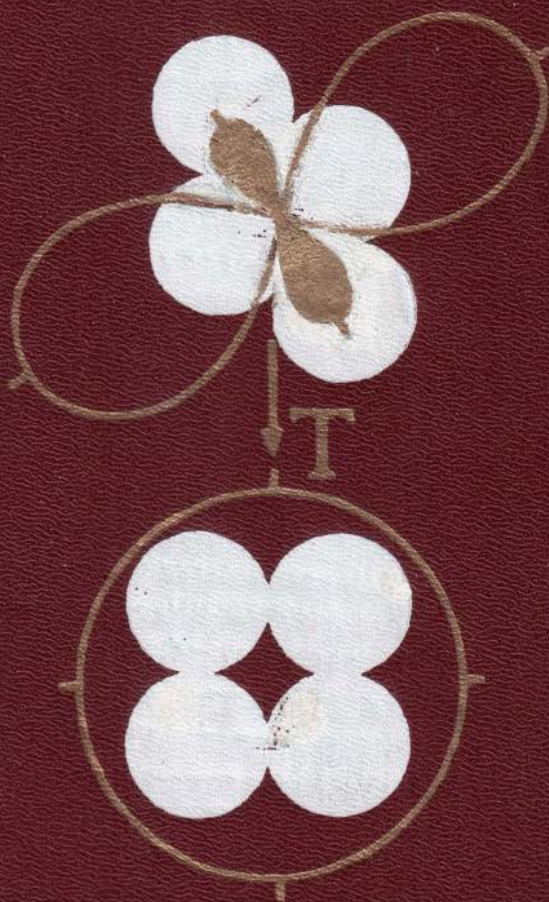


С. К. ФИЛАТОВ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ  
КРИСТАЛЛО-  
ХИМИЯ



НЕДРА



# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ				
		I	II	III	IV	V
1	I	<b>H</b> 1,0079 ВОДОРОД				
2	II	<b>Li</b> 6,94 ЛИТИЙ	<b>Be</b> 9,01218 БЕРИЛЛИЙ	<b>B</b> 10,81 БОР	<b>C</b> 12,011 УГЛЕРОД	<b>N</b> 14,0067 АЗОТ
3	III	<b>Na</b> 22,98977 НАТРИЙ	<b>Mg</b> 24,305 МАГНИЙ	<b>Al</b> 26,98154 АЛЮМИНИЙ	<b>Si</b> 28,0855 КРЕМНИЙ	<b>P</b> 30,97376 ФОСФОР
4	IV	<b>K</b> 39,0983 КАЛИЙ	<b>Ca</b> 40,08 КАЛЬЦИЙ	<b>Sc</b> 44,95591 СКАНДИЙ	<b>Ti</b> 47,88 ТИТАН	<b>V</b> 50,9415 ВАНАДИЙ
	V	<b>Cu</b> 63,546 МЕДЬ	<b>Zn</b> 65,39 ЦИНК	<b>Ga</b> 69,72 ГАЛЛИЙ	<b>Ge</b> 72,59 ГЕРМАНИЙ	<b>As</b> 74,9216 МЫШЬЯК
5	VI	<b>Rb</b> 85,4678 РУБИДИЙ	<b>Sr</b> 87,62 СТРОНЦИЙ	<b>Y</b> 88,9059 ИТРИЙ	<b>Zr</b> 91,224 ЦИРКОНИЙ	<b>Nb</b> 92,9064 НИОБИЙ
	VII	<b>Ag</b> 107,8682 СЕРЕБРО	<b>Cd</b> 112,41 КАДМИЙ	<b>In</b> 114,82 ИНДИЙ	<b>Sn</b> 118,71 ОЛОВО	<b>Sb</b> 121,75 СУРЬМА
6	VIII	<b>Cs</b> 132,9054 ЦЕЗИЙ	<b>Ba</b> 137,33 БАРИЙ	<b>La-Lu</b> ★	<b>Hf</b> 178,49 ГАФНИЙ	<b>Ta</b> 180,9479 ТАНТАЛ
	IX	<b>Au</b> 196,9665 ЗОЛОТО	<b>Hg</b> 200,59 РТУТЬ	<b>Tl</b> 204,383 ТАЛЛИЙ	<b>Pb</b> 207,2 СВИНЕЦ	<b>Bi</b> 208,9804 ВИСМУТ
7	X	<b>Fr</b> 223,0197 ФРАНЦИЙ	<b>Ra</b> 226,0254 РАДИЙ	<b>Ac-(Lr)</b> ★ ★	<b>Ku</b> 104 [261] КУРЧАТОВИЙ	<b>Ns</b> 105 [262] НИЛЬСБОРИЙ

## ★ ЛАНТА

<b>La</b> 138,9055 ЛАНТАН	<b>Ce</b> 140,12 ЦЕРИЙ	<b>Pr</b> 140,9077 ПРАЗЕОДИМ	<b>Nd</b> 144,24 НЕОДИМ	<b>Pm</b> 144,9128 ПРОМЕТИЙ	<b>Sm</b> 150,36 САМАРИЙ	<b>Eu</b> 151,96 ЕВРОПИЙ	<b>Gd</b> 157,25 ГАДОЛИНИЙ
---------------------------------	------------------------------	------------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	----------------------------------

## ★★ АКТИ

<b>Ac</b> 227,0278 АКТИНИЙ	<b>Th</b> 232,0381 ТОРИЙ	<b>Pa</b> 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ	<b>U</b> 238,0289 УРАН	<b>Np</b> 237,0482 НЕПТУНИЙ	<b>Pu</b> 244,0642 ПЛУТОНИЙ	<b>Am</b> 243,0614 АМЕРИЦИЙ	<b>Cm</b> 247,0703 КУРИЙ
----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------------	------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------

# ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

## Э Л Е М Е Н Т О В

VI		VII		VIII	
		H		2 He 4,002602 ГЕЛИЙ	
8 O 15,9994 КИСЛОРОД	9 F 18,998403 ФТОР	10 Ne 20,179 НЕОН			
16 S 32,07 СЕРА	17 Cl 35,453 ХЛОР	18 Ar 39,948 АРГОН			
24 Cr 51,996 ХРОМ	25 Mn 54,9380 МАРГАНЕЦ	26 Fe 55,847 ЖЕЛЕЗО	27 Co 58,9332 КОБАЛЬТ	28 Ni 58,69 НИКЕЛЬ	
34 Se 78,96 СЕЛЕН	35 Br 79,904 БРОМ	36 Kr 83,80 КРИПТОН			
42 Mo 95,94 МОЛИБДЕН	43 Tc 97,9072 ТЕХНЕЦИЙ	44 Ru 101,07 РУТЕНИЙ	45 Rh 102,9055 РОДИЙ	46 Pd 106,42 ПАЛЛАДИЙ	
52 Te 127,60 ТЕЛЛУР	53 I 126,9045 ИОД	54 Xe 131,29 КСЕНОН			
74 W 183,85 ВОЛЬФРАМ	75 Re 186,207 РЕНИЙ	76 Os 190,2 ОСМИЙ	77 Ir 192,22 ИРИДИЙ	78 Pt 195,08 ПЛАТИНА	
84 Po 208,9824 ПОЛОНИЙ	85 At 209,9871 АСТАТ	86 Rn 222,0176 РАДОН			

Атомная масса

Распределение электронов по застраиваемым и последующим застроенным подуровням

<b>U</b>	92	2
		9
	238,0289	21
		52
		5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
		8
		2
		2

Атомный номер

Распределение электронов по уровням

Атомные массы приведены по Международной таблице 1983г.

Точность последней значащей цифры  $\pm 1$  или  $\pm 3$ , если она выделена мелким шрифтом.

В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов.

Названия и символы элементов, приведенные в круглых скобках, не являются общепринятыми.

## НОИДЫ

55 <b>Tb</b> 158,9254 ТЕРБИЙ	66 <b>Dy</b> 162,5 <sub>0</sub> ДИСПРОЗИЙ	67 <b>Ho</b> 164,9304 ГОЛЬМИЙ	68 <b>Er</b> 167,2 <sub>6</sub> ЭРБИЙ	69 <b>Tm</b> 168,9342 ТУЛИЙ	70 <b>Yb</b> 173,0 <sub>4</sub> ИТТЕРБИЙ	71 <b>Lu</b> 174,967 ЛЮТЕЦИЙ
------------------------------------	---	-------------------------------------	---	-----------------------------------	--	------------------------------------

## НОИДЫ

97 <b>Bk</b> 247,0703 БЕРКЛИЙ	98 <b>Cf</b> 251,0796 КАЛИФОРНИЙ	99 <b>Es</b> 252,0828 ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 <b>Fm</b> 257,0951 ФЕРМИЙ	101 <b>Md</b> 258,0986 МЕНДЕЛЕВИЙ	102 <b>(No)</b> 259,1009 (НОБЕЛИЙ)	103 <b>(Lr)</b> 260,1054 (ЛОУРЕНСИЙ)
-------------------------------------	--	--	-------------------------------------	---	--	--

Кафедра Кристаллографии СПбГУ  
<http://crystal.geology.spbu.ru>



С. К. ФИЛАТОВ

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Теория, методы  
и результаты  
исследований



ЛЕНИНГРАД  
«НЕДРА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1990

**Филатов С. К.** Високотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. — Л.: Недра, 1990. — 288 с.: ил. — ISBN 5—247—01334—4.

Описаны методы терморентгеновского изучения фазовых превращений кристаллических веществ и кристаллов в смеси с жидкой фазой, определения фазовых границ на диаграммах состояния систем, вычисления параметров тензора термических деформаций кристаллов.

Приведены оригинальные данные и сведения из литературных источников о термических фазовых превращениях, коэффициентах объемного и осевого теплового расширения, главных значениях тензора термических деформаций для 200 неорганических и органических соединений: основных породообразующих и некоторых редких минералов, парафинов, керамических, термостойких, сверхпроводящих и других материалов.

Рассмотрены корреляции типа «состав — структура — тепловые свойства» веществ, закономерности проявления полиморфизма и изоморфизма в широком интервале температур, результаты воздействия температуры, давления и химических примесей на кристаллические вещества, проявления соответствующих преобразований в различных земных оболочках.

Для научных работников — кристаллохимиков, минералогов, петрографов, геологов, изучающих высокотемпературные процессы и глубинное строение Земли, для специалистов, работающих в области химии твердого тела, физической химии, кристаллофизики.

Табл. 56, ил. 78, прил. 1, список лит. — 264 назв.

Рецензент д-р геол.-минерал. наук проф. *А. Г. Булах*

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Филатов Станислав Константинович**

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ**

Редактор издательства Л. Г. Ермолаева  
Переплет художника Н. И. Абрамова  
Технический редактор Н. П. Старостина  
Корректор М. И. Витис

ИБ 8032

Сдано в набор 04.11.89. Подписано в печать 09.07.90. М-33511. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 18,00. Усл. кр.-отт. 18,50. Уч.-изд. л. 20,91. Тираж 900 экз. Заказ 1250/847. Цена 4 р. 50 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра». Ленинградское отделение. 193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 18.

Набрано в Ленинградской типографии № 2 головном предприятии ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Государственного комитета СССР по печати. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29. Заказ 437.

Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ.

Отсканировал и обработал  
Корняков Илья  
Кафедра Кристаллографии СПбГУ  
2015 г.  
ikornyakov@mail.ru

Выпущено в порядке совместной деятельности с НИИ земной коры ЛГУ.

Φ 1804020200—338  
043(01)—90 43—90

ISBN 5—247—01334—4

© С. К. Филатов, 1990



## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к термическим преобразованиям кристаллических веществ объясняется тем, что вещество Земли является преимущественно кристаллическим и что одним из основных параметров его существования оказывается температура.

К настоящему времени достигнуты значительные успехи в изучении термических фазовых превращений и теплового расширения тел. Менее изучена анизотропия теплового расширения, т. е. термическая деформация как функция симметрии и кристаллического строения фаз. Особенно это относится к общему и наиболее сложному для исследования случаю косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов, составляющих более половины массы земной коры.

Проблема термических деформаций кристаллических веществ является центральной в настоящей работе. Изучение деформаций минералов, горных пород и земных оболочек способствует развитию геологических наук в направлении исследования недоступных непосредственному наблюдению глубинных геосфер и происходящих в них процессов метаморфизма, рудогенеза и тектогенеза.

Важность изучения термических деформаций определяется и тем, что по мере освоения природы, окружающей человека, происходит переориентация науки, техники и промышленности на разработку технологий и создание материалов для все более высоких температур.

Накопленные знания о термических фазовых превращениях и деформациях выделяются в настоящее время в самостоятельный новый раздел кристаллохимии, который может быть назван термoкристаллохимией. В условиях Земли при погружении с ее поверхности температура повышается, поэтому для природных объектов этот раздел науки является прежде всего высокотемпературной кристаллохимией. Значение последней возрастает в связи с происходящим смещением интереса исследователей с относительно холодной коры Земли на ее высокотемпературную мантию. Сопоставление результатов исследования кристаллов при изменении температуры, давления, химического состава и других параметров способствует развитию динамической кристаллохимии.

Традиционные методы высокотемпературного исследования вещества связаны с трудностями расшифровки регистрируемых эффектов (термография, дилатометрия) или не являются методами исследования в требуемых условиях (закалка). С открытием

рентгенографии и ее использованием в широком интервале температур появился метод изучения фазового состояния и кристаллического строения вещества в функции от температуры — метод терморентгенографии. За 75-летний период исследований, осуществленных главным образом этим методом, накопилась богатейшая информация о термических фазовых превращениях и деформациях многих химических соединений. Использование этой информации затрудняется ее рассредоточенностью в периодических изданиях.

Ни одна сводная работа не в состоянии вместить всю эту информацию, но, дополняя друг друга, справочные издания [89, 206, 75, 209, 197, 258 и др.] оказались чрезвычайно полезными.

Предлагаемая книга объединяет три части: метод терморентгенографии, результаты изучения веществ этим методом и основные положения высокотемпературной кристаллохимии, выводимые из массы полученного экспериментального материала.

В первой части работы дано описание разработанных и использованных методик терморентгенографии, предназначенных прежде всего для изучения наиболее информативного случая косоугольных кристаллов, к которым относятся полевые шпаты, амфиболы, многие пироксены, слюды и другие важнейшие порообразующие минералы.

Вторая часть содержит описание оригинальных экспериментальных исследований, выполненных при участии автора на единой методической основе. Поскольку для исследования выбрана разнообразная по химическому составу и кристаллическому строению группа минералов и их синтетических аналогов, то такая сводка может оказаться полезной как справочник. Но, по-видимому, важнее то, что приведенные экспериментальные данные по термическим деформациям сопровождаются кристаллохимическим анализом, который подводит читателя к обобщениям.

В третьей части сделана попытка создания кристаллохимической теории термических деформаций как основного явления высокотемпературной кристаллохимии. Учение о термических деформациях развивалось ранее как раздел кристаллографии (деформации кристаллических многогранников), кристаллофизики (деформации решетки), наук о металлах, керамических материалах, горных породах (тепловое расширение поликристаллических агрегатов) и т. п. Но природа термических деформаций может быть раскрыта лишь на уровне атомной структуры. Поскольку термические деформации — это перемещения атомов, то такие деформации представляют объект исследования кристаллохимии — науки, которая изучает закономерности, связывающие химический состав, кристаллическое строение и свойства вещества.

В излагаемой здесь концепции традиционное тепловое расширение рассматривается как компонента термических деформаций; не меньшее значение придается перестройке структуры. Изложение дается в такой последовательности: термические преобразования атомов, координационных полиэдров и кристаллической



структуры, корреляция деформаций с другими явлениями и свойствами.

В заключительном разделе приведены примеры использования сведений о термических деформациях для более полного понимания высокотемпературных процессов, происходящих в недрах планеты и в промышленных установках.

Экспериментальной основой для работы послужили результаты исследования главным образом минералов. Но поскольку минералы являются представительной группой неорганических соединений и включают также органические соединения, то выдвинутые принципы высокотемпературной кристаллохимии могут быть в значительной степени распространены на неорганические соединения в целом, а в общих чертах — и на органические соединения.

В работе использовалась главным образом классическая система ионных радиусов, уточненная Н. В. Бсловым и Г. Б. Бокием [10]. Р. Шеннон и Ч. Прюитт в 1969 и 1976 г. выполнили уточнение классических ионных радиусов ( $R_{\text{и}}$ ) на основании сведений о более чем 1000 кристаллических структурах (см. приложение).

Современные экспериментальные определения электронной плотности в кристаллах позволили более объективно разделить межатомные расстояния на «радиусы» ионов. Р. Шеннон и Ч. Прюитт использовали эти данные для создания новой системы радиусов, названной авторами системой кристаллических радиусов ( $R_{\text{к}}$ ). Кристаллические ионные радиусы отличаются от классических ионных радиусов на 0,14 Å: для катионов  $R_{\text{к}} = R_{\text{и}} + 0,14$ , для анионов  $R_{\text{к}} = R_{\text{и}} - 0,14$ .

Обе системы радиусов основаны на одних и тех же экспериментальных данных, являются одинаково внутренне согласованными и потому имеют одинаковую предсказательную силу при прогнозировании межатомных расстояний.

Экспериментальная часть работы выполнялась при участии сотрудников, аспирантов и студентов кафедры кристаллографии Ленинградского университета и сотрудников других организаций. В аппаратурном обеспечении активно участвовал В. Б. Трофимов, в вычислительном — Л. В. Андрианова. При обобщении экспериментальных данных автор широко пользовался консультациями и советами своих учителей и коллег, особенно В. Б. Татарского, Е. М. Доливо-Добровольской, А. Г. Булаха, Д. Ю. Пушаровского, Т. Г. Петрова. В оформлении рукописи для печати неоценимую услугу оказали Р. С. Бубнова и Т. В. Вараксина. Всем, кто способствовал выполнению представляемой работы, автор приносит сердечную благодарность.

# ЧАСТЬ 1

## ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ

### ГЛАВА 1

#### АППАРАТУРА И МЕТОД ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ

##### 1.1. ВВЕДЕНИЕ

В этой главе дается краткое описание типичных высоко- и низкотемпературных приставок к рентгеновскому дифрактометру. Излагаются основные методики изучения поликристаллических материалов с использованием таких приставок. Со спецификой фотографической регистрации при проведении температурных рентгенографических исследований поликристаллов можно познакомиться по работам [138, 144 и др.]. Аппаратура и метод терморентгеновского исследования монокристаллов рассмотрены в работах [85, 197 и др.].

Терморентгеновскому исследованию предшествует изучение материала в комнатных условиях. Поэтому изложение начинается с обзора приемов дифрактометрического исследования при комнатной температуре (подробное описание этих приемов дано, например, в работах [84, 97, 82]).

##### 1.2. РЕНТГЕНОГРАФИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Препарат для рентгенографии можно готовить на стеклянном кружке диаметром  $\sim 25$  мм осаждением порошка из спиртовой суспензии или прессованием. Приемы осаждения порошка из суспензии те же, что и в случае приготовления препарата для терморентгенографии (см. п. 1.4). Если вещество образца взаимодействует со спиртом или содержащейся в нем водой и если не оказывается иной легколетучей жидкости, нейтральной по отношению к образцу, то препарат готовят прессованием. Для этого стеклянный кружок смазывают пленкой вазелина, сверху равномерным слоем наносят порошок образца (50—100 мг) или его смеси с эталоном. На порошок накладывают стеклянную пластину и, слегка покачивая ее и постепенно увеличивая давление, разравнивают порошок и прессуют его.



Препарат крепят в стеклянной кювете на комочках пластилина и придают стеклянной пластинкой для того, чтобы поверхность образца оказалась параллельной каемке кюветы. Кювету привинчивают к держателю образца, в результате чего на отъюстированном гониометре поверхность образца оказывается совмещенной с плоскостью фокусировки.

Типичным режимом съемки на дифрактометрах типа ДРОН при комнатной температуре является следующий:  $\text{CuK}\alpha$ - или  $\text{CoK}\alpha$ -излучение,  $\beta$ -фильтр, напряжение и сила тока на трубке 35 кВ и 20 мА, скорости движения счетчика 1 градус/мин, диаграммной ленты 2400 мм/ч, скорости счета 200—1000 имп/с, постоянная времени 5 с, диафрагмы щелевые вертикальные 0,5; 1,0 и 0,25 мм, интервал между отметками  $0,1^\circ(2\theta)$ . Для удобства сопоставления с терморентгеновскими записями (см. п. 1.7) нередко оказывается целесообразным и в комнатных условиях использовать скорость вращения счетчика 2 градус/мин.

Дифракционные максимумы, зашкалившие на основном режиме съемки, необходимо переснять, воспользовавшись, например, пониженным анодным током; угловое положение максимумов при этом не изменяется.

Интенсивность максимумов для целей диагностики фаз измеряется по высоте пиков в 100-балльной шкале. Методика более точного измерения интенсивности для решения структурных задач описана в работе [84].

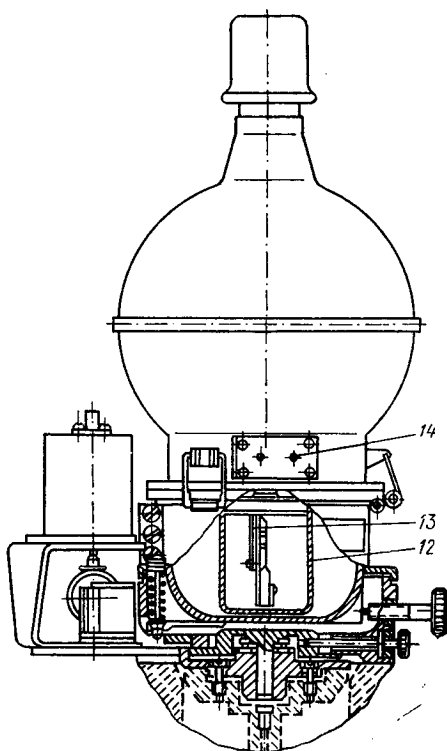
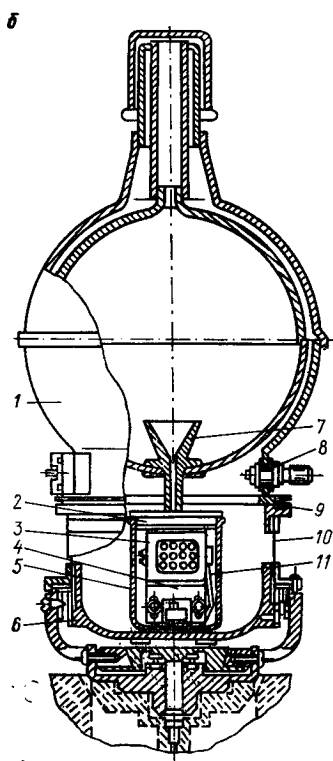
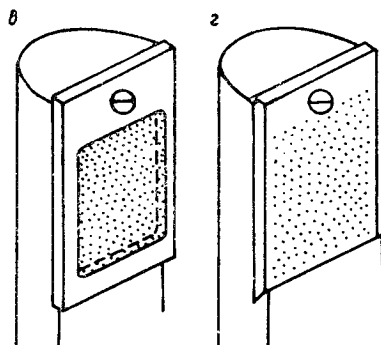
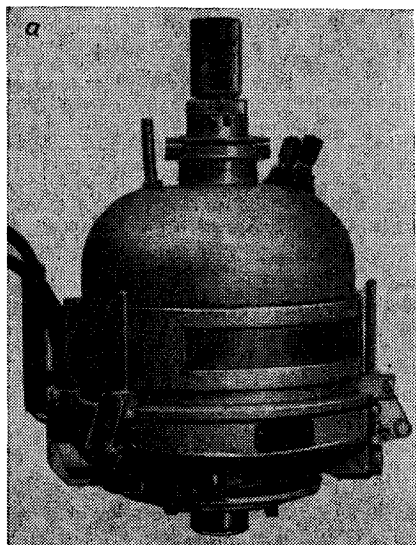
Положение максимумов измеряется по их вершинам, которые с удовлетворительным приближением соответствуют длине волны  $\lambda_{\alpha_1}$ . Вершины обычно доступны для измерения даже в случае существенного перекрытия пиков.

Как правило, съемку проводят сначала без эталона, а повторно — с внутренним эталоном, в качестве которого в данной работе использовали германий, кремний или кварц [84], в особых случаях — специально подобранные эталоны. Требования, предъявляемые к внутреннему эталону, принципы его подбора и примеры построения графиков поправок описаны в работе [84].

### 1.3. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРИСТАВКИ К ДИФРАКТОМЕТРУ

Исследования, представленные в данной работе, выполнялись с использованием температурных приставок КРВ-1100 и КРН-190 производства НПО «Буревестник». Приставка КРВ-1100 модернизирована для проведения исследований в среде воздуха при температуре до  $1300^\circ\text{C}$  в широком диапазоне углов отражения. Обе приставки приспособлены для исследования порошковых препаратов, приготовленных осаждением из суспензии (см. п. 1.4). В этом виде они и описываются ниже. Описание высокотемпературной установки ГПВТ-1500 дано в работе [84].

**Приставка КРВ-1100.** Высокотемпературная приставка (рис. 1.1, а) предназначена для проведения рентгенографических



исследований на дифрактометрах общего назначения типа ДРОН от плоского образца методом «на отражение» в диапазоне температур от комнатной до 1300 °С в среде воздуха в интервале углов отражения, обеспечиваемых дифрактометром.

Приставку устанавливают на гониометр с помощью посадочной плиты, по которой в направляющих типа «ласточкин хвост» можно перемещать кольцо для выведения поверхности образца на ось гониометра. К кольцу крепят водоохлаждаемое основание, к которому через резиновое уплотнение зажимами «пристегивают» корпус. В корпусе камеры имеется окно для прохода падающего и дифрагированного излучений, закрытое бериллиевой фольгой толщиной 0,2 мм. В верхней части корпуса имеются вводы, через которые питается нагреватель. Электрическая печь находится в корпусе камеры и представляет собой керамический каркас, в каналах которого уложена спираль платинородиевого нагревателя.

Держатель образца крепится на основании камеры. Он состоит из корпуса, изготовленного из жаростойкого сплава, и платиновой пластины, которая крепится к корпусу держателя винтом. Вокруг держателя образца размещены два никелевых радиационных экрана; один из них, удаленный от образца, закрывается никелевой или бериллиевой фольгой.

Температура образца измеряется платина — платинородиевой термопарой, спай которой приводится в контакт с платиновой пластиной держателя образца с ее тыльной стороны, а холодные концы термостатируются при 0 °С в пробирках, опущенных в сосуд Дьюара со смесью вода + лед. Термопара является первичным преобразователем системы измерения и поддержания температуры, в которую входят также стабилизатор питания, блок питания и управления, потенциометр ЭПП-09-1/10, служащий для измерения, регулирования и автоматического поддержания тэдс термопары.

**Приставка КРН-190.** Низкотемпературная приставка к дифрактометру типа ДРОН позволяет проводить рентгенографирование методом «на отражение» от плоских образцов в виде порошков или шлифов в диапазоне температур от +30 до —190 °С. С целью предохранения образца от конденсации на нем влаги исследование проводится в условиях форвакуума.

Образец охлаждают за счет теплового контакта через кювету и держатель с жидким азотом, залитым в баллон для хладагента. Для получения температуры выше —190 °С на держателе образца установлен нагреватель. Кроме камеры в установку входит стойка для измерения, регулирования и поддержания заданной температуры.

---

Рис. 1.1. Температурные приставки к рентгеновскому дифрактометру.

*а* — высокотемпературная камера КРВ-1100; *б* — низкотемпературная камера КРН-190; *в* — порошковый препарат, приготовленный в кювете; *г* — то же, на поверхности пластины.



Камера КРН-190 (рис. 1.1, б) снабжена баллоном 1 для хладагента. К нижней части баллона припаян держатель образца 2, имеющий направляющие типа «ласточкин хвост», в которые вставляют металлический держатель образца 3. Держатель поджимают подвижной планкой 4. На держателе с помощью винта крепится платиновая пластина, служащая подложкой для образца с внутренним эталоном. На другой стороне держателя крепят нагревательный элемент 13, концы которого выведены из корпуса камеры через вакуумные вводы 8. Для равномерного распределения температуры по образцу на держателе установлен экран 12 с окнами, закрытыми алюминиевой фольгой 5. Для измерения температуры образца в контакт с платиновой пластиной приводится рабочий спай хромель-копелевой термопары 11, электроды которой выведены из корпуса через вакуумные уплотнения 14.

Внутри баллона хладагента впаяна воронка 7, служащая для подвода азота к держателю образца. Баллон для хладагента с держателем образца установлен на основание 6, в котором имеется штуцер для откачки воздуха из камеры и окна для прохождения первичного и дифрагированного рентгеновских лучей; окна герметически закрыты вакуум-плотной бериллиевой фольгой 10. В месте соединения основания с баллоном имеется кольцевое вакуумное уплотнение 9. Таким образом, баллон 1 с основанием 6 представляют собой герметическую камеру, в которой создают вакуум.

#### 1.4. ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ

Рассмотрим наиболее ответственный узел температурной камеры — держатель образца, а также способы приготовления препарата. Обычно порошок исследуемого вещества набивается в кювету (рис. 1.1, в), которая, в соответствии с геометрией дифрактометра, располагается вертикально, поэтому при нагревании вещество может осыпаться, а при плавлении вытекает из кюветы. В некоторых вариантах метода порошок образца наносится на нагреватель — металлическую проволоку или фольгу, через которые пропускается электрический ток [144 и др.]. Недостатком является ненадежность геометрии препарата, изменяющейся с температурой.

Во всех представленных в настоящей работе терморентгеновских исследованиях использован следующий препарат [104, 181, 112]: порошок образца наносится тонким слоем на массивную пластину — подложку, не являющуюся нагревателем (рис. 1.1, г). При нагревании такого препарата выше температуры плавления исследуемого вещества жидкая фаза практически всегда смачивает вертикальную поверхность подложки и остается на ней. Подложкой может служить пластина из инертного вещества, например платины. Если для вещества подложки известно тепловое расширение, то подложка может использоваться в качестве

«внутреннего» эталона по углам отражения при всех температурах исследования (см. п. 1.5). При этом опасность взаимного загрязнения образца и эталона при нагревании оказывается гораздо меньшей, чем в случае порошкового эталона.

Равномерный слой порошка на подложке можно получить следующим образом. Пластику кладут горизонтально, насыпают на нее небольшое количество порошка (десятки миллиграммов), добавляют несколько капель спирта, разравнивают вещество тонкой ( $\varnothing \approx 0,1$  мм) стальной проволокой и выдерживают суспензию в течение нескольких минут до полного испарения спирта. Если вещество взаимодействует со спиртом или содержащейся в нем водой, то следует использовать другую легколетучую жидкость.

Толщина слоя порошка подбирается с условием полного поглощения им дифракционных пиков подложки (Pt). Для неорганических соединений этому условию удовлетворяет слой порошка 0,2—0,4 мм. Если же предполагается использовать пики подложки в качестве эталонных, то порошок наносится слоем меньшей толщины.

Описанный препарат требует незначительного количества вещества, устойчив при различных температурах и позволяет изучать совместно твердую и жидкую фазы, что расширяет возможности терморентгеновских исследований (см. пп. 1.8—1.10).

### 1.5. ЭТАЛОНИРОВАНИЕ ПО УГЛАМ ОТРАЖЕНИЯ

В качестве внутреннего эталона при всех температурах в большинстве опытов использовалась платиновая подложка. При высоких температурах требования к внутреннему эталону повышаются. Кроме значений параметров ячейки в комнатных условиях для него должны быть известны коэффициенты теплового расширения в интервале температур исследования. Во всем интервале эталон должен быть химически инертным, не должен входить в кристаллическую структуру образца и поглощать его в свою структуру. Сложность этих условий возрастает с температурой.

Использовался следующий способ эталонирования высокотемпературных съемок [181, 84]. Порошок образца наносился на массивную пластину платины-эталона. При небольшой толщине слоя порошка рентгеновское излучение проходит сквозь него и облучает платину-эталон, дифракционная картина содержит максимумы исследуемой фазы и эталона. В таком препарате поверхности образца и эталона разделены в пространстве на толщину слоя образца. Если поверхность образца вывести на ось гониометра, то поверхность эталона окажется смещенной с оси. Рефлексы от нее будут попадать в счетчик под углами отражения, заниженными на  $\Delta'2\theta$ .

Смещение центра тяжести максимума при смещении отражающей поверхности с оси гониометра на величину  $s$  и при радиусе гониометра  $R$  является функцией угла отражения  $\theta$  [144]:

$$\Delta'\theta = (s \cos \theta)/R. \quad (1.1)$$

Смещение максимально при  $\theta = 0$  (при  $s = 0,1$  мм и  $R = 180$  мм смещение  $\Delta'\theta = 0,03^\circ$ ) и равно нулю при  $\theta = 90^\circ$  (графики приведены в работе [84]). Поскольку в порошковом препарате дифрагирует не только его поверхность, но и значительный внутренний слой, то поправки  $\Delta'\theta$  оказываются меньше рассчитанных по формуле (1.1).

Практически эталонирование осуществляют следующим образом. Измеряют положение максимумов образца  $2\theta_{\text{ист}}$  в комнатных условиях при съемке с внутренним порошковым эталоном вне высокотемпературной приставки. Затем наносят образец на платиновую пластину — эталон высокотемпературной приставки, измеряют положение максимумов при комнатной температуре, сопоставляют полученные значения  $2\theta_{\text{изм}}$  с  $2\theta_{\text{ист}}$  и строят графики поправок  $\Delta 2\theta = f(2\theta)$  для образца. Аналогично строится график поправок по платине.

При достаточно высокой точности эксперимента выявляется различие поправок для образца и эталона. График для образца используют для введения поправок в результаты измерения положения максимумов образца при всех температурах. Графики поправок по эталону служат для контроля за возможными изменениями величины поправок при изменении температуры. Примеры графиков даны в руководстве [84, рис. 5.15].

Положения максимумов платины при всех температурах исследования  $t$  рассчитывались из значения параметра ячейки  $a_{26^\circ\text{C}} = 3,9231 \text{ \AA}$  [161, карточка 4—0802] в соответствии с зависимостью  $a_t = a_0(1 + 8,988 \cdot 10^{-6}t + 1,065 \cdot 10^{-9}t^2 + 0,126 \cdot 10^{-12}t^3)$  [167], которой отвечает коэффициент теплового расширения  $\alpha_t = 8,988 + 2,130 \cdot 10^{-9}t + 0,378 \cdot 10^{-12}t^2$ . Параметр ячейки  $a$  и межплоскостные расстояния  $d$  дифракционных максимумов платины для некоторых температур приведены в табл. 1.1. Рассчитанные по ним значения углов  $2\theta(hkl)$  наносят на графики в функции от температуры. С графиков снимают значения углов отражения максимумов  $hkl$  для требуемой температуры.

ТАБЛИЦА 1.1

**Значения параметра  $a$  (Å) элементарной ячейки и межплоскостных расстояний  $d$  (Å) платины при разных температурах**

$hkl$	$0^\circ\text{C}$ $a = 3,9222$	$200^\circ\text{C}$ $a = 3,9294$	$400^\circ\text{C}$ $a = 3,9370$	$600^\circ\text{C}$ $a = 3,9449$	$800^\circ\text{C}$ $a = 3,9533$	$1000^\circ\text{C}$ $a = 3,9621$	$1200^\circ\text{C}$ $a = 3,9713$
111	2,26448	2,26864	2,27303	2,27759	2,28244	2,28752	2,29283
200	1,96110	1,96470	1,96850	1,97245	1,97665	1,98105	1,98565
220	1,38671	1,38925	1,39194	1,39473	1,39770	1,40081	1,40407
311	1,18259	1,18476	1,18705	1,18943	1,19197	1,19462	1,19739
222	1,13224	1,13432	1,13651	1,13879	1,14122	1,14376	1,14641
400	0,98055	0,98235	0,98425	0,98622	0,98832	0,99052	0,99282
331	0,89981	0,90147	0,90321	0,90502	0,90695	0,90897	0,91108
420	0,87703	0,87864	0,88034	0,88210	0,88398	0,88595	0,88801
422	0,80062	0,80209	0,80364	0,80525	0,80696	0,80876	0,81064



Подложка в процессе эксплуатации при высоких температурах загрязняется, в результате изменяются ее параметр ячейки и коэффициент теплового расширения. Для платины, в частности, представляют опасность химические соединения меди. Медь при температурах выше  $700^{\circ}\text{C}$  легко входит в структуру платины. Многократное использование одной пластины в качестве эталона нежелательно.

Обязательное эталонирование по углам отражения при всех температурах исследования в камере КРВ-1100 необходимо в период становления метода в лаборатории. Когда же приемы надежного крепления препарата в камере оказываются освоенными и изменения поправок с температурой не превосходят  $0,03^{\circ}(2\theta)$ , то эталонирование при температурах, отличных от комнатной, может осуществляться лишь в контрольных съемках. В камере КРН-190 эталонирование по платине-подложке или иному эталону необходимо во всех съемках при всех температурах исследования.

### 1.6. ГРАДУИРОВАНИЕ ПОКАЗАНИЙ ТЕРМОПАРЫ

Показания термопары градуируются перед каждой серией съемок. Это связано с необходимостью учета особенностей регистрирующего устройства, термопары, способа ее ввода в рабочий объем камеры и подвода к образцу, с возможностью охлаждения спая термопары за счет отвода тепла к холодным концам в высокотемпературной камере (или нагревания спая в низкотемпературной камере), а также с возможностью загрязнения термопары в процессе эксплуатации. Градуирование осуществляли по параметру кристаллической решетки платины и по температуре фазовых превращений эталонных соединений.

Точность измерения температуры кристалла по параметру его решетки определяется точностью вычисления параметра, достоверностью используемого коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и его значением. Чем больше коэффициент  $\alpha$  кристалла, тем чувствительнее кристалл к изменению температуры. Наиболее точно параметры решетки измеряются по высокоугловым максимумам. Предпочтительны они и в связи со следующим обстоятельством. При изменении температуры поверхность образца может сместиться с оси гониометра. Показано [см. формулу (1.1)], что возникающая за счет этого погрешность  $\Delta'2\theta$  минимальна в области больших углов отражения.

Для измерения температуры по платине использовали интенсивный максимум  $422 (2\theta \approx 148^{\circ})$ , медный анод от платиновой пластины-подложки (см. табл. 1.1). Реперные точки для градуирования показаний термопары получали также по температурам фазовых превращений  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (полиморфное превращение при  $584^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (температура плавления  $T_{\text{пл}} = 690^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{KCl}$  ( $T_{\text{пл}} = 769^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $T_{\text{пл}} = 971^{\circ}\text{C}$ ) и других соединений. Из каждого эталонного соединения поочередно готовили порошко-

вый препарат. Для более точного определения температуры фазового превращения записывали показательный участок дифрактограммы с интервалом по температуре в несколько градусов.

### 1.7. ПОДГОТОВКА И РЕЖИМЫ СЪЕМКИ

**Образец.** Исследуемое соединение идентифицируют по предварительной съемке. Если оно оказывается загрязненным, то принимают меры к его очистке или замене. Подбирают справочные данные о температуре плавления и других превращений исследуемого соединения [45, 89, 90, 193 и др.], рентгенографические характеристики всех полиморфных модификаций данного соединения и ожидаемых продуктов его преобразования в условиях опыта. При большом числе ожидаемых фаз составляют сводную таблицу величин углов отражения  $2\theta$  и интенсивностей  $I$  дифракционных максимумов ( $2\theta/I$ ) для фазовой диагностики.

**Углы отражения.** Удобной для проведения фазового анализа и определения параметров ячейки низкосимметричных кристаллов является область углов  $2\theta = 10 \div 70^\circ$ , для высокосимметричных кристаллов она может быть значительно расширена.

**Температурный режим.** Рентгенографируют при фиксированных температурах. Шаг (интервал) по температуре выбирают из условия получения порядка 10—20 дифрактограмм. Вблизи температуры ожидаемых фазовых превращений с целью их локализации шаг сужают и узкие показательные участки дифрактограммы записывают с шагом в несколько градусов Цельсия.

В терморентгенографии скорость нагревания (охлаждения) образца неравномерна. Она минимальна при прогреве камеры на первую сотню градусов ( $\sim 100^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) и гораздо больше при высоких температурах (до  $1000^\circ\text{C}/\text{ч}$ ). Неравномерность нивелируется тем, что при каждой температуре съемки, во-первых, делается выдержка для установления постоянной температуры по всему объему образца и для приближения материала к равновесному состоянию; во-вторых каждая дифрактограмма записывается в течение нескольких десятков минут. В результате можно говорить о средней скорости изменения температуры образца, учитывающей время нагревания (охлаждения), выдержки и съемки. Например, если эксперимент длился 10 ч, интервал температур исследования  $1000^\circ\text{C}$ , то средняя скорость изменения температуры  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ .

Чтобы не пропустить отдельные превращения, целесообразно использовать терморентгенографию в сочетании с одним из методов непрерывной (по температуре) регистрации: термографией, дилатометрией и др. Скорость изменения температуры в термографии обычно выше, чем в терморентгенографии. Поэтому температура фазовых превращений, измеренная термографически, обычно отличается от равновесной на несколько единиц или десятков градусов Цельсия больше, чем измеренная рентгенографически (при нагревании — завышена).

**Режим работы дифрактометра.** Желание получить максимально возможную информацию во время одной непрерывной терморентгеновской съемки, с одной стороны, и ограниченность дневного времени, с другой, определяют выбор «экспрессных» скоростей движения счетчика 2 градус/мин и диаграммной ленты 2400 мм/ч. Другие параметры съемки подобны тем, которые указаны для рентгенографии в комнатных условиях (см. п. 1.2).

#### **1.8. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕКСТУРИРОВАННОГО ПРЕПАРАТА**

Для измерения отдельных параметров решетки и коэффициентов теплового расширения используются текстурированные препараты, максимумы от которых однозначно индицируются и имеют значительные интенсивности даже в области больших углов отражения. Готовят текстурированный препарат по плоскостям спайности слюд, глинистых минералов и других кристаллов, обладающих совершенной спайностью. Можно также вырастить текстурированный препарат на пластине держателя образца [107, 84]. Как правило, кристаллы имеют грани с простыми индексами, максимумы от которых позволяют наиболее точно измерить параметры ячейки и тепловое расширение.

Кристаллизацию ведут из раствора, расплава или паров. Рассмотрим кристаллизацию из расплава. На пластину держателя наносят порошок слоем  $\sim 0,2$  мм. При нагревании в рентгеновской камере или ином нагревательном устройстве выше точки плавления вещества избыток расплава стекает с вертикальной поверхности пластины, и на ней остается смачивающая пленка. В случае плавления без разложения при последующем охлаждении из пленки кристаллизуется вещество в виде мелких кристаллов или дендритов, лежащих на подложке плоскостями с простыми индексами.

