G., Paeslack J.* Sauerstoff als Koordinationszentrum in Kristallstrukturen // Z. Kristallogr. 1968. Bd. 126. S. 112–123.
167. *Caro P. E.*  $\text{OM}_4$  tetrahedra and the cationic groups  $(\text{MO})^{n+}$  in rare earth oxides and oxysalts // J. Less-Comm. Met. 1968. Vol. 16. P. 367–377.
168. *Krivovichev S. V., Mentre O., Siidra O. I., Colmont M., Filatov S. K.* Anion-centered tetrahedral in inorganic compounds // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 6459–6535.
169. *Филатов С. К., Кривовичев С. В., Вергасова Л. П.* «Рождение» новой кристаллохимии на вулкане // Вулканология и сейсмология. 2018. № 6. С. 32–41.
170. *Shleid Th.*  $\text{Ce}_4\text{OS}_4\text{Cl}_2$ : the first oxisulfide-chloride of the lanthanides // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991. Vol. 28. P. 737–748.
171. *Чесноков Б. В., Щербакова Е. П.* Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
172. *Чесноков Б. В., Щербакова Е. П., Нишанбаев Т. П.* Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. 139 с.
173. *Филатов С. К., Трейвус Е. Б.* Виталий Борисович Татарский / сост. О. Г. Сметанников; под ред. И. В. Булдакова // Геологический факультет. LXXV лет в очерках жизни и творчества преподавателей. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2008. С. 207–228.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ<sup>1</sup>

### А

- Аверьевит  $\text{Cu}_5\text{O}_2[\text{VO}_4]_2 \cdot n\text{MX}$  193, 196  
Азот  $\text{N}_2$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) 19  
Азурит  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  82  
Аксаит  $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  105  
Аксинит  $(\text{Fe}, \text{Ca}_2)\text{Al}_2(\text{BO}_3(\text{Si}_4\text{O}_{11}))(\text{OH})$  150  
Аксинита группа  
( $\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}$ ) $_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$ : 150  
аксинит  $(\text{Fe}, \text{Ca}_2)\text{Al}_2(\text{BO}_3(\text{Si}_4\text{O}_{11}))(\text{OH})$   
магнезиоаксинит  $\text{Ca}_2\text{MgAl}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$   
манганаксинит  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$   
тинценит  $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$   
ферроаксинит  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$   
Актинолит  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  159  
Аллохалькоселит  
 $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$  193  
Алмаз 20  
Алмаза *с. т.*: алмаз С, кремний Si,  
германий Ge, серое олово  $\alpha$ -Sn 20  
Алюминат иттрия и алюминия  
 $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$  49  
Алюминий Al 26  
Алюминия и кремния двойные оксиды  
 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ : 140  
андалузита *с. т.*, фаза низких  
давлений 140  
кианита *с. т.*, фаза высоких  
давлений 140  
силлиманита *с. т.*, фаза высоких  
температур и давлений 140  
Алюмоключевскит  $\text{Cu}_3\text{K}_3\text{AlO}_2[\text{SO}_4]_4$  193  
Альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  63, 173, 175, 177, 178  
— высокий (высокотемпературный) 177  
— низкий (низкотемпературный) 177  
Альмандин  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  137  
Амплитуда смещений атомов  
Амфиболов группа (супергруппа)  
 $\text{AM}(4)_2[\text{M}(2)_2\text{M}(1)_2\text{M}(3)][\text{T}(1)_4\text{T}(2)_4\text{O}_{22}]$   
(OH, F, Cl) $_2$  11, 157  
антофиллит  $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  159  
глаукофан  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  159  
тремолит  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  128, 159  
актинолит  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$   
(OH) $_2$  159  
ферроактинолит  $\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$   
(OH) $_2$  159  
эденит  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  159  
Амфиболовая (двухрядная) лента 152, 157  
Анализит  $\text{TiO}_2$  46  
Ангидрит  $\text{Ca}^{2+}[\text{SO}_4]^{2-}$  69  
Андалузит  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , фаза низких  
давлений 140  
Анизотропные смещения атомов 117  
амплитуда смещений 27, 118  
Анионоцентрированный тетраэдр 120, 194,  
195

<sup>1</sup> В указатель включены упоминаемые в учебнике минералы, химические соединения и сопутствующие термины.

Анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  62, 143, 173, 175  
 Антигорит  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  168  
 Антофиллит  $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  159  
 Апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  63  
 Апикальная вершина 125, 156  
 Арагонит  $\text{CaCO}_3$  78  
 Арагонита *с. т.*:  
     бораты  $\text{M}^{3+}\text{BO}_3$ : лантана борат  $\text{LaBO}_3$ ,  
         неодима борат  $\text{NdBO}_3$  79  
     карбонаты  $\text{M}^{2+}\text{CO}_3$ : арагонит  $\text{CaCO}_3$ ,  
         витерит  $\text{BaCO}_3$ , стронцианит  $\text{SrCO}_3$ ,  
         церуссит  $\text{PbCO}_3$  78  
     нитрат  $\text{M}^+\text{NO}_3$ : калия нитрат (калиевая  
         селитра)  $\text{KNO}_3$  79, 82  
 Арсенаты 67, 89  
 Арсенопирит  $\text{Fe}^{3+}\text{As}^{5+}\text{S}$  58  
 Астрофиллит  $\text{K}_2\text{NaFe}_7\text{Ti}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\text{O}_2(\text{OH})_4$   
 Атласовит  $\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_4](\text{SO}_4)_5\text{KCl}$  193,  
 197  
 Атомные радиусы  
     — галогенов 17  
     — халькогенов 19  
 Аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$  60  
 Аурихальцит  $(\text{Zn}, \text{Cu})_5[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_6$  82  
 Аустенит ( $\gamma$ ), система Fe—C 32

## Б

Бадделейт, моноклинный полиморф  
 $\text{ZrO}_2$  47, 54  
 Бандилит  $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$  105  
 Барит  $\text{BaSO}_4$  63, 69  
 Бария борат низкотемпературный полиморф  
 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  117  
 Бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  185  
 Бенигоит  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$  150  
 Берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  144  
 Бериллаты 66  
 Бернсит  $\text{Cu}_7\text{KCdO}_2[\text{SeO}_3]_2\text{Cl}_9$  193  
 Бесконечнорядная лента (тетраэдрическая  
 сетка) 152  
 Бесконечный «брусок» 156  
 Биотит  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  167  
 «Блочные» схемы структур слоистых  
 силикатов 167  
 Бор В 24  
     — ромбоэдрический В 24  
     — тетрагональный В 24

Бора нитрид BN 33  
     боразон BN 33  
         гексагональная модификация BN 34  
 Бора оксид  $\text{B}_2\text{O}_3$   
     — оксид  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-I}$  119  
     — оксид высоких давлений  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$  119  
 Боратные полианионы  
     — каркасные (3D) 109  
     — островные (0D) 104  
     — слоистые (2D) 109  
     — с реберным сочленением тетраэдров  
          $\text{BO}_4$  98  
     — цепочечные (1D) 107  
 Борацит  
     — высокотемпературный кубический  
          $\beta\text{-Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  91, 109  
     — низкотемпературный  
         ромбический 109

Бром  $\text{Br}_2$  17  
 Броматы 66  
 Брукит  $\text{TiO}_2$  46  
 Брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  39, 167  
 Брусковое представление пироксенов  
 и амфиболов 158  
 Бруситовая (триоктаэдрическая) сетка 166  
*см. также Сетки*  
 Бура  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  106, 115

## В

Вандерваальсова связь 15  
 Ванадаты щелочных металлов  $\text{M}[\text{VO}_3]$  67  
 Варвикит  $(\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{BO}_3)\text{O}$  104  
 Везувиан  
 $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$  128, 143  
 Вектор смещения 170  
 Вергасоваит  $\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo}, \text{S})\text{O}_4][\text{SO}_4]$  193  
 Вермикулит  $[(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na})_{0.3-0.5}n\text{H}_2\text{O}]$   
 $\text{Mg}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  169  
 Вимсит  $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]$  89, 107  
 Водород  $\text{H}_2$  16  
 Волластонит  $\text{CaSiO}_3$  141  
 Вольфраматы 67  
 Вычитания структуры 54  
 Вюртцит  $\text{ZnS}$  58  
 Вюртцита *с. т.*:  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$ , гриноцит  $\text{CdS}$  49, 58  
 Вюстит  $\text{FeO}$ , также Mg-вюстит,  $\text{CoO}$   
 и  $\text{NiO}$  44

## Г

Газы инертные (благородные) 15  
 Галаксит  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  53  
 Галенит  $\text{PbS}$  60  
 Галит  $\text{NaCl}$  37  
 Галита-периклаза-галенита *с. т.*: 37, 44, 49, 60  
 фториды Li–Cs, Ag; хлориды Li–Rb,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , CsCl; бромиды Li–Rb, Ag,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; иодиды Li–K,  $\text{NH}_4$ , AgI; CdO 37  
 периклаз  $\text{MgO}$ , вюстит, Mg-вюстит, CoO, NiO 44, 49  
 сульфиды галенит  $\text{PbS}$  60  
 Галогениды 36, 38  
 Галогены 17, 35  
 Гамбергит  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$  87  
 Ганит  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  53  
 Гаюин  $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)_2$  181  
 Геденбергит  $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$  154  
 Гексагидроборит  $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  105  
 Гелий He 15  
 Гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  44  
 Гематита — корунда *с. т.* 44  
 Гемиморфит  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  142  
 Генезис минералов с тетраэдрами  $\text{OAl}_4$  201  
 Германий Ge 23  
 Георгбокиит  $\text{Cu}_5\text{O}_2[\text{SeO}_3]_2\text{Cl}_2$  196  
 Геобарометр, превращение кальцит-арагонит 85  
 Геотермометр, состав карбонатов 86  
 Геотермобарометр, арагонита поле стабильности 85  
 Геохронометр цирконовый 136  
 Гиббсит  $\text{Al}(\text{OH})_3$  43, 168  
 Гиббситовая (диоктаэдрическая) сетка 43, 166 *см. также Сетки слоистых силикатов*  
 Гидроборацит  $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  87, 107  
 Гидрогранаты 137  
 Гидросодалит  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  181  
 — кубический полиморф 184  
 — тригональный полиморф 184  
 Гидрохлорборит  $\text{Ca}_2[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_7]\text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  105  
 Гидроцинкит  $\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  82  
 Гидроцеруссит  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  82  
 Гиперстен  $\text{MgFe}^{2+}(\text{SiO}_3)_2$  154  
 Глаукофан  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  159  
 Глинистые минералы 165

Голландит  $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_6\text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{16}$  54  
 Голландита *с. т.*:  $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_6\text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{16}$ ,  $\text{K}[\text{Al}(\text{Si}^{[6]}\text{O}_8)]$  129  
 Гранатов группа  $\text{X}^{2+}_3\text{Y}^{3+}_2(\text{TO}_4)_3$ , X = Ca, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn; Y = Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , Cr; T = Si, Al, Ti, Fe 14, 136  
 альмандин  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  137  
 андрадит  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  137  
 гидрогроссулярь  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-m}(\text{OH})_{4m}$  137  
 гроссулярь  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  137  
 пироп  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  137  
 спессаргин  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  137  
 уваровит  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  137  
 Графен C 21  
 Графит C 20  
 α-графит (гексагональный) 22  
 β-графит (ромбоэдрический) 22  
 Гроссулярь  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  49, 137  
 Группа  
 — аксинита 150  
 — амфиболов 11, 157  
 — гранатов 136  
 — каолинита 168  
 — кратная кольцевая боратная 93  
 — меди 14  
 — мышьяка 20  
 — пироксенов моноклинных, ромбических 152, 154  
 — полевых шпатов 11, 173  
 — слюд 11, 167  
 — содалита 181  
 — турмалинов 11, 87, 147  
 — хлоритов 167  
 — цеолитов 11, 172, 182  
 «Гуттаперчивость» каркасов 111

## Д

Давлений высоких фазы: 140  
 азот  $\gamma\text{-N}_2$  19  
 алмаз C 20  
 бора оксид  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$  119  
 диспрозия борат  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$  с реберным сочленением тетраэдров 119  
 диспрозия борат  $\beta\text{-Dy}_2\text{B}_4\text{O}_9$  120  
 диспрозия и эрбия бораты  $\chi\text{-DyBO}_3$  и  $\chi\text{-ErBO}_3$  120  
 кианит  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  140

- коэсит  $\text{SiO}_2$  43  
лонсдейлит С 22  
стишовит  $\text{SiO}_2$  43  
цинка тетрабората полиморф  
 $\beta\text{-ZnB}_4\text{O}_7$  119  
шеелитоподобный диоксид циркония  
 $\text{ZrSiO}_4$  135  
Данбурит  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  142  
Двойные взаимопроникающие каркасы 110  
Двухрядная цепочка-лента 128, 151  
*см. также Лента*  
Дескриптор (нотация) 97  
Джимтомпсонит  $(\text{Mg,Fe})_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]$  162  
Диккит  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ , группа каолинита 168  
*см. также Каолинита группа*  
Диоктаэдрический (гиббситовый) слой 44  
Диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  63, 69, 152  
Диортосиликаты 141  
Длины и углы связей  
— в боратных треугольниках  $\text{BO}_3$   
и тетраэдрах  $\text{BO}_4$  100  
— в силикатных тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  131  
— в оксоцентрированных тетраэдрах  
 $\text{AO}_4$  ( $A = \text{Cu}$ ) 195  
Длины связей В—О при повышенных  
температурах 95  
— вычисленные по координатам  
атомов 95  
— оцененные по модели (rigid body  
motion) 95  
— оцененные по модели (non correlated  
motion) 95  
Долерофанит  $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$  197  
Доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  80  
Доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  *с. т.*: анкерит  
 $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ , доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  
кутногорит  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ , минрекордит  
 $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ , норсетит  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$  80
- Е**  
Евразийская плита 191
- Ж**  
Жадеит  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  154  
Железа полиморфизм: 25  
 $\alpha\text{-Fe}$ , тетрагональная ферромагнитная  
модификация 25  
 $\beta\text{-Fe}$ , парамагнитная *о. ц. к.*  
модификация 24  
 $\gamma\text{-Fe}$ , *г. ц. к.* модификация 25  
 $\delta\text{-Fe}$  25  
 $\varepsilon\text{-Fe}$  25  
Железа семейство: Fe, Co, Ni (*г. ц. к.*), сплав Fe  
и Ni (*с. т.*  $\alpha\text{-Fe}$ ) 14, 25  
Железо Fe 24  
Железо-марганцевые конкреции 54
- З**  
Замещение изоморфное  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow 4\text{H}^+$  133, 137  
Золото Au 25
- И**  
Изоморфные замещения (изоморфизм)  
размерный критерий 80, 136, 137, 176  
полярность изоморфных замещений 80  
типы замещения 133, 137, 175  
изоморфные ряды 136, 138, 147, 159,  
167, 173  
Ильинскит  $\text{Cu}_5\text{NaO}_2[\text{SeO}_3]_2\text{Cl}_3$  193  
Ильменит  $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$  49  
Ильменита *с. т.*: ильменит  $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ ,  $\text{MgSi}^{[6]}\text{O}_3$ ,  
 $\text{ZnSi}^{[6]}\text{O}_3$  129  
Индерит  $\text{Mg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  105  
Индиалит  $\text{Al}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{AlSi}_5)\text{O}_{18}$  145  
Интерметаллиды: 27  
система Cu—Au 28  
тетрагональный HT-CuAu 28  
кубический HT-Cu<sub>3</sub>Au 28  
Иньоит (иниоит)  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  105  
Иод I<sub>2</sub> 17  
Иодаты 66  
Ионный обмен 181
- К**  
Кадмия  
— иодид  $\text{CdI}_2$  39  
— иодид  $\text{CdI}_2$  *с. т.*: дихлориды,  
дибромиды и диiodиды двухвалентных  
металлов 39  
— оксид CdO 49  
— хлорид  $\text{CdCl}_2$  39  
— хлорида  $\text{CdCl}_2$  *с. т.*: дихлориды Mg,  
Mn, Fe, Co, Cd; дибромиды Ni, Zn, Cd;  
дийодиды Zn, Ni и др. 39