Примером может служить щербинаит  $V_2O_5$ , дендриты которого лежат на подложке (платина и стекло в разных опытах) плоскостями (001) и (100) и позволяют измерять параметры ячейки и коэффициенты теплового расширения структуры в направлениях [001] и [100] соответственно по максимумам 005 ( $2\theta = 123^\circ$ ) и 10.0.0 ( $84^\circ$ ) на полпорядка точнее, чем по дебаеграмме от неориентированного препарата. Дифрактограмма от текстурированного по (010) препарата ромбической модификации  $KNO_3$ , полученного кристаллизацией из раствора в комнатных условиях, показана в работе [84] в сопоставлении со стандартной дебаеграммой.

#### **1.9. РЕНТГЕНОГРАФИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

Препарат для терморентгенографии, описанный в п. 1.4, позволяет исследовать кристаллические фазы в процессе их обра-

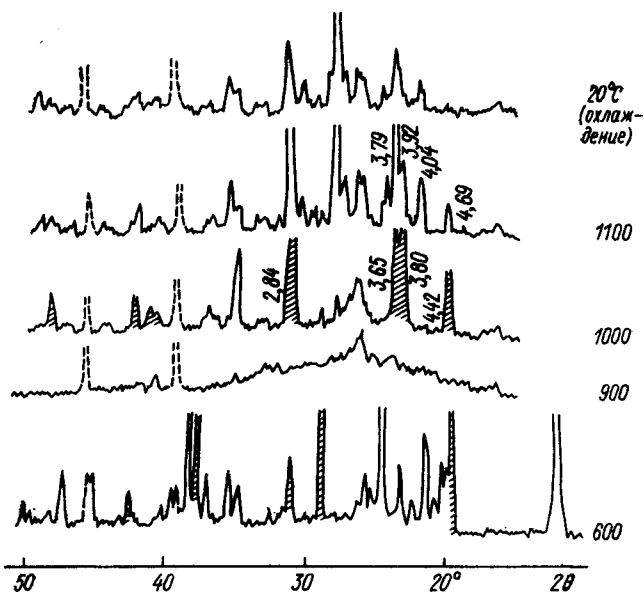


Рис. 1.2. Дифрактограммы диккита в смеси с  $\text{CaCl}_2$  (заштрихованы пики при  $600^\circ\text{C}$ ) и продуктов их нагревания.

зования из расплава или раствора и таким образом подбирать оптимальные условия синтеза кристаллов.

Рассмотрим изучение синтеза анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [112]. Мономинеральные каолинит и диккит идентичного состава  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  были смешаны с  $\text{CaCl}_2$  1:1 и исследованы через  $100^\circ\text{C}$  от комнатной температуры до  $1100^\circ\text{C}$ . При достижении температуры  $500$ — $600^\circ\text{C}$  для образца каолинита и  $700^\circ\text{C}$  для диккита (рис. 1.2) их дифракционные максимумы исчезают, что вместе с ДТА указывает на их дегидратацию и переход в рентгеноаморфный метакаолинит. При  $800^\circ\text{C}$  на рентгенограммах исчезают и максимумы  $\text{CaCl}_2$  ( $T_{\text{пл}} = 777^\circ\text{C}$ ), свидетельствуя о том, что метакаолинитовая фаза оказывается в расплаве.

Реакции в расплаве проходят значительно быстрее, чем в твердой фазе. При  $900$ — $1100^\circ\text{C}$  в продуктах опыта наблюдаются новообразования анортитов с каркасной структурой ( $d = 4,69; 4,04; 3,92; 3,79 \text{ \AA}$ ) и со слоистой структурой ( $d = 4,42; 3,80; 3,65; 2,84 \text{ \AA}$ ). При этом отмечается, что по каолиниту лучше кристаллизуется анортит, тогда как по диккиту — его слоистый аналог, который с повышением температуры до  $1100^\circ\text{C}$  трансформируется в более стабильную каркасную структуру.

#### 1.10. ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ

Для изучения диаграмм состояния систем наряду с традиционным термическим анализом все чаще используется метод терморентгенографии. Возможности обоих методов в регистрации фазо-

вых превращений веществ в твердом состоянии сопоставимы, но при расшифровке превращений и идентификации фаз рентгенография имеет преимущества.

Обычно метод терморентгенографии применяется для изучения субсолидусной части фазовых диаграмм. Появление жидкой фазы затрудняет исследования на стандартных рентгеновских дифрактометрах, так как вещество стекает с вертикальной плоскости держателя образца. По этой причине терморентгенография практически не используется при изучении плавления, и в особенности для случаев плавления инконгруэнтных веществ и твердых растворов. По-видимому, первый пример рентгенографического исследования положения линий солидуса и ликвидуса приведен в работах [119, 17] для системы  $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$ . Исследование оказалось возможным благодаря использованию препарата, описанного в п. 1.4.

При построении диаграмм состояния и при изучении кинетики фазовых превращений и других высокотемпературных процессов возникает необходимость в определении количественного содержания фаз в смесях переменного фазового состава. Ниже описываются приемы исследования различных фазовых границ на диаграммах состояния систем по данным качественного и количественного терморентгеновского анализа с использованием температурной зависимости параметров решетки. В качестве примеров привлекаются диаграммы состояния систем ванадатных аналогов пироксенов  $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$  и жаропрочных керамик  $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$ .

**Твердофазовые превращения.** Присутствие кристаллической фазы устанавливается по наличию ее дифракционных максимумов. На рис. 1.3 изображены максимумы 101 тетрагональной и 111,  $11\bar{1}$  моноклинной фаз материала состава  $\text{Zr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_2$ . В комнатных условиях материал представлен смесью тетрагональной и моноклинной фаз. Последняя при повышении температуры превращается в тетрагональную в широком интервале температур. При  $965^\circ\text{C}$  регистрируется только тетрагональная фаза, которая сохраняется и при более высоких температурах. При последующем охлаждении тетрагональная фаза вновь частично переходит в моноклинную с характерным для  $\text{ZrO}_2$  гистерезисом более  $100^\circ\text{C}$ .

**Возможность количественного анализа.** Выберем дифракционный максимум  $hkl$ , чувствительный к содержанию фазы в смеси — интенсивный и не налагающийся на другие максимумы. При изменении температуры перед превращением (или после него) содержание анализируемой фазы и интенсивность максимума  $hkl$  принимаются за 100 %. На иных стадиях превращения содержание этой фазы определяется как часть (%), которую составляет интенсивность максимума  $hkl$  от ее исходного значения. В двухкомпонентных материалах такое определение является полным количественным фазовым анализом смеси; при количестве компонентов более двух — определением относительного содержания анализируемых фаз на разных этапах превращения.



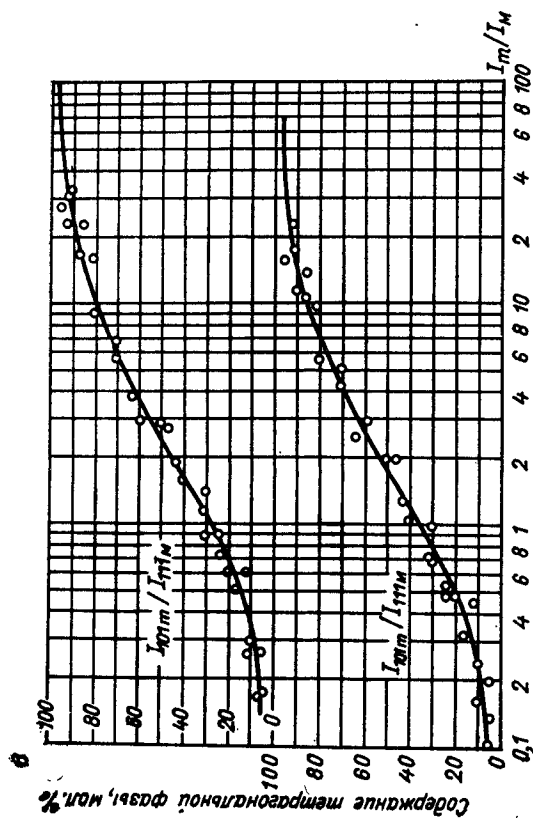
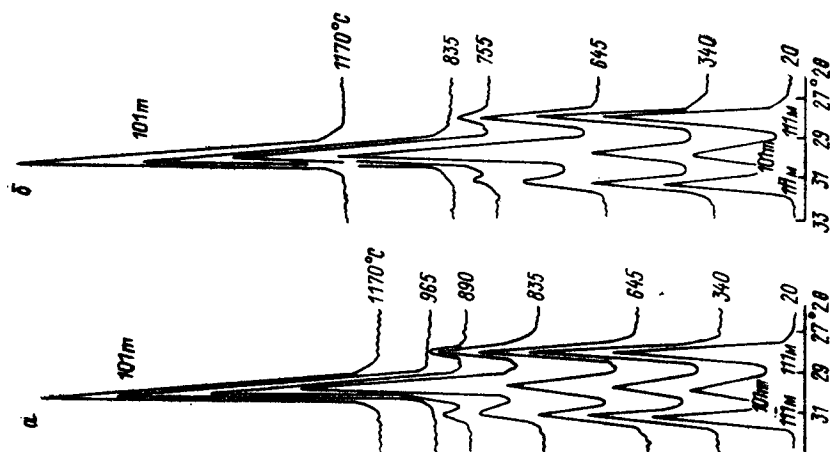


Рис. 1.3. К количественному фазовому анализу в процессе термического полиморфного превращения.

$a$  — участок дифрактограммы материала состава  $Zr_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ , снятой при различных температурах при нагревании (Си К $\alpha$ );  $b$  — то же, при охлаждении;  $\delta$  — осредненные калибровочные кривые, построенные по результатам исследования моноклинно-тетрагональных материалов (Zr, Ce)  $O_2$  с разным содержанием  $SeO_2$ .

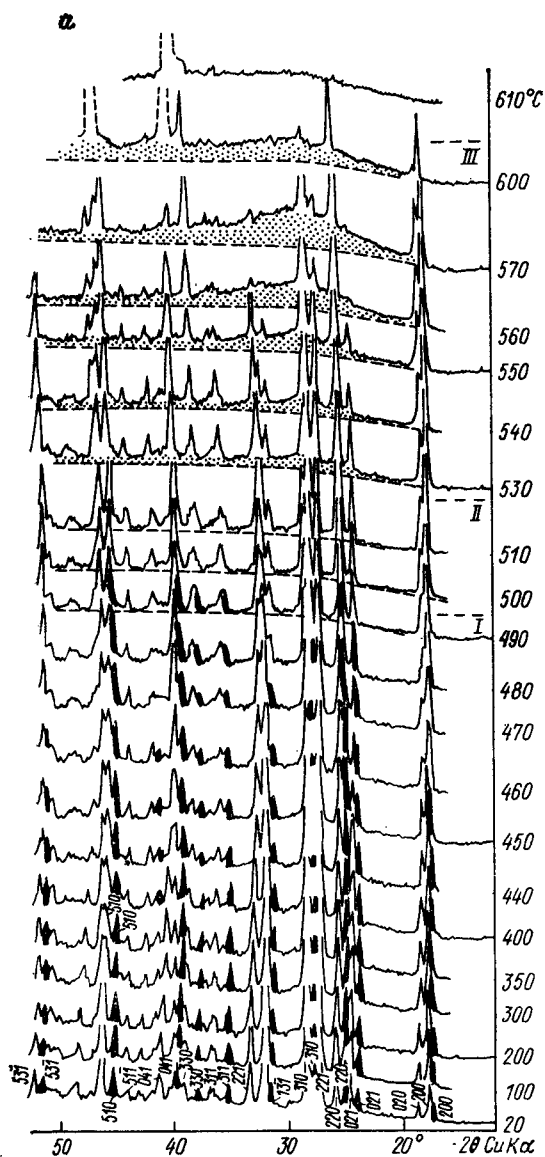
Определение основано на допущении о линейной зависимости между содержанием фазы в смеси и интенсивностью ее дифракционного максимума. Допущение оказывается тем больше оправданным, чем в меньшей степени изменяются в процессе превращения коэффициент поглощения рентгеновского излучения смесью, структурные характеристики анализируемых фаз и условия рентгенографии. Наиболее благоприятным является изучение смеси постоянного химического состава. Этому условию удовлетворяет исследование полиморфных модификаций в процессе термического превращения.

В качестве примера продолжим рассмотрение определения количественного фазового состава материалов системы  $ZrO_2$ — $CeO_2$  в интервале температур 20—1170 °С. Определение осуществлялось по максимумам 111 и  $11\bar{1}$  моноклинной и 101 тетрагональной фаз (см. рис. 1.3, а, б). Интегральная интенсивность максимумов измеряется интенсиметром или по дифрактограмме с помощью планиметра или иного устройства.

В широком интервале температур определен количественный фазовый состав материалов, содержащих 0; 5 и 8 % мол.  $CeO_2$  и представленных в комнатных условиях моноклинной фазой (для образцов с 5 и 8 % мол. — неравновесной). Для состава  $ZrO_2 + 20$  % мол.  $CeO_2$ , представленного тетрагональной фазой, рентгенографировались в комнатных условиях искусственные смеси с моноклинным диоксидом циркония. Для четырех изученных образцов вычислялись отношения интенсивностей  $101_T/111_M$  и  $101_T/11\bar{1}_M$ . Эти отношения откладывались в функции от содержания тетрагональной фазы (см. рис. 1.3, в). Результаты использования калибровочных кривых представлены в п. 8.6.

**Гомогенизация, распад.** Температура гомогенизации (или распада) кристаллических фаз определяется по внешнему виду дифрактограмм или по изменению зависимости параметров ячейки от температуры. На рис. 1.4 приведены температурные зависимости дифрактограммы и параметров ячейки фаз образца системы  $NaVO_3$ — $KVO_3$ , содержащего 20 % мол.  $KVO_3$ . При низких температурах образец двухфазен (зачерненные и незачерненные пики на рис. 1.4, а), обе фазы являются моноклинными и испытывают резко анизотропное тепловое расширение. При 495 °С (линия I) пики сливаются — образец гомогенизируется. Приблизительно при 400 °С (рис. 1.4, б, точки А) начинают сближаться одноименные дифракционные максимумы и одноименные параметры ячейки этих фаз, что свидетельствует о расширении пределов изоморфного замещения Na—K. При 495 °С (точки В) материал становится однофазным. Подобные исследования образцов различного состава позволяют построить бинадную кривую распада твердых растворов.

**Плавление (определение по «галю» аморфной фазы).** Рентгенографически плавление определяется по исчезновению дифракционных максимумов кристаллической фазы и появлению «галю» аморфной фазы. Признаком плавления части вещества могут



быть появление «галло» и существенные изменения относительных интенсивностей и положения дифракционных максимумов, происходящие за счет перекристаллизации твердой фазы в расплаве с изменением ее химического состава и возможным образованием текстуры. При стекании доли расплава с вертикальной поверхности держателя образца на дифрактограмме появляются или усиливаются пики вещества подложки (штриховые линии на рис. 1.4, а).

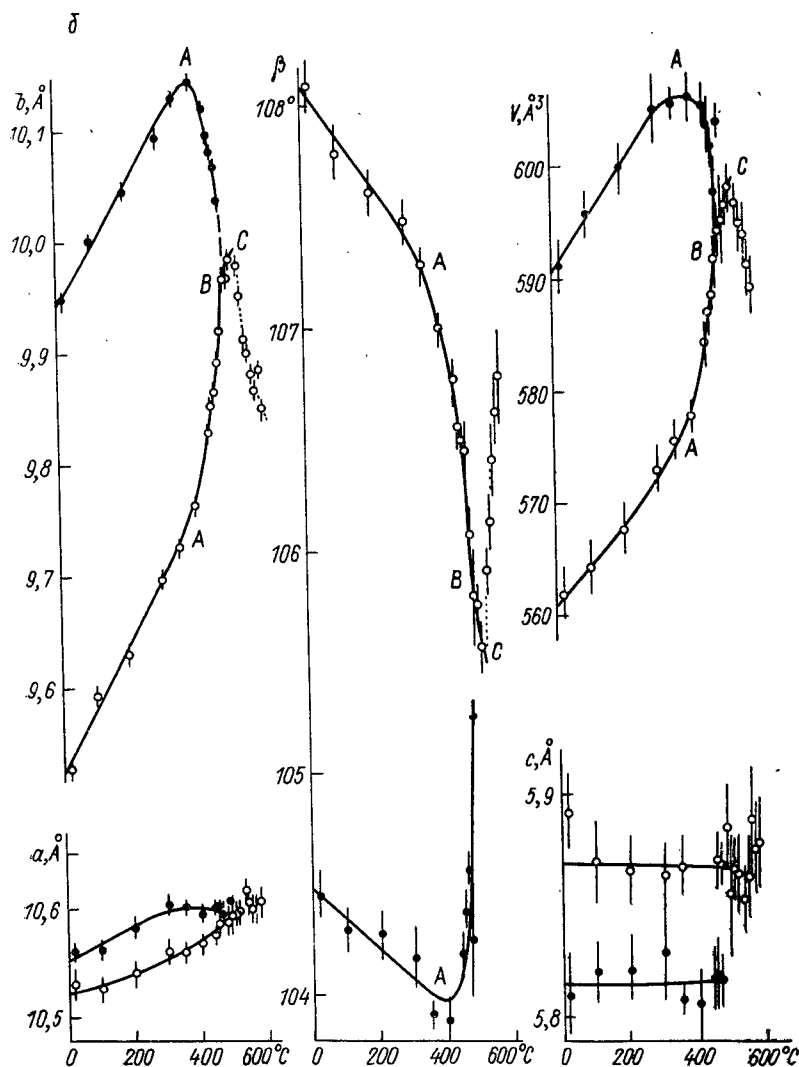


Рис. 1.4. Характерные изменения с температурой дифрактограммы (а) и параметров элементарной ячейки (б) твердых растворов. Образец состава 80 % мол.  $\text{NaVO}_3$  + 20 % мол.  $\text{KVO}_3$ , моноклинные фазы, структурный тип диопсида,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

Для рассматриваемого образца (рис. 1.4, а) плавление, в соответствии с описанным признаком, начинается вблизи 530 °C (линия II) и заканчивается при 605 °C (линия III). «Гало» обнаруживается обычно при достаточно большом содержании расплава, поэтому данный метод имеет значительный порог чувствительности к плавлению.

**Плавление (определение по параметрам ячейки).** Более чувствительным признаком плавления является, по-видимому, температурная зависимость параметров элементарной ячейки. По этому признаку начало плавления данного образца фиксируется при 535 °С (рис. 1.4, б, точки С), окончание плавления — при 610 °С; определения по параметрам  $b$ ,  $\beta$  и объему  $V$  элементарной ячейки совпадают в пределах нескольких градусов. Измерения начала и окончания плавления образцов различного химического состава позволяют строить линии солидуса и ликвидуса.

**Бинодальная кривая распада (построение по одному составу).** Построение осуществляется в соответствии с величиной параметров ячейки твердых растворов. Изучают зависимость параметров ячейки от температуры и химического состава. Измеряют параметры ячейки обеих фаз при различных температурах. С использованием зависимости этих параметров от температуры и состава вычисляют химический состав твердых растворов при каждой температуре исследования. Полученные точки наносят на фазовую диаграмму, по ним проводят бинодальную кривую распада.

В системе  $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$  параметр  $b$  чувствителен к происходящим фазовым превращениям, его температурные изменения близки к линейным и практически одинаковы для фаз различного состава (рис. 1.4, б; см. также рис. 8.5). Выявлена следующая зависимость для параметра  $b$  моноклинных твердых растворов  $\text{K}_x\text{Na}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$ :

$$b = 9,478 + 0,55 \cdot 10^{-3}t + 0,0117x, \quad (1.2)$$

где  $t$  — температура, °С;  $x$  — содержание К, % ат.

Эта зависимость использовалась при построении диаграммы состояния системы. В частности, результаты вычисления линии

ТАБЛИЦА 1.2

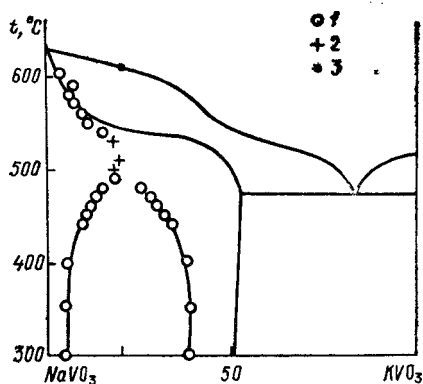
**Определение химического состава моноклинных твердых растворов  $\text{K}_x\text{Na}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$  образца, содержащего 20 % мол.  $\text{KVO}_3$  + 80 % мол.  $\text{NaVO}_3$ , по значениям параметра  $b$**

$t, ^\circ\text{C}$	Фаза, обогащенная Na		Фаза, обогащенная К		$t, ^\circ\text{C}$	Фаза, обогащенная Na	
	$b, \text{\AA}$	К, % ат.	$b, \text{\AA}$	К, % ат.		$b, \text{\AA}$	К, % ат.
20	9,527	3,2	9,948	39,2	490	9,967	18,8
100	9,593	5,1	10,002	40,1	500	9,968	18,4
200	9,631	3,7	10,046	39,1	510	9,985	19,4
300	9,698	4,7	10,094	38,5	530	9,980	18,0
350	9,726	4,7	10,129	39,2	540	9,952	15,2
400	9,764	5,6	10,145	38,3	550	9,913	11,3
440	9,830	9,4	10,120	34,2	560	9,900	9,7
450	9,853	10,9	10,097	31,8	570	9,881	7,7
460	9,866	11,6	10,081	30,0	580	9,867	5,8
470	9,892	13,3	10,067	28,2	590	9,885	6,9
480	9,921	15,3	10,038	25,3	600	9,850	3,5



Рис. 1.5. К построению диаграммы состояния системы  $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$ .

Фрагмент диаграммы, обозначенный экспериментальными точками, построен в результате изучения образца одного исходного состава 80 % мол.  $\text{NaVO}_3$ +20% мол.  $\text{KVO}_3$  (штрих на горизонтальной оси) с использованием значений параметра  $b$  для двухфазных (1) и однофазных (2) образцов и по исчезновению пиков кристаллической фазы (3). Более подробно диаграмма изображена на рис. 8.6.



распада по образцу, содержащему 20 % мол.  $\text{KVO}_3$ , представлены в табл. 1.2 и на рис. 1.5. Контролем служат вычисления по образцам различного химического состава (см. рис. 8.6).

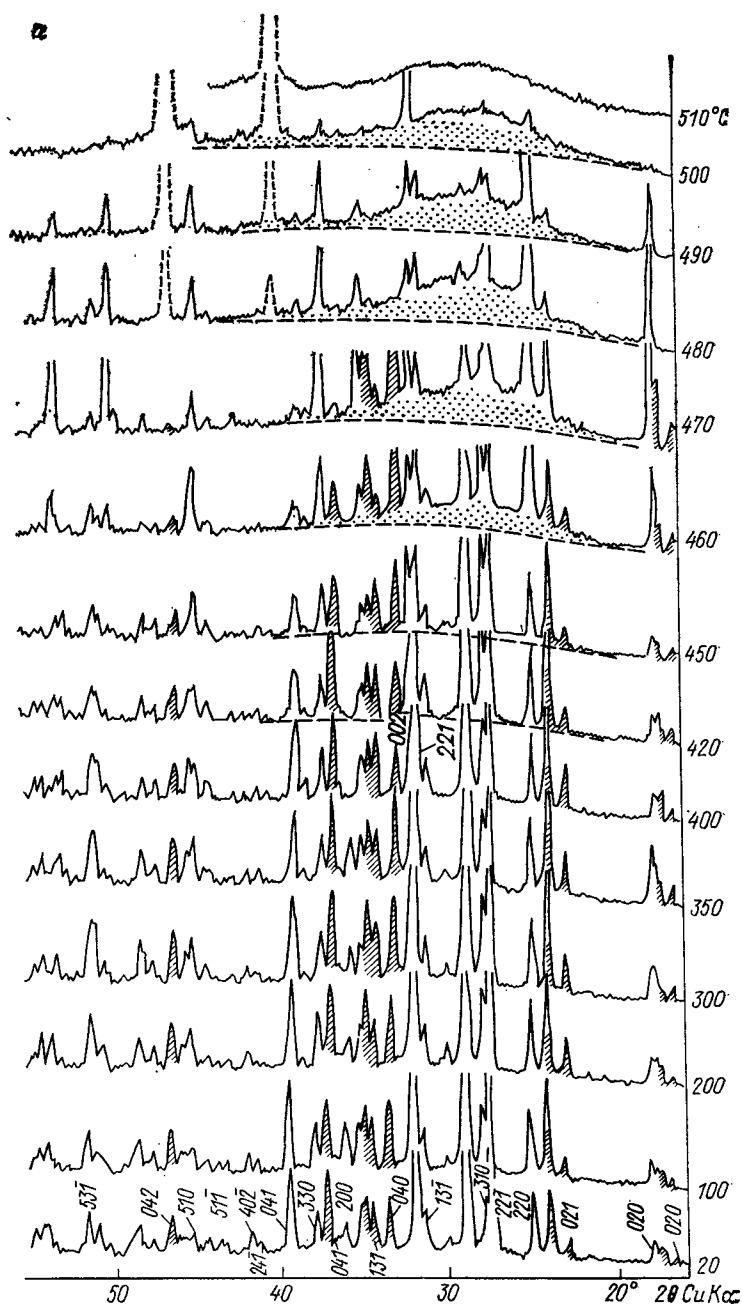
**Линия солидуса (построение по одному составу).** Аналогичный прием используется для построения линии солидуса (или ее части). Данные табл. 1.2 и рис. 1.5 служат иллюстрацией для рассматриваемого образца системы  $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$  (см. также рис. 8.6).

**Линия ликвидуса.** Как уже отмечалось, линия ликвидуса строится по результатам изучения образцов различного состава; окончание плавления регистрируется по исчезновению дифракционных максимумов кристаллических фаз (см. рис. 1.4, 1.5).

**Эвтектика.** При изучении эвтектической смеси в твердом состоянии на дифрактограмме фиксируются две фазы (рис. 1.6, а). В начале плавления исчезают максимумы одной фазы (заштрихованные максимумы на рис. 1.6, а) и появляется «гало» жидкой фазы. Положение максимумов оставшейся фазы (рис. 1.6, а) и значения ее параметров ячейки (рис. 1.6, б) практически не испытывают резких изменений выше температуры эвтектики из-за отсутствия заметной изоморфной смесимости вплоть до линии ликвидуса, где исчезают и эти максимумы (сравни с плавлением твердого раствора, рис. 1.4).

Для составов, расположенных левее точки эвтектики (см. рис. 1.5), первой плавится правая фаза, для составов, лежащих правее эвтектики, — левая. Состав эвтектики определяется как среднее значение между двумя ближайшими составами, при которых исчезают разные фазы. Температурой плавления эвтектики является температура исчезновения одной из фаз эвтектической смеси. Чем ближе химический состав образца к составу эвтектической смеси, тем больше образуется расплава и тем больше «гало» при температуре эвтектики.

На рис. 1.5 изображена диаграмма состояния системы  $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$  с эвтектикой при 475 °С и 83 % мол.  $\text{KVO}_3$ . Температура эвтектики определена по исчезновению калиевой («заштрихованной») фазы (см. рис. 1.6, а). «Гало» появляется на



10—20 °С раньше, отражая, по-видимому, эффекты предплавления.

### 1.11. РЕНТГЕНОГРАФИРОВАНИЕ В РЕЖИМЕ ПЛАВАЮЩЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Метод терморентгенографирования при фиксированной температуре является таковым лишь приближенно. Фактически температура принимает случайные значения из некоторого малого интервала — «плавает» в нем в результате нестабильности термостатирования. Предлагаемая методика [129] заключается в использовании этого обстоятельства — в многократном рентгенографировании в режиме плавающей температуры (РПТ) и анализе статистического распределения наблюдений. Методика удобна при поиске и измерении малых скачков структурных параметров при превращениях первого рода.

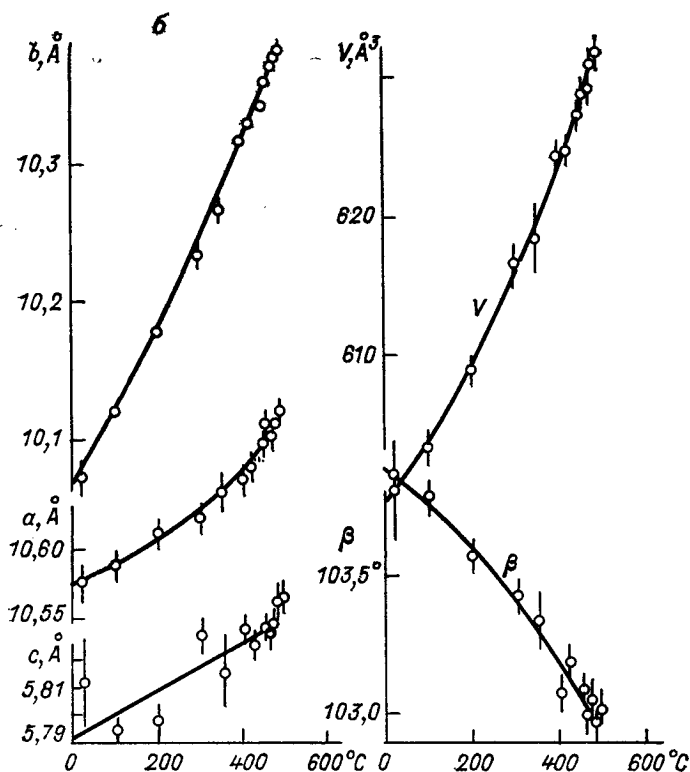


Рис. 1.6. Характерные изменения с температурой дифрактограммы (а) и параметров элементарной ячейки (б) эвтектической смеси.

Образец состава 80 % мол.  $\text{KVO}_3$  + 20 % мол.  $\text{NaVO}_3$ . Приведены параметры ячейки моноклинной фазы, принадлежащей структурному типу диопсида. Температура эвтектики  $475^\circ\text{C}$ .  $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

Межплоскостные расстояния в кристаллической структуре и, следовательно, углы скольжения  $2\theta(hkl)$  являются непрерывной функцией температуры. Возьмем достаточно малый интервал температуры  $dt$ , в пределах которого можно пренебречь изменением угла  $d2\theta$ . Тогда в условиях РПТ значения  $2\theta$  максимума будут различаться главным образом за счет случайных ошибок измерения и потому окажутся распределенными практически нормально. Если же функция  $2\theta(t)$  имеет скачок в интервале температур  $dt$  (например, при превращении первого рода), то кривая нормального распределения значений  $2\theta$  распадается на две части, каждая из которых за счет ошибок измерения окажется близкой к нормальной.

Описанным способом обнаружен и измерен скачок свойств кварца при его  $\alpha - \beta$ -превращении [129], чего не удавалось достоверно сделать стандартными методами [155]. Порошок кварца

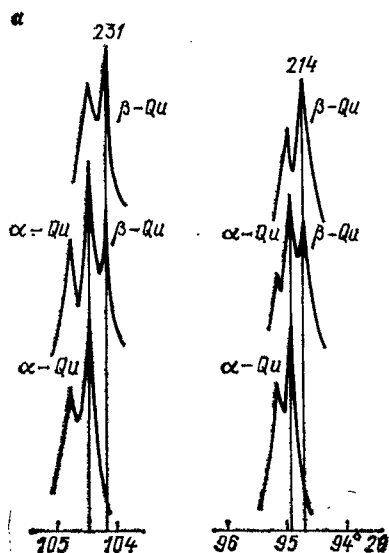
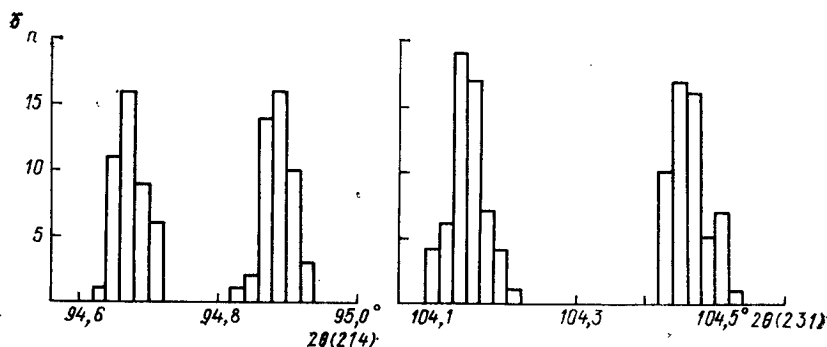


Рис. 1.7. К методу рентгенографии в режиме плавающей температуры (РПТ).

$a$ —дифракционные максимумы 214 и 231 кварца, записанные при температуре «плавающей» вблизи температуры  $\alpha$ - $\beta$ -превращения  $573^\circ\text{C}$ ;  $b$ —гистограммы значений углов  $2\theta_{\text{CuK}\alpha_1}$  этих максимумов, измеренных в условиях РПТ.



рентгенографировали на дифрактометре ДРОН-1 с КРВ-1100 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при скоростях движения счетчика 2 град/мин и диаграммной ленты 2400 мм/ч на шкале скоростей счета 100 имп/с в среде воздуха с эталонированием по температуре фазового превращения  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Кварц ( $a = 4,91265$ ,  $c = 5,40441$  Å при 18 °C [84]) нагревали до 573 °C и термостатировали с погрешностью  $\pm 2$  °C, в результате чего температура изменялась от 571 до 575 °C. В этом режиме записывали рефлексy 214 ( $2\theta \approx 95^\circ$ ) и 231 ( $104^\circ$ ) по 100 раз каждый.

Оба максимума в отдельных записях незначительно раздвигались (рис. 1.7, а). На гистограммах (рис. 1.7, б) значения  $2\theta$  каждого максимума распадаются на две группы, описываемые в первом приближении нормальным распределением со значениями математического ожидания  $\overline{2\theta}(214) = 94,89$  и  $94,67^\circ$  ( $\Delta_{\beta-\alpha} = -0,22$ ) и  $\overline{2\theta}(231) = 104,46$  и  $104,14^\circ$  ( $\Delta_{\beta-\alpha} = -0,32$ ). Скачок значений  $2\theta$  в точке инверсии  $\Delta_{\beta-\alpha}$  на полпорядка превосходит погрешности измерения. Это позволило отнести  $\alpha$ — $\beta$ -инверсию кварца к фазовым превращениям первого рода. Подробнее этот опыт описан в п. 3.8.3.

### 1.12. ВЫВОДЫ

Терморентгенография поликристаллов является в настоящее время наиболее объективным и результативным методом качественного и количественного фазового анализа кристаллических веществ в процессе их разнообразных термических твердофазовых превращений: полиморфных переходов, процессов упорядочения — разупорядочения, окисления, восстановления, распада, потери летучих компонентов и т. п.

Использование при работе на стандартном рентгеновском дифрактометре поликристаллического препарата в виде тонкого слоя вещества на инертной подложке позволяет изучать также кристаллические вещества в контакте с жидкой фазой, т. е. изучать процессы плавления, кристаллизации и перекристаллизации. Это создает возможности для полного терморентгеновского изучения диаграмм состояния систем, включая их надсолидусные области, а также для исследования процессов образования кристаллических веществ из жидкости, моделирования магматических и иных процессов, протекающих при участии жидкой фазы.

Определение по терморентгеновским данным таких количественных характеристик, как термические и химические деформации веществ, расширяет возможности метода. В частности, это даст еще один способ изучения линий солидуса и распада твердых растворов и позволяет строить каждую из этих фазовых границ (или ее часть) по результатам исследования образца одного исходного состава.

# ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

## 2.1. ВВЕДЕНИЕ

Многие важнейшие пороодообразующие минералы являются низкосимметричными. Это определяет специфику рентгенографического исследования минералов и требует осуществления ряда методических разработок, связанных с индизированием дебаграммы, определением по ней параметров элементарной ячейки и вычислением термических деформаций по температурным изменениям параметров.

Определение параметров элементарной ячейки по минимальному числу максимумов экономично по измерительным и вычислительным затратам и позволяет достигать высокой точности определения при условии удачного выбора и аккуратного измерения всех используемых максимумов. Трудности выбора возрастают при переходе от высокосимметричных кристаллов к низкосимметричным. Для оценки погрешности вычислений предварительно была проанализирована зависимость точности определения параметров некубических ячеек от индексов отражения и на этой основе сформулированы принципы заблаговременного (до вычисления параметров и погрешностей их определения) выбора сочетаний максимумов для наиболее точного определения параметров ячейки.

Слабостью метода является использование минимального числа максимумов. Этого недостатка лишен метод наименьших квадратов (МНК), позволяющий использовать все доступные для измерения однозначно индизированные максимумы. Число таких максимумов, измеряемых на дебаграмме, возрастает по мере совершенствования рентгеновской измерительной техники, поэтому МНК является прогрессирующим методом [254, 71 и др.].

Однако не всегда удастся выбрать на дебаграмме низкосимметричного вещества требуемое для МНК число максимумов, которое значительно превышало бы число определяемых параметров. Кроме того, в случае высокосимметричных веществ измерение многих максимумов для определения одного-двух параметров связано с неоправданными затратами труда и времени. Это становится серьезным препятствием при проведении терморентгеновских исследований, при которых в силу чрезмерной длительности непрерывного эксперимента съемка каждой рентгенограммы про-



водится экспрессно. По указанным причинам в настоящее время наряду с МНК используется и метод минимального числа максимумов, а рекомендации по выбору максимумов, данные в работах [133, 41], являются актуальными и для МНК.

Температурная зависимость параметров ячейки удовлетворительно аппроксимируется полиномами различного вида.

Знание температурной зависимости параметров ячейки позволяет вычислять количественные характеристики термических деформаций кристалла. В случае косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов такие вычисления являются специальной задачей, требующей определения не только значений главных коэффициентов тензора деформаций, но и ориентировки его осей.

Ниже приводится обобщенный алгоритм вычисления параметров тензора термических деформаций для общего случая триклинных кристаллов.

## 2.2. УТОЧНЕНИЕ ИНДИЦИРОВАНИЯ ДЕБАЕГРАММЫ

Основой для измерения термических деформаций поликристаллов является хорошо проиндексированная дебаеграмма. Типичной является ситуация, в которой исследователь приступает к измерению параметров ячейки фазы, имея некоторые сведения об индексах максимумов, нуждающиеся в проверке и уточнении. Процедура уточнения одинакова для всех кристаллов, однако сложность задачи возрастает при понижении симметрии кристалла и увеличении размеров его элементарной ячейки.

Целесообразно измерить с внутренним эталоном массив значений  $2\theta$  изм. ( $hkl$ ), по приближенным значениям параметров ячейки вычислить величины  $2\theta$  выч. ( $hkl$ ) и путем сопоставления двух массивов проверить и при необходимости уточнить индексы максимумов; по расширенному набору максимумов уточнить параметры ячейки для следующего этапа сопоставления и т. д. Однозначности индирования способствует использование сведений об интенсивностях максимумов, измеренных от монокристаллов или вычисленных по координатам атомов.

Индирование уточняется при всех температурах исследования. В общем случае анизотропных термических деформаций дифракционные максимумы движутся при изменении температуры с разной скоростью, а нередко и в противоположные стороны, что также способствует более однозначному индированию. Подробнее уточнение индирования дебаеграмм описано в руководстве [84].

В тех случаях, когда сведения о параметрах ячейки исследуемой фазы отсутствуют, рекомендуется использовать рентгенографические методы исследования монокристаллов.

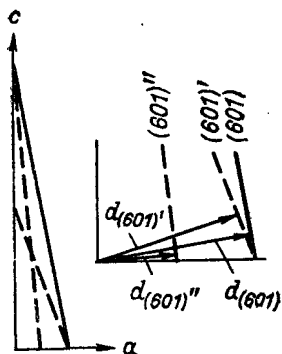


Рис. 2.1. К зависимости точности определения параметров элементарной ячейки кристаллов от индексов дифракционных максимумов.

Рассмотрена отражающая плоскость (601). Межплоскостные расстояния указаны на увеличенном рисунке справа.

### 2.3. ЗАВИСИМОСТЬ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НЕКУБИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК ОТ ИНДЕКСОВ ОТРАЖЕНИЯ

Подробное изложение по этому вопросу дано в работе [84]. Здесь ограничимся кратким обзором.

Дебаеграмма некубического кристалла, особенно низкосимметричного, содержит густую сеть максимумов, из которых лишь немногие индицируются однозначно. Последние зачастую принадлежат к общему типу  $hkl$ . В случае вычисления параметров по минимальному числу максимумов требуется выбрать наиболее удачные из них. Выбор основывается на анализе погрешностей  $\Delta a'$ . Такой анализ для высокосимметричных и ромбических ячеек осуществлен А. И. Заславским [44] и другими авторами. Анализ для косоугольных ячеек дан ниже в соответствии с работами [133, 4].

Абсолютная погрешность  $\Delta a'$  определения параметров некубических ячеек является функцией следующих переменных:

$$\Delta a' = f(\theta_i, \Delta \theta_i, a', h_i, k_i, l_i), \quad (2.1)$$

где  $a'$  есть  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ .

Влияние индексов отражения на точность определения параметров ячейки иллюстрирует рис. 2.1, где в плоскости осей  $a$  и  $c$  ортогонального кристалла сплошной линией изображен след плоскости (601), а штриховой линией показано положение этой же плоскости в случае уменьшения вдвое оси  $a$  — линия (601)'' или оси  $c$  — линия (601)'. Из сопоставления величин  $d$  следует, что данное межплоскостное расстояние более чувствительно к изменению параметра  $a$ , чем параметра  $c$ . Очевидно, что при прочих равных условиях наименьшая погрешность  $\Delta a$  достигается при использовании рефлексов типа  $h00$ , минимальная погрешность  $\Delta c$  получается по  $00l$  и т. п.

Предельная абсолютная погрешность определения функции приближенно равна ее дифференциалу. Показано [133, 4], что для общего случая триклинных кристаллов

$$(1/d_{hkl}^2 = h^2 A + k^2 B + l^2 C + kl D + hl E + hk F)$$

погрешность определения величины  $A$  равна

$$\Delta A = \frac{\sum_{\substack{i, j, s, t, u, v=1 \\ i \neq j \neq s \neq t \neq u \neq v}}^6 \Delta(1/d_i^2)}{\Delta} \cdot \left[ \begin{array}{cccccc} k_j^2 & l_j^2 & k_j l_j & h_j l_j & h_j k_j \\ k_s^2 & l_s^2 & k_s l_s & h_s l_s & h_s k_s \\ k_t^2 & l_t^2 & k_t l_t & h_t l_t & h_t k_t \\ k_u^2 & l_u^2 & k_u l_u & h_u l_u & h_u k_u \\ k_v^2 & l_v^2 & k_v l_v & h_v l_v & h_v k_v \end{array} \right]^{1/2}; \quad (2.2)$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & k_1 l_1 & h_1 l_1 & h_1 k_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & k_2 l_2 & h_2 l_2 & h_2 k_2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 & k_3 l_3 & h_3 l_3 & h_3 k_3 \\ h_4^2 & k_4^2 & l_4^2 & k_4 l_4 & h_4 l_4 & h_4 k_4 \\ h_5^2 & k_5^2 & l_5^2 & k_5 l_5 & h_5 l_5 & h_5 k_5 \\ h_6^2 & k_6^2 & l_6^2 & k_6 l_6 & h_6 l_6 & h_6 k_6 \end{vmatrix}.$$

Аналогично выражаются погрешности определения величин  $B, C, D, E, F$ , после чего вычисляются средние квадратические погрешности определения параметров ячейки [133, 4].

Погрешности определения параметров минимальны в тех случаях, когда каждое уравнение в системе наиболее чувствительно к одному параметру и за каждый параметр ячейки «ответственно» одно уравнение. Анализ позволяет дать рекомендации по выбору максимумов для определения параметров ячейки (табл. 2.1)

ТАБЛИЦА 2.1

**Рекомендации по выбору дифракционных максимумов для определения параметров некубических ячеек**

Симметрия	Рекомендации для определения параметра:		
	$a$	$b$	$c$
Триклинная, моноклинная, ромбическая Тетрагональная Гексагональная	$kb^* \ll ha^* \gg lc^*$ $(h^2 + k^2)^{1/2} a^* \gg lc^*$ $(h^2 + hk + k^2)^{1/2} a^* \gg lc^*$	$ha^* \ll kb^* \gg lc^*$	$ha^* \ll lc^* \gg kb^*$ $(h^2 + k^2)^{1/2} a^* \ll lc^*$ $(h^2 + hk + k^2)^{1/2} a^* \ll lc^*$
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Триклинная	$kl = \max;$ $h = \min;$ $kb^* \approx lc^*$	$hl = \max;$ $k = \min;$ $ha^* \approx lc^*$	$hk = \max; l = \min;$ $ha^* \approx kb^*$
Моноклинная	—	То же (II установка)	То же (I установка)

[4], суть которых состоит в следующем. Для наиболее точного определения линейного параметра решетки нормаль к отражающей плоскости ( $hkl$ ) должна совпадать с направлением определяемого вектора обратной решетки либо приближаться к нему (параметры обратной решетки помечены звездочкой). Для определения углового параметра нормаль к выбранной плоскости должна быть биссектрисой определяемого угла или приближаться к ней.

#### 2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

Минимизируется функционал

$$\min \sum_i W_i [f(\theta_i^t) - f(\theta_i^c)]^2,$$

где  $\theta_i$  и  $\theta_i^c$  — измеренное и вычисленное значения угла отражения дифракционного максимума  $hkl$ ;  $W_i$  — вес  $i$ -го наблюдения.

В качестве функции  $f(\theta)$  используются  $\sin^2 \theta$  [71],  $\arcsin \theta$  [254]. Весовым множителем может быть, например,  $1/\sigma^2$ , где  $\sigma$  — средняя квадратическая погрешность измерения угла  $\theta$ .

Исходными данными для вычисления являются индексы  $h$ ,  $k$  и  $l$  максимумов, значения углов  $2\theta$  ( $hkl$ ), погрешностей их измерения  $\sigma(2\theta)$  и длина волны излучения  $\lambda(\text{\AA})$ . При работе на серийных рентгеновских дифрактометрах типа ДРОН в режиме терморентгенографии (см. пп. 1.2 и 1.7) погрешности  $\sigma(2\theta)$  составляют обычно 0,02—0,05°.

Для вычислений МНК оптимальной является ситуация, при которой параметры элементарной ячейки оказываются функцией многих случайных величин, ни одна из которых не доминирует над другими. Этому условию наиболее полно удовлетворяет набор максимумов (массив данных), индексы которых случайно принимают все дозволенные симметрией и геометрией съемки значения, кроме нуля. Число максимумов в таком наборе должно быть хотя бы на полпорядка больше числа определяемых параметров.

Реально в вычислениях МНК параметров ячейки низкосимметричных кристаллов используются все доступные для измерения однозначно индицируемые максимумы; их число обычно лишь в 3—4 раза превосходит число определяемых параметров. Такой «укороченный» массив может дать искаженные значения как параметров ячейки, так и погрешностей их определения. Для того чтобы избежать грубых ошибок в определении параметров ячейки, необходимо проверить массив на его чувствительность к каждому из определяемых параметров ячейки в соответствии с рекомендациями, данными в п. 2.3. Если массив не содержит максимумов, чувствительных к какому-либо из определяемых параметров, то массив является неудовлетворительным. Что касается погрешностей определения параметров, то укороченный массив может дать

необоснованно низкие погрешности. Поэтому целесообразно попытаться расширить массив за счет более полного и однозначного индцирования дебаграммы.

## 2.5. МЕТОД «РАЗНОСТЕЙ» ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ

Оценка погрешности определения параметров ячейки по методике, описанной в п. 2.3, показала, что точность вычисления параметров возрастает при использовании дополнительных максимумов, индексы которых отличаются от уже включенных в минимальный набор лишь знаками. Это позволило рекомендовать третий метод вычисления параметров ячейки, который можно называть методом «разностей» [106]. Метод предназначен для повышения точности определения прежде всего угловых параметров ячейки и лишь через них — линейных параметров, поэтому он применим для изучения косоугольных кристаллов.

**Моноклиная ячейка.** Квадратичная форма имеет вид

$$1/d_{hkl}^2 = h^2A + k^2B + l^2C - hlE,$$

где  $A = a^{*2} = 1/(a^2 \sin^2 \theta)$ ;  $B = b^{*2} = 1/b^2$ ;  $C = c^{*2} = 1/(c^2 \sin^2 \theta)$ ;  $E = 2 \cos \theta / (ac \sin^2 \theta)$ .

Очевидно, что для наиболее точного расчета параметров моноклиной ячейки необходимо по возможности точно определить величины  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $E$ . Величина  $A$  наиболее точно (при прочих равных условиях) определяется по максимумам  $h00$  [ $A = (1/d^2)/h^2$ ], величины  $B$  — по  $0k0$ , величина  $C$  — по  $00l$ , а для определения величины  $E$  такие максимумы на рентгенограмме отсутствуют. Действительно, равенство  $1/d_{hkl}^2 = hlE$  отвечало бы максимуму с набором индексов  $h = k = l = 0$ ,  $hl \neq 0$ , что лишено смысла. Однако такое равенство можно получить как функцию расстояния на рентгенограмме между максимумами типа  $hkl$  и  $h\bar{k}l$ .

Показано [106], что величину  $E$ , а в конечном итоге и угол  $\beta$  моноклиной ячейки рационально рассчитывать, используя разности  $1/d_{hkl}^2 - 1/d_{h\bar{k}l}^2 = -2hlE$ . Такую разность можно рассматривать как условный максимум  $t$  с формой  $1/d_t^2 = 1/d_{hkl}^2 - 1/d_{h\bar{k}l}^2$  и индексами  $h_t = k_t = l_t = 0$ ,  $(hl)_t = 2hl$ . Погрешность определения величины  $E$  при этом равна  $\Delta E = [\Delta(1/d_{hkl}^2) + \Delta(1/d_{h\bar{k}l}^2)]/(2hl)$ . Считая в первом приближении измерения величин  $1/d^2$  равноточными, получим  $\Delta E = \Delta(1/d^2)/(hl)$ .

Очевидно, что в погрешность  $\Delta E$  в данном случае не входят ошибки, связанные с неточным определением других параметров моноклиной ячейки, как это было бы при решении системы четырех уравнений. Кроме того, максимумы  $hkl$  и  $h\bar{k}l$  имеют обычно близкие значения углов  $\theta$  и, следовательно, близкие неучтенные систематические ошибки  $\Delta\theta$  и  $\Delta(1/d^2)$ , которые при решении квадратных уравнений максимумов  $hkl$  и  $h\bar{k}l$  относительно  $E$  (при

вычитании) исключаются. В результате возрастает точность определения параметра  $\beta$ , а следовательно, и других параметров ячейки.

Анализ существа метода для общего случая триклинной ячейки и разбор примера приведены в работе [106].

## 2.6. АППРОКСИМАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛОВ

**Тепловое расширение.** Изменение структурных параметров кристаллов с температурой описывается полиномами вида

$$a = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + \dots + A_n t^n + \dots, \quad (2.3)$$

где  $A_n$  — коэффициенты полинома;  $t$  — температура, °C.

Практически значения  $n$  обычно не превосходят 3. В случае термических полиморфных превращений такое описание не всегда оказывалось удовлетворительным.

**Полиморфные превращения II рода.** В случае превращений, протекающих без разрыва температурной зависимости структурных параметров, нами совместно с И. Г. Поляковой использован полином следующего вида [112]:

$$a_n - a(t) = K(t_n - t)^n, \quad (2.4a)$$

где  $a(t)$  — значение параметра низкотемпературной модификации при температуре  $t$ ;  $a_n$  — значение этого параметра при температуре превращения  $t_n$  (температуре изменения симметрии);  $K$  — коэффициент;  $n$  — показатель степени полинома (в общем случае дробный).

**Полиморфные превращения I рода.** Если зависимость параметра от температуры имеет разрыв, то в формуле (2.4a) вместо  $t_n$  должна стоять величина  $t'_n$  [112]:

$$a_n - a(t) = K(t'_n - t)^n. \quad (2.4б)$$

Параметры  $t'_n$ ,  $K$  и  $n$  определяются из условия наилучшего соответствия аналитической функции экспериментальным данным. При небольшом скачке параметра величина  $t'_n$  оказывается близкой к  $t_n$ .

**Пример.** Характерным примером превращения I рода является разворот тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в структуре  $\alpha$ -кварца при превращении в  $\beta$ -кварц. Разворот заканчивается при 573 °C скачком, что обуславливает разрыв в температурной зависимости параметров ячейки (см. рис. 3.20). Поскольку параметры  $a_\beta$  и  $c_\beta$  гексагональной ячейки  $\beta$ -кварца практически не изменяются с температурой, то полином (2.4б) для параметров  $a_\alpha$  и  $c_\alpha$   $\alpha$ -модификации кварца может быть представлен в виде

$$a_\beta - a_\alpha(t) = K(t'_n - t)^n. \quad (2.4в)$$

На рис. 3.20 приведены зависимости  $a_\alpha = 4,9978 - 0,004512(580 - t)^{0,46}$ ;  $c_\alpha = 5,4575 - 0,003006(580 - t)^{0,46}$  для значений  $n = 0,46$  и  $t'_n = 580$  °C, найденных МНК (подробнее этот пример рассмотрен в п. 3.8.3).

## 2.7. КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

Количественной характеристикой теплового расширения является коэффициент

$$\alpha_a = (1/a) (da/dt), \quad (2.5)$$

где  $a$  — определяемый параметр;  $t$  — температура.

Иногда коэффициент рассчитывают в форме

$$\alpha_a = (1/a_1) [(a_2 - a_1)/(t_2 - t_1)], \quad (2.5a)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — значения параметра при температурах  $t_1$  и  $t_2$  соответственно.

Метод терморентгенографии позволяет измерять: коэффициенты расширения по любому направлению кристаллической структуры  $\alpha_{[hkl]}$ , по кристаллографическим осям  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$ ,  $\alpha_c$ , вдоль главных осей тензора деформаций  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$ ; коэффициент объемного расширения  $\alpha_v$  (почти абсолютно равный сумме  $\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$ ); средний коэффициент теплового расширения (осредненный по всем направлениям структуры)  $\alpha_{cp} = \alpha_v/3$ , а также коэффициенты температурных изменений угловых параметров ячейки  $\alpha_\alpha$ ,  $\alpha_\beta$ ,  $\alpha_\gamma$ , углов связей, межатомных расстояний и т. п.

## 2.8. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕНЗОРА ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Тепловое расширение является однородной деформацией и описывается симметрическим тензором второго ранга

$$a_{ik} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Тензор характеризуется одним параметром для кубических кристаллов (коэффициенты теплового расширения одинаковы по всем направлениям), двумя параметрами — для тригональных, тетрагональных и гексагональных кристаллов (один главный коэффициент — вдоль оси симметрии высшего порядка, другой — в перпендикулярной к оси плоскости), тремя параметрами — для ромбических кристаллов (три главных коэффициента теплового расширения — вдоль осей симметрии второго порядка или нормалей к плоскостям симметрии).

Вычисление параметров тензора (2.6) является специальной задачей лишь для косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов. В этом случае вычисляются не только значения коэффициентов теплового расширения вдоль трех взаимно перпендикулярных осей тензора, но и углы, которые составляют оси тензора с кристаллографическими осями  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Так, в моноклинных кристаллах при II установке (см. п. 4.14) одна ось тензора ( $\alpha_{22}$ ) совпадает с особым направлением  $b$  (ось симметрии второго порядка или нормаль к плоскости симметрии), две другие оси



тензора располагаются в плоскости ( $ac$ ), перпендикулярной к особому направлению; обозначим эти оси  $\alpha_{11} > \alpha_{33}$ . Их ориентировка в плоскости ( $ac$ ) может быть задана углом  $\mu = c \wedge \alpha_{33}$ , величина которого определяется из экспериментальных данных. Условимся, что положительные значения угла  $\mu$  отвечают повороту против хода часовой стрелки от направления координатной оси  $+Z$  в сторону оси тензора  $\alpha_{33}$ ; наблюдение при этом ведется в правой декартовой системе координат со стороны оси  $+Y$  (см., например, рис. 3.13,  $a$ ).

В случае I установки моноклинных кристаллов с особым направлением (ось  $c$ ) совпадает ось тензора  $\alpha_{33}$ ; две другие оси  $\alpha_{11} > \alpha_{22}$  лежат в перпендикулярной к оси  $c$  плоскости ( $ab$ ); угол  $\mu = b \wedge \alpha_{22}$  отсчитывается против хода часовой стрелки (см., например, рис. 3.38,  $a$ ), а поворотам по ходу часовой стрелки соответствуют отрицательные значения  $\mu$  (см. рис. 3.38,  $b, в$ ).

В общем случае триклинных кристаллов тензор термических деформаций характеризуется шестью параметрами: коэффициентами вдоль трех главных осей тензора и тремя углами, определяющими ориентировку осей в пространстве. Примеры даны, например, в табл. 4.9 и 3.21.

Обычно вычисление параметров тензора осуществляется на основании использования дискретных значений коэффициентов расширения вдоль определенных направлений\* [70] или значений параметров ячейки на концах некоторого температурного интервала [199, 261]. Рассмотрим вычисление тензора в общем виде с использованием в качестве исходных данных аналитических функций, описывающих зависимость параметров ячейки от температуры.

Задача определения тензора термических деформаций — это задача приведения квадратичной формы (2.7) к диагональному виду (2.8):

$$\alpha_i = a_{11}c_{1i}^2 + a_{22}c_{2i}^2 + a_{33}c_{3i}^2 + 2a_{12}c_{1i}c_{2i} + 2a_{13}c_{1i}c_{3i} + 2a_{23}c_{2i}c_{3i}; \quad (2.7)$$

$$\alpha_i = \alpha_{11}c_{1i}^2 + \alpha_{22}c_{2i}^2 + \alpha_{33}c_{3i}^2, \quad (2.8)$$

где  $c_{1i}$ ,  $c_{2i}$ ,  $c_{3i}$  — направляющие косинусы направления  $i$  относительно кристаллофизических осей  $XYZ$ : ось  $Z$  параллельна оси  $c$ , ось  $X$  параллельна  $a^*$ ; ось  $Y$  лежит в плоскости ( $a^*b^*$ ).

Формулы для вычисления направляющих косинусов, в соответствии с определением скалярного произведения векторов, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} c_{1i} &= \cos(\widehat{H_{hkl}X}) = \frac{h|a^*| + k|b^*|\cos\gamma^* + l|c^*|\cos\beta^*}{|H_{hkl}|}; \\ c_{2i} &= \cos(\widehat{H_{hkl}Y}) = \frac{k|b^*|\sin^2\gamma^* + l|c^*|(\cos\alpha^* - \cos\gamma^*\cos\beta^*)}{\sin\gamma^*|H_{hkl}|}; \\ c_{3i} &= \cos(\widehat{H_{hkl}Z}) = \frac{l|c^*|\cos(\widehat{cc^*})}{|H_{hkl}|} = \frac{l|c^*|\sin\alpha\sin\beta^*}{|H_{hkl}|}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

где  $H_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$ .

Использование аналитической зависимости параметров ячейки от температуры позволяет вычислять мгновенные значения коэффициентов расширения по произвольному направлению, перпендикулярному к плоскости  $(hkl)$ :

$$\alpha_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \frac{d}{dt} d_{hkl};$$

$$d_{hkl} = d_{hkl}(a(t), b(t), c(t), \alpha(t), \beta(t), \gamma(t)),$$

где  $d_{hkl}$  — межплоскостное расстояние.

Для тех случаев, когда удовлетворительная аппроксимация зависимости параметров ячейки от температуры не найдена, предусматривается вариант расчета средних значений главных компонент тензора в некотором интервале температур. В этих случаях входными данными являются значения температуры и параметров ячейки. Средние значения  $d_{hkl}$  получаются путем линейной интерполяции от точки к точке. Значения параметров можно снимать с графиков, описывающих их зависимость от температуры.

Для приведения квадратичной формы (2.7) к диагональному виду (2.8) использованы стандартные программы. Программы написаны на языке фортран-IV и отлажены на ЭВМ ЕС 10-30 в ВЦ ЛГУ. Программы пригодны также для вычисления главных значений барических и химических деформаций при использовании в качестве аргумента соответственно давления (бар или кбар) и концентрации атомов (% ат.).

## 2.9. ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первичными экспериментальными данными, характеризующими тепловое расширение кристаллов, являются значения параметров элементарной ячейки, определенные при различных температурах. Таблицы значений параметров многих веществ, описанных в настоящей работе, содержатся в оригинальных работах; здесь же приводятся более компактные формы представления результатов, а именно, аппроксимирующие функции и коэффициенты теплового расширения. Для наглядности даются, по возможности, также графики зависимости параметров и объема ячейки от температуры; линии на графиках проводятся в соответствии с результатами аппроксимации.

В качестве основной аппроксимирующей функции используются полиномы вида  $A = A_0 + A_1t + A_2t^2 + A_3t^3$  не выше третьей степени для параметров элементарной ячейки и не выше второй степени для коэффициентов теплового расширения ( $t$  — температура по шкале Цельсия). В тех случаях, когда используются функции иного вида (см. п. 2.6), даются соответствующие разъяснения. Если интервал температур исследования включает отрицательные температуры по Цельсию, то используется шкала Кельвина.

Наглядным представлением теплового расширения кристаллов являются фигуры коэффициентов теплового расширения. Каждый

радиус-вектор такой фигуры равен по величине (в выбранном масштабе) коэффициенту теплового расширения вещества в данном направлении. Типы фигур коэффициентов теплового расширения вывел А. В. Шубников [154]. Практически удобным оказывается использование центральных сечений фигуры в сопоставлении с проекцией кристаллической структуры на плоскость сечения, а также с соответствующими сечениями оптической индикатрисы, эллипсоидов тепловых колебаний атомов и с другими фигурами, представляющими различные свойства кристаллов.

## 2.10. ВЫВОДЫ

По результатам терморентгеновских измерений возможно вычисление количественных характеристик термических деформаций кристаллических фаз любой симметрии: определение параметров элементарной ячейки, аппроксимация температурной зависимости параметров аналитическими функциями, использование этих функций для вычисления коэффициентов теплового расширения и параметров тензора термических деформаций.

Доведение таких расчетов до вычисления параметров тензора деформаций способствует наиболее полному использованию экспериментальных данных. Знание тензора термических деформаций позволяет вычислять значение коэффициента теплового расширения вдоль произвольного направления в кристалле, и в частности выявлять направления наибольшего и наименьшего расширения структуры; давать рекомендации по изготовлению монокристалльных изделий, обладающих заданным тепловым расширением; осуществлять кристаллохимический анализ деформаций; привлекать термические деформации веществ для более полного понимания природных и технологических процессов и т. д.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ**

### **ГЛАВА 3**

#### **ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ**

##### **3.1. ВВЕДЕНИЕ**

Представительную группу химических соединений выделила природа. В настоящее время известно приблизительно 3000 минералов различного состава и строения. Из них важнейшими являются 100—200 минералов. Прежде всего на них мы ориентировались при выборе объектов исследования в данной работе. Учитывая загрязненность природных материалов, пробы минералов нередко заменяли препаратами с их синтетическими аналогами. Исследования тугоплавких минералов моделировались на более доступных легкоплавких аналогах; например, силикаты заменялись ванадатами сходного строения. Отдельные соединения подвергались тщательному исследованию ввиду их исключительного значения для техники высоких температур. Минералы вулканических возгонов были изучены в связи с полевыми работами автора на вулканах.

При определении последовательности изложения материала использовалась прежде всего классификация минералов по системе Дэна, последним изданием которой на русском языке является монография К. Херлбата и К. Клейна «Минералогия по системе Дэна» [145].

Для каждого соединения изучались термические фазовые превращения и деформации и по возможности анализировалась их структурная обусловленность. В сопоставлении с термическими деформациями изучались химические деформации кристаллических структур.

В работу включены краткие сведения из литературных источников [209, 89, 75, 258, 197 и др.] о поведении при изменении температуры тех изученных ранее минералов и синтетических соединений, которые представлялись необходимыми для поиска закономерностей. Ссылки часто даются лишь на обзорные работы,

из которых могут быть получены сведения и об оригинальных литературных источниках.

Вопросы, имеющие общий интерес, вынесены в последующие главы. Дальнейшее изложение строится на основе фактического материала данной главы.

### 3.2. САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Термические деформации большинства химических элементов изучены [209, 89, 75 и др.]. Приведенные в табл. 3.1 данные о деформациях некоторых самородных элементов иллюстрируют обусловленность термических деформаций характером химической связи (металлическая связь в платине, ковалентная в алмазе) и кристаллической структуры (каркасная в алмазе, слоистая в графите, цепочечная в теллуре).

### 3.3. СУЛЬФИДЫ

К сульфидам относится большинство рудных минералов. Высокотемпературные исследования сульфидов способствуют поиску оптимальных режимов выделения металлов из руды. В тех случаях, когда такие исследования проводятся в среде воздуха, они позволяют выявлять последовательность фазовых превращений сульфидов в зоне окисления. Коэффициенты теплового расширения

ТАБЛИЦА 3.1

Коэффициенты теплового расширения некоторых самородных элементов  $\alpha = A_0 + A_1t + A_2t^2$

Элемент	Сингония, ось	$A_0, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$A_1, 10^{-9} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$	$A_2, 10^{-11} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$	$t, \text{ } ^\circ\text{C}$	Литература
Металлы координационной структуры						
Платина Pt	Кубическая	8,988	2,130	0,0378	0—1000	[167]
Медь Cu	»	16,872	1,773	1,146	50—350	[75]
Серебро Ag	»	18,84	4,07	0,55	50—380	[75]
Золото Au	»	13,99	4,91	0	25—878	[177, см. также 75]
Неметаллы каркасной структуры						
Алмаз C	Кубическая	0,87	9,228	0,699	0—555	[208]
Неметаллы слоистой структуры						
Графит C	Гексагональная, $a$ $c$	—1,5 27,00	3,05	0	0—150 15—800	[226]
Неметаллы цепочечной структуры						
Теллур Te	Гексагональная, $a$ $c$	37,63 —2,53	—56,78 0	0 0	0—200 0—200	[173]

Примечание.  $A_0$  — значение коэффициента теплового расширения при  $0^\circ\text{C}$ .

некоторых сульфидов приведены в табл. 3.2. Ниже описаны исследования сульфидов молекулярного строения с «молекулами» в виде конечных изометричных групп (реальгар), бесконечных лент (антимонит), слоев (аурипигмент) и т. п. Прочные ковалентные связи внутри молекул и остаточные связи между молекулами определяют разнообразие характера термических деформаций кристаллических структур, построенных из молекул различной формы.

### 3.3.1. СУЛЬФИДЫ ТИПА $XS$

#### Миллерит

В комнатных условиях сульфид никеля устойчив в виде  $\gamma$ -модификации (миллерит), которая при нагревании переходит в  $\beta$ -форму (структурный тип никелина  $NiAs$ ). По данным разных авторов это происходит при 350, 379, 400 °C; обратный переход может быть сильно замедлен [67].

Миллерит,  $\gamma$ - $NiS$ , тригональная сингония, пр. гр. \*  $R3m$ ,  $a = 9,61$ ,  $c = 3,15 \text{ \AA}$ ,  $Z = 9$ . Координационные числа атомов  $Ni$  и  $S$  равны 5.

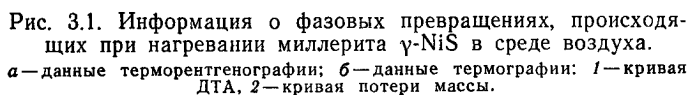
Рентгеновская дифрактометрия синтетических материалов осуществлена при температурах 20—800 °C в среде воздуха при средней скорости нагревания 1 °C/мин [67].

**Фазовые превращения.** По результатам дифрактометрического исследования (рис. 3.1, *a*) миллерит превращается в  $\beta$ - $NiS$  начиная с температуры 345 °C; в интервале 345—465 °C эти фазы существуют; при 465—550 °C устойчива  $\beta$ -форма. При 600 °C присутствуют также  $NiO$  и  $NiSO_4$ , причем пики  $NiO$  интенсивные, из чего можно заключить, что фаза появилась при температурах чуть выше 500 °C. Содержание  $NiS$  при нагревании уменьшается, а  $NiO$  увеличивается. При 800 °C материал однофазен ( $NiO$ ) и сохраняется при охлаждении до 20 °C.

На термограмме (рис. 3.1, *б*) зарегистрированы три эндо- и три экзоэффекта. Первый эндоэффект, начинающийся при 380 °C, отражает  $\gamma$ — $\beta$ -превращение. Экзотермический эффект, начинающийся при 510 °C, соответствует данным рентгенографии о распаде  $NiS$  и образовании  $NiO$ . Эндопик при 670 °C может соответствовать разложению  $NiS$  с окислением до  $NiSO_4$ . При 780 °C  $NiSO_4$  разлагается (эндоэффект) и продолжается окисление материала с образованием  $NiO$  и его кристаллизацией (эффект при 800 °C).

**Термические деформации.** Параметры гексагональной ячейки определяли с погрешностью 0,001—0,003 Å по нескольким параметрам пиков: 330 (20 ≈ 57°), 012 (60°), 312 (73°), 042 (76°), 440 (80°) и 710 (89°). Зависимости параметров (Å) и объема (Å<sup>3</sup>) элементарной ячейки (рис. 3.2, *a*) и коэффициентов теплового расширения

\* Здесь и далее пр. гр. — пространственная группа;  $Z$  — число формульных единиц в элементарной ячейке.



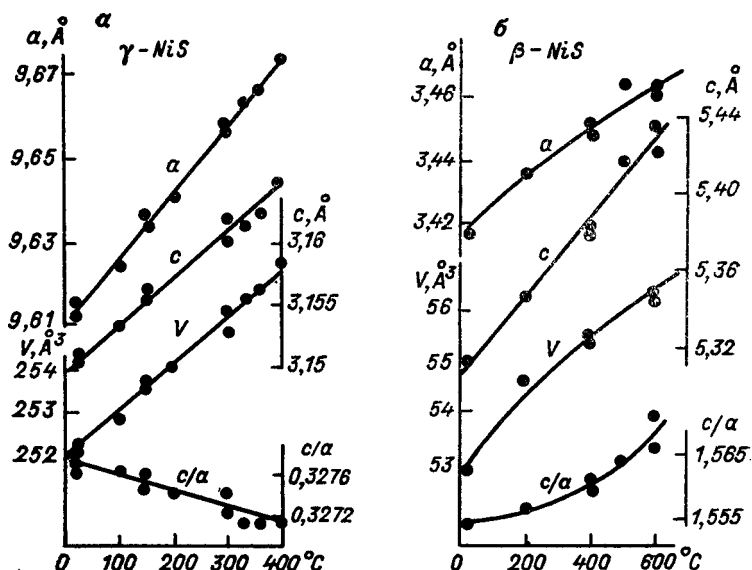


Рис. 3.2. Зависимость от температуры параметров и объема элементарной ячейки и отношения осей  $c/a$  модификаций NiS.

( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) от температуры имеют следующий вид:

$$a = 9,612 + 0,153 \cdot 10^{-3}t; \quad c = 3,150 + 0,034 \cdot 10^{-3}t;$$

$$V = 252,0 + 10,7 \cdot 10^{-3}t;$$

$$\alpha_a = 16; \quad \alpha_c = 11; \quad \alpha_V = 43.$$

### $\beta$ -NiS

Гексагональная сингония, структурный тип никелина NiAs, пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 3,44$ ,  $c = 5,32$   $\text{\AA}$ ,  $Z = 2$ .

В природе эта фаза не встречена. Результаты исследований, изложенные в предыдущем разделе, не оставляют сомнений в том, что в природе при температурах выше  $400^{\circ}\text{C}$  NiS существует в  $\beta$ -форме. Более того, сильная замедленность  $\beta$ — $\gamma$ -превращения при охлаждении позволяет ожидать, что  $\beta$ -форма может значительное время существовать при комнатной температуре, например на вулканах в период их фумарольной деятельности.

Структура представляет собой искаженную гексагональную плотнейшую упаковку атомов серы. Каждый атом S находится в шестерном окружении атомов Ni по вершинам тригональной призмы. Каждый атом Ni окружен по вершинам искаженного октаэдра шестью атомами S.

Образец  $\beta$ -NiS рентгенографировался в интервале  $2\theta = 15 \div 100^{\circ}$  при  $20$ — $600^{\circ}\text{C}$ . Параметры гексагональной ячейки определяли с погрешностью не хуже  $\pm 0,003$   $\text{\AA}$  по нескольким параметрам пиков: 103 ( $2\theta \approx 61^{\circ}$ , медное излучение), 200 ( $62^{\circ}$ ), 004 ( $71^{\circ}$ ), 202 ( $73^{\circ}$ ), 114 ( $94^{\circ}$ ) и 212 ( $96^{\circ}$ ) [67].



**Фазовые превращения.** Зарегистрированы все превращения, описанные в предыдущем разделе для миллерита, кроме  $\gamma$ — $\beta$ -перехода, который, естественно, отсутствовал, поскольку вещество изначально находилось в  $\beta$ -форме.

**Термические деформации.** Параметры ячейки (рис. 3.2, б) измерены при нагревании образца  $\beta$ -NiS от комнатной температуры и образца  $\gamma$ -NiS, превращающегося в  $\beta$ -форму начиная с температуры 345°C. Зависимость параметров (Å) и объема (Å<sup>3</sup>) ячейки от температуры в линейном приближении имеет следующий вид:

$$a = 3,417 + 0,082 \cdot 10^{-3}t; \quad c = 5,303 + 0,210 \cdot 10^{-3}t;$$

$$V = 53,61 + 4,77 \cdot 10^{-3}t.$$

Коэффициенты теплового расширения ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$$\alpha_a = 24; \quad \alpha_c = 39; \quad \alpha_V = 87.$$

Термические деформации резко анизотропны. При нагревании структура стремится к идеальной плотнейшей гексагональной упаковке атомов серы; отношение  $c/a$  изменяется от 1,555 при 20°C до 1,568 при 600°C; структура распадается, не достигнув значения  $c/a = 1,633$ , характерного для идеальной упаковки. Координационный октаэдр стремится при этом к идеальному.

### Реальгар

AsS, моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 9,30$ ,  $b = 13,55$ ,  $c = 6,59$  Å,  $\beta = 106,4^{\circ}$ ,  $Z = 4$ .

Построен из дискретных молекул  $\text{As}_4\text{S}_4$  (рис. 3.3, а), почти идентичных газовым молекулам  $\text{As}_4\text{S}_4$  и близких к молекулам  $\text{S}_8$  в кристаллах ромбической серы. Каждый атом S имеет две ковалентные связи с двумя соседними атомами мышьяка; каждый атом As — три ковалентные связи: две с двумя S и одну с As. В результате атом S с собственными шестью электронами и атом As с собственными пятью электронами в донорно-акцепторном порядке доводят свое окружение до полного октета. Молекулы связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Образец из месторождения Лухуми (Кавказ) из коллекции минералогического музея Ленинградского университета рентгенографировался в среде воздуха при температурах 20—320°C; параметры элементарной ячейки вычислялись МНК по 27 максимумам (исследование выполнено совместно с А. В. Бахчисарайцевым). Зависимость параметров (Å) и объема (Å<sup>3</sup>) от температуры приблизительно аппроксимируется полиномами первой степени:

$$a = 9,293 + 0,361 \cdot 10^{-3}t; \quad b = 13,540 + 0,619 \cdot 10^{-3}t;$$

$$c = 6,584 + 0,327 \cdot 10^{-3}t; \quad \beta = 106,45^{\circ};$$

$$V = 794,2 + 110,8 \cdot 10^{-3}t.$$

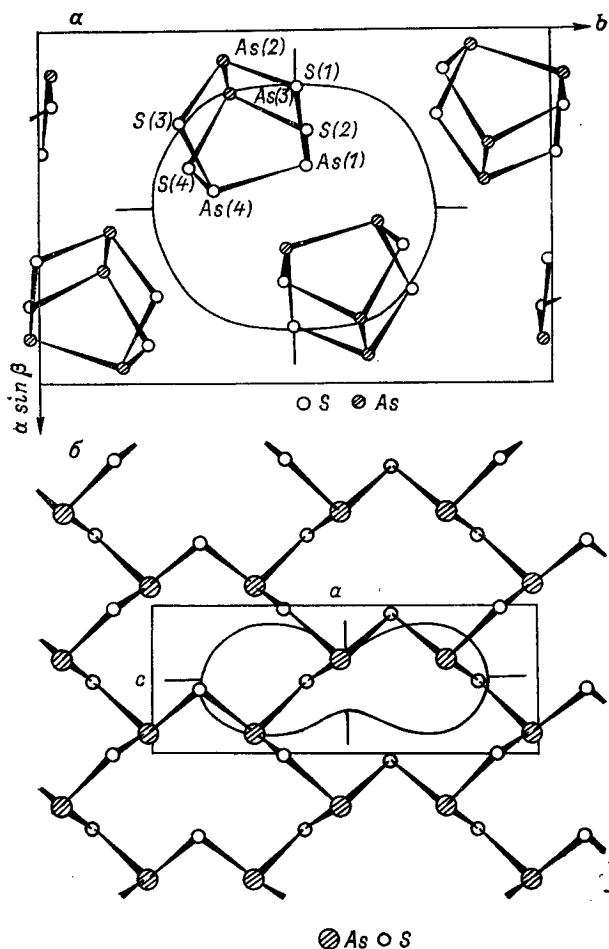


Рис. 3.3. Проекция структуры в сопоставлении с фигурами коэффициентов теплового расширения для реального (а) и аурипигмента (б).

Коэффициенты теплового расширения имеют следующие значения ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ):

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= 50; & \alpha_{22} &= \alpha_b = 46; & \alpha_{33} &= 39; & \mu &= \widehat{c\alpha_{33}} = 98^{\circ}; \\ \alpha_{\beta} &= 0; & \alpha_V &= 135; & \alpha_a &= 39; \\ \alpha_c &= 50. \end{aligned}$$

Интенсивное и сравнительно изотропное тепловое расширение реального согласуется с «газообразным» строением [223], для которого характерны ковалентные связи внутри молекулы и слабые приблизительно одинаковые во всех направлениях остаточные связи между молекулами (см. рис. 3.3, а).

### 3.3.2. СУЛЬФИДЫ ТИПА $X_2S_3$

#### Аурипигмент

$As_2S_3$ , моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 11,42$ ,  $b = 9,58$ ,  $c = 4,23$  Å,  $\beta = 91,2^\circ$ ,  $Z = 4$ .

Каждый атом S имеет соседними два атома мышьяка; каждый атом As — три атома серы (рис. 3.3, б). Этими ковалентными связями As и S соединены в бесконечные сетки, перпендикулярные к оси  $b$ . Сетки связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. По этой причине аурипигмент может быть отнесен к молекулярным соединениям, у которых «молекулами» являются бесконечные слои. Структурно аурипигмент близок к мышьяку и сурьме.

Образец из месторождения Менкюле (Якутия) из коллекции минералогического музея Ленинградского университета рентгенографировался в среде воздуха в интервале температур  $20-320^\circ\text{C}$ ; параметры элементарной ячейки вычислялись МНК по 14 максимумам (исследование выполнено совместно с А. В. Бахчисарайцевым). Зависимость параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и объема  $V$  (Å<sup>3</sup>) ячейки от температуры приблизительно аппроксимируется полиномами первой степени:

$$a = 11,422 + 0,083 \cdot 10^{-3}t; \quad b = 9,572 + 0,347 \cdot 10^{-3}t;$$

$$c = 4,231 + 0,166 \cdot 10^{-3}t; \quad \beta = 91,12^\circ;$$

$$V = 462,8 + 37,9 \cdot 10^{-6}t.$$

Коэффициенты теплового расширения имеют следующие значения ( $10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ):

$$\alpha_{11} = 39; \quad \alpha_{22} = \alpha_b = 36; \quad \alpha_{33} = 7;$$

$$\mu = \widehat{c\alpha_{33}} = 90,6^\circ; \quad \alpha_\beta = 0; \quad \alpha_\gamma = 82;$$

$$\alpha_a = 7; \quad \alpha_c = 39.$$

Интенсивное тепловое расширение структуры аурипигмента вдоль оси  $b$  ( $\alpha_{22} = 36 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ) объясняется слабыми остаточными связями, соединяющими сетки из атомов As и S. Резкая анизотропия деформаций сеток  $\alpha_a \approx \alpha_{33} = 7 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_c \approx \alpha_{11} = 39 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  не может быть вызвана лишь анизотричностью строения сетки, выполненной ковалентными связями (см. рис. 3.3, б). Характер деформаций свидетельствует о том, что при повышении температуры сетки не только испытывают тепловое расширение, но и перестраиваются с изменением углов связей: «ромбоподобная» ячейка сетки вытягивается вдоль оси  $c$ , в результате чего она сжимается вдоль оси  $a$ . Среднее значение коэффициента теплового расширения в плоскости ( $ac$ )  $23 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  характеризует, по-видимому, прочность ковалентной связи As—S.

## Антимонит

$\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ромбическая сингония, пр. гр.  $Pbnm$ ,  $a = 11,23$ ,  $b = 11,32$ ,  $c = 3,84$  Å,  $Z = 4$ .

Молекулярный сульфид, в котором неполновалентные катионы  $\text{Sb}^{3+}$  имеют координационные числа 3 (зонтичная группа) и 5 (полуоктаэдры). По две колонки полуоктаэдров и зонтичных групп образуют «четырёхниточные» ленты вдоль оси  $c$ . Ленты связаны остаточными связями.

Материалом для исследования [95] послужил спектрально чистый монокристалл антимонита из месторождения о. Сикоку (Япония), полученный из минералогического музея Ленинградского университета.

**Фазовые превращения.** При средней скорости нагрева  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$  в среде воздуха антимонит остается однофазным до температуры  $270^\circ\text{C}$  ( $\pm 15^\circ\text{C}$  для всех приводимых здесь температур), при которой появляется сенармонтит  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . При  $415^\circ\text{C}$  исчезает антимонит и появляется валентинит  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . В интервале  $415\text{—}430^\circ\text{C}$  существуют сенармонтит и валентинит. При  $430^\circ\text{C}$  появляется сервантит  $\text{SbSbO}_4$ . Эти три фазы существуют до температуры  $470^\circ\text{C}$ , при которой исчезает сенармонтит. При  $480^\circ\text{C}$  исчезает валентинит. Сервантит сохраняется до максимальной температуры исследования  $900^\circ\text{C}$ . При охлаждении с различных температур фазовый состав не изменяется.

Выявленные фазовые превращения согласуются с сообщениями о том, что в зоне окисления антимонит сравнительно легко дает оксиды и другие кислородные соединения: валентинит, сенармонтит, стибиконит, гидросервантит, биндгеймит [68].

**Термические деформации.** Параметры ромбической ячейки определяли по пикам 060 ( $2\theta \approx 48^\circ$ , медное излучение), 610 ( $40^\circ$ ), 132 ( $54^\circ$ ), 720 ( $60^\circ$ ) и 242 ( $61^\circ$ ). Зависимость параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и объема  $V$  (Å<sup>3</sup>) ячейки от температуры в пределах погрешности опыта линейна:

$$a = 11,226 + 0,159 \cdot 10^{-3}t; \quad b = 11,315 + 0,141 \cdot 10^{-3}t;$$

$$c = 3,835 + 0,080 \cdot 10^{-3}t; \quad V = 487,1 + 23,4 \cdot 10^{-3}t.$$

Коэффициенты теплового расширения ( $10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ )

$$\alpha_a = 14; \quad \alpha_b = 12; \quad \alpha_c = 21;$$

$$\alpha_V = 47$$

показывают, что расширение максимально вдоль оси  $c$  и в полтора-два раза слабее в перпендикулярной к этой оси плоскости. Среднее значение коэффициента линейного теплового расширения ( $16 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ) согласуется со значением  $15,3 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ , измеренным при  $40^\circ\text{C}$  дилатометрическим методом [68].

Термические деформации сенармонтита и сервантита описаны в пп. 3.5.3 и 3.5.4 соответственно.

### 3.3.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЛЯ СУЛЬФИДОВ

Нагревание сульфидов в среде воздуха сопровождается потерей серы с образованием кислородных соединений. Если этот процесс происходит в несколько этапов, то высокотемпературным этапам соответствуют фазы, обогащенные кислородом по сравнению с фазами низких температур. Примерная последовательность фаз следующая: сульфиды, оксисульфиды, сульфаты, оксисульфаты, оксиды низших валентностей, оксиды высшей валентности. Соединения по цепочке превращений фазы могут сосуществовать в значительных интервалах температуры. Поскольку потеря серы оказывается необратимой, то ассоциация фаз несет информацию об истории сульфида и месторождения в целом.