- Калиевая селитра  $K^+[N^{5+}O_3]^-$  63, 69, 79  
 Калия  
 — борат  $KBO_2$  87  
 — пентаборат метастабильный полиморф  $\alpha$ - $KB_5O_8$  111, 112  
 — пентаборат четырехводный  $KH_2(H_3O)_2B_5O_{10}$  87  
 — перманганат  $K^+[Mn^{7+}O_4]^-$  69  
 Кальциборит  $Ca[B_2O_4]$  107  
 Кальцит  $CaCO_3$  76, 79  
 Кальцита *с. т.*:  
 — бораты  $M^{3+}BO_3$ :  $M^{3+} = V^{3+}, Fe^{3+}, In, Y, Sc, Ti^{3+}, Cr^{3+}$  79, 82  
 — карбонаты  $M^{2+}CO_3$ : кальцит  $CaCO_3$ , магнезит  $MgCO_3$ , родохрозит  $MnCO_3$ , сидерит  $FeCO_3$ , никеля карбонат  $NiCO_3$  63, 79, 82 *см. также Карбонаты*  
 — нитраты  $M^+NO_3$ : лития нитрат  $LiNO_3$ , нитратин (натриевая селитра)  $NaNO_3$  79, 82 *см. также Нитраты*  
 Кальция  
 — карбонат 75  
 — хлорид  $CaCl_2$  *с. т.*:  $CaCl_2, CaBr_2$  и  $SrBr_2$  39  
 Камчаткит  $Cu_3KO[SO_4]_2Cl$  193  
 Каолин 167, 168  
 Каолинит 168  
 Каолинита группа (каолины), полиморфы  $Al_2Si_2O_5(OH)$ :  
 диккит, каолинит, накрит 168  
 Карбид кремния (карборунд)  $SiC$  34  
 Карбонаты 62, 66, 74  
 Карборунд (карбид кремния)  $SiC$  34  
 Касситерит  $SnO_2$  45  
 Кварц  $SiO_2$ : 41  
 $\alpha$ -Кварц  $SiO_2$  низкотемпературный 41  
 $\beta$ -Кварц  $SiO_2$  высокотемпературный 41  
 Кернит  $Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$  87, 107  
 Кианит  $Al_2SiO_5$ , фаза высоких давлений 140  
 Кислород  $O_2$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -) 17  
 Кислорода типы атомов:  
 концевые (апикальные) атомы 66, 90, 100, 130, 138, 152, 157  
 координация атомами бора: одинарная, двойная, тройная, четверная 91  
 мостиковые атомы 64, 100, 130  
 Кислородных кислот соли 68  
 Классификации силикатов: 125  
 Либау 126  
 Махачки — Брэгга 125  
 Штрунца 126  
 Клиноферросилит  $MgFe^{2+}(SiO_3)_2$  154  
 Клиноэнстатит  $Mg_2(SiO_3)_2$  154  
 Ключевскит  $Cu_3K_3Fe^{3+}O_2[SO_4]_4$  193  
 Кобальт  $Co$  (*с. т.*  $Cu$ ) 25  
 Когенит  $Fe_3C$  (цементит) 32  
 Колеманит  $Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$  87, 118  
 Кольцевые силикаты 144  
 Комбатит  $Pb_{14}[VO_4]_2O_9Cl_4$  197  
 Координационные полиэдры (*к. п.*):  
 анионоцентрированные 187  
 катионоцентрированные 200  
 нитроцентрированные тетраэдры  $NA_4$  194  
 оксоцентрированный тетраэдр  $[OA_4]$  194  
 октаэдр 124  
 пятивершинник 200  
 тетраэдр 62, 91, 124  
 треугольник 62, 91, 100  
 флюороцентрированный тетраэдр  $[FA_4]$  194  
 Копарсит  $Cu_4O_2[(As,V)O_4]Cl$  193  
 Кордиерит  $Al_3(Fe^{2+}, Mg)_2(AlSi_5)O_{18}$  145  
 Корунд  $\alpha$ - $Al_2O_3$  43  
 Корунда — гематита *с. т.*:  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , полоторные оксиды Ga, Ti, V, Cr, Fe, Rh и др. 44  
 Космохлор  $NaCr(SiO_3)_2$  154  
 Коффинит  $U[SiO_4]_{1-x}(OH)_{4x}$  *с. т.*  $x=0.25$  135  
 Коэсит  $SiO_2$  43  
 Кратные кольцевые боратные группы 93  
 Кремнезем  $SiO_2$  40, 172  
 Кремний Si 23  
 Кристаллохимия  
 — альтернативная 191  
 — аниоцентрическая 195  
 — высоких давлений 119  
 — высоких температур и давлений 98, 120  
 — высокотемпературная, принципы 118  
 — динамическая (сопоставительная) 120  
 — оксосолей (оксоцентрическая) 191

- описательная (систематическая) 11, 187
- сопоставительная (динамическая) 120
- Кристобалит  $\text{SiO}_2$  ( $\beta$ ) 43
- Крокоит  $\text{Pb}^{2+}[\text{Cr}^{6+}\text{O}_4]^{2-}$  69
- Ксонотлит  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$  132, 141
- Куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  47
- Курчатовит  $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$  105
- Кузнечное железо, также прокат, фасонное железо, система Fe—C 32
- Куспидин  $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F,OH})_2$  132, 141
  
- Л**
- Лавеса фазы:  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgNi}_2$  30
- Лазурит  $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}_2)$  181
- Лантана борат  $\text{La}^{3+}[\text{B}^{3+}\text{O}_3]^{3-}$  69
- Лардереллит  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  115
- Латунных сплавов  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы 28
- Лейцит  $\text{K}^+[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$  172
- Лейцита тип  $\text{M}^+[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ ,  $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$  (поллуцит) 179
- Лента
  - бесконечнорядная (сетка) 152
  - двухрядная 151, 157
  - многорядная 160
  - однорядная 151
  - трехрядная 152
  - четырехрядная 161
- Лепидолит  $\text{K}(\text{Li,Al})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$  171
- Либау классификация силикатов 126
- Лиганд 12, 64
- Лизардит  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  168
- Литостатическое сжатие 191
- Литосфера 191
- Лонсдейлит C 22
- Людвигит  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$  104
  
- М**
- Магнезиоферрит  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  53
- Магнезиохромит  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  53
- Магнезит  $\text{MgCO}_3$  79
- Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ) 44, 53
- Магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  группа: 53
  - магнезиоферрит  $\text{MgFe}^{3+}_2\text{O}_4$ ,
  - треворит  $\text{NiFe}^{3+}_2\text{O}_4$  53
  - франклинит ( $\text{Zn, Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ) ( $\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$ ) $_2\text{O}_4$ ,
  - якобсит ( $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}$ )( $\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$ ) $_2\text{O}_4$ ,
- Магний Mg 24
- Магнитная подушка 50
- Малахит  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  9, 82
- Малеевит  $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  142
- Марганца оксид  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (BT-полиморф)
  - с. т.: полуторные оксиды  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , Tl и REE = Sc, Y, In, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 44
- Марказит, ромбический полиморф  $\text{FeS}_2$  59
- Марказита с. т.:  $\text{FeS}_2$ , теллурид кобальта  $\text{CoTe}_2$  59
- Мартенсит, система Fe—C 32
- Махачки — Брэгга классификация силикатов 125
- Медь самородная Cu 24
- Меди группа: Cu, Ag, Au 14
  - меди и золота сплав 25
- Меланоталлит  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  198
- Метаборит (метаборная кислота)  $\gamma\text{-HBO}_2$  88, 109
- Метаборная кислота ( $\alpha, \beta, \gamma$ )  $\text{HBO}_2$  88
- Метагерманатная цепочка 152
- Металл 14
  - металлов упорядоченные фазы 28
  - с. т. также Фазы упорядочения
  - система Fe—C: аустенит ( $\gamma$ ), кузнечное железо, мартенсит, сталь, феррит, чугуны
  - цементит (когенит), смесь феррита и цементита (перлит) 32
- Металлические фазы внедрения: TiC, TiN, VC (с. т. Mg); ScN, TiN, ZrN, VN, NbN, TiC, ZrC, VC, NbC, TaC (с. т. NaCl) 32
- Метациннабарит  $\text{HgS}$  58
- Микроклин  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  173
  - максимальный 176
  - промежуточный 176
- Миллерит NiS 60
- Минералы эксгальций 199, 205 с. также *Эксгальций минералы*
- Молекулярные соединения 16
- Молибдаты 67
- Молибденит  $\text{MoS}_2$  39
- Монацит  $\text{Ce}^{3+}[\text{P}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$  69
- Монтмориллонит 168
- Морденит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  182
- Морфотропный ряд диоксидов  $\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce}$ ) 54
- Мостиковые атомы кислорода 64, 100, 130

- Мостиковых связей вариации  
в боратах 100
- Мрамор 85
- Муассонит SiC 34
- Мусковит  $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)$  131, 171
- Мышьяк As 20  
— желтый 20  
— ромбический 20  
— ромбэдрический 20
- Мышьяка группа: As, Bi, Sb 20
- Н**
- Набокоит  $Cu_7Te^{4+}O_4[SO_4]_5 \cdot KCl$  193
- Накрит  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  168
- Натриевая селитра (нитратин)  $NaNO_3$  69
- Натрия и лития ванадат  $NaLi[V^{5+}O_3]_2^-$  69
- Натрия  
— перхлорат  $Na^+[Cl^{7+}O_4]^-$  69  
— тетраборат  $\alpha-Na_2B_4O_7$  112
- Натролит  $Na_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$  182
- Неметалл 14
- Неон Ne 15
- Нефелин (Na,K)[ $AlSiO_4$ ] 173
- Нефелина тип  $M^+[AlSiO_4]$ ,  $M^+ = K, Rb, Cs$  173
- Никелина  $NiAs$  *с. т.*: никелин, пирротин 59
- Никель Ni (*с. т.* Cu) 24
- Нитратин (натриевая селитра)  
 $Na^+[NO_3]^-$  69
- Нитраты 62, 66, 74
- Нитроцентрированный тетраэдр  $[NA_4]$  194
- Нифонтовит  $Ca_3[B_3O_3(OH)_6]_2 \cdot 2H_2O$  105
- Нозеан  $Na_8Al_6Si_6O_{24}SO_4$  181
- О**
- Обозначения — нотации, или дескрипторы  
В—О-групп 97
- 3 Å-обойные структуры (3 Å *wallpaper structures*) 104
- Оксиды 40
- Оксосоли 194
- Октаэдр  $[SiO_6]$  124
- Октаэдров сетки:  
бруситовая (триоктаэдрическая) 39, 167  
гибситовая (диоктаэдрическая) 43, 167
- Оливин  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  138
- Оливина группа: 138  
монтчеллит  $CaMgSiO_4$  139
- оливин  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  138
- фаялит  $Fe_2SiO_4$  138
- форстерит  $Mg_2SiO_4$  138
- Олово Sn 23  
— белое ( $\beta$ ) 14, 23  
— серое ( $\alpha$ ) 14, 23  
— тетрагональная I-модификация 23
- Оптическая индикатриса  
— малахита 84  
— НЛО-бората  $\beta-BaB_2O_4$  117  
— турмалина 148
- Ортоборная кислота (сассолин)  $H_3BO_3$  87, 104
- Ортоклаз  $KAlSi_3O_8$  173, 176
- Ортоперхлорат Mn, марганцовка  
 $KMnO_4$  68
- Ортосиликаты 133, 134
- Отклонение фигуры смещений  
катиона от эллиптической формы  
(ангармонизм) 102
- П**
- Пакет-сэндвич трехслойный 39
- Парагеоргбокиит  $Cu_5O_2[SeO_3]_2Cl_2$  193
- Парагонит  $NaMg_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  168
- Парафины нормальные  $C_nH_{2n+2}$  17
- Пековит  $SrB_2Si_2O_8$  142
- Пентландит  $(Ni,Fe)_9S_8$  60
- Периодаты 68
- Периклаз  $MgO$  49
- Периклаза — галита — галенита *с. т.* 49
- Перманганаты 68
- Перовскит  $CaTiO_3$  51
- Перовскита семейство:  $CaTiO_3, SrTiO_3, BaTiO_3$  51
- Перовскита *с. т.*:  
 $CaTiO_3, YScO_3, LaFeO_3, GdAlO_3$  51  
 $MgSi^{[6]}O_3, CaSi^{[6]}O_3$  129
- Перовскитоподобного  $BaTiO_3$  *с. т.*: 51  
 $BaTiO_3, PbTiO_3, PbZrO_3, PbHfO_3$  51
- Перовскитоподобного  $SrTiO_3$  *с. т.*: 51  
 $SrTiO_3, SrFeO_3, EuTiO_3$  51
- Перовскитоподобные высокотемпературные  
сверхпроводники:  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  51
- Перренаты 68
- Перхлораты 68
- Пижонит  $(Mg,Fe^{2+},Ca)(Mg,Fe^{2+})(SiO_3)_2$  154
- Пийпит  $Cu_4K_4O_2[SO_4]_4 \cdot MeCl$  193
- Пинноит  $Mg[B_2O_4] \cdot 3H_2O$  105