Сульфиды разнообразны по типу химической связи и поэтому проявляют различную степень теплового расширения (табл. 3.2). Сфалерит и вюрцит, образованные трехмерной вязью прочных ионно-ковалентных связей, испытывают незначительное тепловое расширение ( $\alpha \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Значительнее расширяется пирит ( $9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), в котором образование прочных ковалентных связей в молекуле  $\text{S}_2$  приводит к ослаблению межмолекулярных ионно-ковалентных взаимодействий. Молекулы  $\text{As}_4\text{S}_4$  реальгара, построенные по донорно-акцепторному механизму, оказываются насыщенными; связи между молекулами осуществляются остаточными силами, в соответствии с чем структура испытывает высокое тепловое расширение ( $45 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), приблизительно одинаковое во всех направлениях.

ТАБЛИЦА 3.2

Коэффициенты теплового расширения некоторых сульфидов  $\alpha = A_0 + A_1 t$

Минерал, соединение	Сингония, ось	$A_0, 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$A_1, 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$t, \text{ }^\circ\text{C}; \mu = \hat{c}\hat{\alpha}_{33}$	Литература
Галенит $\text{PbS}$	Кубическая	18,81	7,4	30—260	[247]
Сфалерит $\text{ZnS}$	»	6,70	12,8	20—70	[209]
Вюрцит $\text{ZnS}$	Гексагональная, $a$	6,54		25	[239]
	$c$	4,59			
Миллерит	Тригональная, $a$	16		20—400	[67]
$\gamma\text{-NiS}$	$c$	11			
$\beta\text{-NiS}$	Гексагональная, $a$	24		20—600	[67]
	$c$	39			
Реальгар $\text{AsS}$	Моноклинная, 11	50		20—220	[114]
	22	46		$\mu = 98^\circ$	
	33	39			
Аурипигмент $\text{As}_2\text{S}_3$	Моноклинная, 11	39		20—220	[114]
	22	36		$\mu = 90,6^\circ$	
	33	7			
Антимонит $\text{Sb}_2\text{S}_3$	Ромбическая, $a$	14		18—307	[95]
	$b$	12			
	$c$	21			
Пирит $\text{FeS}_2$	Кубическая	8,87	5,82	20—400	[170]

В аурипигменте все донорно-акцепторные связи используются для образования бесконечных молекул-слоев, что определяет слабое ван-дер-ваальсовое взаимодействие между молекулами и значительное тепловое расширение вдоль нормали к слою ( $\alpha_b = 36 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Трактовка с позиций типа (и прочности) химических связей нарушается резко анизотропным характером деформаций слоя-молекулы аурипигмента. Подобные «исключения» служат написанием о том, что в сульфидах как в соединениях, образованных при участии ковалентных связей, анализ характера термических деформаций требует учета изменения углов связей с температурой.

### 3.4. ГАЛОГЕНИДЫ

Галогениды щелочных металлов образуют морфотропные ряды, в которых увеличение размера катиона сопровождается сменой структурного типа NaCl на тип CsCl. Аналогичные превращения происходят при понижении температуры. Коэффициенты теплового расширения некоторых галогенидов представлены в табл. 3.4.

Галогениды характерны, в частности, для зон вулканизма. Описан терморентгеновские исследования некоторых галогенидов, взятых из возгонов Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ).

#### Галит — сильвин

NaCl — KCl, кубическая сингония, пр. гр. *Fm3m*, параметр  $a$  равен 5,6402 Å для галита и 6,2931 Å для сильвина [256],  $Z = 4$ .

При 0°C коэффициент  $\alpha_a = 39,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для галита,  $36,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для сильвина [253]. Синтетические смеси гомогенизируются при нагревании не выше 475°C [257, 30]. Сообщалось также, что смеси не кристаллизуются во всех пропорциях, а создают ряд двойных солей, устойчивых при температуре их образования (более 500°C), но распадающихся на субмикроскопические смеси при охлаждении; показатель преломления смесей аддитивен количествам компонентов [248].

Тесное сонахождение галита и сильвина характерно для вулканических возгонов. В частности, на начальной стадии остывания вулканов БТТИ в продуктах фумарольной деятельности при температуре, превышающей 400°C, широкое распространение имели возгоны, состоящие исключительно из хлоридов натрия и калия.

Изучалась [121] проба галит-сильвиновых возгонов БТТИ. На рис. 3.4 изображена зависимость от температуры параметров ячейки исследуемых фаз при нагревании и охлаждении, а также чистых галита и сильвина (штриховые линии). Графики рис. 3.4 свидетельствуют о том, что исходные фазы близки к чистым NaCl и KCl. При нагревании до 100—150°C параметры исследуемых фаз возрастают так же, как и чистых фаз. При более высоких температурах линия галитовой фазы оказывается выше, а сильвиновой

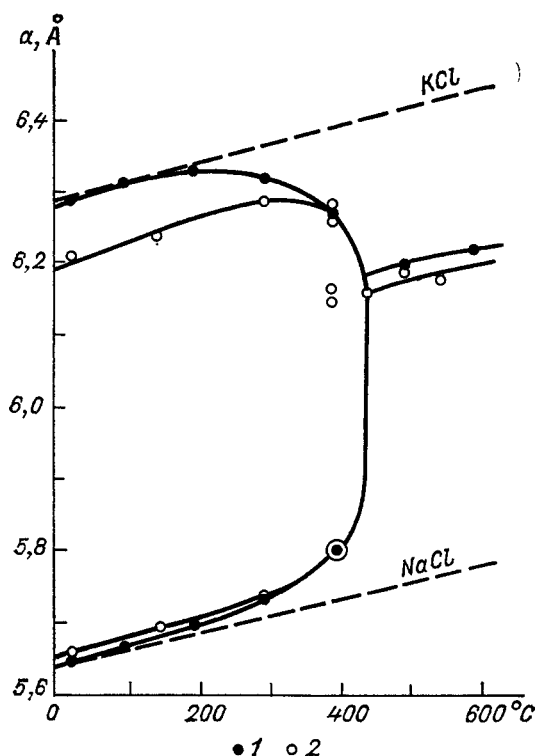


Рис. 3.4. Зависимость от температуры параметра  $a$  галита и сильвина Большого трещинного Толбачинского извержения.  
1 — нагревание; 2 — охлаждение.

ниже своих штриховых линий. Это объясняется наложением на тепловое расширение процесса перераспределения катионов и постепенной гомогенизации материала. Гомогенизация завершается при  $450 \pm 25^\circ\text{C}$ . Тепловое расширение гомогенной фазы  $(\text{K}, \text{Na})\text{Cl}$  сходно с расширением чистых компонентов ( $\sim 40 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ). В предположении аддитивности зависимости параметров решетки изоморфной смеси от ее химического состава (правило Вегарда) получаем отношение молярных количеств компонентов в гомогенной фазе  $\text{KCl} : \text{NaCl} = 2 : 1$ .

При охлаждении распад происходит при  $425 \pm 15^\circ\text{C}$ . Кроме галитовой и сильвиновой фаз регистрируется реликт гомогенной фазы, который исчезает в результате получасовой выдержки. Охлаждение до комнатной температуры приводит к образованию галита, содержащего 2—3 % ат. К, и сильвина, содержащего ~15 % ат. Na. Большая растворимость мелкого катиона Na по сравнению с крупным К в структурах одинакового строения иллюстрирует правило полярности изоморфных замещений.

Можно заключить, что при нагревании природной механической смеси галита и сильвина процесс гомогенизации начинает идти с ощутимой скоростью при 100—150 °С и завершается при 450 °С. Величина параметра ячейки образующейся гомогенной фазы определяется отношением  $KCl:NaCl$ . Конечные продукты охлаждения представлены сравнительно чистым галитом и сильвином, содержащим до 15 % ат. Na. Поскольку температура гомогенизации сильвин-галитовых смесей, отвечающих отношениям атомных количеств  $K:Na = 0,5 \div 2,0$ , характерным для БТТИ, изменяется слабо ( $450 \pm 25$  °С [257]), то полученные результаты могут быть отнесены ко всем возгонам хлоридов калия и натрия БТТИ.

Терморентгеновское исследование позволяет заключить, что хлориды калия и натрия в зонах активного вулканизма при температурах выше 450 °С осаждаются в виде гомогенных твердых растворов. Микроскопическая неоднородность охлажденных возгонов, состоящих из хлоридов натрия и калия, является результатом распада твердых растворов  $(K, Na)Cl$  на галитовую и сильвиновую фазы.

### Бромид натрия

$NaBr$ , кубическая сингония, структурный тип  $NaCl$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 5,977$  Å,  $Z = 4$ .

Исследовался образец, полученный в высокотемпературной рентгеновской камере по  $NaBrO_3$  [150].

На дифрактограммах  $NaBr$ , записанных при 330, 400 и 600 °С, присутствуют слабые дополнительные максимумы [150], которые при нагревании уменьшаются и исчезают при 640 °С. Плавление начинается с 670 °С. При охлаждении расплава кристаллизуется обычная модификация, которая сохраняется до комнатной температуры. Дополнительные максимумы индицируются при удвоенном параметре кубической ячейки  $2a = 12,133$  Å (330 °С), что указывает на их сверхструктурную природу. Причиной образования сверхструктуры мог оказаться кислород, частично сохранившийся в  $NaBr$  после распада  $NaBrO_3$ . Модификация  $NaBr$  с удвоенным параметром кубической ячейки названа  $\beta$ - $NaBr$ , в отличие от известной ранее модификации, обозначенной  $\alpha$ - $NaBr$ .

### Меланоталлит

Впервые обнаружен среди минералов возгонов вулкана Везувий в 1870 г.; до последнего времени оставался сомнительным минералом. Исследования образца с БТТИ показали, что меланоталлит является оксихлоридом меди  $Cu_2OCl_2$ , сингония ромбическая, пр. гр.  $Fddd$ ,  $a = 9,595(3)$ ,  $b = 9,693(3)$ ,  $c = 7,461(3)$  Å,  $Z = 8$ .

Поликристаллы меланоталлита БТТИ рентгенографировали в среде воздуха от —190 до 440 °С, параметры элементарной ячейки вычисляли по 6—11 максимумам [120].



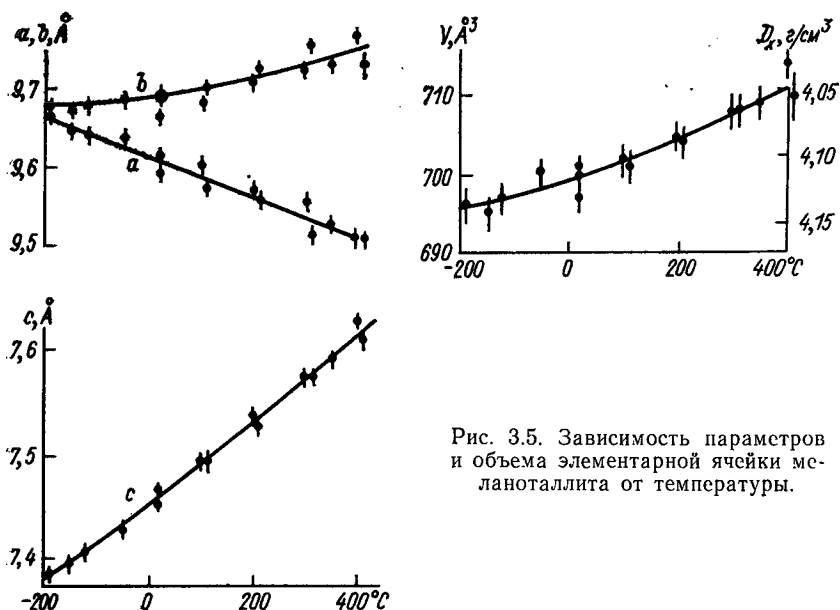


Рис. 3.5. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки меланоталлита от температуры.

**Термические деформации.** Зависимость параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и объема  $V$  (Å<sup>3</sup>) ячейки от температуры (рис. 3.5) аппроксимировали полиномами не выше второй степени:

$$a = 9,615 - 0,257 \cdot 10^{-3}t; \quad b = 9,683 + 0,082 \cdot 10^{-3}t + 0,262 \cdot 10^{-6}t^2;$$

$$c = 7,454 + 0,377 \cdot 10^{-3}t + 0,094 \cdot 10^{-6}t^2;$$

$$V = 694,1 + 22,0 \cdot 10^{-3}t + 24 \cdot 10^{-6}t^2.$$

Коэффициенты теплового расширения (°C<sup>-1</sup>) выражаются полиномами

$$\alpha_a = -27 \cdot 10^{-6}; \quad \alpha_b = 8,5 \cdot 10^{-6} + 54 \cdot 10^{-9}t; \quad \alpha_c = 50 \cdot 10^{-6} + 25 \cdot 10^{-9}t; \quad \alpha_v = 31 \cdot 10^{-6} + 69 \cdot 10^{-9}t.$$

Термические деформации меланоталлита резко анизотропны. Максимальное расширение вдоль оси  $c$  может свидетельствовать о наименее прочных связях структуры в этом направлении, а отрицательное тепловое расширение по оси  $a$  — о наиболее прочных связях вдоль этой оси.

**Фазовые превращения.** Меланоталлит при  $400 \pm 10^\circ\text{C}$  в среде воздуха распадается с образованием тенорита  $\text{CuO}$ , который сохраняется при охлаждении до комнатной температуры [120]. Это указывает на возможность образования тенорита по меланоталлиту в условиях переменного температурного режима деятельности фумарол.

Параметры  $a$  и  $b$  ромбической ячейки меланоталлита близки между собой по абсолютной величине, в связи с чем ячейку удобно

рассматривать как близкую к тетрагональной. При охлаждении параметры  $a$  и  $b$  еще более сближаются по величине и возрастает сходство ячейки с тетрагональной. Экстраполяция графиков в область низких температур указывает на возможность существования минерала при температуре глубокого холода в виде тетрагональной или псевдотетрагональной модификации. Если модификация тетрагональная, то это не согласуется с тенденцией понижения симметрии модификаций при понижении температуры.

Решая совместно уравнения  $a = f(t)$  и  $b = f(t)$  при условии  $a = b$ , получаем значение температуры около  $-250^\circ\text{C}$ , при которой ромбическая ячейка меланоталлита становится метрически тетрагональной с параметром  $a = b = 9,68 \text{ \AA}$ . По уравнениям  $c = f(t)$  и  $V = f(t)$  для этой температуры получаем значения  $c = 7,37 \text{ \AA}$ ,  $V = 690 \text{ \AA}^3$ , а также плотность  $D_x = 4,16 \text{ г/см}^3$  для ожидаемой тетрагональной (псевдотетрагональной) модификации в  $F$ -установке.

Поскольку влияние температуры на твердое тело в первом приближении обратно влиянию давления, то можно предположить, что соединение  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  существует в виде тетрагональной (псевдотетрагональной) модификации при комнатной температуре и высоком давлении.

### Пономаревит

Оксихлорид калия и меди  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$ , обнаружен в вулканических возгонах Большого трещинного Толбачинского извержения [26]. Сингония моноклинная, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 14,740(3)$ ,  $b = 14,900(3)$ ,  $c = 8,948(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,79(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ , плотность рентгеновская  $D_x = 2,72$  и экспериментальная  $D_s = 2,78 \text{ г/см}^3$  [26].

Основу кристаллической структуры составляет тетраэдрический кластер меди  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}]^{4-}$  (рис. 3.6). Координация меди пятерная ( $4\text{Cl} + \text{O}$ ). Атомы хлора образуют сильно сжатый тетраэдр, в котором катионы меди приближены к концевому хлору: среднее расстояние  $\text{Cu} - \text{Cl}_{\text{мост}} = 2,410 \text{ \AA}$ , а  $\text{Cu} - \text{Cl}_{\text{конц}} = 2,244 \text{ \AA}$ . Четыре таких тетраэдра образуют полиядерный комплекс, в котором атомы меди располагаются по вершинам практически правильного тетраэдра. Внутри комплекса расположен атом кислорода на среднем расстоянии  $\text{Cu} - \text{O} = 1,920 \text{ \AA}$  [26].

Такие полиядерные комплексы связываются в структуре катионами  $\text{K}^+$ . Координационный полиэдр  $\text{K1}$  — неправильный восьми-вершинник, в котором две связи сильно укорочены ( $3,030 \text{ \AA}$ ), а шесть удлинены ( $3,539, 3,521, 3,389 \text{ \AA}$ ). Катион  $\text{K2}$  находится в более симметричном шестерном окружении с расстояниями  $\text{K} - \text{Cl} = 3,169 \div 3,354 \text{ \AA}$  и имеет седьмую и восьмую более длинные связи:  $3,540$  и  $3,670 \text{ \AA}$ .

**Термические фазовые превращения и деформации.** Соединение устойчиво до  $250^\circ\text{C}$ , выше разлагается с образованием  $\text{CuO}$  и  $\text{KCl}$ ; разложение заканчивается при  $375 \pm 25^\circ\text{C}$ . При нагревании структура наиболее интенсивно расширяется вдоль оси  $c$ , несколько

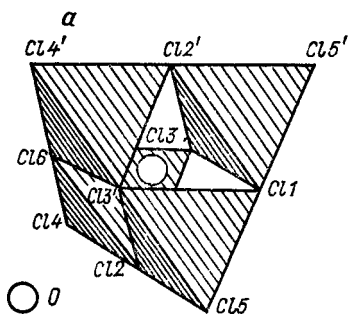


Рис. 3.6. Структура и свойства пономаревита.

$\alpha$  — полиэдрическое изображение тетракластера  $\text{Si}_4\text{OCl}_{10}$ ;  $\delta$  — структура в проекции на плоскость ( $\alpha c$ ), сечение этой плоскостью фигуры коэффициентов теплового расширения и ориентировка оптической индикатрисы.

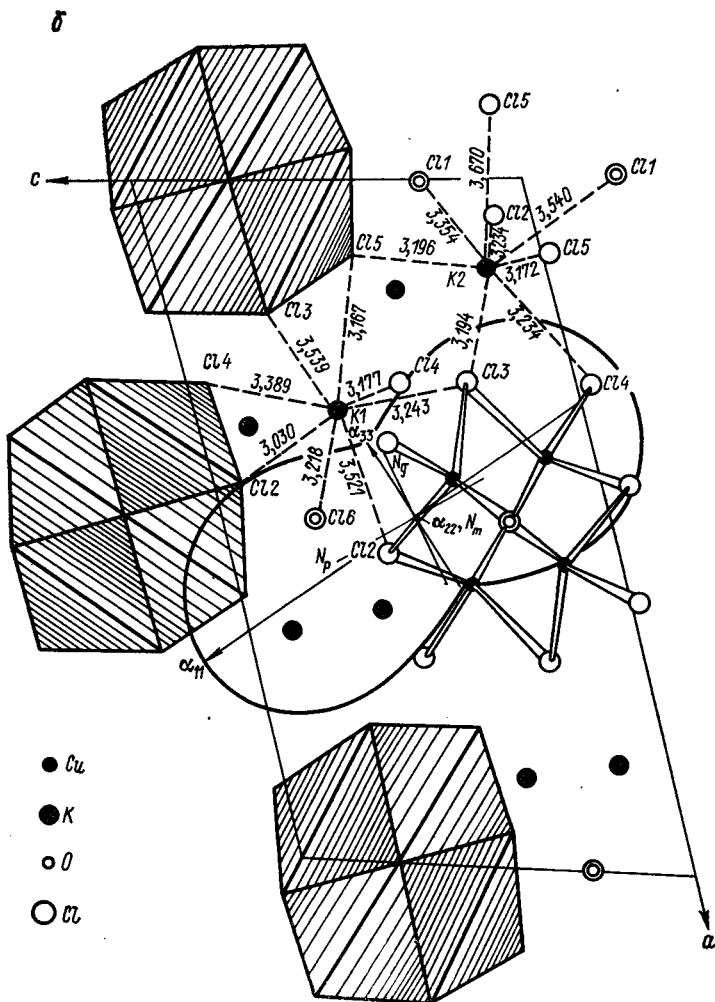


ТАБЛИЦА 3.3

**Температурная зависимость параметров и объема  
элементарной ячейки и коэффициентов теплового  
расширения пономаревита**

Изменения в интервале 20–350 °С		Значения $\alpha$ , $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , при некоторых температурах, °С		
параметров элементарной ячейки: $a$ , $b$ , $c$ , Å; $\beta$ , градус; $V$ , Å <sup>3</sup>	коэффициентов теплового расширения $\alpha$ , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	20	200	350
$a = 14,715 + 0,306 \cdot 10^{-3}t + 0,783 \cdot 10^{-6}t^2$	$\alpha_a = 20,9 \cdot 10^{-6} + 104 \cdot 10^{-9}t$	23	42	57
$b = 14,844 + 0,554 \cdot 10^{-3}t$	$\alpha_b = 37 \cdot 10^{-6}$	37	37	37
$c = 8,916 + 0,363 \cdot 10^{-3}t + 0,508 \cdot 10^{-6}t^2$	$\alpha_c = 40,9 \cdot 10^{-6} + 109 \cdot 10^{-9}t$	43	63	79
$\beta = 104,93 - 1,60 \cdot 10^{-3}t$	$\alpha_\beta = -15,3 \cdot 10^{-6}$	—15	—15	—15
$V = 1885 + 165,3 \cdot 10^{-3}t + 308,4 \cdot 10^{-6}t^2$	$\alpha_V = 106,6 \cdot 10^{-6} + 210 \cdot 10^{-9}t$	111	149	180
	$\alpha_{11} = 52,4 \cdot 10^{-6} + 107 \cdot 10^{-9}t$	54	74	90
	$\alpha_{22} = 37 \cdot 10^{-6}$	37	37	37
	$\alpha_{33} = 16,9 \cdot 10^{-6} + 104 \cdot 10^{-9}t$	19	38	54
	$\mu = c \cdot \alpha_{33} = -56^{\circ}$	—56°	—56°	—56°

меньше вдоль осей  $a$  и  $b$ , угол  $\beta$  уменьшается (табл. 3.3). Тензор термических деформаций сохраняет ориентировку при всех температурах исследования. Коэффициент объемного расширения значительный и возрастает от  $1 \cdot 10^{-4}$  при 20 °С до  $2 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  при 350 °С.

**Сопоставление термических деформаций с оптическими свойствами.** Меньшая ось тензора термических деформаций  $\alpha_{33}$  и большая ось оптической индикатрисы  $n_g = 1,720$  практически совпадают по направлению ( $\pm 4^{\circ}$ ) и близки к направлению  $[20\bar{1}]$  (см. рис. 3.6). Близки по направлению оси  $\alpha_{11}$  и  $n_p = 2,686$ , совпадают  $\alpha_{22}$  и  $n_m = 1,718$  [ $\alpha_{11} > \alpha_{22}$  (ось симметрии)  $> \alpha_{33}$ ].

**Структурная трактовка деформаций.** Высокое тепловое расширение минерала [ $\alpha_V = (1 \div 2) \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ] объясняется слабыми ионными связями К—Сl. Анизотропия термических деформаций определяется особенностями координационных полиэдров катиона  $\text{K}^+$ . При повышении температуры выравнивание длин связей в полиэдре К1 может происходить за счет укорочения (или относительно слабого удлинения) более длинных связей К—Сl: 3,539, 3,521, 3,389 Å, что приводит к минимальному тепловому расшире-

нию вдоль направления этих связей (ось  $\alpha_{33}$  на рис. 3.6). Удлинение же более короткой связи  $K-Cl = 3,030 \text{ \AA}$  вызывает максимальное тепловое расширение вдоль нее (ось  $\alpha_{11}$ ).

### Закономерности для галогенидов

Существенно ионный характер связей в галогенидах определяет слабые связи и значительное тепловое расширение соединений этого класса (табл. 3.4). По этой же причине тепловое рас-

ТАБЛИЦА 3.4

Коэффициенты теплового расширения некоторых галогенидов  
 $\alpha = A_0 + A_1 t + A_2 t^2$

Минерал, соединение	Сингония, ось	$A_0, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$A_1, 10^{-9} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$	$A_2, 10^{-11} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$	$t, \text{ } ^\circ\text{C}; \mu = \alpha \wedge \alpha_{33}$	Литература
Галит $\text{NaCl}$	Кубическая	39,20	39	0	0—270	[253]
Сильвин $\text{KCl}$	»	36,00	39,0	0	0—300	[253]
$2\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$	»	40			500	[114]
Кераргирит $\text{AgCl}$	»	27,27	6,1	15,37	0—400	[213]
$\alpha\text{-NaBr}$	»	38,02	19,958		30—610	[232]
Флюорит $\text{CaF}_2$	»	19,40	31,6	4,7	0—300	[246]
Меланоталит $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$	Ромбическая, a	-27			(-190)—412	[120]
	b	8,5	54			
	c	50	25			
Пономаревит $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$	Моноклинная, 11	52,4	107		20—350	[114]
	22	37			$\mu = -56^\circ$	
	33	16,9	104			

ширение галогенидов резко возрастает с температурой. В частности, для галита и сильвина значение коэффициента теплового расширения увеличивается от  $(23 \div 24) \cdot 10^{-6}$  при  $0^\circ\text{C}$  до  $(40 \div 50) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при  $500^\circ\text{C}$ , т. е. удваивается.

При переходе к оксихлоридам тепловое расширение понижается в соответствии с большей прочностью оксидов. Для меланоталита среднее значение коэффициента расширения составляет  $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

### 3.5. ОКСИДЫ

Для катионов высших валентностей оксиды являются наиболее устойчивыми соединениями при нагревании в среде воздуха. Многие из них существуют в широких интервалах температуры и давления. Поэтому в оксидах проявляются разнообразные полиморфные превращения и деформации. Тщательно изученные в широком интервале температур оксиды  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  использованы в настоящей работе как модельные соединения. Осуществленные исследования позволили добавить к ним  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CuO}$ .

Простые оксиды даны в порядке уменьшения отношения  $X:O$  в общей формуле  $X_mO_n$ . Диоксид кремния  $SiO_2$  рассматривается в разделе «силикаты». Сложные оксиды  $X_mY_nO_p$  даются в порядке уменьшения отношения  $(X+Y):O$  вместе с простыми оксидами.

### 3.5.1. ОКСИДЫ ТИПА $X_2O$

#### Куприт

Куприт  $Cu_2O$ , кубическая сингония, пр. гр.  $Pn\bar{3}m$ ,  $a = 4,27 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ .

Атомы  $O$  занимают вершины и центры тетраэдрических групп, атомы  $Cu$  расположены посередине расстояний между атомами  $O$ .

Изучены [114] два синтетических образца куприта, различающихся изотопным составом кислорода:  $Cu_2^{16}O$  и  $Cu_2^{18}O$ . В интервале от  $-190$  до  $300^\circ C$  они однофазны; при  $300^\circ C$  появляется тенорит  $CuO$ , содержание которого увеличивается с ростом температуры и достигает  $10\text{--}20\%$  при  $400^\circ C$ .

Параметр  $a$  определялся по максимумам 331 ( $2\theta \approx 104^\circ$ , медное излучение), 420 ( $107^\circ$ ), 422 ( $124^\circ$ ) и 511 ( $139^\circ$ ) с эталонированием по кварцу в комнатных условиях и по платине при терморентгенографии. Величина  $a$  кристаллов  $Cu_2^{18}O$  меньше, чем кристаллов  $Cu_2^{16}O$  во всем интервале температур исследования (рис. 3.7); различие составляет в среднем  $0,0005 \text{ \AA}$  ( $0,013\%$ ) при температурах ниже комнатной и уменьшается вдвое при нагревании до  $300^\circ C$ , т. е. находится на уровне погрешностей измерения ( $\pm 0,0003 \text{ \AA}$ ). Зависимость параметра  $a$  от температуры аномальная (табл. 3.5). Графики зависимости (см. рис. 3.7) разбиваются на две части: параметр практически не изменяется при отрицательных температурах и возрастает при нагревании выше  $0^\circ C$ .

Полученные результаты свидетельствуют о слабой зависимости метрики кристаллической решетки от изотопного состава атомов (см. также [10], с. 228). В кристаллах  $Cu_2O$  при увеличении массового числа изотопа кислорода от 16 до 18 параметр  $a$  умень-

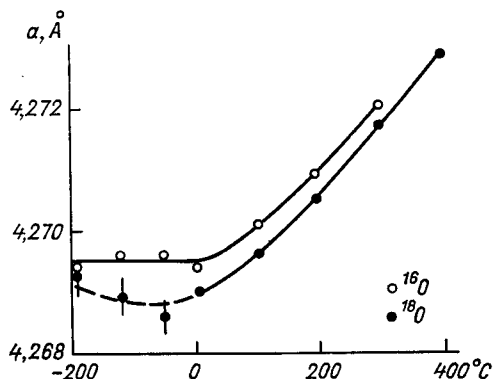


Рис. 3.7. Зависимость параметра  $a$  куприта от температуры.

ТАБЛИЦА 3.5

**Уравнения температурной зависимости параметра  $a$   
и коэффициента теплового расширения  $\alpha$  кристаллов  $\text{Si}_2\text{O}$   
с изотопами  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$**

Параметр	Изотоп	Полином в интервале температур, °C		Значение при 400 °C
		-190-0	0-400	
$a$ , Å	$^{16}\text{O}$	4,2695	$4,2694 + 5,8 \cdot 10^{-6}t + 9,9 \cdot 10^{-9} \cdot t^2$	4,2733
$a$ , Å	$^{18}\text{O}$	4,2690	$4,2690 + 6,2 \cdot 10^{-6}t + 9,0 \cdot 10^{-9}t^2$	4,2729
$\alpha$ , °C $^{-1}$	$^{16}\text{O}$	0	$1,35 \cdot 10^{-6} + 4,6 \cdot 10^{-9}t$	3,19
$\alpha$ , °C $^{-1}$	$^{18}\text{O}$	~0	$1,45 \cdot 10^{-6} + 4,2 \cdot 10^{-9}t$	3,13

шается примерно на 0,01 %, причем этот эффект заметнее проявляется в области отрицательных температур.

### 3.5.2. ОКСИДЫ ТИПА ХО

#### Тенорит

Оксид меди  $\text{CuO}$ , сингония моноклинная, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 4,68$ ,  $b = 3,42$ ,  $c = 5,12$  Å,  $\beta = 99,5^\circ$ ,  $Z = 4$ .

На кривой ДТА отсутствуют какие-либо эффекты до 1000 °C [45]; температура плавления выше 1240 °C.

Исследованы [40] два образца с Большого трещинного Толбачинского извержения. Параметры элементарной ячейки определены МНК по 7 максимумам. Во всем интервале температур исследования тенорит не испытывает фазовых превращений.

**Термические деформации.** Температурная зависимость параметров ячейки (рис. 3.8) и коэффициентов теплового расширения аппроксимировалась полиномами не выше второй степени (табл. 3.6). Угол  $\beta$  уменьшается с ростом температуры до ~650 °C, после чего начинает возрастать. Параметр  $b$  возрастает приблизительно до этой же температуры, выше которой он уменьшается. Также выше 650 °C происходит резкое увеличение зависимости параметра  $a$ . Таким образом, температурная зависимость ряда параметров ячейки тенорита имеет нестандартный вид; температуре ~650 °C соответствуют экстремальные точки зависимостей.

Особая роль температуры 650 °C выявляется и при анализе коэффициентов теплового расширения тенорита. С повышением температуры коэффициент  $\alpha_{22}$  изменяется линейно от значения  $14 \cdot 10^{-6}$  до  $-8,5 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ , проходя через нуль при ~650 °C. Коэффициент  $\alpha_{11}$  принимает минимальное значение  $17 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  при ~500 °C; коэффициент  $\alpha_{33}$  имеет максимальное значение  $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  при ~670 °C; угол  $\mu$  наиболее интенсивно изменяется в интервале 500—700 °C.

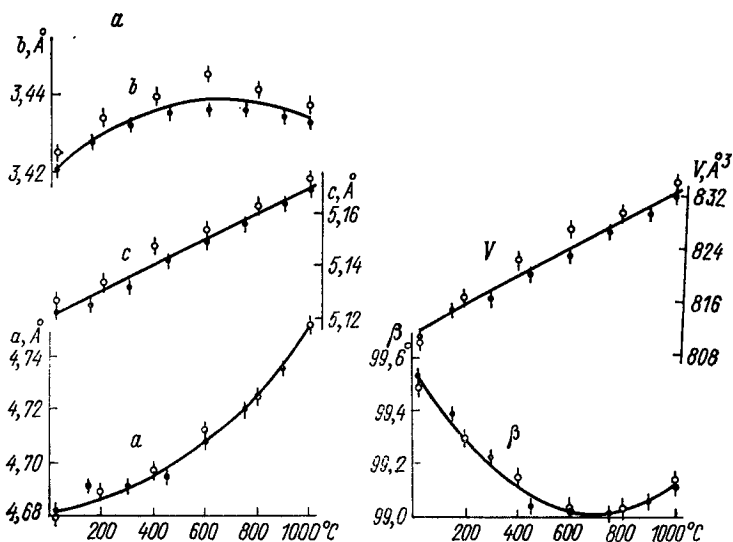


Рис. 3.8. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки (а) и параметров  $a'$  и  $\beta'$  (б) тенорита от температуры.

Еще одну особенность термических деформаций тенорита иллюстрируют фигуры коэффициентов теплового расширения плоскости моноклинности ( $\alpha_c$ ) для различных температур (см. рис. 4.4). Видно, что в плоскости ( $\alpha_c$ ) выделяются два направления, тепловое расширение вдоль которых не изменяется с температурой:  $[001]$  и  $[201]$ . На этом же рисунке видно, что при повышении температуры фигура коэффициентов теплового расширения вращается против хода часовой стрелки. При этом указанное выше минимальное значение коэффициента  $\alpha_{11}$  (при  $\sim 500^\circ\text{C}$ ) достигается в тот момент, когда ось  $\alpha_{11}$  совпадает с направлением  $[201]$ , а максимальное значение  $\alpha_{33}$  (при  $\sim 670^\circ\text{C}$ ) — когда ось  $\alpha_{33}$  совпадает с осью  $[001]$ .

Итак, в термических деформациях тенорита в интервале  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  наблюдается синхронное изменение температурной зависимости параметров решетки и компонент тензора деформаций: в этом интервале температур коэффициент  $\alpha_{22}$  проходит через нулевое значение, коэффициент  $\alpha_{11}$  — через минимум,  $\alpha_{33}$  — через максимум, угол  $\mu$  изменяется наиболее интенсивно.

Резкая анизотропия термических деформаций тенорита и изменение характера деформаций с температурой не согласуются

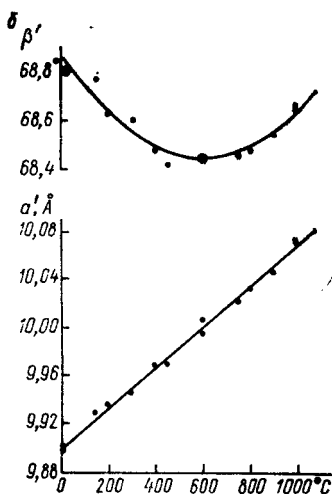




ТАБЛИЦА 3.6

Коэффициенты полиномов вида  $A = A_0 + A_1t + A_2t^2$ , аппроксимирующих температурную зависимость параметров и объема элементарной ячейки, а также коэффициентов теплового расширения тенорита в интервале температур 20—1000 °C

Параметр	$A_0$	$A_1, 10^{-3}$	$A_2, 10^{-6}$	Параметр $\alpha, ^\circ\text{C}^{-1}$	$A_0, 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$	$A_1, 10^{-9} ^\circ\text{C}^{-2}$	$A_2, 10^{-11} ^\circ\text{C}^{-3}$	Значения $\alpha, 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$ , при температуре, °C		
								20	570	1020
$a, \text{\AA}$	4,682	0,0094	0,0577	$\alpha_{11}$	23,0	-26,9	31,2	22	17	28
$b, \text{\AA}$	3,422	0,0513	0,0395	$\alpha_{22}$	14,9	-23,0		14	2	-8
$c, \text{\AA}$	5,121	0,0484		$\alpha_{33}$	-7,1	45,0	-3,13	-5	9	6
$\beta$ , градус	99,50	-1,51	1,09	$\mu = c \cdot \alpha_{33}$				-48°	-14°	22°
$V, \text{\AA}^3$	80,95	2,29		$\alpha_\beta$	-15,3	21,9		-15	-3	7
$a', \text{\AA}$	9,899	0,169								
$\beta'$ , градус	68,87	-1,40	1,18	$\alpha_V$	30,8	-5,1		31	28	26
$l_{[110]}, \text{\AA}$	5,800	0,037	0,024	$\alpha_a$	2,1	24,3		2	16	27
				$\alpha_c$	9,4			9	9	9
				$\alpha_{a'}$	17			17	17	17
				$\alpha_{\beta'}$	-20,4	34,4		-20	-1	15
				$\alpha_{[110]}$	6,4	8,2		7	11	14

с представлением о структуре тенорита [160] как о постройке с равномерно распределенными межатомными связями [77] (объяснения даны в п. 4.12).

### Бунзенит

NiO, кубическая сингония, структурный тип NaCl, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4,18 \text{\AA}$ ,  $Z = 4$ .

Образец получен на оперативном столе рентгеновского дифрактометра как продукт нагревания миллерита  $\gamma\text{-NiS}$  до 800 °C (см. п. 3.3.1) [67]. При охлаждении до комнатной температуры его фазовое состояние не изменилось. Параметр  $a$  равен 4,221 Å при 800 °C и 4,175 Å при 20 °C; коэффициент теплового расширения  $\alpha_a = 15 \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$  близок к значению  $14,0 \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$ , полученному при 900 °C [229].

### 3.5.3. ОКСИДЫ ТИПА $X_2O_3$

#### Сенармонтит

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ , кубическая сингония, пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 11,16 \text{\AA}$ ,  $Z = 16$ .

Образец получен по антимониту, описанному в п. 3.3.2, нагреванием до 400 °C с последующим охлаждением до комнатной тем-

пературы [95]. При нагревании в среде воздуха от 10 до 430 °C остается однофазным. Параметр  $a$  (Å) изменяется с температурой линейно:

$$a = 11,156 + 0,204 \cdot 10^{-3}t.$$

Коэффициент теплового расширения  $\alpha_a = 18,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  согласуется со значением  $19,63 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , измеренным при 40 °C дилатометрически [68].

Кристаллическая структура состоит из молекул  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ , расположенных по позициям структурного типа алмаза. Слабые остаточные связи между молекулами определяют основные физические свойства сенармонтита: легкую растворимость, низкую температуру плавления, низкую твердость, значительное тепловое расширение.

### Структурный тип перовскита

Структурный тип перовскита, обладающий исключительным разнообразием полиморфных модификаций, представлен здесь двумя соединениями. Обзор по тепловому расширению соединений типа перовскита дан в [258, VIII].

**Марокит**,  $\text{CaMnO}_3$ , кубическая сингония, пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 7,46$  Å,  $Z = 8$ .

Атомы Са занимают кубооктаэдрические позиции (координационное число 12), Мп — октаэдрические, каждый атом О образует с двумя соседними Мп связи усилием  $2/3$ , формируя трехмерную вязь октаэдров  $\text{MnO}_6$ .

Для определения параметра  $a$  при низкотемпературной съемке использовали максимумы 440 ( $2\theta \approx 71^\circ$ , медное излучение) и 620 ( $81^\circ$ ), а при высокотемпературной 200 ( $24^\circ$ ), 220 ( $34^\circ$ ), 400 ( $49^\circ$ ), 422 ( $61^\circ$ ) и 440 ( $71^\circ$ ), параметр брался как среднее взвешенное значение.

Зависимость параметра  $a$  (Å) и коэффициента теплового расширения  $\alpha_a$  ( $^\circ\text{C}^{-1}$ ) от температуры в интервале  $(-180) - 800$  °C описывается следующими полиномами:

$$a = 7,453 + 0,096 \cdot 10^{-3}t + 0,018 \cdot 10^{-6}t^2;$$

$$\alpha_a = 12,8 \cdot 10^{-6} + 4,8 \cdot 10^{-9}t.$$

**YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>**, соединение, на котором с 1987 г. изучается эффект высокотемпературной сверхпроводимости. Кристаллическая структура может рассматриваться как производная от перовскитовой. При нагревании (рис. 3.9, а) испытывает обратимое ромбическо-тетрагональное полиморфное превращение при 625 °C. Термические деформации осложняются потерей соединением сначала групп ОН (рис. 3.9, максимумы термодесорбции при 200 и 300 °C), затем кислорода (максимумы при 550 и 750 °C) [131].

Высокотемпературная тетрагональная модификация может существовать в метастабильном состоянии при низких температурах. В результате нагревания на воздухе (рис. 3.9, б, темные точки)

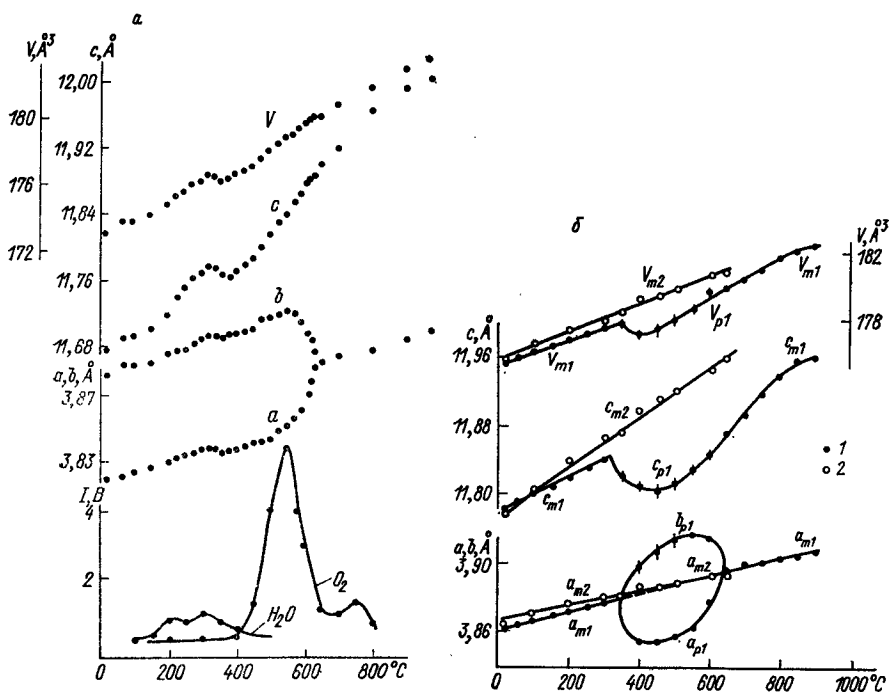


Рис. 3.9. Температурная зависимость параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки и интенсивности  $I$  термодесорбции  $H_2O$  и  $O_2$  при нагревании ромбической (а) и тетрагональной (б) модификаций  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ . 1 — рентгенографическое исследование на воздухе; 2 — то же, в вакууме; модификация: р — ромбическая, т — тетрагональная.