- Пирит, кубический полиморф  $\text{FeS}_2$  58  
 Пирита  $\text{FeS}_2$  *с. т.*: сульфид марганца  $\text{MnS}_2$ , сульфид никеля  $\text{NiS}_2$ , сульфид кобальта  $\text{CoS}_2$ ; селенид марганца  $\text{MnSe}_2$ ; теллурид марганца  $\text{MnTe}_2$  58  
 Пироксенов моноклинных группа: 152  
   геденбергит  $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$  153  
   диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  70, 152  
   жадеит  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  154  
   клиноферросилит  $\text{MgFe}^{2+}(\text{SiO}_3)_2$  154  
   клиноэнстатит  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$  154  
   космохлор  $\text{NaCr}(\text{SiO}_3)_2$  154  
   пижонит  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{SiO}_3)_2$  154  
   сподумен  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  154  
   эгирин  $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$  154  
 Пироксенов ромбических группа: 154  
   гиперстен  $\text{MgFe}^{2+}(\text{SiO}_3)_2$  154  
   протоэнстатит  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$ , высокотемпературная модификация 156  
   ферросилит  $\text{Fe}^{2+}_2(\text{SiO}_3)_2$  155  
   энстатит  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$  155  
 Пироксеновая цепочка (однорядная цепочка) 128, 151  
 Пирохлор  $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$  55  
 Пирохлора *с. т.*:  
   пирохлор  $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$  55  
    $\text{Sc}_2\text{Si}_2^{[6]}\text{O}_7$ ,  $\text{In}_2\text{Si}_2^{[6]}\text{O}_7$  129  
 Пирролюзит  $\text{MnO}_2$  45  
 Пирофиллит  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  131, 167  
 Пирротин  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $x = 0.1-0.2$ ) 59  
 Плавления температура 63  
   — галогенов 17  
   — гранатов 135  
   — диоксида циркония 46  
   — инертных газов 16  
   — кислорода  $\text{O}_2$  17  
   — железа 31  
   — металлического титана Ti 32  
   — фазы внедрения TiC 32  
   — форстерита 135  
   — чугуна 32  
 Плаггиоклазы (ряд альбит — анортит) 175  
 Платиноидов семейство: Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd 14  
 Платтнерит  $\text{PbO}_2$  45  
 Полевые шпаты щелочные  $\text{M}^+[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  176  
 Полевых шпатов группа: 11, 173  
   альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ : высокий (высокотемпературный), низкий (низкотемпературный) 177  
   анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  175  
   микроклин  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  176  
   ортотлаз  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  176  
   плаггиоклазы 175  
   санидин  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  176  
   цельзиан  $\text{M}^{2+}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , M = Sr, Ba 173  
 Полиморфные превращения (полиморфизм)  
   — изосимметричные ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $\text{RbB}_3\text{O}_5$ ,  $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $\text{KB}_5\text{O}_8$ ,  $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $\text{RbB}_5\text{O}_8$ ) 111  
   — необратимые 45  
   — обратимые 41, 47, 51, 106, 182  
   — с разупорядочением 28, 41, 167, 174  
 Полианион 64  
   полианиона остаточный заряд 70  
 Поликатион 64  
 Полимеризации степень 64  
 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  полиморфы: 140  
   андалузит 140  
   кианит, фаза высоких давлений 140  
   силиманит 140  
 Политипные модификации слюд: 170  
   1M в биогите и флогопите 171  
   M1 и 3T в мусковите 171  
   2M2 в лепидолите 171  
 Полонид  $\text{ZnPo}$  58  
 Пономаревит  $\text{Cu}_4\text{K}_4\text{OCl}_{10}$  193  
 Правила объединения тетраэдров  $\text{OA}_4$  195  
 Приспособляемости принцип тетраэдрических анионов к катионному мотиву 133, 153  
 Протоэнстатит  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$ , высокотемпературная модификация 156  
 Прюиттит  $\text{KPb}_{1.5}\text{ZnCu}_6\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_{10}$  193  
 Пьезокварц 208  
**Р**  
 Радикал 12, 67  
 Разворот пакетов 170  
 Размерность комплексов тетраэдров  $\text{OA}_4$  195  
 Разупорядоченные кубические твердые растворы в системе Cu—Au 28  
 Расщепление атомных позиций 177  
 Реальгар  $\text{AsS}$  60  
 Реберное сочленение тетраэдров  $\text{BO}_4$  98, 119

- Родохрозит  $\text{MnCO}_3$  79  
 Розазит  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$  82  
 Романешит  $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10}$  54  
 Ротационная фаза  $\text{NaNO}_3$  82  
 Рубидия  
 — пентаборат метастабильный  
 полиморф  $\alpha\text{-RbB}_5\text{O}_8$  111, 112  
 — пентаборат стабильный полиморф  
 $\beta\text{-RbB}_5\text{O}_8$  115  
 — триборат  $\text{RbB}_3\text{O}_5$  (низкотемпературная  
 $\alpha$ - и высокотемпературная  $\beta$ -фазы) 111  
 Рутил  $\text{TiO}_2$  42  
 Рутила-касситерита *с. т.*: 45  
 диоксиды четырехвалентных металлов  
 Ge, Sn, Pb, Ti (IVa), Te, Cr, Mn  
 (пиролозит), Ru, Os, Ir; диалогениды  
 двухвалентных металлов Ba, Pb  
 (платтнерит), Eu, Sm;  
 стишовит  $\text{SiO}_2$  и т. п.
- С**  
 Самородные  
 — металлы: Zn, Hg, In, Sn, Pb, Al, Cd  
 и др. 14  
 — неметаллы: C; As, Sb, Bi; S, Se, Te 14  
 Самосборка соединений  
 с треугольниками 82  
 Санидин  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  176  
 Сантит, калия пентаборат водный  
 $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  87  
 Сассолин (ортоборная кислота)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  87, 104  
 Сдвиги (сдвиговые деформации) 115  
 — как симметричный случай  
 шарниров 115  
 Сегнетова соль  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  206  
 Селен Se 13, 17  
 Селениды ZnSe, CdSe, HgSe 58  
 Сера S ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) 17, 35  
 Серпентины 167  
 Сетки слоистых силикатов  
 — диоктаэдрическая (гиббситовая) 166  
 — тетраэдрическая 169, 198  
 — триоктаэдрическая (бруситовая) 166  
 Сжимаемости коэффициенты 69  
 Сжимаемость 20, 65, 69, 70, 200  
 Сидерит  $\text{FeCO}_3$  79  
 Силикат волокнистый, OH-фаза,  
 $\text{NaMg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}\text{OH}](\text{OH})_2$  160  
 Силикатов полимеризация (тетраэдров  
 $\text{SiO}_4$ ) с образованием анионных  
 комплексов: 124, 130  
 каркасные (3D) 67, 128  
 островные (0D) 126  
 слоистые (2D) 128  
 цепочечные (1D) 127  
 Силикаты 65  
 Силлиманит  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , фаза высоких  
 температур и давлений 140  
 Сильвин KCl 10  
 Синхалит  $\text{AlMgBO}_4$  89, 105  
 Система Fe—C: аустенит ( $\gamma$ ), кузнечное  
 железо, мартенсит, чугун, цементит,  
 феррит, также прокат, фасонное  
 железо 31  
 Систематика оксосолей 198  
 Сито Линде 182  
 Скоростной метод промышленного  
 выращивания монокристаллов 206  
 Слоистые силикаты 165  
 бруситовая (триоктаэдрическая)  
 сетка: 39, 166  
 вермикулиты 168, 169  
 серпентины 168  
 слюд группа 11, 166  
 слюды хрупкие 168  
 тальк 165, 167  
 хлориты 167  
 гиббситовая (диоктаэдрическая)  
 сетка 166  
 каолинита группа (каолины) 168  
 маргарит 165, 168  
 монтмориллониты 168, 169  
 мусковит 131, 168, 171  
 парагонит 168  
 пирофиллит 168  
 Слоистый пакет 166  
 вектор смещения 170  
 разворот пакетов 170  
 Слюд группа: 11, 166 *см. также Слоистые  
 силикаты*  
 биотит  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  167,  
 168, 171  
 флогопит  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  167, 170, 171  
 Слюды хрупкие: 168 *см. также Слоистые  
 силикаты*  
 амезит  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8$  168

- клинохлор  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$  168  
 ксантофиллит (клинтонит)  
 $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})_3(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  156  
 гальк  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  165, 167  
 хлориты 167  
 Смешаннослойные минералы 169  
 Содалит  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$  172, 173, 181  
 Содалита группа: 181  
   гаюин  $(\text{Na},\text{Ca})_{4-8}\text{Al}_6\text{Si}_6(\text{O},\text{S})_{24}(\text{SO}_4,\text{Cl})_{1-2}$   
   гидросодалит  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
   лазурит  $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}_2)$   
   нозеан  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ ,  
   содалит  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$   
 Соли кислородных кислот 62  
 Сорбционные свойства 185  
 Сочленение *к. п.* в структуре 98, 129, 196  
   вершинносвязные полиэдры 98, 129  
   реберносвязные октаэдры 43, 45, 166  
   реберносвязные тетраэдры 98, 196  
 Спессартин  $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  137  
 Сподумен  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  154  
 Срединный океанический разлом 191  
 Сталь, система Fe—C 32  
 Система Fe—C: аустенит ( $\gamma$ ), кузнечное  
   железо, мартенсит, чугун, цементит,  
   феррит, также прокат, фасонное  
   железо 31  
 Стабилизированные фазы  $\text{ZrO}_2$  47, 48  
 Стеклования боратов температура 112  
 Стишовит  $\text{SiO}_2$  43  
 Стойберит  $\text{Cu}_5\text{O}_2[\text{VO}_4]_2$  196  
 Стронцианит  $\text{SrCO}_3$  80  
 Стронциоборит  $\text{Sr}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]$  109  
 Структуры вычитания 54  
 Субдукция океанической плиты 191  
 Сульфаты 66, 67  
 Сульфиды  
   — с донорно-акцепторной и ковалентной  
   связью: пирит  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{MnS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  
    $\text{MnSe}_2$ ,  $\text{MnTe}_2$ ; марказит  $\text{FeS}_2$ ,  
    $\text{CoTe}_2$  58, 59  
   — с донорно-акцепторной  
   и металлической связью: пирротин  
    $\text{Fe}_{0.85-1}\text{S}$ , пентландит  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$ ,  
   миллерит  $\text{NiS}$  60  
   — с донорно-акцепторной связью:  
   сфалерит  $\text{ZnS}$ , хаулеит  $\text{CdS}$ ,  
   метациннабарит  $\text{HgS}$ , селениды  $\text{ZnSe}$ ,  
    $\text{CdSe}$ ,  $\text{HgSe}$ , теллуриды  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  
    $\text{HgTe}$ , полонид  $\text{ZnPo}$ ; вюртцит  $\text{ZnS}$ ,  
   гринокит  $\text{CdS}$  58  
   — с ионно-ковалентно-металлической  
   связью: галенит  $\text{PbS}$  60  
   — молекулярные: реальгар  $\text{AsS}$ ,  
   аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$  60  
 Сфалерит  $\text{ZnS}$  58  
 Сфалерита *с. т.*: сфалерит  $\text{ZnS}$   
   хаулеит  $\text{CdS}$ , метациннабарит  $\text{HgS}$   
   селениды  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{HgSe}$   
   теллуриды  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$   
   полонид  $\text{ZnPo}$  и др. 58
- Т**
- Тажеранит, фаза высоких давлений  $\text{ZrO}_2$  48  
 Тальк  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  161, 167, 169  
 Таннелит  $\text{Sr}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  91, 109  
 Таумасит  $\text{K}_2\text{Si}_3^{[6]}[\text{Si}_3^{[4]}\text{O}_9]$  129  
 Теллур  $\text{Te}$  17, 36  
 Теллуриды  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$  58  
 Тенорит  $\text{CuO}$  49  
 Термического расширения коэффициенты  
   и фигуры коэффициентов  
   — гидрорацита  
    $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  108  
   — инертных газов 16  
   — карбонатов: кальцита  $\text{CaCO}_3$ ,  
   арагонита  $\text{CaCO}_3$  62, 80  
   — колеманита 108  
   — лития трибората  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  116  
   — молекулярных сульфидов 61  
   — нитратов: нитрагина (натриевой  
   селитры)  $\text{NaNO}_3$ , калиевой селитры  
    $\text{KNO}_3$  63, 80  
   — НЛО-бората  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  116  
   — особые точки на температурной  
   зависимости параметров элементарной  
   ячейки 112  
   — полиэдров (катионоцентрированных  
   (пятивершинник  $\text{MgO}_5$  и тетраэдр  
    $\text{VO}_4$ ) и анионоцентрированного  
   тетраэдра ( $\text{OBi}_2\text{Mg}_2$ ) на примере  
   оксоли  $\text{BiMg}_2\text{O}_2[\text{VO}_4]$  200  
   — турмалинов 139  
 Термическое поведение перовскитоподобных  
 высокотемпературных  
 сверхпроводников 51