она превращается в ромбическую фазу при 335°C. Происходящее при этом увеличение параметра  $b$  свидетельствует о повышении концентрации кислорода в позициях  $(0, 1/2, 0)$ ; уменьшение параметра  $a$  означает выход части атомов O 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. 3.9, а. Это превращение заключается в уменьшении концентрации кислорода в позициях  $(0, 1/2, 0)$  и в увеличении — в позициях  $(1/2, 0, 0)$ . Нагревание в вакууме (рис. 3.9, б, светлые кружки) не сопровождается фазовыми превращениями [124].

### 3.5.4. ОКСИДЫ ТИПА $HO_2$

#### Рутил, анатаз, брукит

Из трех модификаций диоксида титана в природе наиболее распространен рутил, значительно меньше анатаз и наименее брукит. Рутил принадлежит к тетрагональной сингонии, пр. гр.

$4_2/m\bar{3}m$ ; анатаз к тетрагональной,  $I4_1/amd$ ; брукит к ромбической,  $Pbca$ . Рутил устойчив до плавления, анатаз и брукит при нагревании необратимо переходят в рутил [68, 125] (см. рис. 5.1). Коэффициенты теплового расширения модификаций  $TiO_2$  представлены в табл. 3.11.

**Стабилизаторы анатаза и брукита** [35, 125]. Синтез монокристаллов проводился методом химических транспортных реакций с применением  $TeCl_4$  в качестве транспортирующего вещества при температуре в зоне кристаллизации 350—800 °С. Более 200 опытов позволили установить, что из особо чистой шихты без специально введенных примесей кристаллизуется рутил. Анатаз образуется в присутствии  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $Nb_2O_5$ . Брукит удалось синтезировать в присутствии  $MgO$ . Структурная природа примеси в  $TiO_2$  доказывалась методами ЭПР [35] и рентгенографии [125].

**Термические деформации и превращения** [125]. Необратимое превращение анатаза в рутил происходит в интервале 300—1000 °С (чаще 800—850 °С) в зависимости от способа получения анатаза, содержания примесей и т. п., монокристаллы при этом разрушаются [68 и др.]. Для брукита превращение начинается вблизи 525 °С, примеси и измельчение кристаллов ускоряют его, пик на термограмме лежит около 750 °С. Термические деформации брукита [221] и анатаза [237] ранее изучались в гомогенных областях. Коэффициенты теплового расширения брукита [209] ( $\alpha_v = 56 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) представляются завышенными для  $TiO_2$ .

Брукит, стабилизированный 0,7 % мол.  $MgO$ , превращается в рутил в интервале 750—1025 °С. Широкий интервал температур превращения может быть объяснен неравномерным распределением стабилизирующей примеси ( $Mg$ ) по частицам поликристаллического образца или стабилизирующим влиянием вростков рутила.

Зависимость параметров ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) брукита от температуры (рис. 3.10) выражается полиномами

$$a = 5,440 + 0,0354 \cdot 10^{-3}t + 0,0061 \cdot 10^{-6}t^2;$$

$$b = 9,159 + 0,0256 \cdot 10^{-3}t + 0,0352 \cdot 10^{-6}t^2;$$

$$c = 5,129 + 0,0498 \cdot 10^{-3}t + 0,0141 \cdot 10^{-6}t^2,$$

коэффициентов теплового расширения  $\alpha$  ( $^\circ\text{C}^{-1}$ ) (табл. 3.7) — полиномами

$$\alpha_a = 6,47 \cdot 10^{-6} + 2,29 \cdot 10^{-9}t;$$

$$\alpha_b = 2,79 \cdot 10^{-6} + 7,67 \cdot 10^{-9}t;$$

$$\alpha_c = 9,65 \cdot 10^{-6} + 5,47 \cdot 10^{-9}t.$$

Брукит деформируется резко анизотропно: вдоль оси  $c$  расширение интенсивнее, чем вдоль  $b$  (в 3,5 раза при 20 °С и в 1,5 раза при 900 °С; см. табл. 3.7); расширение по  $a$  в среднем является промежуточным. Кристаллохимическая трактовка анизотропии

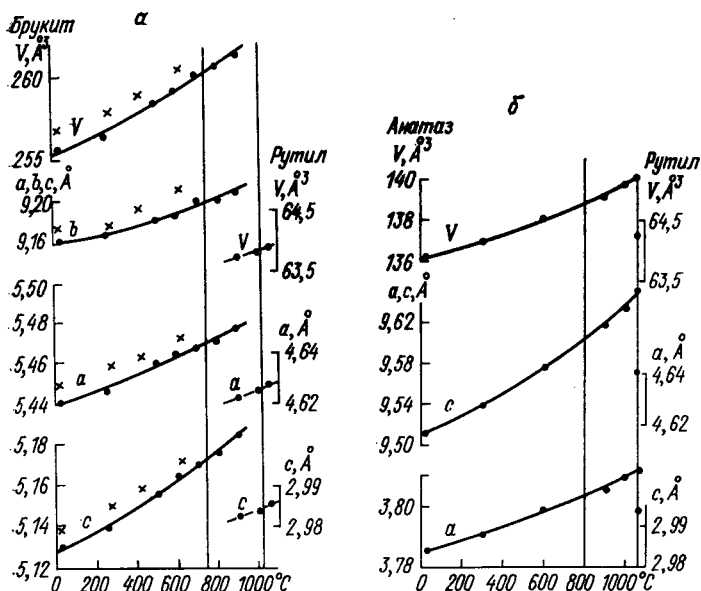


Рис. 3.10. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки брукита, анатаза и полученного по ним рутила от температуры.

дана в п. 5.7. Авторы работы [221] не акцентируют внимание на анизотропии деформаций брукита, очевидно, вследствие малого

ТАБЛИЦА 3.7

Значения коэффициентов теплового расширения  $\alpha$  ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) брукита и анатаза при некоторых температурах

$t, \text{ } ^\circ\text{C}$	Брукит					Анализ			
	$\alpha_a$	$\alpha_b$	$\alpha_c$	$\alpha_{\text{ср}}$	$\alpha_V$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_{\text{ср}}$	$\alpha_V$
0	6,47	2,79	9,65	6,3	18,9	4,45	8,50	5,8	17,4
300	7,14	5,09	11,3	7,8	23,5	5,61	11,37	7,5	22,6
600	7,81	7,39	12,9	9,4	28,1	6,77	14,24	9,3	27,8
900	8,48	9,69	14,6	10,9	32,8	7,92	17,10	11,0	32,9
1060						8,54	18,63	11,9	35,7

количества экспериментальных точек (крестики на рис. 3.10). В области сосуществования брукита и рутила параметры решетки изменяются в первом приближении так же, как в гомогенной области.

Зависимость параметров ячейки (Å) анатаза от температуры имеет следующий вид:

$$a = 3,785 + 0,0169 \cdot 10^{-3}t + 0,0073 \cdot 10^{-6}t^2;$$

$$c = 9,509 + 0,0814 \cdot 10^{-3}t + 0,0046 \cdot 10^{-6}t^2;$$

коэффициенты теплового расширения ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$$\alpha_a = 4,45 \cdot 10^{-6} + 3,86 \cdot 10^{-9}t;$$

$$\alpha_c = 8,20 \cdot 10^{-6} + 9,56 \cdot 10^{-9}t.$$

Расширение происходит в среднем вдвое интенсивнее вдоль главного направления, чем по нормали к нему. Это в общих чертах согласуется с данными [237]. Кристаллохимическая трактовка деформаций дана в п. 5.7.

В интервале  $800\text{--}1060^{\circ}\text{C}$  зафиксировано превращение анатаза в рутил. Как и в случае брукита, одной из причин, определяющих широкий интервал превращения, может быть стабилизирующая роль вростков рутила. Изменения параметров ячейки в двухфазной области тождественно их изменению в однофазной области.

Средние значения коэффициентов теплового расширения брукита и анатаза близки между собой и изменяются от  $6 \cdot 10^{-6}$  при  $0^{\circ}\text{C}$  до  $11 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$  при  $900^{\circ}\text{C}$  (для рутила  $8 \cdot 10^{-6}$  и  $10 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$  соответственно).

### Касситерит

$\text{SnO}_2$ , тетрагональная сингония, структурный тип рутила — касситерита, пр. гр.  $P4_2/mmm$ ,  $a = 4,80$ ,  $c = 3,20 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ .

Термические деформации касситерита близки к изотропным (см. табл. 3.11), расширение вдоль главной оси незначительно интенсивнее, чем по нормали к ней:  $\alpha_c/\alpha_a = 1,12$  при  $25^{\circ}\text{C}$  [207],  $1,22$  при  $40^{\circ}\text{C}$  [188] и  $1,12$  при  $570^{\circ}\text{C}$  [207]. В [114] показано, что аналогичный характер присущ химическим деформациям касситерита.

### Модификации диоксидов циркония и гафния

Богатый полиморфизм, высокая изоморфная емкость, простота кристаллического строения диоксида циркония позволили выполнить на нем кристаллохимические исследования, которые впоследствии были использованы для поиска корреляций термических деформаций с другими явлениями и свойствами (см. главы 4, 5, 7).

Сочетание полезных свойств, каждое из которых близко к рекордному (высокие температура плавления  $2750^{\circ}\text{C}$  и твердость 7—8, низкие теплопроводность и химическая активность в широком интервале температур), послужило причиной проведения разнообразных исследований  $\text{ZrO}_2$  с целью создания сверхжаропрочных материалов. Популярности диоксида циркония способствовало получение на его основе с примесью иттрия нового материала, монокристаллы которого — фианиты — оказались хорошими имитациями бриллиантов.

В природе диоксид циркония представлен главным образом бадделитом, который наряду с цирконом является основным сырьем на цирконий.

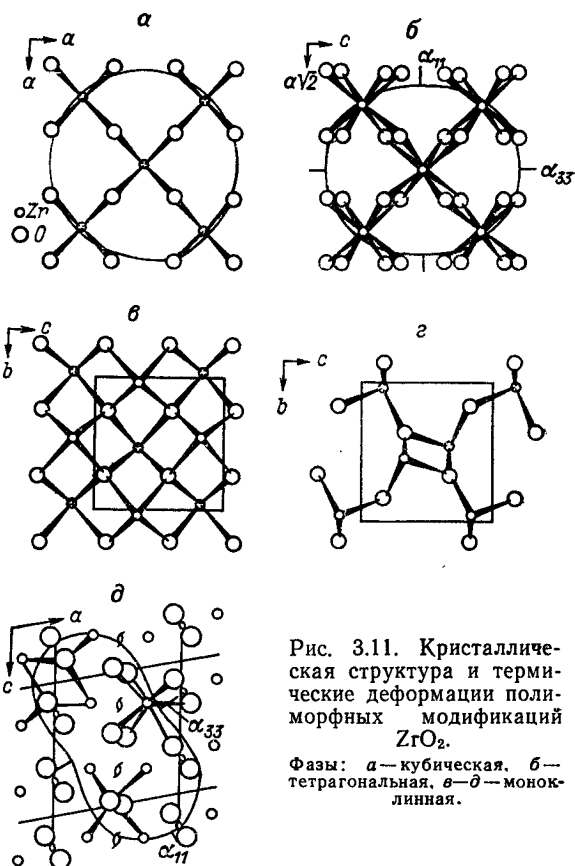


Рис. 3.11. Кристаллическая структура и термические деформации полиморфных модификаций  $ZrO_2$ .

Фазы: а — кубическая, б — тетрагональная, в — д — моноклинная.

Высокое практическое и кристаллохимическое значение диоксида циркония и отсутствие в справочной литературе систематического описания его структурного состояния определили повышенное внимание, уделенное ему в данной работе.

**Полиморфизм и кристаллические структуры.** Моноклинная модификация  $ZrO_2$ , бадделейт, существует в атмосферных условиях, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 5,1$ ,  $b = 5,2$ ,  $c = 5,3$  Å,  $\beta = 80^\circ$ ,  $Z = 4$ .

Структура [220, 251] может рассматриваться как производная от флюоритовой, от которой отличается семерной координацией катиона с расстояниями  $Zr-O = 2,04 \div 2,26$  Å при восьмом расстоянии 3,77 Å. Семивершинник возникает за счет чередования через  $a/2$  флюоритовых слоев (100) с четверной координацией O (рис. 3.11, в) со слоями, которые содержат O в тройной координации, как в рутиле (рис. 3.11, г).

**Тетрагональная модификация  $ZrO_2$ .** Моноклинно-тетрагональное превращение характеризуется уменьшением объема на несколько процентов и значительным гистерезисом: ориентировочно 1170—1200 °C при нагревании и 1020—940 °C при охлаждении.

Пр. гр.  $P4_2/nmc$ ,  $a = 3,64$ ,  $c = 5,27 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ , координата атома кислорода  $Z = 0,185$  [259].

Атом Zr окружен восьмью атомами O, из которых четыре расположены на расстояниях  $2,065 \text{ \AA}$  по вершинам сплюснутого тетраэдра и четыре на расстояниях  $2,455 \text{ \AA}$  по вершинам удлиненного тетраэдра, который повернут относительно первого на  $90^\circ$  (рис. 3.11, б).

**Кубическая модификация  $ZrO_2$ .** Впервые получена введением в диоксид циркония примеси кальция и магния [242, 241]. Для чистого  $ZrO_2$  существует выше  $2285^\circ\text{C}$  [250] или  $2300^\circ\text{C}$  [9]. Структурный тип флюорита, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ , координационное число атомов Zr равно 8 (куб), атомов O равно 4 (тетраэдр) (рис. 3.11, а);  $a = 5,26 \text{ \AA}$  при  $2330^\circ\text{C}$  [9],  $5,272 \text{ \AA}$  при  $2400^\circ\text{C}$  [250], значение  $a = 5,1 \text{ \AA}$  при  $20^\circ\text{C}$  получено экстраполяцией [9].

**Ромбическая модификация  $ZrO_2$ .** Синтезирована [8] при давлениях от 40 до 110 кбар и температурах от 20 до  $1700^\circ\text{C}$ , пр. гр.  $P2_12_1$ ,  $a = 5,110$ ,  $b = 5,073$ ,  $c = 5,267 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ .

**Метастабильные модификации  $ZrO_2$ .** Сведения противоречивы (см. [38]). Предполагаемые сингонии — кубическая и тетрагональная, интервалы существования — от комнатной температуры до  $800^\circ\text{C}$ . В качестве способов получения упоминается термическое разложение солей циркония, нагревание его гидроксида, окисление металлического циркония, облучение циркония быстрыми нейтронами. Существование метастабильных фаз связывается со стабилизирующим действием групп OH, с малым размером кристаллитов и другими дефектами структуры.

**Модификации  $HfO_2$ .** В комнатных условиях существует в виде моноклинной модификации, которая при  $1900^\circ\text{C}$  обратимо переходит в тетрагональную, а последняя при  $2750^\circ\text{C}$  — в кубическую [9]. Все фазы изоструктурны  $ZrO_2$ .

**Стабилизированные фазы.** Фазовые превращения диоксида циркония происходят также при изоморфном вхождении в его структуру химических элементов. Обычно такими элементами являются катионы большего размера, чем цирконий. Можно полагать, что изоморфная примесь, равномерно распределяясь в решетке  $ZrO_2$ , увеличивает средний радиус катиона. В результате становится устойчивой в комнатных условиях (стабилизируется) одна из высокотемпературных модификаций. Так Се стабилизирует  $ZrO_2$  в тетрагональной форме [178]; Ca, Mg, La и т. д. — в кубической [242, 179 и др.]. Все стабилизированные циркониевые материалы избавлены от моноклинно-тетрагональной инверсии и связанного с ней разрушительного объемного эффекта. Со времени получения стабилизированных циркониевых материалов [242] диоксид циркония прочно вошел в технику высоких температур.

### Моноклинные фазы $ZrO_2$ (бадделит) и $HfO_2$

**Термические деформации** [132]. Параметры элементарных ячеек  $ZrO_2$  чистоты 99,7 % и  $HfO_2$  чистоты 99,1 % определены по двум системам уравнений при температурах  $20\text{—}1200^\circ\text{C}$  (рис. 3.12).



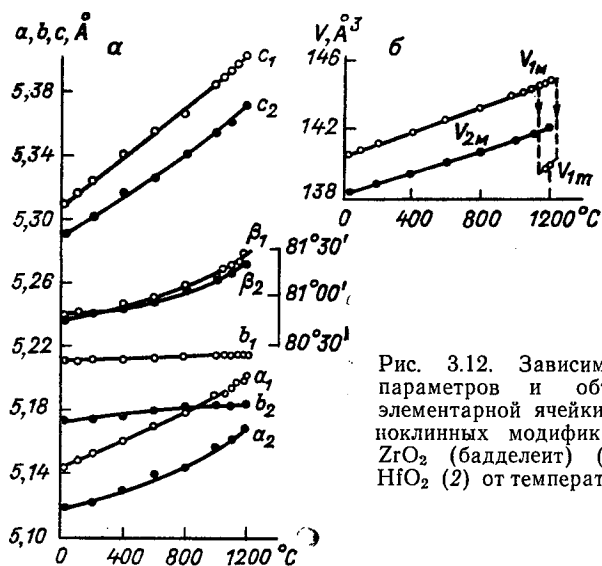


Рис. 3.12. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки моноклинных модификаций  $ZrO_2$  (бадделейт) (1) и  $HfO_2$  (2) от температуры.

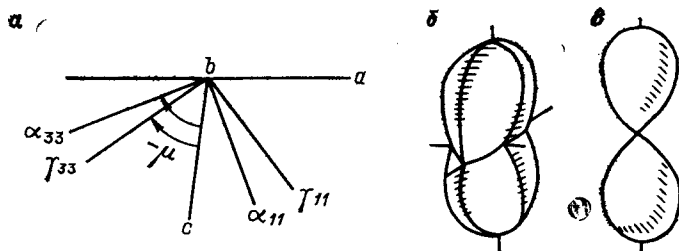


Рис. 3.13. Фигуры коэффициентов деформаций бадделейта.  $a$  — ориентировка осей тензора термических ( $\alpha$ ) и химических ( $\gamma$ ) деформаций (ось  $b$  направлена вверх);  $b$  — внешний вид фигуры (а) при 0°C;  $b$  — то же, при 1000°C.

Термические деформации этих соединений, составляющих структурный тип бадделейта, сходны между собой. Характерной чертой является близкое к нулевому расширение вдоль оси  $b$ . Угол моноклинности  $\beta$  при повышении температуры стремится к прямому. Коэффициенты теплового расширения (табл. 3.8) минимальны вдоль оси  $\alpha_{33}$ , составляющей угол  $\mu = c/\alpha_{33} = -61^\circ$  при комнатной температуре (рис. 3.13,  $a$ ) и  $-45^\circ$  при 1200°C.

Вблизи температуры моноклинно-тетрагонального превращения угол  $\beta$  резко возрастает, вследствие чего усиливается анизотропия деформаций плоскости (010): компонента  $\alpha_{33}$  стремится к нулю,  $\alpha_{11}$  возрастает и стремится к  $\alpha_v$  (см. табл. 3.8, рис. 3.13,  $b, a$ ). Полиморфное превращение происходит в интервале 1150—1250°C.

Экспериментальные данные по тепловому расширению  $ZrO_2$  в общих чертах сходны с результатами работы [210], в которой

ТАБЛИЦА 3.8

Коэффициенты термических деформаций  
моноклинных модификаций  $ZrO_2$  (бадделент) и  $HfO_2$

$t, ^\circ C$	$\alpha (10^{-6} ^\circ C^{-1}); \mu = \alpha_{33} \sim c$							
	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\alpha_{ср}$	$\alpha_V$	$\mu$	$\alpha_a$	$\alpha_c$
$ZrO_2$								
20—800	16,3	0,7—0	7,4	8,0	24	—61°	8,5	14,2
800—1000	16,6	0	8,3	8,3	24,9	—58	9,7	14,2
1000—1200	$\alpha_{11} \rightarrow \alpha_V$	0	$\alpha_{33} \rightarrow 0$	$\sim 11$	$\sim 32$	—45	11,6	15,8
$HfO_2$								
20—200	13,8	2,6	4,3	6,9	20,7	—63,5	5,1	11,9
200—400	13,9	2,2	4,9	7,0	21,0	—61,5	5,9	11,9
400—600	14,3	1,9	6,4	7,5	22,6	—57	7,6	12,2
600—800	17,3	1,5	6,2	8,0	24,0	—51,5	8,8	12,2
800—1200	17,2	1,0	7,1	8,4	25,3	—47	10,2	12,6

коэффициенты расширения и параметры тензора деформаций не вычислялись. Кристаллохимическая трактовка деформаций дана в п. 5.7.

**Химические деформации** бадделента, происходящие при вхождении в его структуру примеси церия, подобны термическим деформациям (см. рис. 7.1, в) [109].

**Объемный эффект моноклинно-тетрагонального превращения  $ZrO_2$ .** Сокращение объема (%) на  $\Delta V = [(V_m - 2V_T)/V_m] \cdot 100$  является основным препятствием для использования чистого  $ZrO_2$  в технике высоких температур. Принята величина  $\Delta V = 7\%$ . Измеренное нами при температурах 1175 и 1200 °C значение  $\Delta V = 3,42\%$  [184, 132] оказалось в 2 раза меньше (см. рис. 3.12). Причиной расхождений может быть использование различных методов исследования: рентгенографии в данной работе и дилатометрии у предшественников. В рентгенографической работе [210] величина скачка не определялась, вычисления по материалам этой работы дают значение 3,4 %.

### Технический моноклинный $ZrO_2$

Для изготовления циркониевых огнеупоров используется технический моноклинный диоксид циркония, содержащий до 5 % мас. примесей. Термические деформации этого материала представлены на рис. 3.14 [134]. Коэффициенты теплового расширения  $\alpha_a = 6,7 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_b = -2,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_c = 10,8 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_V = 16,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_{ср} = 5,5 \cdot 10^{-6} ^\circ C^{-1}$ , осредненные в интервале 20—1090 °C, сходны с коэффициентами для чистого  $ZrO_2$ ; слабое расширение вдоль оси  $b$  в техническом материале доходит до сжатия. Значение  $\alpha_{ср} = 8,8 \cdot 10^{-6} ^\circ C^{-1}$ , определенное дилатометрически, превышает рентгенографическое значение, по-видимому, вследствие образования

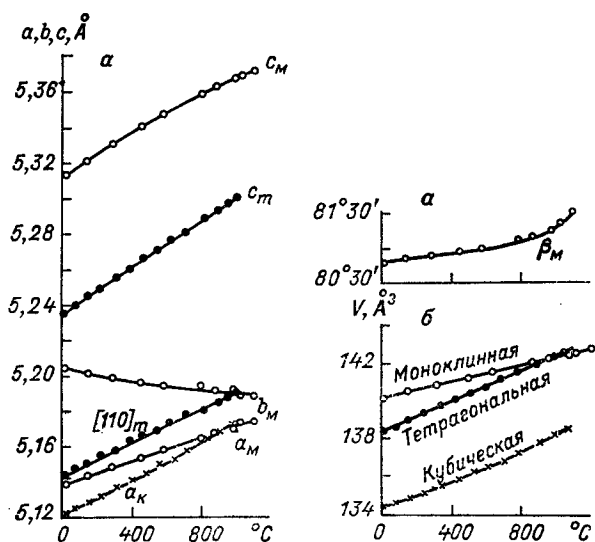


Рис. 3.14. Зависимость от температуры параметров и объема элементарной ячейки моноклинной (технический  $ZrO_2$ ), тетрагональной ( $Zr_{0,8}Ce_{0,2}O_2$ ) и кубической ( $Zr_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,88}$ ) фаз на основе диоксида циркония.

микротрещин в изделии. Температура начала моноклинно-тетрагонального превращения ( $1050^\circ C$ ) на  $100^\circ C$  ниже, чем для чистого  $ZrO_2$ , вследствие стабилизирующего влияния примесей. Объемный эффект превращения  $\Delta V = 3,45\%$  совпадает с эффектом для чистого  $ZrO_2$ .

#### Тетрагональные фазы $ZrO_2$ , стабилизированные церием и иттрием

**Термические деформации** [134]. Дебаграмма фазы  $Zr_{0,8}Ce_{0,2}O_2$  содержит пик 102, свидетельствующий о примитивности решетки. Для удобства сопоставления различных модификаций  $ZrO_2$  параметры ячейки приводятся не в  $P$ -установке ( $a, c$ ), а в  $F(a\sqrt{2}, c)$ . Параметры оценивались по двум парам максимумов: 312, 204 и 220, 004. При нагревании параметры  $a, c$  (Å) и объем  $V$  (Å³) ячейки линейно возрастают (см. рис. 3.14):

$$a = 3,637 + 0,0336 \cdot 10^{-3}t;$$

$$a\sqrt{2} = 5,143 + 0,0476 \cdot 10^{-3}t;$$

$$c = 5,234 + 0,0669 \cdot 10^{-3}t;$$

$$V = 69,23 + 2,18 \cdot 10^{-3}t.$$

Коэффициенты теплового расширения ( $10^{-6}^\circ C^{-1}$ )

$$\alpha_a = 9,2; \quad \alpha_c = 12,7; \quad \alpha_V = 31,1; \quad \alpha_{cp} = 10,4.$$

Значение  $\alpha_{\text{ср}} = 12,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , полученное методом дилатометрии, незначительно превышает рентгенографическое. Расширение исследуемых тетрагональных кристаллов в интервале  $20\text{—}990 \text{ } ^\circ\text{C}$  ниже, чем для  $\text{ZrO}_2$  при  $1150\text{—}1700 \text{ } ^\circ\text{C}$  по данным [211] ( $\alpha_a = 12,35 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_c = 14,22 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Для обеих фаз расширение максимально вдоль главного направления. Термические деформации метастабильной тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$  описаны ниже.

**Химические деформации.** Вхождение в структуру тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$  вместо  $\text{Zr}^{4+}$  (ионный радиус  $R = 0,82 \text{ \AA}$ ) ионов  $\text{Ce}^{4+}$  ( $R = 0,88 \text{ \AA}$ ) (см. рис. 5.4, графики  $a_5$  и  $c_5$ , [126]) или ионов  $\text{Y}^{3+}$  ( $R = 0,97 \text{ \AA}$ ) (графики  $a_6$  и  $c_6$  [74]) деформирует структуру резко анизотропно (объяснение дано в п. 5.7).

### Кубическая фаза $\text{ZrO}_2$ , стабилизированная кальцием

**Термические деформации** [134]. Зависимость параметра  $a (\text{\AA})$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha_a (^\circ\text{C}^{-1})$  твердого раствора  $\text{Zr}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,88}$  от температуры (см. рис. 3.14) описывается полиномами

$$a = 5,1214 + 0,0462 \cdot 10^{-3}t + 0,0082 \cdot 10^{-6}t^2;$$

$$\alpha_a = 9,0 \cdot 10^{-6} + 3,2 \cdot 10^{-9}t;$$

среднее значение коэффициента в интервале  $20\text{—}970 \text{ } ^\circ\text{C}$  равно  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

### Фианит, тажеранит

Фианит, кубический диоксид циркония, стабилизированный 18 % мол.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Зависимость параметра  $a (\text{\AA})$  от температуры удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой линии

$$a = 5,143 + 0,045 \cdot 10^{-3}t;$$

коэффициент теплового расширения равен  $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Тажеранит, природный аналог диоксида циркония, стабилизированный кальцием и титаном, содержит следы моноклинной фазы  $\text{ZrO}_2$  и кварца. Зависимость параметра  $a$  от температуры нелинейна, значение  $\alpha$  изменяется от  $2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в интервале  $20\text{—}200 \text{ } ^\circ\text{C}$  до  $7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при  $800\text{—}1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ , что меньше значения  $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , характерного для кубических кристаллов  $\text{ZrO}_2$ .

### Метастабильные фазы $\text{ZrO}_2$

Несоответствия во взглядах на структурное состояние метастабильного диоксида циркония могли быть вызваны трудностями исследования дефектных материалов и использованием непостоятельного метода закалки. Ниже приводятся результаты термодиффракционного исследования [38]. Рентгеноаморфный гидроксид

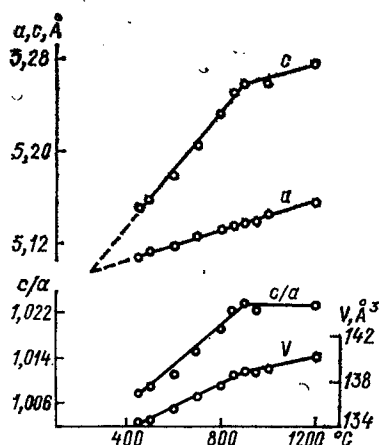


Рис. 3.15. Зависимость параметров  $a$  и  $c$ , отношения осей  $c/a$  и объема  $V$   $F$ -ячейки метастабильной и стабильной тетрагональных модификаций  $ZrO_2$  от температуры.

циркония при нагревании до  $450^\circ C$  теряет воду и кристаллизуется в виде метастабильного  $ZrO_2$ , качество пиков которого улучшается с ростом температуры. Фаза является тетрагональной, параметры ячейки (рис. 3.15) определялись по пикам 200, 111 и 311 с погрешностью  $0,002\text{--}0,005\text{ \AA}$ . Параметр  $a$  линейно возрастает при нагревании во всем интервале температур исследования, для параметра  $c$  кривая зависимости от температуры делится на два линейных участка:  $450\text{--}900$  и  $900\text{--}1200^\circ C$ . Коэффициенты аппроксимирующих полиномов и коэффициенты теплового расширения приведены в табл. 3.9.

Полученные результаты выявляют резко анизотропный характер термических деформаций метастабильного  $ZrO_2$  в интервале  $450\text{--}900^\circ C$  ( $\alpha_c/\alpha_a \approx 4$ ). При нагревании структура вытягивается вдоль оси  $c$ , отношение осей  $c/a$  возрастает от 1,008 до 1,024.

ТАБЛИЦА 3.9

Коэффициенты полиномов  $A = A_0 + A_1 t$ , аппроксимирующих зависимость от температуры параметров ячейки и коэффициентов теплового расширения метастабильной ( $450\text{--}900^\circ C$ ) и стабильной ( $900\text{--}1200^\circ C$ ) тетрагональных модификаций  $ZrO_2$

Параметр	450—900 °C		900—1200 °C	
	$A_0$	$A_1, 10^{-3}$	$A_0$	$A_1, 10^{-3}$
$a, \text{\AA}$	5,079	0,063	5,076	0,066
$c, \text{\AA}$	5,038	0,249	5,205	0,056
$V, \text{\AA}^3$	129,71	10,03	134,10	5,05
$\alpha_a, 10^{-6}^\circ C^{-1}$	12		13	
$\alpha_c, 10^{-6}^\circ C^{-1}$	48		11	
$\alpha_V, 10^{-6}^\circ C^{-1}$	73		37	

Резкий спад расширения при 900 °С свидетельствует о завершении перестройки структуры и образовании стабильной тетрагональной модификации. Метастабильная моноклинная фаза не встречена.

Образцы, охлажденные с температур, не превышающих 900 °С, остаются метатетрагональными. Охлаждение с более высоких температур сопровождается появлением стабильной моноклинной модификации, которая при последующем нагревании претерпевает обычное обратимое превращение в тетрагональную фазу.

Таким образом, метастабильная фаза  $ZrO_2$  кристаллизуется из  $Zr(OH)_4$  при 450 °С и сохраняется до 900 °С. Параметры ячейки показывают, что фаза при всех температурах представлена тетрагональной модификацией с отношением  $c/a = 1,023$  при 800 °С, 1,009 при 450° и согласно результатам экстраполяции (см. рис. 3.15) может иметь отношение  $c/a = 1$  при 250 °С.

В отличие от известных моноклинно-тетрагонального и тетрагонально-кубического превращений I рода, описанное превращение происходит путем плавного растяжения кубической решетки вдоль оси  $c$ . Аналогичное превращение наблюдалось в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (см. выше).

Нагревание гидроксида гафния привело к образованию из аморфного вещества при 650 °С моноклинной модификации, минуя метастабильное состояние.

### Сопоставление характера теплового расширения различных фаз $ZrO_2$ и $HfO_2$

Кубические материалы на основе  $ZrO_2$ , естественно, являются термически изотропными, тетрагональные — почти изотропными, моноклинные резко анизотропными (см. табл. 3.8, рис. 3.14 и др.). Коэффициенты теплового расширения всех фаз по кристаллографическим осям близки к значению  $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , характеризующему собственно тепловое расширение диоксида циркония. Исключение составляют почти нулевое  $[(-2,5 \div 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}]$  расширение моноклинной фазы вдоль оси  $b$  и интенсивное  $(48 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$  расширение метастабильной тетрагональной модификации вдоль оси  $c$ , которые объясняются перестройкой структуры (см. п. 5.7). Слабое тепловое расширение тажеранита может являться следствием окисления трехвалентного титана при нагревании в среде воздуха.

Объемное расширение моноклинной фазы  $ZrO_2$  ( $24 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) меньше, чем тетрагональной и кубической фаз ( $32 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). То есть введение в  $ZrO_2$  изоморфных примесей с целью стабилизации высокотемпературных модификаций увеличивает тепловое расширение диоксида циркония и по этой причине, казалось бы, снижает его термостойкость. Но отсутствие в стабилизированных материалах разрушительного объемного эффекта моноклинно-тетрагонального превращения оказывается решающим обстоятельством, благодаря которому в технике высоких температур используются стабилизированные циркониевые материалы.

Термические деформации моноклинной структуры  $ZrO_2$  (бадделит) проявляют черты подобия с термическими деформациями изоструктурного диоксида гафния и с химическими деформациями структуры бадделита при замещении циркония церием (см. главы 4, 7).

В соответствии с одинаковыми размерами ионов  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  ( $R=0,82 \text{ \AA}$ ) тепловое расширение диоксидов гафния и циркония сходно по величине, хотя для более тяжелого диоксида гафния оно несколько слабее: коэффициент объемного расширения моноклинных модификаций при комнатной температуре составляет  $24 \cdot 10^{-6}$  для  $ZrO_2$  и  $21 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для  $HfO_2$ .

### Сервантит

$Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$ , ромбическая сингония, пр. гр.  $Pbn2_1$ ,  $a = 5,44$ ,  $b = 4,81$ ,  $c = 11,79 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ .

Образец получен по антимониту нагреванием в среде воздуха до  $600^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением до комнатной температуры (см. п. 3.3.2, [95]). При нагревании в среде воздуха от 12 до  $525^\circ\text{C}$  остается однофазным. Лишь параметр  $a$  элементарной ячейки изменяется с температурой линейно, расширение вдоль оси  $a$  в 3 раза и более превышает расширение вдоль осей  $b$  и  $c$ . Коэффициенты теплового расширения приведены в работе [95].

### 3.5.5. ОКСИДЫ ТИПА $X_2O_5$

#### Щербинаит

$V_2O_5$ , ромбическая сингония, пр. гр.  $Pmmm$ ,  $a = 11,51$ ,  $b = 3,56$ ,  $c = 4,37 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ . Структура выполнена 5-вершинниками  $VO_5$ , которые группируются в слои (001).

ТАБЛИЦА 3.10

Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения щербинаита в функции от температуры в интервале  $20-685^\circ\text{C}$

Параметр	Зависимость от температуры	При $20^\circ\text{C}$	При $685^\circ\text{C}$	При $30-629^\circ\text{C}$ [172]
$a, \text{ \AA}$	$11,510 + 0,004 \cdot 10^{-3}t + 0,064 \cdot 10^{-6}t^2$	11,510	11,540	
$b, \text{ \AA}$	$3,565 - 0,007 \cdot 10^{-3}t$	3,565	3,560	
$c, \text{ \AA}$	$4,366 + 0,199 \cdot 10^{-3}t$	4,370	4,502	
$V, \text{ \AA}^3$	$abc$	179,3	185,0	
$\alpha_a, 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$	$0,4 + 0,0110t$	0,4	7,9	9,5
$\alpha_b, 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$	$-2,0$	$-2,0$	$-2,0$	6,9
$\alpha_c, 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$	45	45	45	35,2
$\alpha_V, 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$	$43,4 + 0,0110t$	43,4	50,9	51,6

Исследован оксид  $V_2O_5$  чистоты 99,9 % [181]. Он плавится при  $690 \pm 10^\circ\text{C}$ . При нагревании структура значительно расширяется по оси  $c$ , незначительно по  $a$  и чуть сокращается по  $b$  (табл. 3.10, рис. 3.16). Средний коэффициент линейного расширения  $16 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  не согласуется со значением  $0,63 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ , определенным [205] dilatометрическим методом в интервале  $30\text{--}450^\circ\text{C}$ . В то же время полученные результаты согласуются с данными работы [172] (см. табл. 3.10) и детализируют их.

### 3.5.6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЛЯ ОКСИДОВ

Большинство оксидов проявляют ионно-ковалентный тип химической связи, что определяет среднее значение их теплового расширения. Для соединений, приведенных в табл. 3.11, среднее значение коэффициента линейного теплового расширения близко к  $10 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ . Значительное расширение сенармонита ( $\alpha = 18,2 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ) объясняется тем, что его структура состоит из молекул  $Sb_4O_6$ , связанных между собой слабыми остаточными связями. Сообщение о высоком расширении брукита [209], сделанное на основании исследований 1884 г., по-видимому, является ошибочным. Резкое расширение метастабильной тетрагональной модификации  $ZrO_2$  вдоль оси  $c$  ( $48 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ) обусловлено перестройкой структуры (см. п. 5.7).

Анизотропность строения влечет резкую анизотропию термических деформаций, например практически нулевое расширение  $V_2O_5$  в слое  $ab$  и высокое расширение перпендикулярно к слою. Но примеры достаточно изометричных структур бадделеита и теonorита, расширяющихся резко анизотропно, свидетельствуют о необходимости поиска дополнительных факторов, определяющих характер термических деформаций кристаллов.

Многие оксиды существуют в широких интервалах температуры и давления, достигающих тысяч градусов Цельсия и сотен килобар. Благодаря этому они присутствуют в различных типах гор-

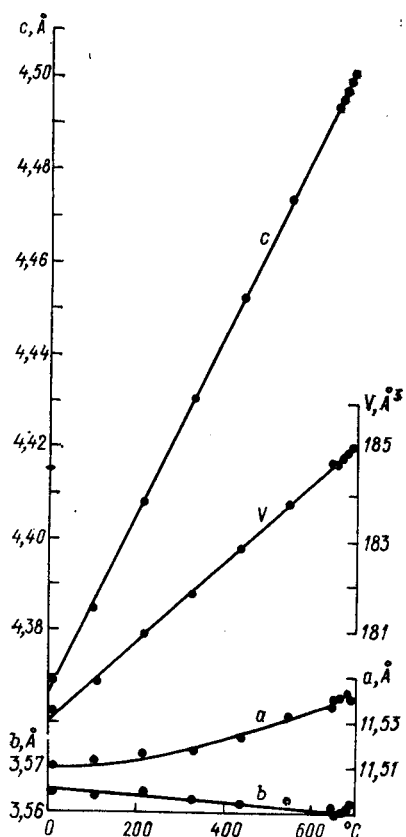


Рис. 3.16. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки шербинита от температуры.



ТАБЛИЦА 3.11

Коэффициенты теплового расширения некоторых оксидов  
 $\alpha = A_0 + A_1 t + A_2 t^2$

Минерал, соединение	Сингония, ось	$A_0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$A_1 \cdot 10^{-9} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$	$A_2 \cdot 10^{-11} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$	$t, ^\circ\text{C};$ $\mu = \frac{1}{\alpha}$	Лите- ратура
Куприт $\text{Cu}_2^{16}\text{O}$	Кубическая	0 1,35	4,6		—190—0 0—400	[114]
Куприт $\text{Cu}_2^{18}\text{O}$	»	0 1,45	4,2		—190—0 0—400	[114]
Бромеллит $\text{BeO}$	Гексагональная, $a$ $c$	6,91 5,82	6,0 5,8		27—1697	[212]
Тенорит $\text{CuO}$	Моноклинная, 11 22 33	23,0 14,9 —7,1	—26,9 23,0 45,0	31,2	20—1000	[40]
Периклаз $\text{MgO}$	Кубическая	10,98 11,01	5,865 5,23	0,1052 0,2001	50—715 25—878	[245] [245]
Бунзенит $\text{NiO}$	»	14,0 15			900 20—800	[229] [67]
Цинкит $\text{ZnO}$	Гексагональная, $a$ $c$	6,05 3,53	2,20 2,38	0,229 0,00924	25—620	[209]
Магнетит $\text{FeFe}_2\text{O}_4$	Кубическая	8,417	4,051	4,146	41—570	[245]
Шпинель $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	»	6,96 7,19 11,84	3,70 3,20		20—1000 20—2000 1000—2000	[258] [258] [258]
Корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$	Тригональная, $a$ $c$	5,425 6,582	5,534 4,995	0,2876 0,2578	52—676	[245]
Марокит $\text{CaMnO}_3$	Кубическая	12,8	4,8		—180—800	[153]
Гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Тригональная, $a$ $c$ $a$ $c$	10,54 9,34 7,834 7,897	4,452 1,644 10,47 5,285	11,72 7,318	0—997 47—397	[191] [162]
Сенармонтит $\text{Sb}_2\text{O}_3$	Кубическая	18,2 19,63			10—430 40	[95] [68]
$\text{GeO}_2$	$a$ $c$ $a$ $c$	6,1 1,7 11,6 5,6			25 650	[206] [206]
$\text{HfO}_2$ (99,1 %)	Моноклинная, 11 22 33 11 22 33	13,8 2,6 4,3 17,2 1,0 7,1			20—200 $\mu = -63,5^\circ$ 800—1200 $\mu = -47^\circ$	[132] [132]
Пирролюзит $\text{MnO}_2$	Тетрагональная, $a$ $c$	6,69 6,93			25—497	[166]
Сервантит $\text{SbSbO}_4$	Ромбическая, $a$ $b$ $c$ $a$ $b$ $c$	29 1 2,5 29 9 7,6			12—100 200—525	[95] [95]
$\text{SiO}_2$						

см. табл. 3.21 и [209]

Минерал, соединение	Сингония, ось	$A_0 \cdot 10^{-8} \text{Å}$	$A_1 \cdot 10^{-8} \text{Å}$	$A_2 \cdot 10^{-11} \text{Å}$	$t, ^\circ \text{C};$ $\mu = c/a$	Лите- ратура
Касситерит $\text{SnO}_2$	Тетрагональная, $a$ $c$ $a$ $c$ $a$ $c$	3,3 3,7 5,8 6,6 3,2 3,9			25 570 40	[207] [207] [188]
Анализ $\text{TiO}_2$	Тетрагональная, $a$ $c$ $a$ $c$	3,533 7,380 4,45 8,50	5,610 6,620 3,86 9,56	0,4315 1,771	27—712 20—1060	[237] [125]
Брукит $\text{TiO}_2$	Ромбическая, $a$ $b$ $c$	6,47 2,79 9,65	2,29 7,67 5,47		20—900	[125]
Рутил $\text{TiO}_2$	Тетрагональная, $a$ $c$	7,249 8,816	2,198 3,653	0,1298 0,6329	30—650	[237]
Торианит $\text{ThO}_2$	Кубическая	11,2			900—2100	[159]
Бадделит $\text{ZrO}_2$ (99,7 %)	Моноклинная, 11 22 33 11 22 33	16,3 0,7 → 0 7,4 16,6 0 8,3			20—800 $\mu = -61^\circ$ 800—1000 $\mu = -58^\circ$	[132] [132]
$\text{ZrO}_2$ (техниче- ский)	Моноклинная, $a$ $b$ $c$ $V$	6,7 —2,5 10,8 16,5			20—1090	[134]
Руфит $\text{ZrO}_2$	Тетрагональная, $a$ $c$	12,35 14,22			1150—1700	[211]
$\text{ZrO}_2$ (метаста- бильный)	Тетрагональная, $a$ $c$	12 48			450—900	[38]
$\text{Zr}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,88}$	Кубическая	9,0 10,5 (сред- нее)	3,2		20—970 20—970	[134] [134]
$\text{Zr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_2$	Тетрагональная, $a$ $c$	9,2 12,7			20—990	[134]
Тажеранит ( $\text{ZrO}_2$ + приме- си)	Кубическая	2 7			20—200 800—1000	[114] [114]
Фианит ( $\text{ZrO}_2$ + $\text{Y}_2\text{O}_3$ )	»	9,8			20—1000	[114]
Щербинаит $\text{V}_2\text{O}_5$	Ромбическая, $a$ $b$ $c$ $a$ $b$ $c$	9,5 6,9 35,2 0,4 —0,2 45	11,0		30—629 20—685	[172] [181]

ных пород и в разных зонах Земли, а на глубине более 400 км вещество твердой фазы оказывается представленным главным образом простыми и сложными оксидами. Результаты изучения термических деформаций и фазовых превращений оксидов используются далее для понимания высокотемпературных геологических и технологических процессов (см. главу 8).

### 3.6. БОРАТЫ

Для бора  $B^{3+}$  ( $R = 0,20 \text{ \AA}$ ) характерно окружение тремя ионами кислорода с образованием треугольных радикалов  $[BO_3]^{3-}$ . Усилие связи  $B-O$  внутри радикала равно 1, как и остаточный заряд каждого иона кислорода. Это позволяет кислороду делить связи с двумя атомами бора, соединяя треугольные радикалы в сдвоенные треугольники, кольца, цепи, слои. Подобная полимеризация делает бораты оригинальными аналогами силикатов, несмотря на различие валентности центральных атомов.

Бор может иметь и четверную координацию в тетраэдрах  $[BO_4]^{5-}$ . Распространены также структурные группировки, представляющие собой различные комбинации треугольников  $BO_3$  и тетраэдров  $BO_4$ . Рассмотрим деформации цепочечных боратов.

#### Колеманит

$Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$ , моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/a$ ,  $a = 8,74$ ,  $b = 11,24$ ,  $c = 6,10 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110,3^\circ$ ,  $Z = 4$ .

Является одним из наиболее распространенных в природе боратов. Процессы его дегидратации и продукты термического распада изучены в работах [54, 56].

Для области устойчивости колеманита  $20-300^\circ\text{C}$  определены МНК параметры элементарной ячейки в среде воздуха по 14 максимумам, выбранным на уточненной дебаеграмме [127]. Зависимость линейных  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ( $\text{\AA}$ ), угловых  $\beta$  (градус) параметров и объема  $V$  ( $\text{\AA}^3$ ) ячейки, а также коэффициентов теплового расширения  $\alpha$  ( $^\circ\text{C}^{-1}$ ) и ориентировки  $\mu = c^{\wedge}\alpha_{33}$  (градус) оси тензора деформаций от температуры описывается следующими полиномами [128]:

$$\begin{aligned} a &= 8,737 - 0,0912 \cdot 10^{-3}t; \\ b &= 11,238 + 0,2555 \cdot 10^{-3}t + 0,214 \cdot 10^{-6}t^2; \\ c &= 6,104 + 0,0436 \cdot 10^{-3}t + 0,295 \cdot 10^{-6}t^2; \\ \beta &= 110,28 - 0,30 \cdot 10^{-3}t - 2,50 \cdot 10^{-6}t^2; \\ V &= 562,1 + 13,8 \cdot 10^{-3}t + 41,9 \cdot 10^{-6}t^2; \\ \alpha_{11} &= 9,1 \cdot 10^{-6} + 131 \cdot 10^{-9}t; \\ \alpha_{22} &= 22,8 \cdot 10^{-6} + 37 \cdot 10^{-9}t; \\ \alpha_{33} &= -10,3 \cdot 10^{-6} - 3,2 \cdot 10^{-9}t; \\ \mu &= c^{\wedge}\alpha_{33} = -71,5 + 0,03t; \\ \alpha_V &= 21,6 \cdot 10^{-6} + 164 \cdot 10^{-9}t; \end{aligned}$$

$$\alpha_a = -10,3 \cdot 10^{-6}; \quad \alpha_c = 7,3 \cdot 10^{-6} + 96 \cdot 10^{-9}t.$$

При нагревании структура интенсивно расширяется вдоль оси  $b$ , в меньшей степени вдоль  $c$  и значительно сокращается

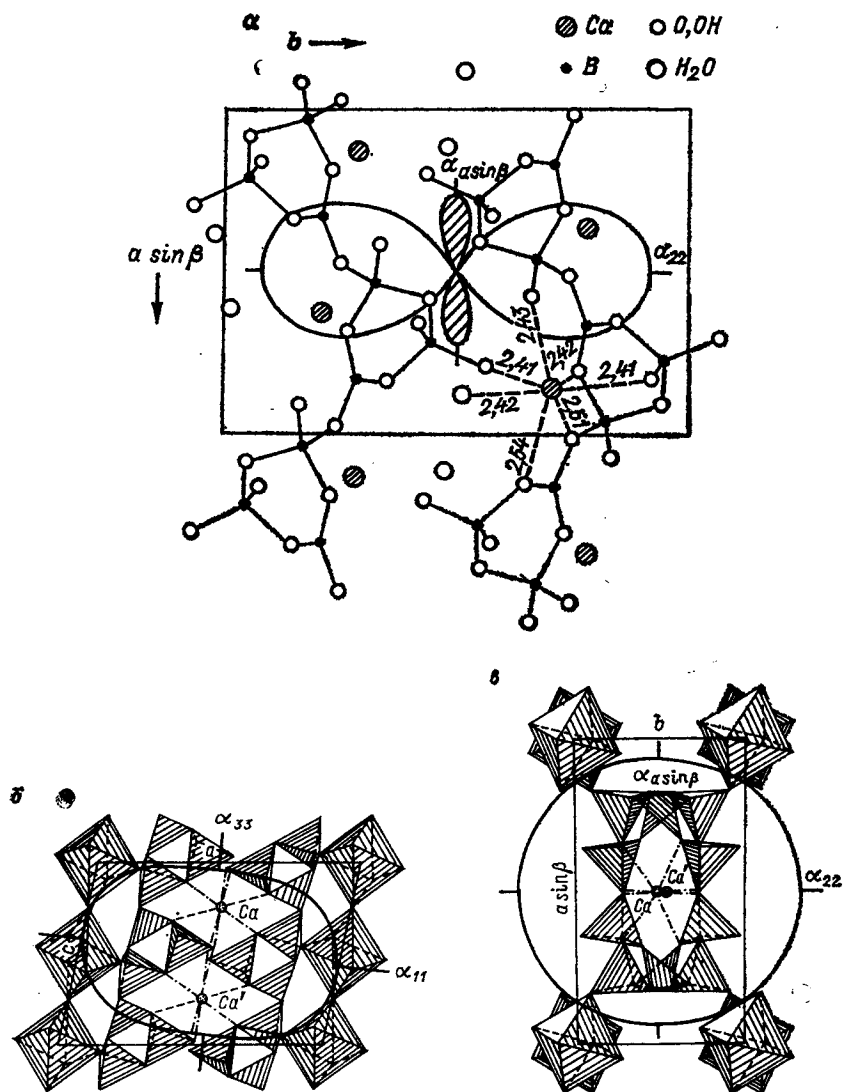


Рис. 3.17. Термические деформации и кристаллическая структура цепочечных боратов.

$a$  — проекция структуры колеманита вдоль оси  $c$  в сопоставлении с фигурой коэффициентов теплового расширения в этой плоскости при 20°C;  $b$ ,  $\sigma$  — то же, для гидробоарита:  $b$  — вдоль оси  $b$ ,  $\sigma$  — вдоль оси  $c$ .

вдоль  $a$ ; объем структуры увеличивается, угол  $\beta$  уменьшается. Максимальное сжатие ( $\alpha_{33}$ ) происходит практически вдоль оси  $a$  (рис. 3.17,  $a$ ; ось  $\alpha_{33}$  близка по ориентировке к направлению  $\alpha_a \sin \beta$ ).

Структура колеманита [169] (рис. 3.17,  $a$ ) образована бесконечными борокислородными цепочками, параллельными оси  $a$ . Элемент цепочки состоит из двух тетраэдров и треугольника, которые соединены вершинами и образуют кольцо состава  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$ . Ион  $\text{Ca}^{2+}$  находится внутри неправильного 7-вершинника, образованного четырьмя атомами О или группами ОН, одной молекулой воды и двумя дополнительными атомами О на больших расстояниях. Цепочки соединены друг с другом ионными связями через Са так, что образуют слои (010). Слои связаны между собой системой водородных связей и двумя из семи связей Са—О. Последняя особенность согласуется с проявлением совершенной спайности по (010).

Естественно ожидать, что наименьшее тепловое расширение будет наблюдаться в направлении сильных связей вдоль цепочки по [100], среднее расширение — в слое (010) и наибольшее — между слоями (010), т. е. вдоль оси  $b$ . Экспериментальные данные (рис. 3.17,  $a$ ) подтверждают это предположение. Сжатие вдоль оси  $a$  могло явиться следствием перестройки структуры в пределах данного структурного типа.

### Гидроборацит

$\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , моноклинная сингония, пр. гр.  $P2/c$ ,  $a = 11,75$ ,  $b = 6,67$ ,  $c = 8,24$  Å,  $\beta = 102,5^\circ$ ,  $Z = 2$ .

Терморентгеновским, термическим и ИК-спектроскопическим методами установлено [55], что гидроборацит сохраняется до  $300 \pm 20^\circ\text{C}$ , основная масса воды выделяется от 300 до  $320^\circ\text{C}$ , конституционная вода — в интервале  $320\text{—}500^\circ\text{C}$ ; при  $750^\circ\text{C}$  кристаллизуются  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  и ромбическая модификация  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ , которые плавятся при  $940^\circ\text{C}$ ; процесс термического разложения гидроборацита в среде воздуха необратим.

В [57] терморентгеновски показано, что гидроборацит устойчив до  $270^\circ\text{C}$ , затем разлагается с образованием аморфной фазы. Параметры элементарной ячейки определены МНК по 22—24 пикам, выбранным на уточненной дебаеграмме. Температурная зависимость линейных параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å), угла  $\beta$  (градус) и объема  $V$  (Å<sup>3</sup>) ячейки описывается полиномами не выше первой степени:

$$a = 11,749 + 0,189 \cdot 10^{-3}t;$$

$$b = 6,667 + 0,117 \cdot 10^{-3}t;$$

$$c = 8,235 + 0,084 \cdot 10^{-3}t; \quad \beta = 102,47^\circ;$$

$$V = 629,9 + 27,42 \cdot 10^{-3}t.$$

Коэффициенты теплового расширения ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ):

$$\alpha_{11} = 16,2; \quad \alpha_{22} = 17,5; \quad \alpha_{33} = 10,1;$$

$$\mu = c^{\wedge} \alpha_{33} = 6,2^{\circ};$$

$$\alpha_p = 0; \quad \alpha_v = 43,8; \quad \alpha_a = 16,1;$$

$$\alpha_c = 10,2.$$

При нагревании структура слабо расширяется вдоль оси  $c$ , сильнее вдоль  $a$  и  $b$ ; объем ячейки увеличивается, угол  $\beta$  практически не изменяется.

Структура [5] содержит бесконечные борокислородные цепочки (В-цепочки), вытянутые вдоль оси  $c$  (рис. 3.17, б). Как и в колеманите, звено цепочки состоит из двух тетраэдров и треугольника, соединенных в тройное кольцо  $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ . В-цепочки связаны через Са. Mg-октаэдры, соединенные друг с другом через общие  $\text{H}_2\text{O}$ -вершины, образуют Mg-цепочки, вытянутые вдоль оси  $c$ . В-цепочки сочленяются с Mg-цепочками вдоль осей  $a$  и  $b$  одинаково — через вершины полиэдров (рис. 3.17, в). Этим обусловлена совершенная спайность по (100) и (010).

Таким образом, наименьшее тепловое расширение гидроборациита вдоль оси  $c$  объясняется расположением вдоль этого направления В- и Mg-цепочек, в связи с чем ему соответствуют наиболее прочные связи. Сходный характер теплового расширения вдоль осей  $a$  и  $b$  определяется одинаковым сочленением В- и Mg-цепочек вдоль этих осей.

### Закономерности для цепочечных боратов

Структура гидроборациита сходна со структурой колеманита. Общими чертами термических деформаций этих структур являются сходное объемное расширение:  $43,8 \cdot 10^{-6}$  для гидроборациита и  $49 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$  (среднее значение по температуре) для колеманита, а также наименьшее расширение вдоль цепочек: ось  $c$  в гидроборациите и ось  $a$  в колеманите. Но в колеманите анизотропия деформаций доходит до значительного отрицательного расширения вдоль цепочек ( $\alpha_a = -10,4 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), в то время как в гидроборациите расширение вдоль цепочек оказывается положительным и имеет значительную величину ( $\alpha_c = 10,2 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ). Для колеманита сжатие вдоль оси  $a$  могло явиться следствием перестройки структуры, например гофрировки цепочек. Подобная гофрировка оказывается невозможной в гидроборациите, где кроме зигзагообразных В-цепочек присутствуют параллельные им прямые Mg-цепочки. Поскольку Mg-октаэдры лежат в плоскости скольжения  $c$ , то их центры фиксированы на оси  $c$ , что не допускает гофрировку Mg-цепочек и возможное в связи с этим отрицательное тепловое расширение.

Можно заключить, что добавление в структуру, построенную из зигзагообразных В-цепочек (колеманит), прямых Mg-цепочек

(гидроборацит) изменило характер термических деформаций: резко анизотропные деформации колеманита ( $\Delta = \alpha_{\max} - \alpha_{\min} = 33,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) сменяются умеренными деформациями гидроборацита ( $\Delta = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Иными словами, для цепочечных боратов характерно наименьшее тепловое расширение вдоль цепочек. В тех случаях, когда форма цепочек не фиксирована симметрией (колеманит), цепочки допускают гофрировку структуры, следствием чего может быть резко анизотропный характер термических деформаций вплоть до сжатия по некоторым направлениям. Цепочки, форма которых фиксирована симметрией (гидроборацит), не допускают гофрировку структуры и определяют умеренно анизотропный характер ее деформаций.

### 3.7. КАРБОНАТЫ, НИТРАТЫ

Атом углерода  $\text{C}^{4+}$  ( $R = 0,15 \div 0,20 \text{ \AA}$ ) образует с кислородом треугольные радикалы  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . Эти радикалы соединяются с двухвалентными катионами в наиболее распространенных в природе карбонатах групп кальцита и арагонита. Для атома азота  $\text{N}^{5+}$  ( $0,15 \text{ \AA}$ ) сходные треугольные радикалы  $(\text{NO}_3)^-$  в сочетании со щелочными металлами образуют соединения, принадлежащие к структурным типам кальцита и арагонита. Термические деформации некоторых минералов этих групп представлены в табл. 3.12. Сведения о деформациях косоугольных карбонатов в литературе редки. Ниже приведены, в частности, результаты изучения термических деформаций малахита.

#### Малахит

$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/a$ ,  $a = 9,50$ ,  $b = 11,94$ ,  $c = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98,7^\circ$ ,  $Z = 4$ . Островной карбонат с треугольными радикалами  $(\text{CO}_3)^{2-}$  и дополнительными анионами  $(\text{OH})^-$ .

Терморентгеновски исследован [39] синтетический малахит. В комнатных условиях изучался также природный малахит. Дебаеграмма уточнена, что позволило выбрать 24 пика для вычисления параметров элементарной ячейки МНК.

При нагревании в среде воздуха малахит разлагается в интервале  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  с образованием тенорита. Структура расширяется вдоль всех осей, угол  $\beta$  увеличивается. Линейная аппроксимация дает следующие результаты для линейных параметров ( $\text{\AA}$ ), угла  $\beta$  (градус) и объема ( $\text{\AA}^3$ ) ячейки:

$$a = 9,494 + 0,20 \cdot 10^{-3}t;$$

$$b = 11,943 + 0,14 \cdot 10^{-3}t; \quad c = 3,248 + 0,11 \cdot 10^{-3}t;$$

$$\beta = 98,72 + 1,55 \cdot 10^{-3}t;$$

$$V = 364,04 + 23,2 \cdot 10^{-3}t.$$

Коэффициенты теплового расширения ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ):

$$\begin{aligned}\alpha_{11} &= 40,9; & \alpha_{22} &= 11,8; \\ \alpha_{33} &= 10,4; & \mu = c^{\wedge} \alpha_{33} &= 62,6^{\circ}; \\ \alpha_{\beta} &= 1,6; & \alpha_{\gamma} &= 66,6; \\ \alpha_a &= 21,0; & \alpha_c &= 34,3.\end{aligned}$$

Термические деформации имеют резко анизотропный характер, причем коэффициенты  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$  практически равны между собой и в 4 раза меньше коэффициента  $\alpha_{11}$ . Ось  $\alpha_{22}$  совпадает с осью симметрии ( $b$ ), направление оси  $\alpha_{33}$  практически совпадает ( $\pm 0,5^{\circ}$ ) с направлением  $[102]$ , ось  $\alpha_{11}$  — с нормалью к плоскости ( $20\bar{1}$ ).

Поскольку измерение термических деформаций малахита выявило особую роль плоскости ( $20\bar{1}$ ) — она содержит две главные оси тензора деформаций, т. е. является одной из координатных плоскостей тензора, то представляет интерес анализ структурной роли этой плоскости. На рис. 4.8 представлены проекции структуры малахита [264] вдоль направлений главных осей тензора термических деформаций  $\alpha_{22}$  [на плоскость ( $ac$ ), рис. 4.8,  $a$ ] и  $\alpha_{11}$  [на плоскость ( $20\bar{1}$ ), рис. 4.8,  $b$ ]. Вдоль плоских сеток ( $20\bar{1}$ ) можно выделить области или слои, плотно заполненные атомами, и «пустоты» между ними (рис. 4.8,  $a$ ).

Слои (рис. 4.8,  $b$ ) содержат плоскости искаженных октаэдров меди ( $\text{Cu}(1) - \text{O}(1) - \text{O}(4) - \text{O}(2) - \text{O}(5)$  и  $\text{Cu}(2) - \text{O}(5) - \text{O}(2) - \text{O}(4) - \text{O}(3)$ ) с четырьмя (из шести) самыми короткими ( $\sim 2,0$  Å) связями  $\text{Cu}-\text{O}$ , плоские группы  $\text{CO}_3$  и связи  $\text{O}-\text{H}$ , причем плоскости полиэдров меди и групп  $\text{CO}_3$  почти параллельны плоскости ( $20\bar{1}$ ). Плоскости разноименных полиэдров меди в слое попарно связаны ребрами  $\text{O}(2) - \text{O}(5)$  и вершинами  $\text{O}(4)$  так, что образуются цепи неправильной формы, которые соединяются группами  $\text{CO}_3$  в слои, параллельные плоскостям ( $20\bar{1}$ ). Две оставшиеся длинные ( $\sim 2,4$  Å) связи  $\text{Cu}-\text{O}$  соединяют соседние слои.

Слоистый характер структуры малахита не отмечался в литературе. Между тем о слоистости свидетельствует и проявление малахитом совершенной спайности по ( $20\bar{1}$ ). Осуществленное недавно уточнение структуры малахита показало [264], что амплитуды тепловых колебаний всех атомов в этой структуре минимальны в слое ( $20\bar{1}$ ) и почти в 2 раза больше вдоль нормали к слою. Эллипсоиды тепловых колебаний воспроизведены на рис. 4.8. Вычисленные по результатам работы [264] средние квадратические значения амплитуд тепловых колебаний атомов [39] приводятся ниже (п. 4.18).

В формировании слоев ( $20\bar{1}$ ) принимают участие короткие связи  $\text{Cu}-\text{O}$  и связи  $\text{C}-\text{O}$  в группах  $\text{CO}_3$ . Тот факт, что слои испытывают слабое практически изотропное тепловое расширение, свидетельствует о значительной прочности перечисленных связей.



С другой стороны, в направлении  $\perp (20\bar{1})$ , где имеется лишь система длинных связей  $\text{Cu—O}$ , тепловое расширение оказывается в 4 раза больше, т. е. длинные ( $\sim 2,4 \text{ \AA}$ ) связи  $\text{Cu—O}$  значительно слабее связей  $\text{C—O}$  и коротких связей  $\text{Cu—O}$ .

Сходный характер расширения ярко выражен у кальцита, в структуре которого треугольники  $\text{CO}_3$  ориентированы перпендикулярно к оси третьего порядка, и в этой плоскости коэффициент теплового расширения имеет отрицательное значение, в то время как параллельно оси он достаточно велик (см. табл. 3.12).

Можно предположить, что и в других карбонатах, у которых группы  $\text{CO}_3$  имеют предпочтительную ориентировку, наибольшее тепловое расширение происходит в направлении, перпендикулярном к плоскости этих групп, наименьшее — в плоскости треугольника  $\text{CO}_3$ .

Сопоставление структуры и свойств малахита дано в п. 4.18.

### Закономерности для карбонатов и нитратов

Сравнительный анализ теплового расширения карбонатов и нитратов (табл. 3.12) позволяет выявить следующие закономерности типа состав — структура — свойства кристаллов.

Значительно более высокое тепловое расширение нитратов по сравнению с карбонатами можно объяснить более высокой валентностью азота  $\text{N}^{5+}$  относительно углерода  $\text{C}^{4+}$  и потому большим усилием связи в треугольнике  $[\text{NO}_3]^-$  и его меньшим остаточным зарядом для связей вне треугольника, чем в радикалах  $[\text{CO}_3]^{2-}$ . Последнее обстоятельство оказывается решающим, поскольку тепловое расширение определяется прежде всего наименее прочными связями. В главе 6 показано, что это положение в общих чертах справедливо для различных классов кислородных соединений.

Отрицательное тепловое расширение кристаллов (сжимаемость при нагревании) впервые наблюдал Э. Митчерлих 160 лет назад на кальците перпендикулярно к его главной оси наряду с расширением вдоль этой оси [64, с. 328]. Резкая анизотропия термических деформаций характерна для многих других карбонатов, а также нитратов сходного строения. Анизотропия обусловлена плоским строением координационных радикалов  $\text{CO}_3$  и  $\text{NO}_3$  и их предпочтительной ориентировкой в структуре. Большинство карбонатов и нитратов имеют слоистые структуры, в которых треугольные радикалы совместно с катионами образуют прочные слои. Наиболее ярко слоистость проявляется в минералах структурного типа кальцита. Тепловое расширение слоя имеет незначительную величину (в среднем  $n \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  для структурного типа кальцита, где  $n$  — первые единицы), в то время как перпендикулярно к слою оно оказывается на половину или на целый порядок больше.

Слоистое строение характерно и для малахита. Примечательно, что эта особенность малахита не отмечалась в кристалло-

ТАБЛИЦА 3.12

Коэффициенты теплового расширения некоторых карбонатов и нитратов  $\alpha = A_0 + A_1 t + A_2 t^2$

Минерал	Сингония, ось	$A_0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$A_1 \cdot 10^{-9} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$	$A_2 \cdot 10^{-11} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$	$t, ^\circ\text{C};$ $\mu = \text{с}^\circ\text{—}u_{33}$	Литература
---------	---------------	--	--	---	--	------------

## Структурный тип кальцита

Кальцит	Тригональная, <i>a</i>	—3,660	—0,7112	—0,3339	28—524	[238]
СаСО <sub>3</sub>	<i>c</i>	24,67	17,42	—0,5141		
Магнезит	Тригональная, <i>a</i>	5,02	24,3		20—70	[189]
МgСО <sub>3</sub>	<i>c</i>	20,0	33,9			
Доломит	Тригональная, <i>a</i>	3,37	19,3		20—70	[209]
Са, Мg) СО <sub>3</sub>	<i>c</i>	19,1	36,8			
Идерит	Тригональная, <i>a</i>	6,05	917,0		20—70	[189]
СеСО <sub>3</sub>	<i>c</i>	18,2	25,5			
Фатриевая	Тригональная, <i>a</i>	6,82	14,4	18,2	27—300	[236]
Нлитра NaNO <sub>3</sub>	<i>c</i>	135,60	—756,4	523		

## Структурный тип арагонита

Арагонит	Ромбическая, <i>a</i>	9,87	—8,375	—11,3	—100—0	[156]
СаСО <sub>3</sub>	<i>b</i>	15,88	9,17	—23,05		
	<i>c</i>	32,40	7,33	—40,7		
Калиевая селитра KNO <sub>3</sub>	Ромбическая, <i>a</i>	19,7	34	0	20—100	[157]
	<i>b</i>	166	470	0		
	<i>c</i>	297	—116	0		

## Структурный тип малахита

Малахит	Моноклинная, 11	40,9			20—200	[39]
Си <sub>2</sub> СО <sub>3</sub> (ОН) <sub>2</sub>	22	11,8			$\mu = 62,6^\circ$	
	33	10,4				

химической и минералогической литературе. Но слабое тепловое расширение в плоскости (20 $\bar{1}$ ) ( $11 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) и сильное расширение вдоль нормали к ней ( $41 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) привлекают внимание к этой плоскости. Анализ структуры позволил выявить слои, параллельные (20 $\bar{1}$ ). Слоистость подтверждается существованием в малахите спайности по (20 $\bar{1}$ ). Этот случай может служить примером нетипичного — «обратного» — влияния на понимание зависимости «структура — свойства» кристаллов: измерение физического свойства химического соединения способствует более глубокому пониманию его кристаллической структуры.

## 3.8. СИЛИКАТЫ И АЛЮМОСИЛИКАТЫ

Основной структурной единицей в силикатах является тетраэдр  $[\text{Si}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$ , среднее усилие связи Si—O в котором равно 1, т. е. половине заряда кислорода. Это позволяет атому O образовывать связи с двумя атомами Si, т. е. соединять тетраэдры через общие вершины в полиионы разного размера и разной формы: пары тетраэдров, кольца, цепи, ленты, слои, каркасы и т. п. Результа-

том является значительное разнообразие кристаллических структур силикатов. Разнообразие становится исключительным вследствие широко проявляющегося в природе замещения кремнекислородных тетраэдров тетраэдрами  $[Al^{3+}O_4]^{5-}$  с образованием алюмосиликатов.

Термические деформации и превращения основных породобразующих силикатов и алюмосиликатов в общих чертах изучены [89, 197, 209, 258 и др.]. В этом разделе приводятся результаты дальнейших исследований деформаций, главным образом для наиболее общего и сложного случая косоугольных кристаллов. Объектами исследований являются турмалины, пироксены, кварц, полевые шпаты и цеолиты как представители кольцевых, цепочечных и каркасных структур.

Обзор по тепловому расширению распространенных островных силикатов (гранаты, андалузит, кианит и др.) дан в [258, XI].

### 3.8.1. КОЛЬЦЕВЫЕ СИЛИКАТЫ

Тетраэдры  $SiO_4$  соединяются через общие вершины в кольца  $Si_3O_9$  (бенитоит),  $Si_4O_{12}$  (аксинит),  $Si_6O_{18}$  (берилл, турмалин, кордиерит и его высокотемпературная модификация индиалит) и т. п. Сложные термические деформации бериллов описаны в работе [222]. Рассмотрим поведение при нагревании минералов другой важной группы кольцевых силикатов — турмалинов.

#### Группа турмалина

Сингония тригональная, пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 15,9$ ,  $c = 7,1$  Å,  $Z = 3$ ; химический состав переменен, наиболее распространены члены двух изоморфных рядов Fe—Mg (шерл — дравит) и Fe—Li, Al (шерл — эльбаит), четыре представителя которых (табл. 3.13) изучены в работе [123].

**Фазовые превращения.** При нагревании в среде воздуха со средней скоростью  $100^\circ C/ч$  изученные образцы турмалина распадаются в различных интервалах температуры от  $825$  до  $995^\circ C$ . Продукты распада всех образцов содержат рентгеноаморфную фазу и муллит. По обр. 3, содержащему Mg, образуется гиперстен, по Li, Al-турмалину (обр. 1) — сподумен. Содержание аморфной фазы уменьшается с ростом температуры. Вновь образовавшиеся кристаллические фазы сохраняются до максимальной температуры нагревания  $1000^\circ C$ .

Пониженная температура начала распада турмалина, содержащего Mg (обр. 3), подтверждает результат термического изучения [61], согласно которому распад дравитов (Mg-турмалинов) начинается при  $680^\circ C$ , в то время как для шерлов (Fe-турмалинов) соответствующий эндотермический эффект фиксируется в интервале  $930—1050^\circ C$ . Заканчивается распад всех образцов при  $975—995^\circ C$ .

**Термические деформации.** Параметры гексагональной ячейки определены МНК по 10 (обр. 1) и 20—30 (обр. 2—4) пикам.

ТАБЛИЦА 3.13

## Термические фазовые превращения турмалинов \*

Образец	Интервал температур распада турмалина, °C		Температура начала образования фаз, °C		
	Начало	Окончание	Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\alpha$ -сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$	Аморфная фаза
1	925 ± 30	975 ± 15	925 ± 30	975 ± 30	925 ± 30
2	965 ± 15	975 ± 15	965 ± 15	—	965 ± 15
3	825 ± 50	975 ± 15	825 ± 50	—	825 ± 50
4	975 ± 15	995 ± 15	975 ± 15	—	975 ± 15

\* Химический состав образцов по [32]: обр. 1  $(\text{Na}_{0,52}\text{Ca}_{0,08}\text{K}_{0,02})_{0,52} \cdot (\text{Al}_{2,16}\text{Li}_{0,52}\text{Mn}_{0,23}\text{Fe}^{3+}_{0,02})_{2,93}\text{Al}_{6,00}\text{B}_{2,94}\text{Si}_{6,07}\text{O}_{27}(\text{OH}_{2,99}\text{O}_{0,92}\text{F}_{0,09})_{4,00}$ ; обр. 2  $(\text{Na}_{0,35}\text{Ca}_{0,02})_{0,37}(\text{Fe}^{2+}_{0,70}\text{Mn}_{0,03}\text{Al}_{1,64}\text{Li}_{0,62}\text{Ti}_{0,01})_{3,00}$ ;  $\text{Al}_{6,00}\text{B}_{3,00}\text{Si}_{6,00}\text{O}_{27}(\text{OH}_{3,95}\text{O}_{0,03})_{4,00}$ ; обр. 3  $(\text{Na}_{0,65}\text{Ca}_{0,14})_{0,79}(\text{Fe}^{2+}_{0,56}\text{Fe}^{3+}_{0,10}\text{Mg}_{1,15}\text{Mn}_{0,18}\text{Al}_{0,86} \cdot \text{Li}_{0,16})_{3,01}\text{Al}_{6,00}\text{B}_{3,00}\text{Si}_{6,00}\text{O}_{27}(\text{OH}_{3,25}\text{O}_{0,75})_{4,00}$ ; обр. 4  $(\text{Na}_{0,65}\text{Ca}_{0,02})_{0,67}(\text{Fe}^{2+}_{0,98}\text{Al}_{1,30}\text{Li}_{0,71}\text{Mg}_{0,01})_{3,00}\text{Al}_{6,00} \cdot \text{B}_{3,00}\text{Si}_{6,00}\text{O}_{27}(\text{OH}_{3,72}\text{O}_{0,28})_{4,00}$ .

Ячейку минимального объема имеет обр. 1, содержащий 2,16 Al в Y-октаэдре по сравнению с 0,86—1,64 в других образцах. Зависимость от температуры параметров ячейки (рис. 3.18, а) и коэффициентов теплового расширения (табл. 3.14) описывается полиномами вида (2.3) не выше второй степени, зависимость параметра  $c$  — полиномами вида (2.4а).

Для обр. 1 зависимость параметров ячейки от температуры в пределах погрешностей измерения линейна, для остальных образцов нелинейна. Поскольку обр. 1 не содержит двухвалентного железа, а другие образцы его содержат, то нелинейность связывали прежде всего с присутствием ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а термические деформации рассматривали как сумму теплового расширения и химических деформаций, происходящих за счет замещения  $\text{Fe}^{2+}$  ионом  $\text{Fe}^{3+}$ . Тепловое расширение наблюдали на обр. 1 (рис. 3.18, а, обр. 1). Оно проявляется наиболее интенсивно вдоль главной оси:  $\alpha_c > \alpha_a$ .

**Химические деформации.** Для железистых ( $\text{Fe}^{2+}$ ) турмалинов при 400—500 °C начинается окисление железа. Происходящее при этом замещение двухвалентного железа (расстояния  $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} = 2,14 \text{ \AA}$ ) трехвалентным ( $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} = 2,01 \text{ \AA}$ ) [201] сопровождается уменьшением параметра  $a$  (см. рис. 3.18, а). Уменьшение 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. Сохранение валентного баланса может достигаться одновременным замещением групп  $\text{OH}^-$  ионами  $\text{O}^{2-}$ . В интервале 550—650 °C для разных образцов эти 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 (см. рис. 3.18, а).

На параметр  $c$  обе компоненты воздействуют равнонаправленно, поэтому тепловое увеличение параметра  $c$  резко возрастает при высоких температурах. Поскольку возрастание параметра  $c$  частично компенсируется уменьшением параметра  $a$ , то температурные изменения объема турмалина близки к линейным.

**Структурный аспект деформаций.** В структуре турмалина (см. рис. 3.18, б) можно выделить «антигоритовые» фрагменты, состоящие из трех октаэдров  $Y$  (Mg, Fe, Li, Al), над которыми располагается кольцо из шести Si-тетраэдров. Эти три октаэдра  $Y$  окружены шестью октаэдрами  $Z$  (обычно Al, реже Fe, Cr), которые в виде колонок, вьющихся вокруг осей  $3_1$  и  $3_2$ , соединяют антигоритовые фрагменты в единый каркас. Октаэдры типа  $Y$  и  $Z$  в слое дополнительно связаны треугольниками  $BO_3$ . В центре между антигоритовыми элементами на оси  $Z$  располагается Na, который может частично замещаться кальцием.

По данным структурного анализа ионы  $Fe^{2+}$  ( $R = 0,80 \text{ \AA}$ ) занимают октаэдры типа  $Y$  ([32], обр. 2—4). После окисления железа ионы  $Fe^{3+}$  ( $R = 0,67 \text{ \AA}$ ) уменьшают размеры этих октаэдров. Показано [32], что уменьшение размеров октаэдров  $Y$  приводит к уменьшению параметра  $a$ . Это и происходит при нагревании турмалинов, содержащих двухвалентное железо (см. рис. 3.18, а, обр. 2—4).

Показано также, что на параметр  $c$  размер полиэдра  $Y$  практически не влияет. Величина этого параметра определяется в основном размером октаэдра  $Z$ , в чем и следует искать причину резкого возрастания температурной зависимости параметра  $c$  в области высоких температур.

Увеличение содержания трехвалентного железа в октаэдрах  $Y$  вызывает изменение конфигурации кольца тетраэдров. Так, в образцах 2—4 при комнатной температуре кольцо имеет форму, близкую к правильному гексагону ( $\delta < 0,005$ , где  $\delta$  — параметр искажения гексагона, см. [163]). А в структуре бюргерита, содержащего в октаэдрах  $Y$  только  $Fe^{3+}$ , наблюдается максимальное для турмалинов искажение кольца тетраэдров ( $\delta = 0,038$  [163]). Такое искажение кольца тетраэдров приводит к тому, что внешние атомы кислорода O7 кольца смещаются в противоположные стороны. Эти атомы, являясь также вершинами октаэдра  $Z$ , обуславливают «разбегание» его вершин (см. рис. 3.18, б, стрелки) и за счет этого увеличение размера октаэдра  $Z$ .

Таким образом, окисление железа, происходящее при нагревании турмалинов, вызывает увеличение содержания ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрах  $Y$ , что приводит к дополнительному, по сравнению с

Рис. 3.18. Термические деформации и кристаллическая структура турмалинов. а — зависимость параметров и объема элементарной ячейки от температуры; б — изображение структуры в плоскости, перпендикулярной к оси  $c$ ; в — изображение структуры в плоскости, параллельной оси  $c$ , в сопоставлении с фигурой коэффициентов расширения и ориентировкой осей оптической индикатрисы в этой плоскости.  
1 — октаэдры  $Z$ ; 2 — октаэдры  $Y$ .

### Температурная зависимость параметров ячейки и коэффициентов теплового расширения

Обра- зец	Пара- метр	Изменения в интервале 20—900 °С			Значения $\alpha$ ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) при некоторых температурах, °С			
		параметров (Å) и объема (Å <sup>3</sup> ) элементарной ячейки	коэффициентов температурного расширения $\alpha$ , °C <sup>-1</sup>	20	300	600	800	
1	<i>a</i>	$15,793 + 0,106 \cdot 10^{-3}t$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	6,7				
	<i>c</i>	$7,082 + 0,096 \cdot 10^{-3}t$	$13 \cdot 10^{-6}$	13				
	<i>V</i>	$1529,7 + 40,1 \cdot 10^{-3}t$	$26 \cdot 10^{-6}$	26				
2	<i>a</i>	$15,906 + 0,119 \cdot 10^{-3}t + 0,0257 \cdot 10^{-6}t^2 - 0,114 \cdot 10^{-9}t^3$	$7,5 \cdot 10^{-6} + 3,2 \cdot 10^{-9}t - 2,1 \cdot 10^{-11}t^2$	7,6	6,6	1,7	-3,4	
	<i>c</i>	$7,217 - 1,284 \cdot 10^{-3}(902 - t)^{0,6361}$	$0,114 \cdot 10^{-3}(902 - t)^{-0,3639}$	9,7	11,1	14,2	21,2	
	<i>V</i>	$1559,6 + 42,8 \cdot 10^{-3}t - 11,0 \cdot 10^{-6}t^2$	$27 \cdot 10^{-6} - 14 \cdot 10^{-9}t$	26,7	22,8	18,6	15,8	
3	<i>a</i>	$15,924 + 0,178 \cdot 10^{-3}t - 0,133 \cdot 10^{-6}t^2$	$11,0 \cdot 10^{-6} - 16,6 \cdot 10^{-9}t$	10,7	6,0	1,0	-2,3	
	<i>c</i>	$7,247 - 2,044 \cdot 10^{-3}(902 - t)^{0,5676}$	$0,161 \cdot 10^{-3}(902 - t)^{-0,4324}$	7,2	10,0	13,6	21,7	
	<i>V</i>	$1570,5 + 42,2 \cdot 10^{-3}t - 9,98 \cdot 10^{-6}t^2$	$26,6 \cdot 10^{-6} - 12,6 \cdot 10^{-9}t$	26,3	22,8	19,0	16,5	
4	<i>a</i>	$15,918 + 0,135 \cdot 10^{-3}t - 0,120 \cdot 10^{-6}t^2$	$8,5 \cdot 10^{-6} - 15,0 \cdot 10^{-9}t$	8,2	4,0	-0,5	-3,5	
	<i>c</i>	$7,209 - 0,9986 \cdot 10^{-3}(901 - t)^{0,6580}$	$0,0918 \cdot 10^{-3}(901 - t)^{-0,342}$	9,0	10,3	13,0	18,9	
	<i>V</i>	$1563,0 + 35,7 \cdot 10^{-3}t - 11,4 \cdot 10^{-6}t^2$	$23,0 \cdot 10^{-6} - 14,0 \cdot 10^{-9}t$	22,7	18,8	14,6	11,8	

тепловым расширением, увеличению размера октаэдров  $Z$  и за счет этого к резкому возрастанию параметра  $c$  в области температур 600—900 °С.

**Сопоставление термических деформаций с другими свойствами.** Большее тепловое расширение турмалина вдоль оси  $c$  подтверждает правомочность рассмотрения структуры турмалина как слоистой, состоящей из «пакетов», перпендикулярных к оси  $c$  [32]. Связь между пакетами оказывается слабее, чем в плоскости пакета, а расширение значительнее (рис. 3.18, *в*). Кроме того, направлению, перпендикулярному к пакетам, соответствует наименьшая ось индикатрисы  $n_p = 1,610 \div 1,650$ , в то время как плоскости пакета отвечает большая ось  $n_g = 1,635 \div 1,675$  [145] (см. рис. 3.18, *в*).

**Заключение по турмалинам.** Терморентгеновское исследование турмалинов позволило уточнить их термические фазовые превращения и получить сведения о термических и химических ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) деформациях.

В среде воздуха турмалины устойчивы до 825—995 °С в зависимости от состава; продуктами распада являются муллит и рентгеноаморфная фаза, для магнезиальных разновидностей — также гиперстен, для литиевых — сподумен.

При изменении температуры до 400 °С происходит лишь тепловое расширение, которое оказывается более значительным вдоль главной оси.

В железистых ( $\text{Fe}^{2+}$ ) разновидностях выше 400 °С начинается окисление железа, т. е. замещение по схеме  $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$ . Результатом является сжатие вдоль оси  $a$  с компенсацией теплового расширения при 550 °С (обр. 4) и 650 °С (обр. 2, 3). Для параметра  $c$  температурное возрастание резко усиливается при высоких температурах; изменения объема близки к линейным. Анизотропия описываемых химических деформаций отражает дополнительное увеличение размера октаэдра  $Z$  за счет разворота тетраэдров в кольце вследствие уменьшения размера октаэдра  $Y$  при замещении  $\text{Fe}^{2+}$  ионом  $\text{Fe}^{3+}$ .

Направления наибольшего теплового расширения, наибольших амплитуд тепловых колебаний атомов и наименьшего радиуса-вектора оптической индикатрисы в структуре турмалина совпадают между собой и оказываются перпендикулярными к пакетам структуры (001).