- Термическое расширение  
 — длин связей 95, 118  
 — координационных полиэдров 118  
 корреляции с др. свойствами —  
 эллипсоидами смещений атомов,  
 оптической индикатрисой 117  
 отрицательное линейное  
 расширение 77  
 степень анизотропии 77
- Тетраэдрические  $[\text{TO}_4]$  радикалы  
 (полиэдры) 62
- Тетрагональный полиморф  $\text{ZrO}_2$  47
- Тетраэдр  $[\text{Si}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$  124
- Тетраэдрическая сетка 165, 196
- Тинкалкони́т  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  106
- Толбачинского извержения  
 мониторинг 205
- Топаз  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$  139
- Торианит  $\text{ThO}_2$  47
- Торит  $\text{ThSiO}_4$  133
- Торогумит  $\text{Th}[\text{SiO}_4]_{1-x}(\text{OH})_{4x}$  133
- Тортвейтит  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  141
- Треворит  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  44, 53
- Тремолит  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  70, 128,  
 159
- Тремолита *с. т.*: актинолит  
 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}_{2+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ , тремолит  
 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ , ферроактинолит  
 $\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  159
- Треугольные  $[\text{TO}_3]$  радикалы  
 (полиэдры) 64
- Трехрядная лента (цепочка)  $n(\text{Si}_3\text{O}_8)^{4-}$  152  
*см. также Лента*  
 волокнистый силикат  $\text{NaMg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}\text{OH}](\text{OH})_2$  (ОН-фаза) 160  
 джимтомпсонит  $(\text{Mg}, \text{Fe})_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{32}](\text{OH})_4$  162
- Тридимит  $\text{SiO}_2$  ( $\beta$ ) 43
- Триоктаэдрическая сетка 39, 166
- Трубчатые силикаты 162  
 чароит 162
- Туннельные структуры 45, 54
- Турмалинов группа (супергруппа)  
 $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{T}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3\text{V}_3\text{W}$ , где  $\text{X} = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+$ ,  
 вакансия  $\square$ ;  $\text{Y} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Fe}^{3+}$   
 и  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Z} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{T} = \text{Si}^{4+}$ ,  
 $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{B}^{3+}$ ;  $\text{V} = \text{B}^{3+}$ ;  $\text{W} = \text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ ; и  $\text{W} =$   
 $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  11, 87, 147
- дравит  $(\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$  147
- шерл  $(\text{NaFe}^{2+}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$  147
- шерл-дравит (изовалентный  
 изоморфный ряд  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}$ ) 147
- шерл-эльбаит (гетеровалентный ряд  
 $2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Li}, \text{Al}$ ) 147
- эльбаит  $\text{Na}(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$  147
- У**
- Углекислый газ  $\text{CO}_2$  54
- Углерод С 20  
 — алмаз 20  
 — лонсдейлит 22  
 — графен 21  
 — графит 20  
 $\alpha$ -графит (гексагональный) 22  
 $\beta$ -графит (ромбоэдрический) 22  
 — фуллерены 14, 23
- Улексит  $\text{CaNa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  87, 105
- Уплотнения боратов пути при повышении  
 давления 120
- Уранинит  $\text{UO}_2$  38
- Ф**
- Фабианит  $\text{Ca}_2[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  109
- Фаз металлических структуры 13, 32
- Фазы  
 — металлические внедрения 27  
*см. также Металлические фазы  
 внедрения*  
 — Лавеса:  $\text{MgCu}_2, \text{MgZn}_2, \text{MgNi}_2$  30, 31  
 — латунных сплавов ( $\beta, \gamma$ ) 28  
 — ротационные 82  
 — стабилизированные  $\text{ZrO}_2$  48  
 — упорядочения 28  
 — Юм-Розери ( $\beta, \gamma, \epsilon$ ) 29, 30
- Фатерит  $\text{CaCO}_3$  76
- Фаялит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  138
- Федотовит  $\text{Cu}_3\text{K}_2\text{O}[\text{SO}_4]_3$  193
- Федоровскит  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Mn})_2[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_6]$  105
- Феррит, система  $\text{Fe}-\text{C}$  32
- Ферроактинолит  $\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  159
- Ферросилит  $\text{Fe}^{2+}_2(\text{SiO}_3)_2$  155
- Флопопит  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  131, 167,  
 170
- Флюиды 191

- Флюоборит  $Mg_3(BO_3)(F,OH)_3$  104  
 Флюорит  $CaF_2$  38  
 Флюорита  $CaF_2$  *с. т.*:  
      $ZrO_2$ , фториды Ca—Ra, Pb, Cd, Hg, Eu,  
     хлорид  $SrCl_2$  38, 47  
     уранинит  $UO_2$ , торианит  $ThO_2$ , церианит  
      $CeO_2$  и др. 38, 47  
 Флюороцентрированный тетраэдр  
      $[FA_4]$  194, 199  
 Форстерит  $Mg_2SiO_4$  70, 138  
 Фосфаты 67, 69  
 Фосфор P 19  
     — аморфный красный P 20  
     — белый P 19  
     — Гитторфа P 20  
     — черный P 20  
 Франклинит  $ZnFe_2O_4$  44, 53  
 Фроловит  $Ca[B(OH)_4]_2$  105  
 Фтора кубическая модификация  $\beta$ -F<sub>2</sub> 17  
 Фуллерены C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> 14, 23
- Ч**  
 Чароит  $(K,Sr,Ba,Mn)_{15-6}(Ca,Na)_{32}$   
      $[(Si_6(O,OH)_{17})_2(Si_{12}(O,OH)_{30})_2(Si_{17}(O,OH)_{43})_2]$   
      $(OH,F)_{4.0} \cdot nH_2O$  162  
 Чароит-90 163  
 Чароит-96 163  
 Частота встречаемости борокислородных  
     группировок в минералах 99  
 Четырехрядная лента 152, 161  
 Чувствительность кристаллохимических  
     параметров к изотопному составу  
     вещества 49  
 Чугун, система Fe—C 32  
     — серый 32
- Х**  
 Халькогениды 36  
 Халькогенов  
     — атомный радиус 18  
     — структуры 17  
 Халькогены: S, Se, Te 17, 36  
 Хамрабаевит TiS 33  
 Хаулеит CdS 58  
 Химическая связь 56, 62, 123, 199  
     — ван-дерваальсова 15, 17, 36, 62  
     — водородная 104, 107, 110  
     — донорно-акцепторная 57, 58, 59  
     — ионная 36  
     — ионно-ковалентная 36, 60, 62, 125  
     — ковалентная 20, 31, 34  
     — металлическая 31, 36, 59, 60  
     — в силикатах 125  
 Хлор  $Cl_2$  17  
 Хлораты 66  
 Хлоритов группа 167  
 Хлороменит  $Cu_9O_2[SeO_3]_4Cl_6$  193  
 Хроматит  $Ca^{2+}[Cr^{6+}O_4]^{2-}$  69  
 Хроматы 67, 135  
 Хромит  $FeCr_2O_4$  53
- Ц**  
 Цезия  
     — пентабората полиморф  $\alpha$ -CsB<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 116  
     — хлорид CsCl; *с. т.*: CsCl, CsBr, CsI, RbCl,  
     NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>I, TlCl, TlBr, сплавы  
     редких земель RX, где X — Mg, Al,  
     Cu, Ag и т. п., сплавы  $\beta$ -латуни (CuZn,  
     AgZn) и пр. 37  
 Цельзиан  $M^{2+}[Al_2Si_2O_8]$ , M = Sr, Ba 175  
 Цементит Fe<sub>3</sub>C (когенит) 32  
 Центрального атома заряд 64  
 Центральный атом радикала 12  
 Цеолит NaX 185  
 Цеолитная полость 184  
 Цеолитов группа 11, 182, 184  
     гидросодалит 181  
     — кубический 184  
     — тригональный 184  
     морденит 182  
     натролит 182  
     сито Линде А 182  
     фожазит 183  
     цеолит NaX 185  
     шабазит 182  
 Церианит  $CeO_2$  38, 47  
 Церуссит PbCO<sub>3</sub> 80  
 Цинк Zn 25  
 Цинка  
     — оксид ZnO 49  
     — тетрабората стабильный полиморф  
      $\alpha$ -ZnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 119  
     — тетрабората полиморф высоких  
     давлений  $\beta$ -ZnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 119  
 Цирколит  $Zr[SiO_4]_{1-x}(OH)_{4x}$  133  
 Циркон ZrSiO<sub>4</sub> 63, 69, 133, 135