### 3.8.2. ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СИЛИКАТЫ

Приведены экспериментальные данные по клинопироксенам. Обзор по тепловому расширению ортопироксенов дан в [258, IX], по силлиманиту и муллиту — в [258, XI].

#### Группа пироксенов

Зависимость параметров моноклинной ячейки от температуры для шести клинопироксенов (акмит  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ , диопсид



$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , геденбергит  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ , жадеит  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  и юриит  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ ) изучена в работе М. Камерон и соавторов [168] методом монокристалльной рентгенографии. Эти данные использованы в работах [1, 158] для вычисления тензоров деформаций.

Перечисленные соединения принадлежат структурному типу диопсида, пр. гр.  $C2/c$ . Основу структуры составляют одинарные цепочки состава  $(\text{SiO}_3)_\infty$ , вытянутые параллельно оси  $c$ . Катионы располагаются в относительно правильных октаэдрах  $M1$  и неправильных 8-вершинниках  $M2$ .

Анализ графиков зависимости параметров ячейки от температуры, приведенных в работе [168], показывает, что расширение клинопироксенов минимально вдоль оси  $c$ . Это, казалось бы, согласуется с их кристаллическим строением: вдоль оси  $c$  расположены цепочки кремнекислородных тетраэдров, прочность связей в которых максимальна. Вычисление параметров тензора показывает, что направление максимального расширения структуры клинопироксенов, как правило, не совпадает с осью  $c$ .

Исходными данными для вычисления параметров тензора служили коэффициенты полиномов, описывающих зависимость параметров от температуры (табл. 3.15). Зависимость параметров тензора от температуры представлена в табл. 3.16 (графики даны в [1]). Термические деформации изученных клинопироксенов сходны между собой: расширение максимально вдоль оси  $b$  ( $\alpha_{22}$ ) и значительно меньше в плоскости моноклинности ( $ac$ ) ( $\alpha_{11}, \alpha_{33}$ ).

На фигурах коэффициентов термических деформаций плоскости моноклинности (см. рис. 8.2) виден резко анизотропный характер деформаций кальциевых пироксенов ( $a, b$ ), вплоть до отрицательного расширения по некоторым направлениям (заштрихованные области), и менее анизотропный для щелочных пироксенов ( $b - e$ ). В связи с этим можно предположить, что кальциевые клинопироксены в большей степени способствуют разуплотнению горных пород в условиях метасоматоза, чем щелочные. Ось наименьшего расширения  $\alpha_{33}$  меняет ориентировку от биссектрисы угла  $\beta$  или  $180^\circ - \beta$  до оси  $c$ . Ее ориентировка коррелирует с величиной коэффициента  $\alpha_\beta$ . Для диопсида при комнатной температуре значение  $\alpha_\beta$  велико (см. табл. 3.16) и ось  $\alpha_{33}$  ориентирована вдоль биссектрисы угла  $\beta$ . При нагревании коэффициент уменьшается практически до нуля и ось  $\alpha_{33}$  приближается к оси  $c$  (см. рис. 8.2,  $a$ ).

У геденбергита значение  $\alpha_\beta$  велико и мало зависит от температуры, поэтому ось  $\alpha_{33}$  при всех температурах близка к биссектрисе угла  $\beta$  (см. рис. 8.2,  $b$ ). Для остальных силикатов величина  $\alpha_\beta$  не меняется с температурой и соответственно фигуры коэффициентов теплового расширения также постоянны (см. рис. 8.2,  $b - e$ ). В ряду сподумен, юриит, акмит и жадеит величина  $\alpha_\beta$  уменьшается и ось  $\alpha_{33}$  приближается к оси  $c$ .

ТАБЛИЦА 3.15

Коэффициенты полиномов  $A = A_0 + A_1 t + A_2 t^2$ ,  
описывающих зависимость параметров элементарной ячейки  
клинопироксенов от температуры

Параметры	$A_0$	$A_1, 10^{-3}$	$A_2, 10^{-6}$	$A_0$	$A_1, 10^{-3}$
Диопсид				Юрит	
$a, \text{\AA}$	9,746	0,073	0	9,576	0,057
$b, \text{\AA}$	8,905	0,175	0	8,719	0,083
$c, \text{\AA}$	5,250	0,035	0	5,266	0,021
$\beta$ , градус	105,63 *	1,00	-0,65	107,37	-0,21
$V, \text{\AA}^3$	438,6	14,1	0	419,6	8,7
Геденбергит				Акмит	
$a, \text{\AA}$	9,842	0,071	0	9,657	0,069
$b, \text{\AA}$	9,017	0,159	0	8,792	0,104
$c, \text{\AA}$	5,245	0,031	0	5,293	0,023
$\beta$ , градус	104,73 **	0,77	-0,23	107,41	-0,15
$V, \text{\AA}^3$	450,0	12,9	0	428,8	10,4
Сподумен				Жадент	
$a, \text{\AA}$	9,460	0,036	0	9,421	0,078
$b, \text{\AA}$	8,387	0,093	0	8,561	0,086
$c, \text{\AA}$	5,217	0,025	0	5,219	0,030
$\beta$ , градус	110,16	-0,37	0	107,57	0
$V, \text{\AA}^3$	388,5	3,6	0	401,4	9,9

\* Начиная с 760 °C  $\beta = 106,00$ .

\*\* Начиная с 760 °C  $\beta = 104,85 + 0,42 \cdot 10^{-3} t$ .

ТАБЛИЦА 3.16

Значения коэффициентов термических деформаций  $\alpha (10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$   
клинопироксенов при разных температурах

Минерал	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\mu$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_\beta$	$\alpha_V$	$\Delta$
Диопсид	20	13,6	19,6	-4,1	52°	7,5	6,7	9,3	29,1	1,82
	400	10,3	19,5	1,5	50	7,5	6,7	4,5	31,3	0,85
	700	7,7	19,4	6,0	39	7,5	6,7	0,8	33,1	0,15
	740	7,5	19,3	6,5	26	7,5	6,7	0,2	33,3	0,09
	760—1000	7,5	19,3	6,7	8	7,5	6,7	0,0	33,4	0,07
Геденбергит	20	11,7	17,6	-2,0	50	7,2	6,0	7,3	27,4	1,5
	400	10,5	17,5	-0,1	49	7,2	6,0	5,6	28,0	1,14
	800—1000	9,4	17,4	1,8	48	7,2	5,9	4,0	28,5	0,8
Сподумен	20—760	9,0	11,1	2,0	-39	3,8	4,7	-3,3	22,0	0,76
Юрит	20—600	7,7	9,4	3,3	-21	6,0	3,9	-2,0	20,5	0,64
Акмит	20—800	8,2	11,8	4,1	-14	7,1	4,3	-1,4	24,1	0,6
Жадент	20—800	8,3	10,0	5,6	9	8,2	5,7	0,0	23,9	0,33

Таким образом, характер деформации плоскости моноклинности ( $ac$ ) определяется прежде всего изменением угла моноклинности  $\beta$ .

Параметры тензора деформаций диопсида (см. табл. 3.16) в общих чертах сходны с результатами работы [187], но в ней не выявлены отдельные детали, в частности закономерности изменения угла  $\beta$  с температурой.

Изменения угла  $\beta$  сопровождаются резко анизотропными деформациями плоскости моноклинности ( $ac$ ) вплоть до отрицательного теплового расширения по некоторым направлениям. Для клинопироксенов скорость изменения угла моноклинности  $\beta$  уменьшается или остается постоянной при увеличении температуры, соответственно уменьшается и анизотропия деформаций плоскости моноклинности. Меньшая ось  $\alpha_{33}$  при этом стремится приблизиться к оси  $c$ , выявляя анизотропию прочности связей в плоскости моноклинности пироксеновых структур.

Сопоставим фигуры коэффициентов теплового расширения с деформациями координационных полиэдров. Из всех полиэдров наиболее анизотропно расширяется  $M2$ , расширение октаэдров  $M1$  и тетраэдров в общих чертах одинаково для всех пироксенов. На рис. 3.19 показано, что термические деформации клинопироксенов определяются главным образом искажениями полиэдра  $M2$ . Стрелками различной длины условно обозначены приращения длин связей с повышением температуры в интервалах, указанных в табл. 3.17, 3.18. Полиэдр  $M2$  схематически изображен на рис. 3.19,  $a$ . Четыре атома кислорода, для которых координата  $y$  близка к нулю, образуют ромб (сплошные линии), стороны кото-

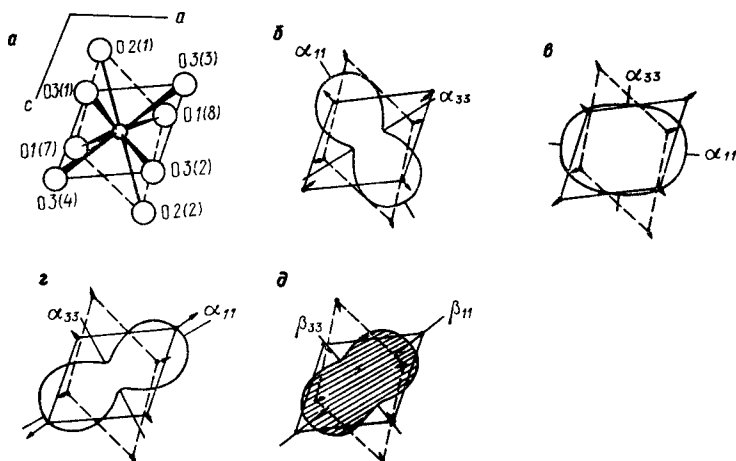


Рис. 3.19. Структурные деформации клинопироксенов.

$a$  — координационный полиэдр  $M2$ , определяющий деформации решетки; термические деформации:  $b$  — сподумена,  $c$  — жадеита,  $d$  — диопсида;  $e$  — барические деформации диопсида.

Вычисление приращения длин связей и фигур деформаций велось в соответствии с данными [168] (термические деформации) и [214] (барические деформации).

ТАБЛ ИЦА 3.17

**Длины связей (Å) в полиэдрах M2 пироксенов  
при различных температурах [168] и давлениях [214]  
и длины связей метаванадатов различного состава**

Минерал, соединение	Темпера- тура, °C	Давле- ние, кбар	x	M2—O1	M2—O3	M2—O2	M2—O3 (4)
Сподумен	24			2,105(6)	2,251(6)	2,278(2)	3,144(5)
	760			2,146(7)	2,296(7)	2,286(2)	3,103(6)
Жадент	24			2,356(2)	2,366(2)	2,412(2)	2,740(2)
	800			2,387(3)	2,382(3)	2,437(3)	2,768(3)
Акмит	24			2,398(3)	2,430(3)	2,415(2)	2,831(3)
	800			2,435(3)	2,451(3)	2,437(2)	2,849(3)
Юрит	24			2,378(4)	2,424(4)	2,389(7)	2,764(4)
	600			2,403(5)	2,435(5)	2,399(4)	2,790(5)
Геденбергит	24			2,355(1)	2,627(2)	2,341(1)	2,720(1)
	1000			2,388(3)	2,639(3)	2,363(3)	2,812(3)
Диопсид	24			2,360(1)	2,561(2)	2,353(3)	2,717(1)
	1000			2,399(2)	2,586(3)	2,370(3)	2,797(2)
		0,001 53		2,363(2) 2,333(3)	2,561(4) 2,540(5)	2,346(8) 2,327(8)	2,721(4) 2,609(5)
Na <sub>x</sub> Li <sub>2-x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			0	2,026(4)	2,158(4)	2,670(2)	
			1	2,344(3)	2,476(3)	2,638(2)	3,141(2)
			2	2,410(3)	2,616(3)	2,522(3)	3,247(3)

ТАБЛИЦА 3.18

**Изменения Δ длин связей в полиэдре M2 силикатов  
и ванадатов клинопироксенового строения при изменении  
температуры, давления и химического состава**

Минерал, соединение	Интервал изменения			Δ (M2—O1)	Δ (M2—O2)	Δ (M2—O3)	Δ (M2—O3(4))
	Темпера- тура, °C	Давление, кбар	x				
Сподумен	24—760			0,041	0,008	0,045	—0,041
Жадент	24—800			0,031	0,025	0,016	0,028
Акмит	24—800			0,037	0,022	0,021	0,018
Юрит	24—600			0,025	0,010	0,011	0,026
Геденбергит	24—1000			0,033	0,022	0,012	0,092
Диопсид	24—1000			0,039	0,017	0,025	0,080
		0,001—53		—0,030	—0,019	—0,021	—0,112
Na <sub>x</sub> Li <sub>2-x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			0—1	0,318	—0,032	0,318	—0,289
			1—2	0,066	—0,116	0,140	0,098

рого практически параллельны осям решетки. Ромб, образованный нижними атомами О, обозначен штриховыми линиями.

Если полиэдр M2 заполнен литием (сподумен), то он является 6-вершинником. При нагревании седьмой и восьмой атомы О приближаются к литию (см. табл. 3.17 и 3.18), в результате решетка расширяется слабо вдоль направления этих связей ( $\alpha_{33}$ )

и интенсивно — в перпендикулярном направлении ( $\alpha_{11}$ ). Поскольку стороны «сплошного» ромба почти параллельны осям  $a$  и  $c$ , то сжатие ромба вдоль большой диагонали сопровождается уменьшением угла  $\beta$  при нагревании (рис. 3.19, б).

Когда полиэдр  $M2$  заполнен кальцием (диопсид) (рис. 3.19, г), он является 8-вершинником (см. табл. 3.17). При нагревании длины связей с седьмым и восьмым атомами О резко возрастают по сравнению с другими связями (см. табл. 3.18), вызывая значительное расширение решетки вдоль направления этих связей ( $\alpha_{11}$ ). В перпендикулярном направлении решетка расширяется слабо ( $\alpha_{33}$ ). Растяжение ромба вдоль большой диагонали вызывает увеличение угла  $\beta$  с температурой, характерное для кальциевых пироксенов. Отмечалось [187], что в диопсиде ориентировка оси  $\alpha_{33}$  коррелирует с направлением слабо расширяющейся с температурой связи  $M2 - O2$ .

При заполнении натрием (жадеит) (рис. 3.19, в) полиэдр  $M2$  также является 8-вершинником (см. табл. 3.17), но, в отличие от диопсида, с повышением температуры все связи удлиняются приблизительно одинаково, определяя расширение решетки в плоскости ( $ac$ ), близкое к изотропному. Угол  $\beta$  практически не изменяется с температурой. Расположение оси наименьшего расширения  $\alpha_{33}$  вблизи оси  $c$  отражает существование прочных связей в пироксеновой цепочке.

Таким образом, при повышении температуры координационное число Li изменяется в направлении от 6 к 8, Ca — от 8 к 6, для Na оно не меняется. Иными словами, атомы  $O3(4)$  и  $O3(3)$  при нагревании приближаются к Li и удаляются от Ca (см. рис. 3.19). По-видимому, причиной является различие в валентности атомов щелочных металлов ( $1+$ ) и Ca ( $2+$ ), которое влечет различия валентных усилий на мостиковых атомах О3. Вычисления баланса валентностей, выполненные по Л. Полингу, показали, что валентные усилия атома О3 минимальны в литиевых (2.17), максимальны в кальциевых (2.5) и являются промежуточными в натриевых (2.25) пироксенах.

Сходный характер термических деформаций проявляют ванадатные аналоги клинопироксенов (см. п. 3.9).

**Заключение по клинопироксенам.** Максимальное тепловое расширение клинопироксенов происходит вдоль оси  $b$ ; направление минимального расширения, как правило, не совпадает с осью пироксеновых цепей (ось  $c$ ) и коррелирует со степенью анизотропии деформаций плоскости моноклинности и скоростью изменения угла моноклинности с температурой. Характер термических деформаций клинопироксенов определяется прежде всего перестройкой координационного полиэдра  $M2$  как наиболее крупного и неправильного полиэдра структуры. Кальциевые пироксены деформируются резко анизотропно, вплоть до отрицательного расширения вдоль некоторых направлений; щелочные менее анизотропно. В связи с этим можно предположить, что кальциевые

клинопироксены в большей степени способствуют тепловому уплотнению горных пород в условиях метаморфизма, чем щелочные.

### 3.8.3. КАРКАСНЫЕ СИЛИКАТЫ И АЛЮМОСИЛИКАТЫ

«Почти три четверти земной коры сложены минералами, образующими трехмерный каркас связанных между собой тетраэдров  $\text{SiO}_4$ ... Все ионы кислорода в каждом тетраэдре  $\text{SiO}_4$  связаны с соседними тетраэдрами. Это дает устойчивую структуру с сильными связями» [145, с. 577].

#### Группа $\text{SiO}_2$

До последнего времени оставался открытым вопрос о природе термического полиморфного превращения кварца. Использование метода рентгенографии в режиме плавающей температуры позволило однозначно решить вопрос об отнесении  $\alpha$  —  $\beta$ -инверсии кварца к полиморфным превращениям I рода. Исследования термических деформаций и превращений природных образцов кварца выявили корреляцию температуры инверсии с параметрами ячейки.

**Природа  $\alpha$ — $\beta$ -превращения кварца.** Вопрос о роде  $\alpha$ — $\beta$ -превращения кварца, по-видимому, был впервые поставлен в работе [203], где рентгенографические данные о термическом расширении кварца в области перехода интерпретировались как непрерывные и, следовательно, превращение относилось ко II роду. Дальнейшие исследования то подтверждали, то опровергали эту точку зрения (библиография дана в [130]).

Аргументом в пользу превращения I рода может быть обнаружение скачка объема при превращении. Такой скачок был зарегистрирован рентгенографически в [165] и не был подтвержден в [155].

Задача работы [130] — поиск скачка структурных параметров кварца при  $\alpha$  —  $\beta$ -превращении. Кристаллические структуры  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца в малом интервале температур, включающем точку превращения, различаются незначительным разворотом тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Это обуславливает близость значений параметров их элементарной ячейки и сходство дифрактограмм. Оба параметра ячейки  $\alpha$ -кварца вблизи температуры превращения возрастают аномально быстро, поэтому в первом приближении можно считать, что чувствительность максимумов к превращению не зависит от вклада в них параметров  $a$  и  $c$ . Поэтому для поиска скачка превращения достаточно использовать любой максимум приемлемого качества со значительной величиной угла  $2\theta$ . Используются два максимума:  $231$  ( $2\theta \approx 104^\circ$ , медное излучение) и  $214$  ( $95^\circ$ ), благоприятные также для определения параметров ячейки.

Точность поддержания температуры, необходимая для корректного изучения предельных законов (сотые доли градуса Цельсия

ТАБЛИЦА 3.19

Значения некоторых параметров  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца  
в точке инверсии  $573 \pm 2^\circ\text{C}$

Параметр	$\alpha$ -кварц	$\beta$ -кварц	$\Delta\beta - \alpha$
$2\theta_{\text{CuK}\alpha_1}$ (214), градус	94,89(3)	94,67(3)	-0,22(4)
$2\theta_{\text{CuK}\alpha_1}$ (231), градус	104,46(3)	104,14(3)	-0,32(4)
$d_{(214)}$ , Å	1,0457(4)	1,0475(4)	0,0018(6)
$d_{(231)}$ , Å	0,9744(4)	0,9765(4)	0,0021(5)
$a$ , Å	4,985(2)	4,996(2)	0,011(3)
$c$ , Å	5,448(4)	5,456(4)	0,008(6)
$c/a$	1,093(1)	1,092(1)	-0,001(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	117,2(1)	117,9(1)	0,7(1,5)

для температурной зависимости структурных параметров  $\alpha$  —  $\beta$ -кварца вблизи превращения), на наших установках недостижима, поэтому был использован метод рентгенографии в режиме плавающей температуры (РПТ) (см. п. 1.11). Порошок кварца нагревали до  $573^\circ\text{C}$  и термостатировали с погрешностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Многократно записывали каждый максимум (см. рис. 1.7, а). Проводили два независимых опыта, каждый из которых содержал порядка 100 измерений.

На гистограммах (см. рис. 1.7, б) значения углов  $2\theta$  каждого максимума распадаются на две группы, описываемые в первом приближении нормальным распределением со значениями математического ожидания  $2\theta$ , приведенными в табл. 3.19 вместе с погрешностями их определения (стандартное отклонение  $0,02^\circ$  и погрешность эталонирования  $0,01^\circ$ ). Приведены также значения межплоскостных расстояний, параметров ячейки  $a$ ,  $c$ , отношения осей  $c/a$  и объема ячейки  $V$ .

Обнаруженный скачок объема и чувствительных к нему параметров по своей величине (графа  $\Delta$ ) в среднем на полпорядка превосходит ошибки измерения. Параметры ячейки и величина скачка (рис. 3.20) согласуются с данными [165], причем в нашем случае интервал сосуществования фаз, не превышавший интервала термостатирования, составлял  $\sim 4^\circ\text{C}$ . Это согласуется с данными литературы о величине температурного гистерезиса и соответствует представлениям о превращении I рода, к выводу о существовании которого в кварце приводит обнаружение разрыва в зависимости структурных параметров от температуры.

**Температурная зависимость параметров решетки и коэффициентов теплового расширения  $\alpha$ -кварца.** Отмечалось, что кривые расширения  $\alpha$ -кварца имеют такую кривизну (см. рис. 3.20), что не представляется возможным найти коэффициенты полинома (2.3), которые обеспечивали бы хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных данных для всего интервала температур [258].

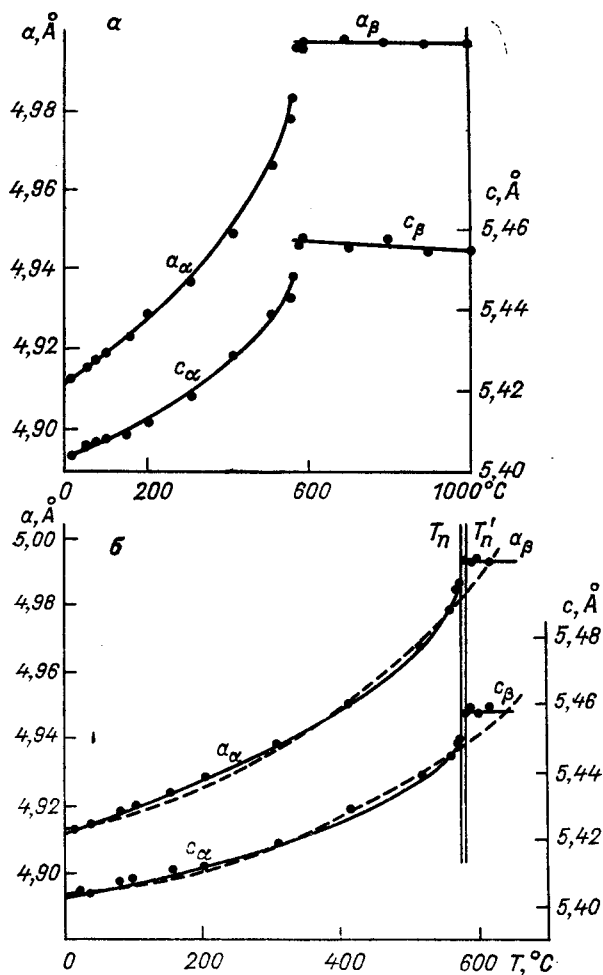


Рис. 3.20. Зависимость параметров элементарной ячейки кварца от температуры.

$a$  — экспериментальные данные;  $b$  — аппроксимация температурной зависимости параметров  $\alpha$ -кварца полиномами вида (2.46) (сплошные линии) и вида (2.3) (штриховые линии).

$T_n = 573^\circ\text{C}$  — температура  $\alpha$ - $\beta$ -превращения;  $T'_n = 580^\circ\text{C}$  — температура пересечения кривых для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

Иллюстрацией могут служить штриховые линии на рис. 3.20, соответствующие полиному вида (2.3) второй степени. Поэтому аппроксимацию обычно осуществляют до температур не выше  $500^\circ\text{C}$  и тем не менее получают существенно различные результаты (см. [209]).

Удовлетворительная аппроксимация температурной зависимости параметров  $a$  и  $c$  (Å)  $\alpha$ -кварца в полном интервале  $20$ — $573^\circ\text{C}$  получена в данной работе совместно с И. Г. Поляковой при



использовании полинома вида (2.46) (см. рис. 3.20, сплошные линии) [112]:

$$\begin{aligned} \alpha_a &= 4,9978 - 0,004512 (580 - t)^{0,46}; \\ c_a &= 5,4575 - 0,003006 (580 - t)^{0,46}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Вычисленные по этим уравнениям температурные зависимости коэффициентов теплового расширения ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$$\begin{aligned} \alpha_a &= 0,4193 \cdot 10^{-3} (580 - t)^{-0,54}; \\ \alpha_c &= 0,2547 \cdot 10^{-3} (580 - t)^{-0,54} \end{aligned} \quad (3.2)$$

оказываются справедливыми до температуры  $\alpha - \beta$ -превращения. Значения коэффициентов при некоторых температурах даны в табл. 3.20.

**Температура  $\alpha - \beta$ -превращения кварца как типоморфный признак.** Изучение кварца оловорудных месторождений проведено [146] с целью выявления его типоморфных свойств, а также для проверки и уточнения полученных термографических данных о температуре инверсии кварца. Ранее установлено, что жильные кварцы разного генезиса различаются как температурой  $\alpha - \beta$ -превращения, так и формой термического эффекта.

Высокотемпературная рентгенография шести образцов кварца осуществлена при нагревании от 20 до  $750^{\circ}\text{C}$  в среде воздуха с эталонированием по платине. Температуру превращения определяли по графикам зависимости углов  $2\theta$  от температуры для четырех пиков: 104 ( $2\theta \approx 73^{\circ}$ , медное излучение), 220 ( $77^{\circ}$ ), 214 ( $96^{\circ}$ ) и 231 ( $106^{\circ}$ ), использованных в дальнейшем для вычисления параметров ячейки. По графикам зависимости параметров от температуры вычисляли значения коэффициентов теплового расширения (см. [146]).

Температура  $\alpha - \beta$ -превращения изученных образцов изменяется от  $535$  до  $573^{\circ}\text{C}$ . Наиболее низкая температура инверсии ( $535^{\circ}\text{C}$  по данным рентгенографии и  $540^{\circ}\text{C}$  по данным термографии) установлена у гидротермального кварца, содержащего наибольшее количество лития, тогда как в более высокотемператур-

ТАБЛИЦА 3.20

**Значения коэффициентов теплового расширения  $\alpha (10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1})$   $\alpha$ -кварца при некоторых температурах, вычисленные в соответствии с зависимостями (3.2)**

$t, ^{\circ}\text{C}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_V$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_V$
0	13,6	8,2	35,4	500	39,2	23,9	102,3
20	13,9	8,4	36,2	525	48,0	29,2	125,2
100	15,1	9,1	39,3	550	66,6	40,5	173,7
200	17,0	10,3	44,3	560	82,7	50,4	215,8
300	20,1	12,2	52,4	570	120,1	73,2	313,4
400	25,4	15,4	66,2	573	145,6	88,7	379,9
450	30,3	18,4	79,0				

ных кварцах преобладает натрий, а в других низкотемпературных — водород, являющиеся компенсаторами заряда при гетеро-валентном замещении  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ .

Описываемые результаты получены до разработки метода рентгенографии в режиме плавающей температуры, и потому они не позволили обнаружить скачок структурных параметров кварца при  $\alpha$  —  $\beta$ -превращении.

Температура  $\alpha$  —  $\beta$ -превращения кварца коррелирует с величиной параметров ячейки: температура тем ниже, чем больше значения параметров  $a$ ,  $c$  и объема ячейки  $V$  и чем меньше отношение  $c/a$ . Наименьшую ячейку имеет чистый кварц. Вхождение спектрально улавливаемых количеств примесей (Al, Na, Mg, Ca, Fe и др.) увеличивает параметры ячейки, причем особенно четко параметры коррелируют с содержанием Al. Можно полагать, что наиболее высокая температура превращения характерна для чистого кварца. Изоморфное замещение ионов  $\text{Si}^{4+}$  ( $R = 0,40 \text{ \AA}$ ) ионами  $\text{Al}^{3+}$  ( $R = 0,49 \text{ \AA}$ ) с компенсацией заряда приводит к увеличению параметров решетки и снижает температуру превращения.

Полиморфные отношения между распространенными модификациями диоксида кремния представлены на рис. 5.1, термические деформации кварца описаны в работах [203, 209, 130 и др.], кристобалита и тридимита — в [258 и др.] (см. табл. 3.21).

### Группа полевых шпатов

Изучению термических деформаций полевых шпатов посвящены многие работы [261, 199, 231, 72, 148, 147, 137 и др.]. Но разнообразие химического состава (система альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  — ортоклаз  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  — анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) и структурного состояния (Al — Si-упорядочение, сингония и т. п.) полевых шпатов делает необходимым изучение деформаций многих представителей этой группы минералов и проведение сопоставительного анализа результатов. В частности, требует объяснения тот факт, что термические деформации одних полевых шпатов проявляют резко анизотропный характер, до отрицательного расширения по некоторым направлениям, в то время как деформации других близки к изотропным.

Изоморфные замещения в системе полевых шпатов имеют ограниченный характер в комнатных условиях и неограниченный при высоких температурах. Происходящие в связи с этим процессы распада полевошпатовых твердых растворов при охлаждении и процессы их гомогенизации при нагревании недостаточно охарактеризованы с позиций кинетики процессов и структурных изменений минералов, отсутствуют данные об изменении упорядоченности при распаде и гомогенизации. Описанные ниже терморентгеновские исследования дают дополнительную информацию.

**Низкий альбит** (максимальная упорядоченность Al—Si) [72].  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , триклинная сингония, пр. гр.  $C1$ ,  $Z = 4$ .

Образец из Северо-Байкальской мусковитовой провинции, является полностью упорядоченным ( $t_1O = 0,97$ ;  $t_1m = 0,02$ ;  $t_2O = t_2m = 0,005$ ), практически не содержит калия. При нагревании альбит остается триклинным. Параметры ячейки определены по 22 пикам, значения  $a$ ,  $b$ ,  $c$  увеличиваются, углы  $\alpha$  и  $\beta$  уменьшаются,  $\gamma$  не изменяется, объем возрастает (рис. 3.21, линии 2б). Температурная зависимость параметров выражается полиномами не выше второй степени. Коэффициенты теплового расширения ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$$\alpha_a = 10 \cdot 10^{-6} + 16,1 \cdot 10^{-9}t; \quad \alpha_b = 4,3 \cdot 10^{-6} + 7,5 \cdot 10^{-9}t;$$

$$\alpha_c = 2,6 \cdot 10^{-6} + 8,9 \cdot 10^{-9}t; \quad \alpha_V = 37 \cdot 10^{-6}.$$

**Низкий альбит, облученный протонами** (высокая степень упорядоченности) [148]. Сходные деформации проявляет альбит, предварительно облученный дозой  $4,6 \cdot 10^{17}$  протон/см<sup>2</sup>,  $E = 5$  МэВ и оставшийся практически упорядоченным. Параметры ячейки (рис. 3.21, линии 2а) определены по 10—14 максимумам; оценены главные коэффициенты расширения в линейном приближении ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ):  $\alpha_{11} = 25$ ,  $\alpha_{22} = 9$ ,  $\alpha_{33} = -5$ ,  $\alpha_V = 29$  при ориентировке осей, указанной на рис. 4.10, б, обр. 2, 20—1000 $^{\circ}\text{C}$ . Эти результаты в общих чертах согласуются с данными [261] для низкого альбита № 101:  $\alpha_{11} = 20$ ,  $\alpha_{22} = 5$ ,  $\alpha_{33} = -1$ ,  $\alpha_V = 24$  (300 $^{\circ}\text{C}$ ) и  $\alpha_{11} = 25$ ,  $\alpha_{22} = 11$ ,  $\alpha_{33} = -6$ ,  $\alpha_V = 30$  (600 $^{\circ}\text{C}$ ).

**Высокий (неупорядоченный) альбит** [148]. Получен по образцу низкого альбита, описанного в [72], путем отжига при 1030 $^{\circ}\text{C}$  в течение 27 сут. Распределение Al—Si близко к статистическому. Триклинный альбит по данным экстраполяции становится моноклинным при 1000 $^{\circ}\text{C}$ . Параметры ячейки определены по 12—15 пикам. Температурная зависимость всех параметров (кроме  $\alpha$ ) и объема ячейки (рис. 3.21, линии 1а) сходна с зависимостью для низкого альбита, угол  $\alpha$  при повышении температуры до 1000 $^{\circ}\text{C}$  становится прямым, т. е. уменьшается на 4 $^{\circ}$ , а не на 1 $^{\circ}$ , как в низком альбите. Коэффициенты ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ )  $\alpha_{11} = 46$ ,  $\alpha_{22} = 14$ ,  $\alpha_{33} = -27$ ,  $\alpha_V = 33$  (20 $^{\circ}\text{C}$ ) и  $\alpha_{11} = 43$ ,  $\alpha_{22} = 14$ ,  $\alpha_{33} = -29$ ,  $\alpha_V = 28$  (1000 $^{\circ}\text{C}$ ) согласуются с данными [192] по высокому альбиту № 307:  $\alpha_{11} = 31$ ,  $\alpha_{22} = 13$ ,  $\alpha_{33} = -12$ ,  $\alpha_V = 32$  (300 $^{\circ}\text{C}$ ) и  $\alpha_{11} = 45$ ,  $\alpha_{22} = 12$ ,  $\alpha_{33} = -24$ ,  $\alpha_V = 33$  (600 $^{\circ}\text{C}$ ). Ориентировка осей тензора указана на рис. 4.10, б, обр. 1.

**Смесь низкого и высокого альбитов** [148]. Образец получен по низкому альбиту, описанному в [72], в результате отжига при 1030 $^{\circ}\text{C}$  в течение 11 сут. Двухфазен, в одной фазе распределение Al—Si близко к упорядоченному, в другой — к статистическому. При нагревании количество низкого альбита начиная с 400 $^{\circ}\text{C}$  уменьшается, высокого увеличивается (дифрактограммы приведены в [148]); выше 700 $^{\circ}\text{C}$  присутствует только высокий альбит, последующее охлаждение до комнатной температуры сопровождается восстановлением низкого альбита.

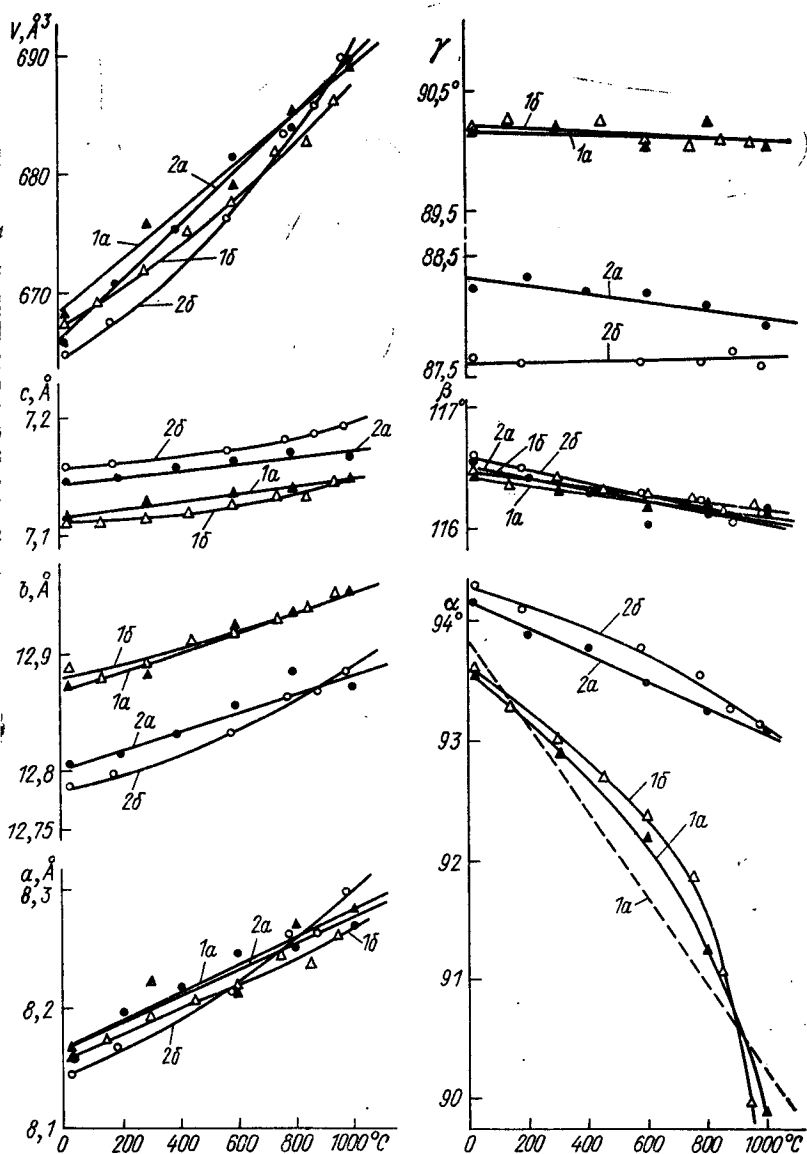


Рис. 3.21. Температурные изменения параметров элементарной ячейки альбитов. 1—высокий (неупорядоченный): 1а—[148], 1б—[192]; низкий (упорядоченный): 2а—[148], 2б—[72].

Уменьшение величины  $\Delta\theta_{131-1\bar{3}1}$  упорядоченной фазы с температурой сходно для данного образца (рис. 3.22, линия 2) и исходного низкого альбита (линия 1), что может свидетельствовать об отсутствии фазового превращения. Аналогичная величина для

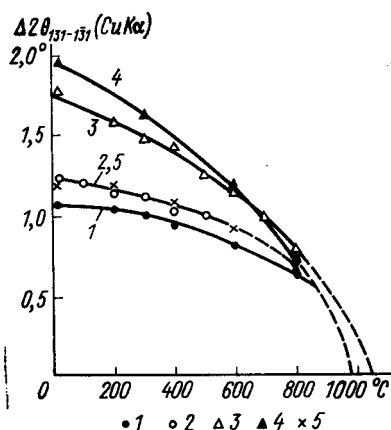


Рис. 3.22. Зависимость величины  $\Delta\theta_{131-131}(\text{CuK}\alpha)$  исследованных альбитов от температуры.

1 — исходный низкий (упорядоченный) альбит; 2, 3 — соответственно упорядоченная и неупорядоченная фазы альбита, отожженного 11 сут при  $1030^\circ\text{C}$ ; 4 — высокий (неупорядоченный) альбит, полученный в результате отжига 27 сут при  $1030^\circ\text{C}$ ; 5 — низкий (упорядоченный) альбит, подвергнутый облучению протонами.

неупорядоченной фазы уменьшается с температурой в данном образце (линия 3) так же, как и в однофазном высоком альбите (линия 4). По-видимому, переход «порядок — беспорядок» в этом образце альбита осуществляется скачкообразно путем превращения все большего количества низкого альбита в высокий при повышении температуры от  $400$  до  $700^\circ\text{C}$ . Превращение заканчивается через 6—7 ч. Экстраполяция линии 3 в область высоких температур показывает, что неупорядоченный альбит данного образца может быть моноклинным при температурах  $\geq 1050^\circ\text{C}$ .

**Максимальный микроклин** [72].  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , триклинная сингония, пр. гр.  $C1$ ,  $Z = 4$ .

Образец из Хибинских тундр, полностью упорядоченный ( $t_1O = 0,97$ ;  $t_1m = 0,03$ ;  $t_2O = t_2m = 0$ ), содержит 2 % *Ab*. Параметры ячейки определены по 20 пикам. С повышением температуры наблюдается (рис. 3.23, светлые кружки) значительное увеличение параметра  $a$ , слабое —  $c$  и уменьшение  $b$ , угловые параметры существенно не меняются, объем возрастает. Коэффициенты ( $10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ )  $\alpha_a = 16$ ,  $\alpha_b = -1,5$ ,  $\alpha_c = 1$ ,  $\alpha_{11} = 19$ ,  $\alpha_{22} = 1$ ,  $\alpha_{33} = -2$ ,  $\alpha_v = 18$  ( $20$ — $1000^\circ\text{C}$ ). Результаты согласуются с данными для образца микроклина, полученного в результате ионного обмена [261]:  $\alpha_a = 16 \cdot 10^{-6}$ ;  $\alpha_b = -3,8 \cdot 10^{-6} + 4,1 \cdot 10^{-9}t$ ;  $\alpha_c = -1,1 \cdot 10^{-6} + 3,4 \cdot 10^{-9}t$ ;  $\alpha_v = 18 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ .

**Максимальный микроклин, обогащенный натрием** [147]. (K, Na) $\text{AlSi}_3\text{O}_8$ , триклинный, пр. гр.  $C1$ ,  $Z = 4$ .

Образец из пегматоидной зоны слюдоносных пегматитов Мамско-Чуйской мусковитовой провинции, является полностью упорядоченным ( $t_1O = 0,96$ ,  $t_1m = 0,02$ ,  $t_2O = t_2m = 0,01$ ), содержит 20 % *Ab*. Параметры ячейки определены по 16—18 пикам. Температурные зависимости параметров в общих чертах подобны приведенным выше для чистого микроклина, но сравнительно небольшая добавка Na приводит к увеличению параметра  $b$  с температурой, как это происходит в чисто натриевых полевых шпатах. По сравнению с альбитами все углы ячейки в микроклинах изме-

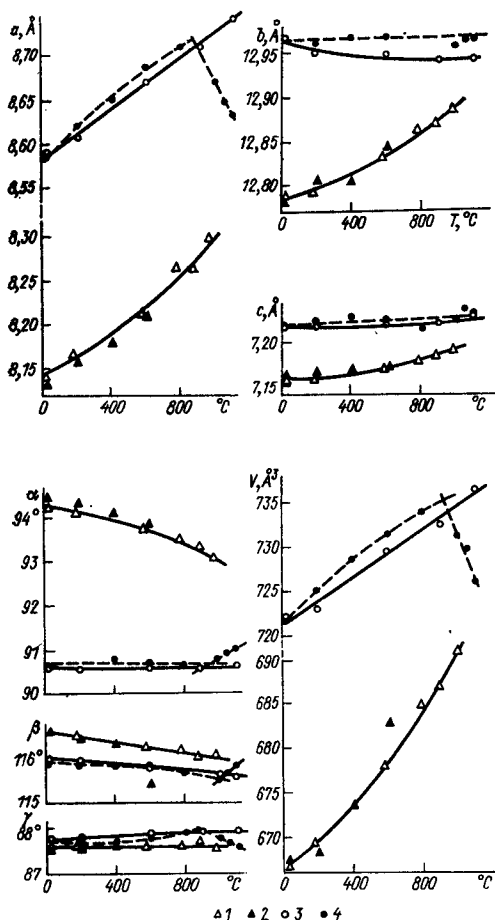


Рис. 3.23. Изменение параметров элементарной ячейки микроклина и альбита при нагревании и в процессе гомогенизации их смеси.