Циркона *с. т.*:

- гафнон  $\text{HfSiO}_4$  135
- германаты Zr, Hf и Th 135
- коффинит  $\text{USiO}_4$  135
- ксенотим  $\text{YSiO}_4$  135
- торит  $\text{ThSiO}_4$  135
- циркон  $\text{ZrSiO}_4$  135

Циркония диоксид  $\text{ZrO}_2$  46

- кубический 47
- моноклинный (баделлеит)  $\text{ZrO}_2$  47
- тетрагональный  $\text{ZrO}_2$  47

Цоизит  $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$  143Шабазит  $\text{CaNa}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  182

## Шарниры (1D, 2D и 3D) 115, 118

Шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  53Шпинель обращенная  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  53

- Шпинели семейство: шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , галаксит  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ , ганит  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , магнетит  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ , магнезиоферрит  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , треворит  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , франклинит  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , хромит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , магнезиохромит  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  53

## Штрунца классификация силикатов 126

**Щ**

- Щелочные полевые шпаты (ряд альбит — микроклин) 173, 176

**Э**Эгирин  $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$  154Эденит  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$  159

## Эксгаляции (вулканические газы) 7, 203

## Эксгаляций минералы: 192, 205

- аверьевит  $\text{Cu}_5\text{O}_2[\text{VO}_4]_2 \cdot n\text{MX}$  193, 196
- аллохалькоселит  $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$  193
- алюмоключевскит  $\text{Cu}_3\text{K}_3\text{AlO}_2[\text{SO}_4]_4$  193

атласовит  $\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_4[(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}]$  193, 197

бернсит  $\text{Cu}_7\text{KCdO}_2[\text{SeO}_3]_2\text{Cl}_9$  193

вергасоваит  $\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo},\text{S})\text{O}_4][\text{SO}_4]$  193

ильинскит  $\text{Cu}_5\text{NaO}_2[\text{SeO}_3]_2\text{Cl}_3$  193

камчаткит  $\text{Cu}_3\text{KO}[\text{SO}_4]_2\text{Cl}$  193

ключевскит  $\text{Cu}_3\text{K}_3\text{Fe}^{3+}\text{O}_2[\text{SO}_4]_4$  193

копарсит  $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$  193

набокоит  $\text{Cu}_7\text{Te}^{4+}\text{O}_4[\text{SO}_4]_5 \cdot \text{KCl}$  193

парагеоргбокиит  $\text{Cu}_5\text{O}_2[\text{SeO}_3]_2\text{Cl}_2$  193

пийпит  $\text{Cu}_4\text{K}_4\text{O}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot \text{MeCl}$  193

пономаревит  $\text{Cu}_4\text{K}_4\text{OCl}_{10}$  193

прюиттит  $\text{KPb}_{1.5}\text{ZnCu}_6\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_{10}$  193

федотовит  $\text{Cu}_3\text{K}_2\text{O}[\text{SO}_4]_3$  193

хлороменит  $\text{Cu}_9\text{O}_2[\text{SeO}_3]_4\text{Cl}_6$  193

## Электронные пары 57

теория отталкивания электронных пар

## Электронные структуры (фазы

Юм-Розери) 29

Электроотрицательность 36, 40, 199

Энергия химических связей 70

Энстатит  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$  154

Эпидот  $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O},\text{OH})$  143

**Ю**

## Юм-Розери

— правило 15, 29

— фазы (электронные структуры) 29

—  $\beta$ -фазы:  $\text{CuZn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Sn}$ ,  $\text{AgZn}$  29

—  $\gamma$ -фазы:  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ,  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  30

—  $\epsilon$ -фазы:  $\text{Ag}_5\text{Al}_3$ ,  $\text{CuZn}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  30

**Я**

Якобсит  $(\text{Mn}_{2+}, \text{Fe}_{2+}, \text{Mg})(\text{Fe}_{3+}, \text{Mn}_{3+})_2\text{O}_4$ , магнетита группа 44

## СОКРАЩЕНИЯ

- в. е.* — валентные единицы  
*г. п. у.* — гексагональная плотнейшая упаковка  
*к. п.* — координационный полиэдр  
*к. ч.* — координационное число  
*к. г. и.* — кубическая гранецентрированная решетка  
*к. п. у.* — кубическая плотнейшая упаковка  
*к. сф.* — координационная сфера  
*о. и. к.* — объемноцентрированная кубическая решетка  
*пр. гр.* — пространственная группа  
*п. с. т.* — правильная система точек  
*п. у.* — плотнейшие упаковки

Кристаллические решетки:

- С* — базоцентрированная  
*F* — гранецентрированная  
*H* — гексагональная  
*I* — объемноцентрированная  
*P* — примитивная  
*R* — ромбоэдрическая (гексагональная дважды центрированная)

Сингонии:

- гексагон.* — гексагональная  
*кубич.* — кубическая  
*монокл.* — моноклиная  
*ромбич. (ор)* — ромбическая  
*тетрагон.* — тетрагональная  
*тригон.* — тригональная  
*трикл.* — триклиная

Спиновое состояние атомов:

- в. с.* — высокоспиновое  
*н. с.* — низкоспиновое

Центральный атом координационного полиэдра

- ц. а.* — центральный атом

Учебное издание

*ФИЛАТОВ Станислав Константинович,  
КРИВОВИЧЕВ Сергей Владимирович,  
БУБНОВА Римма Сергеевна*

**СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ**

*Учебник*

Редактор *Л. Ю. Киреева*  
Корректор *А. С. Яшина*  
Компьютерная верстка *А. М. Вейшторг*  
Обложка *Е. Р. Куньгина*

Подписано в печать 30.09.2019. Формат 70 × 100<sup>1/16</sup>.  
Усл. печ. л. 18,85. Планируемый тираж 1000 экз. (1-й завод — 200 экз.). Заказ №

Издательство Санкт-Петербургского университета.  
199004, Санкт-Петербург, В. О., 6-я линия, д. 11.  
Тел./факс +7(812) 328-44-22  
[publishing@spbu.ru](mailto:publishing@spbu.ru)



**[publishing.spbu.ru](http://publishing.spbu.ru)**

Типография Издательства СПбГУ. 199034, Санкт-Петербург, Менделеевская линия, д. 5.

Книги Издательства СПбГУ можно приобрести по издательским ценам  
в Доме университетской книги СПбГУ

Санкт-Петербург, Менделеевская линия, д. 5  
Тел. (812) 329-24-71

Часы работы: 10.00–20.00 пн. — сб.,  
а также на сайте [publishing.spbu.ru](http://publishing.spbu.ru)