1—низкий альбит; 2—то же, в смеси с максимальным микроклином; 3—максимальный микроклин; 4—то же, в смеси с низким альбитом.

няются с температурой незначительно. Коэффициенты теплового расширения ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ )  $\alpha_a = 20$ ,  $\alpha_b = 1$ ,  $\alpha_c = 2$ ,  $\alpha_{11} = 21$ ,  $\alpha_{22} = 2$ ,  $\alpha_{33} = 0$ ,  $\alpha_V = 23$  ( $20-1000^{\circ}\text{C}$ ).

Смесь низкого альбита и максимального микроклина [72]. Компоненты, охарактеризованные выше, смешивались 1:1, параметры ячейки определялись для альбита до  $600^{\circ}\text{C}$ , для микроклина до  $800^{\circ}\text{C}$ . До температуры начала гомогенизации параметры изменялись аналогично их изменению для чистых компонентов (см. рис. 3.23).

При высоких температурах характер зависимости параметров от температуры изменяется, отражая процесс гомогенизации

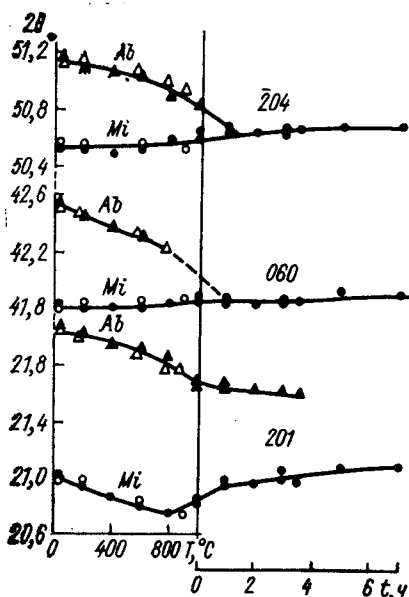


Рис. 3.24. Изменение положения пиков  $\bar{2}01$ ,  $060$ ,  $\bar{2}04$  максимального микроклина ( $Mi$ ) и низкого альбита ( $Ab$ ) в зависимости от температуры  $T$  их смеси, а также от времени выдержки  $t$  при  $1000^\circ\text{C}$ .

Приведены значения  $2\theta$  для  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Обозначения те же, что на рис. 3.23.

$\text{K}-\text{Na}$ -полевого шпата. Пересечение кривых (см. рис. 3.23, темные кружки), соответствующих интервалам  $20-800$  и  $1000-1100^\circ\text{C}$ , позволяет оценить температуру начала гомогенизации как  $850-900^\circ\text{C}$ .

В связи с большой скоростью гомогенизации параметры ячейки отдельных фаз не определялись, а измерялось положение линий  $\bar{2}01$ ,  $060$ ,  $\bar{2}04$  (рис. 3.24), которое непосредственно зависит от параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . В процессе выдержки при  $1000^\circ\text{C}$  линия  $\bar{2}01$  альбита постепенно уменьшает свою интенсивность, а у микроклина изменяет положение, что связано с вхождением натрия в структуру калиевого полевого шпата. Углы скольжения линий  $060$  и  $\bar{2}04$  у альбита уменьшаются, у микроклина слабо увеличиваются при повышении температуры. Через  $3,5$  ч смесь содержала  $45$  и  $37\%$  альбита для фракций  $10-30$  и  $50-100$  мкм соответственно.

Для альбита, микроклина и щелочного полевого шпата, полученного в результате гомогенизации, содержание алюминия в кремнекислородных тетраэдрах сохранилось в пределах точности определения  $\pm 0,01$ .

**Сопоставление термических деформаций различных щелочных полевых шпатов.** При нагревании у альбита значительно увеличивается параметр  $a$ , менее —  $b$  и слабо  $c$ , углы  $\alpha$  и  $\beta$  уменьшаются (в сторону прямого угла),  $\gamma$  не меняется. У высокого альбита угол  $\alpha$  изменяется значительно в 4 раза, чем у низкого, и по крайней мере на порядок, чем у микроклина. Связанные с этим особенности поведения горных пород, содержащих альбит, в условиях метаморфизма обсуждаются в п. 8.3. При нагревании микроклина значительно возрастает величина  $a$ , изменения других линейных и угловых параметров ячейки незначительны.

Коэффициент объемного расширения низкого альбита равен  $24 \cdot 10^{-6}$  ( $300^\circ\text{C}$ ),  $30 \cdot 10^{-6}$  ( $600^\circ\text{C}$ ) [261],  $37 \cdot 10^{-6}$  ( $20-1000^\circ\text{C}$ ),  $29 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  ( $20-1000^\circ\text{C}$ ) [148]. Для высокого альбита коэффициент равен  $33 \cdot 10^{-6}$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $28 \cdot 10^{-6}$  ( $1000^\circ\text{C}$ ) [148],  $32 \cdot 10^{-6}$  ( $300^\circ\text{C}$ ),  $33 \cdot 10^{-6}$  ( $600^\circ\text{C}$ ) [192]. Среднее значение  $\alpha_v = (31 \pm 1) \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  оказывается одинаковым для низкого и высокого аль-

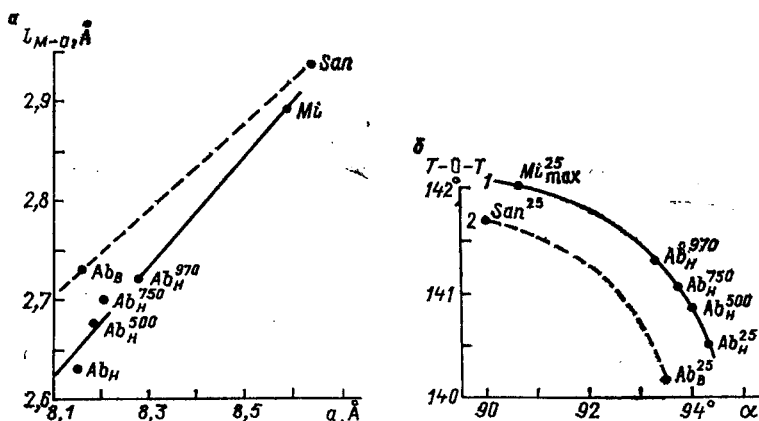


Рис. 3.25. Связь параметра  $a$  и среднего расстояния  $M-O$  (а), а также угла  $\alpha$  и среднего угла  $T-O-T$  (б) для низкого альбита ( $Ab_n$ ), высокого альбита ( $Ab_b$ ), максимального микроклина ( $Mi$ ), санидина ( $San$ ) при разных температурах ( $^{\circ}C$ , указаны при буквенных обозначениях).

Зависимость: 1 — для упорядоченной серии, 2 — для неупорядоченной.

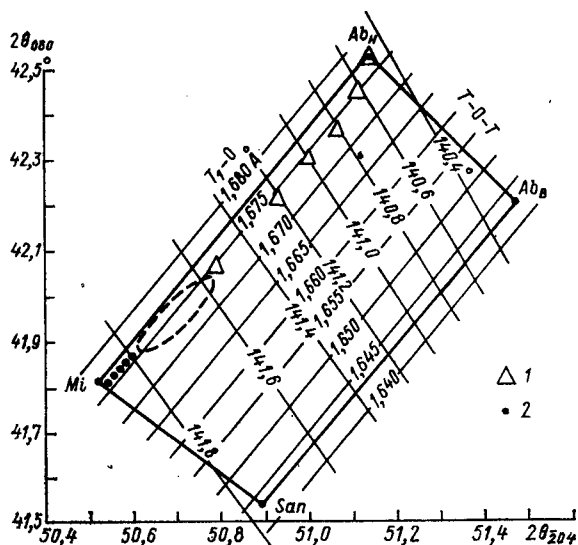


Рис. 3.26. Изменение положения максимумов 060 и  $\bar{2}04$  в зависимости от длины связи  $T_1-O$  и среднего угла связи  $T-O-T$ .

Положение линий: 1 — альбита, 2 — микроклина при температурах 20, 200, 400, 600, 800 и  $1000^{\circ}C$  (см. рис. 3.24); штриховой линией выделена область образования гомогенных  $K-Na$ -полевых шпатов. Даны значения  $2\theta$  для  $SiK\alpha$ -излучения.

бита. Объемное расширение микроклина  $\alpha_v = 18 \cdot 10^{-6} ^{\circ}C^{-1}$  [72] ниже, чем альбита.

**Структурная трактовка деформаций и гомогенизации.** Высокая структурная изученность полевых шпатов позволяет оценить



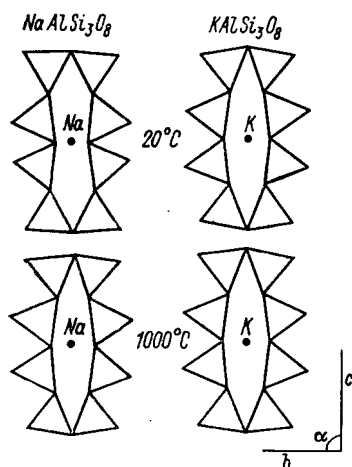


Рис. 3.27. Схематическое изображение элементов кремнекислородного каркаса альбита и микроклина [проекция на плоскость (*bc*)] при 20 и 1000 °C. Треугольниками обозначены кремнекислородные тетраэдры; показаны центры атомов Na и K.

характер изменений структуры при нагревании и гомогенизации щелочных полевых шпатов по изменению их параметров решетки.

Увеличение параметра  $a$  у альбита и микроклина свидетельствует об увеличении средней длины связи  $M—O$ , где  $M$  — щелочной металл (рис. 3.25,  $a$ ).

Характер изменения положения линий 060 и  $\bar{2}04$  при нагревании и гомогенизации (рис. 3.26, треугольники) показывает, что у альбита происходит увеличение угла  $T—O—T$  (угла разворота тетраэдров) более чем на  $1^\circ$ , при этом длина связи  $T—O$  не меняется. Об изменении угла  $T—O—T$  свидетельствует также уменьшение угла  $\alpha$  с ростом температуры (рис. 3.25,  $b$ ). Температурное изменение угла  $T—O—T$  в структуре альбита может быть следствием исправления с температурой деформаций 8-членного кремнекислородного кольца, в

полости которого находится маленький атом Na, в отличие от микроклина, у которого такие деформации вокруг крупного атома K отсутствуют (рис. 3.27). Незначительное изменение положения линий 060 и  $\bar{2}04$  микроклина (рис. 3.26, точки) отражает малое изменение угла  $T—O—T$  и постоянство длин связи  $T—O$ .

При гомогенизации (рис. 3.26, область, ограниченная штриховой линией) также не происходит значительных изменений положения линий 060 и  $\bar{2}04$ , что свидетельствует о малом изменении кремнекислородного каркаса при образовании гомогенного полевых шпата.

Неожиданной для каркасных структур является резкая анизотропия термических деформаций. Наиболее резкая анизотропия деформаций высокого альбита ( $\alpha_{11} - \alpha_{33} = 73 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) обусловлена значительным вкладом сдвиговых деформаций, коррелирующих с изменением угловых параметров (см. пп. 4.6—4.10). При нагревании высокого альбита угол  $\alpha$  изменяется (уменьшается) почти на порядок больше, чем углы  $\beta$  и  $\gamma$  (см. рис. 3.21). Поэтому направление наибольшего расширения  $\alpha_{11}$  проходит вблизи биссектрисы угла  $\alpha$ , ось наименьшего расширения  $\alpha_{33}$  располагается вблизи биссектрисы угла  $180^\circ - \alpha$  (см. рис. 4.10,  $b$ , темные кружки).

Для низкого альбита угол  $\alpha$  изменяется с температурой лишь в 2 раза интенсивнее, чем  $\beta$  и  $\gamma$ , поэтому деформации оказываются

менее анизотропными ( $\alpha_{11} - \alpha_{33} = 30 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), а направление наибольшего расширения  $\alpha_{11}$  в меньшей степени тяготеет к биссектрисе угла  $\alpha$  (см. рис. 4.10, б, светлые кружки).

Слабо изменяется с температурой ( $\sim 0,3^\circ$  на  $1000^\circ\text{C}$ ) угол  $\beta$  моноклинной ячейки моноальбита [261] и моноклинных K—Na-полевых шпатов [199]. В соответствии с этим термические деформации названных минералов оказываются еще менее анизотропными.

Таким образом, резкое различие в анизотропии деформаций и в ориентировке главных осей тензора деформаций полевых шпатов, в том числе для минералов одного состава (высокий и низкий альбиты и др.), определяется различным вкладом сдвиговых деформаций, что в свою очередь является следствием индивидуальных особенностей температурной перестройки координационных полиэдров щелочных металлов.

**Закключение по полевым шпатам.** Результаты терморентгеновских исследований свидетельствуют о существенном разнообразии термических деформаций щелочных полевых шпатов и позволяют дать характеру этих деформаций структурное объяснение.

Характер термических деформаций кремнекислородного каркаса щелочных полевых шпатов определяется в основном типом катиона (K и Na). При нагревании альбита наблюдаются возрастание параметра  $a$ , связанное с увеличением расстояния Na—O, и изменение угла  $\alpha$ , связанное с разворотом кремнекислородных тетраэдров (увеличением угла связи  $T\text{—O—}T$ ). Последнее преобразование значительнее проявляется в высоком альбите, чем в низком. Для деформаций микроклина характерно в основном увеличение параметра  $a$ , обусловленное увеличением длин связи K—O.

Объемное тепловое расширение альбитов  $\alpha_V$  ( $30 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) больше, чем микроклина ( $18 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

В процессе гомогенизации K—Na-полевых шпатов наблюдается постепенное исчезновение альбита. Освобождающийся натрий входит в структуру микроклина, вызывая существенное уменьшение длин связи (K, Na)—O и параметра  $a$ .

Al—Si-упорядоченность щелочного полевого шпата не изменяется при гомогенизации. Это, по всей вероятности, может свидетельствовать о том, что распад полевого шпата, происходящий в природных условиях, не приводит к существенному изменению Al—Si-упорядоченности, которая несет основную информацию об условиях образования полевого шпата.

Несмотря на то что все полевые шпаты имеют сходное каркасное строение, они проявляют разнообразные термические деформации (см. табл. 4.9). Причиной является различный вклад сдвиговых деформаций, обусловленных индивидуальными особенностями термической перестройки координационных полиэдров щелочного металла.

Из щелочных полевых шпатов наиболее анизотропные термические деформации проявляет высокий альбит, в связи с чем он

может в наибольшей степени инициировать тепловое разуплотнение горных пород в условиях метаморфизма (см. также п. 8.3).

### Группы фельдшпатоидов и цеолитов

Для фельдшпатоидов (лейцит, нефелин, содалит, лазурит и др.) характерны структурные полости, в которых могут располагаться как катионы, так и анионы. Структуры цеолитов являются еще более ажурными, пустоты имеют форму каналов (натролит), изометричных полостей (шабазит) и т. п., в которых содержится переменное количество воды. Можно полагать, что по мере перехода от полевых шпатов и фельдшпатоидов к цеолитам вместе с увеличением степени ажурности кристаллического строения возрастает их тепловое расширение.

Представление о поведении при нагревании минералов этих групп дают приводимые ниже результаты терморентгеновского исследования простейшего цеолита — гидросодалита (кубическая сингония) и его тригонального аналога.

**Гидросодалит.**  $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , сингония кубическая, пр. гр.  $P\bar{4}3n$ ,  $a = 8,89 \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ .

Образец синтезирован О. К. Мельниковым, ИК АН СССР. Исследован в интервале  $-190 \div 1000^\circ\text{C}$  в среде воздуха [33].

**Фазовые превращения.** При охлаждении ниже  $-125^\circ\text{C}$  испытывает превращение II рода. Дебаеграмма новой фазы проиндцирована в тетрагональной сингонии, пр. гр.  $P42c$ ,  $a = 8,919(2)$ ,  $c = 8,801(2) \text{ \AA}$  при  $-190^\circ\text{C}$ ,  $Z = 1$ .

**Термические деформации.** Параметры ячейки (рис. 3.28) определены МНК по 15 пикам для тетрагональной и по 10 для кубической фаз. Зависимость параметров  $a$ ,  $c$  (Å) и объема  $V$  (Å<sup>3</sup>) ячейки и коэффициентов теплового расширения  $\alpha$  (K<sup>-1</sup>) от температуры описывается для тетрагональной фазы в интервале  $t = -190 \div -125^\circ\text{C}$  ( $T = 83 \div 148 \text{ K}$ ) полиномами

$$a_T = 8,919 - 0,80 \cdot 10^{-3} (T - 83);$$

$$c_T = 8,801 + 1,02 \cdot 10^{-3} (T - 83);$$

$$V_T = 700,1 - 0,044 (T - 83);$$

$$\alpha_a = -90 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha_c = 115 \cdot 10^{-6},$$

$$\alpha_V = -65 \cdot 10^{-6},$$

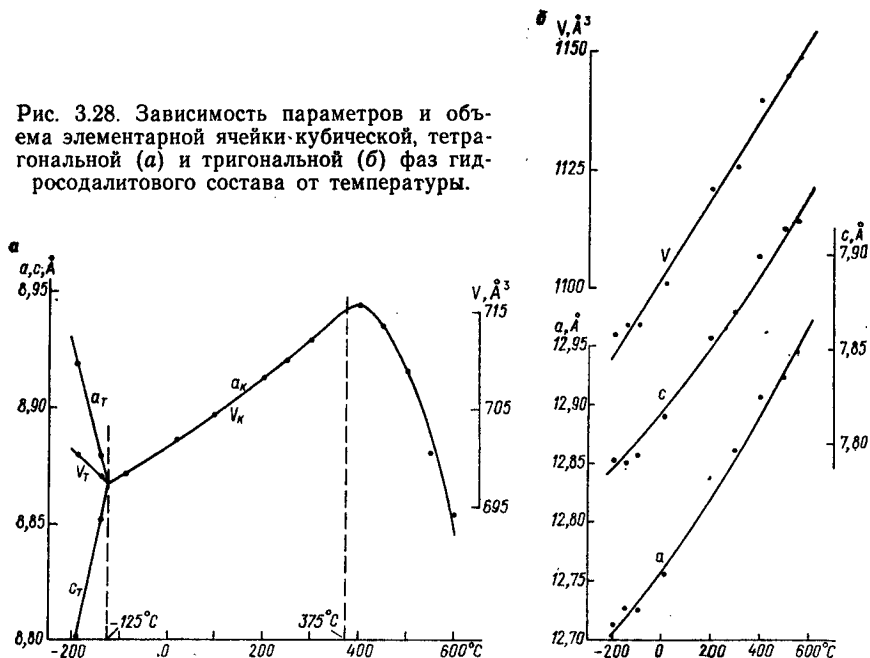
для кубической фазы в интервале  $t = -125 \div 375^\circ\text{C}$  ( $T = 148 \div 648 \text{ K}$ ) полиномами

$$a_K = 8,868 + 0,112 \cdot 10^{-3} (T - 148) + 0,079 \cdot 10^{-6} (T - 148)^2;$$

$$V_K = 697,3 + 0,0276 (T - 148) + 0,0160 \cdot 10^{-3} (T - 148)^2;$$

$$\alpha_a = 12,6 \cdot 10^{-6} + 18,9 \cdot 10^{-9} (T - 148).$$

Рис. 3.28. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки-кубической, тетрагональной (а) и тригональной (б) фаз гидросодалитового состава от температуры.



Термические деформации тетрагональной модификации резко анизотропны, расширение вдоль оси  $a$  оказывается отрицательным, объем структуры при нагревании также сокращается.

Кубическая модификация испытывает сильное тепловое расширение до температуры  $375 \pm 10^\circ\text{C}$  (см. рис. 3.28, а), при которой начинается резкое сжатие структуры в результате потери цеолитной воды. Тепловое расширение при этом нейтрализуется сжатием, объем структуры сокращается. В интервале  $620\text{--}670^\circ\text{C}$  гидросодалит превращается в нефелин.

**Тригональный аналог гидросодалита.**  $\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_9(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , сингония тригональная, пр. гр.  $R3m$ ,  $a = 12,768$ ,  $c = 7,819$  Å,  $Z = 1$ .

Представляет собой полиморфную модификацию гидросодалита, от которой отличается неупорядоченным Al—Si-распределением.

В среде воздуха фаза устойчива до температуры  $575 \pm 15^\circ\text{C}$ , при которой разлагается с образованием главным образом нефелина. Параметры гексагональной ячейки (см. рис. 3.28, б) определяли по 6 пикам. Зависимость параметров  $a$ ,  $c$  (Å) и объема  $V$  (Å³) ячейки и коэффициентов теплового расширения  $\alpha$  (K⁻¹) от температуры в интервале  $-190 \div 550^\circ\text{C}$  ( $T = 83 \div 823$  K) описывается следующими полиномами [33]:

$$a = 12,687 + 0,236 \cdot 10^{-3}T + 0,104 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$c = 7,771 + 0,141 \cdot 10^{-3}T + 0,050 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$V = 1079,5 + 0,0849T;$$

$$\alpha_a = 18,4 \cdot 10^{-6} + 16 \cdot 10^{-9}T;$$

$$\alpha_c = 18,0 \cdot 10^{-6} + 13 \cdot 10^{-9}T;$$

$$\alpha_V = 54,8 \cdot 10^{-6} + 45 \cdot 10^{-9}T.$$

Термические деформации значительны и близки к изотропным.

**Заключение.** Представленные фазы гидросодалитового состава проявляют разнообразные термические деформации и потому могут служить иллюстрацией к вопросу о термических деформациях фельдшпатоидов и цеолитов. Разнообразие деформаций определяется различным вкладом собственно теплового расширения и перестройки структуры в формировании термических деформаций разных модификаций. Собственно тепловое расширение проявляет тригональная модификация в интервале  $-190 \div 550^\circ\text{C}$  и кубическая в интервале  $-125 \div 375^\circ\text{C}$ , оно составляет в среднем  $20 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  по всем направлениям структуры.

Резкая анизотропия деформаций тетрагональной фазы определяется перестройкой структуры в процессе тетрагонально-кубического превращения, которое согласуется с тенденцией повышения симметрии модификаций при повышении температуры. Резкое сжатие кубической фазы при нагревании выше  $375^\circ\text{C}$  связано с потерей цеолитной воды. Способность отдавать цеолитную воду без разрушения кристаллической структуры проявляет из трех изученных фаз лишь кубическая модификация гидросодалита в интервале  $375-600^\circ\text{C}$ .

### 3.8.4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЛЯ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Силикаты и алюмосиликаты составляют более 90 % массы земной коры. Они доминируют в составе мантии Земли, по крайней мере на глубинах до 1000 км. Известно, что фазовые превращения силикатов, происходящие при изменении температуры и давления, определяют основные процессы в недрах Земли. Поэтому знание таких превращений способствует пониманию глубинных процессов. В п. 8.2 рассматривается возможность использования для этих целей сведений о термических деформациях минералов, в частности силикатов.

Исключительное разнообразие силикатов и алюмосиликатов позволяет находить среди них примеры различных проявлений связи типа структура — свойства кристаллических веществ. Действительно, тепловое расширение турмалина оказывается меньше в слое, чем между слоями. Расширение клинопироксенов происходит менее значительно в направлении цепочек, чем вдоль других кристаллографических осей (атомных рядов). Среди каркасных силикатов по мере перехода от полевых шпатов и фельдшпатоидов к цеолитам одновременно с увеличением степени ажурности структуры возрастает тепловое расширение кристаллов.

Вместе с тем полученные сведения о термических деформациях силикатов показывают, как далеко от реальности могут увести традиционные представления о том, что цепочечные структуры испытывают наименьшее расширение вдоль цепочек, что каркасным структурам свойственны деформации, близкие к изотропным. В действительности оказывается, что направление наибольшего теплового расширения клинопироксенов на десятки градусов отклоняется от оси цепочки, а полевые шпаты проявляют разнообразные деформации, вплоть до отрицательного расширения по отдельным направлениям. Причиной являются сдвиги. Учет сдвигов способствует пониманию и предсказанию термических деформаций кристаллов (см. главу 4).

Результаты проведенных исследований термических деформаций силикатов и алюмосиликатов привлекаются в качестве фактической основы во всех последующих обобщающих разделах работы. Справочные данные по термическим деформациям некоторых основных порообразующих силикатов и алюмосиликатов приведены в табл. 3.21.

### 3.9. ВАНАДАТЫ

Пятивалентный ванадий  $V^{5+}$  (ионный радиус 0,4 Å) образует с кислородом тетраэдрические радикалы  $[VO_4]^{3-}$ . При допущении равномерного распределения усилия связи V с четырьмя ионами O усилие равно 5/4. Остаточный заряд каждого иона кислорода 3/4 не позволяет присоединить другой атом V, т. е. препятствует полимеризации тетраэдров. Но в реальных структурах ванадатов тетраэдры  $VO_4$  объединяются в диортогруппы и цепочки, подобные пироксеновым. Это свидетельствует о неравномерном распределении усилий связи внутри тетраэдра. Аналогия кристаллических структур силикатов и ванадатов оказывается менее полной, чем силикатов и германатов. Причиной является не только различие валентностей центральных атомов  $Si^{4+}$  и  $V^{5+}$ , но также склонность  $V^{5+}$  проявлять пятерную координацию кислородом. В тех случаях, когда  $V^{5+}$  располагается только в тетраэдрах  $VO_4$ , образуется ряд близких аналогов силикатов.

Ванадаты — легкоплавкие минералы. Это позволяет рассматривать опыты по синтезу и исследованию ванадатов как модельные эксперименты применительно к более тугоплавким силикатам. Например, пироксены плавятся при  $\sim 1400^\circ C$ , в то время как их ванадатные аналоги при  $500\text{—}600^\circ C$ .

Этот раздел посвящен результатам изучения кристаллических структур, термических и химических деформаций ванадатов, принадлежащих главным образом структурному типу диопсида. Объединяя по две вершины, тетраэдры  $VO_4$  образуют бесконечные цепочки  $VO_3$ , подобные пироксеновым. Но если в силикатах каждое звено цепочки  $[SiO_3]^{2-}$  имеет возможность присоединить двухвалентный катион (например Ca и Mg в диопсиде), то в ванада-

Коэффициенты теплового расширения некоторых силикатов и алюмосиликатов  
 $\alpha = A_0 + A_1(t - t_0) + A_2(t - t_0)^2$

Минерал, соединение	Сингония, ось	$t_0, ^\circ\text{C}$	$A_0, 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$	$A_1, 10^{-9}^\circ\text{C}^{-2}$	$A_2, 10^{-11}^\circ\text{C}^{-3}$	$t, ^\circ\text{C}$	Литература
Островные структуры							
Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$	Кубическая	40	8,24	21,4		20—70	[215]
Пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$	«	40	8,27	21,0		20—70	[215]
Спессартин $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$	«	40	8,24	21,4		20—70	[215]
Фенакит $\text{Be}_2\text{SiO}_4$	Тригональная, $a$	40	2,99	23,0		20—70	[189]
	$c$	40	3,79	21,3		20—70	[189]
Циркон $\text{ZrSiO}_4$	Тетрагональная, $a$	0	2,88	1,94		20—1500	[258]
	$c$	0	11,9	4,86		20—1500	[258]
Везувин	Тетрагональная, $a$	40	8,39	16,7		20—70	[209]
$\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_4$	$c$	40	7,40	17,4		20—70	[209]
Кольцевые структуры							
Берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$	Гексагональная, $a$	0	2,6			27	[222]
	$c$	0	—2,9			27	[222]
Турмалин $(\text{Na, Ca})(\text{Mg, Al})_6 \cdot (\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6)(\text{O, OH})_{30}$	Тригональная, $a$	40	3,79	18,3		20—70	[215]
	$c$	40	9,05	32,0		20—70	[215]
Турмалин	Тригональная, $a$	0	3,583	4,490		6—320	[217]
	$c$	0	8,624	5,625		6—320	[217]
Турмалин (эльбаит)	Тригональная, $a$	0	6,7			20—800	[123]
	$c$	0	13			20—800	[123]
Турмалины $\text{Fe}^{2+}$ -содержащие (см. табл. 3.14)							
Цепочечные структуры							
(сведения о термических деформациях диопсида, геденбергита, сподумена, юрнита, акмита и жадеита приведены в табл. 3.16)							
Каркасные структуры. Модификации кремнезема $\text{SiO}_2$							
$\alpha$ -кварц $\text{SiO}_2$	Тригональная, $a$	0	13,5	27	—7	—273 ÷ 50	[258]
	$c$	0	7,53	27,2		—273 ÷ 50	[258]
	$a$	0	14,5		7,6	0—500	[258]
	$c$	0	8,19		4,7	0—500	[258]
	$a$	0	—230		980	500—575	[258]
	$c$	0	—157		654	500—575	[258]
	$a$		$\alpha = 0,4193 \cdot 10^{-3} (580 - t)^{-0,54} *$			20—573	[112]
	$c$		$\alpha = 0,2547 \cdot 10^{-3} (580 - t)^{-0,54} *$			20—573	[112]
$\beta$ -кварц $\text{SiO}_2$	Гексагональная, $a$	0	0			575—1000	[258]
	$c$	0	0			575—1000	[258]
	$a$	0	35	—33		1000—1300	[258]
	$c$	0	78	—75		1000—1300	[258]
Тридимит $\text{SiO}_2$	Моноклинная, $a$	0	40			20—100	[258]
	$b$	0	24			20—100	[258]
	$c \sin \beta$	0	14			20—100	[258]
	$V$	0	79			20—100	[258]
Тридимит $\text{SiO}_2$	Ромбическая II, $a$	0	36			103—155	[258]
	$b$	0	51			103—155	[258]
	$c$	0	35			103—155	[258]
Тридимит $\text{SiO}_2$	Ромбическая I, $a$	0	0			165—420	[258]
	$b$	0	135	—358		165—420	[258]
	$c$	0	26,7			165—420	[258]
Тридимит $\text{SiO}_2$	Гексагональная, $a$	0	10,5	—12		420—1300	[258]
	$c$	0	4,8	—7		420—1300	[258]
Кристобалит (низкий) $\text{SiO}_2$	Гексагональная, $a$	0	19			21—270	[258]
	$c$	0	37			21—270	[258]
Кристобалит (высокий) $\text{SiO}_2$	Кубическая	0	10,3	—10,2		250—1300	[258]
Китит $\text{SiO}_2$	Тетрагональная, $a$	0	—10,9	13,4		25—500	[258]
	$c$	0	14,7			25—500	[258]
Коэсит $\text{SiO}_2$	Псевдогексагональная (моноклинная)	0	2,53	2,74		24—1045	[258]
		0	2,37	2,96		24—1045	[258]

\* Полином вида (2.46).

Щелочные полевые шпаты (см. табл. 4.9)  
 Плагиоклазы:  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит, *An*) —  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (альбит, *Ab*)

Минерал	Сингония, ось	$\frac{A_0}{10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}}$	$hkl$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{A_0}{10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}}$	$hkl$	$t, ^\circ\text{C}$	Литература
<i>An</i> <sub>100</sub>	Триклинная, 11	13	17.8.6	300	13	$\overline{30.15.8}$	600	[261]
	22	2	$\overline{5.3.6}$	300	2	$\overline{3.2.8}$	600	[261]
	33	—2	14. $\overline{11.10}$	300	—5	23. $\overline{15.12}$	600	[261]
<i>An</i> <sub>76</sub> <i>Ab</i> <sub>24</sub>	Триклинная, 11	9	29.14.15	300	11	8.3.3	600	[261]
	22	0	$\overline{11.3.4}$	300	6	$\overline{7.5.5}$	600	[261]
	33	—4	4.5.4	300	—1	5.8.8	600	[261]
<i>An</i> <sub>86</sub> <i>Ab</i> <sub>14</sub>	Триклинная, 11	19	19.9.18	300	19	8.6.19	600	[261]
	22	6	$\overline{11.4.9}$	300	13	$\overline{17.3.5}$	600	[261]
	33	—5	8. $\overline{9.17}$	300	—4	20.17.22	600	[261]
<i>An</i> <sub>22</sub> <i>Ab</i> <sub>78</sub>	Триклинная, 11	17	28.13.30	300	22	29.13.30	600	[261]
	22	3	$\overline{17.7.8}$	300	11	$\overline{14.6.7}$	600	[261]
	33	—5	1.3.7	300	—7	3.7.15	600	[261]
<i>Ab</i> <sub>100</sub>	Триклинная, 11	20	17.6.16	300	25	17.5.14	600	[261]
	22	5	$\overline{11.5.9}$	300	11	$\overline{9.6.10}$	600	[261]
	33	—1	6. $\overline{9.16}$	300	—6	4.8.15	600	[261]





тах однозарядное звено  $[\text{VO}_3]$ — присоединяет ион  $M^-$  (щелочной металл и др.).

Морфотропный ряд  $M\text{VO}_3$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) представлен двумя структурными типами [194]. Метаванадаты  $\text{Li}$  и  $\text{Na}$  принадлежат моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/c$ , структурному типу дионсида, атомы  $V$  в них расположены в тетраэдрах, ионы щелочных металлов в сравнительно правильных октаэдрах  $M1$  и неправильных 6—8-вершинниках  $M2$ . Метаванадаты  $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  относятся к ромбической сингонии, пр. гр.  $Pbcm$ , и образуют оригинальный структурный тип, в котором  $V$  располагается в тетраэдрах, а ионы щелочных металлов — в 8—10-вершинниках  $M$ .

Ниже кратко изложены результаты кристаллохимических исследований двойных систем метаванадатов щелочных металлов; более полное изложение дано в работе [14].

### Моноклинные метаванадаты

**Термические деформации.** При повышении температуры структура кристаллов ряда  $\text{LiVO}_3$ — $\text{NaVO}_3$  наименее сильно расширяется вдоль оси  $c$ , больше вдоль  $a$  и максимально вдоль  $b$  [15] (см. рис. 7.5,  $a$ ). Поскольку вдоль оси  $c$  вытянуты цепочки тетраэдров  $\text{VO}_4$ , прочность связей вдоль которых максимальна, то именно вдоль этого направления можно ожидать проявление наименьшего теплового расширения. Параллельные ряды цепочек образуют плоскость  $(010)$ , прочность связей в которой также значительна. Эти плоскости связаны между собой наименее прочно, поэтому тепловое расширение по нормали к ним (ось  $b$ ) наибольшее.

Вычисление коэффициентов тензора деформаций [158] вносит коррективы в приведенную трактовку. Как и в случае клинопироксенов, направление минимального теплового расширения не совпадает с осью  $c$ . Фигуры коэффициентов теплового расширения в плоскости  $(ac)$  для кристаллов некоторых составов представлены на рис. 3.29. Характерны резко анизотропные деформации для граничных соединений ряда, например для  $\text{NaVO}_3$  (рис. 3.29,  $a$ ) вплоть до отрицательного теплового расширения по некоторым направлениям (заштрихованные области), и менее анизотропные для промежуточных составов (рис. 3.29,  $b$ ). Ось наименьшего расширения  $\alpha_{33}$  составляет максимальный угол с осью  $c$  для  $\text{LiVO}_3$  ( $-41^\circ$ ) и  $\text{NaVO}_3$  ( $-34^\circ$ ); минимальный угол  $-9^\circ$  наблюдается для эквимольного состава. Для всех составов этот угол уменьшается с увеличением температуры. Ориентировка оси  $\alpha_{33}$  коррелирует с величиной коэффициента  $\alpha_\beta$  для всех составов: при уменьшении  $\alpha_\beta$  ось  $\alpha_{33}$  приближается к оси  $c$  (см. также п. 4.7).

**Химические деформации.** На графиках зависимости параметров ячейки от катионного состава в ряду метаванадатов лития и натрия при комнатной температуре (см. рис. 7.5,  $b$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) выявлена сингулярная точка при  $x = 1$ , которая делит ряд на два

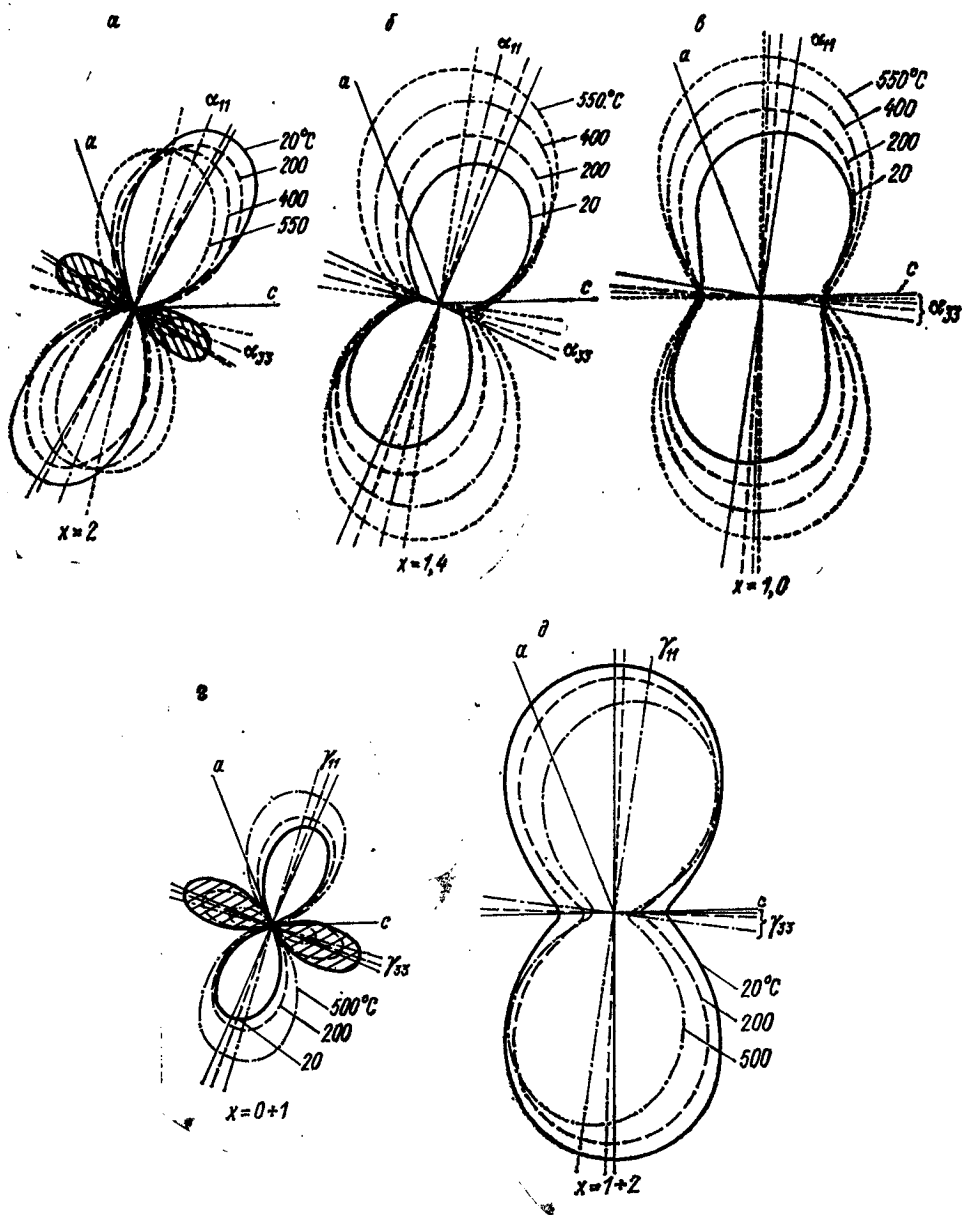


Рис. 3.29. Фигуры коэффициентов деформаций в плоскости ( $ac$ ) кристаллов  $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$  структурного типа диопсида.

Деформации:  $a$ —термические,  $г$ — $д$ —химические при изоморфном замещении  $\text{Na—Li}$

ТАБЛИЦА 3.22

**Заселенность позиций  $M1$  и  $M2$  в кристаллах  $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$  щелочными металлами: экспериментальные значения в сопоставлении с идеализированными данными для полностью упорядоченного замещения (при комнатной температуре)**

$x$	Заселенность экспериментальная				Заселенность вычисленная (упорядоченное замещение)			
	$M1$		$M2$		$M1$		$M2$	
	Na	Li	Na	Li	Na	Li	Na	Li
1,40	0,44(2)	0,56(2)	0,97(1)	0,03(1)	0,40	0,60	1,00	0
1,00	0	1,02(4)	1,06(4)	0	0	1,00	1,00	0
0,66	0	1,00(8)	0,67(3)	0,33(2)	0	1,00	0,66	0,34
0,15	0	0,96(3)	0,14(2)	0,86(4)	0	1,00	0,15	0,85

равных участка:  $x = 0 \div 1$  и  $1 \div 2$  [117]. Фигуры коэффициентов химических (Li—Na) деформаций на этих участках представлены на рис. 3.29, *г* и *д* соответственно. Уточнение кристаллической структуры, выполненное для нескольких членов ряда [18, 20], позволило выявить упорядоченность в расположении атомов щелочных металлов (табл. 3.22). В частности, в структуре эквимольного состава атомы Na заполняют более крупные полиэдры  $M2$ , атомы Li—октаэдры  $M1$ , т. е. этому составу соответствует химическое соединение  $\text{NaLiV}_2\text{O}_6$ .

При повышении температуры сингулярная точка на изотермах исчезает (см. рис. 7.5, *б*, 100—500°C), по-видимому, в результате разупорядочения, которое может быть оценено по этим графикам приблизительно в 60 %. Ниже приводятся результаты экспериментальной проверки этого предположения.

**Уточнение структуры  $\text{NaLiV}_2\text{O}_6$  при различных температурах** [19]. Исследование монокристалла сферической формы с  $r = 0,13$  мм осуществлено на дифрактометре наклонного типа ДАР-УМ с применением высокотемпературной приставки [85], в которой температура в рабочем объеме создавалась потоком нагретого азота и поддерживалась с погрешностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Съемка осуществлена в  $\text{MoK}\alpha$ -излучении при 20, 327 и 527°C; характеристики кристалла и эксперимента даны в табл. 3.23. Вычисления проводились на ЕС-1030 с использованием комплекса программ Стюарта и соавторов [254].

Уточнение заселенности позиций проводилось по урезанному массиву  $s < 0,3$  и неоднократно чередовалось с уточнением позиционных и тепловых параметров в изотропном приближении по массиву  $s < 0,7$ , как это описано в [20]. Окончательное уточнение велось в анизотропном приближении по полному массиву.

При 20°C воспроизвелись результаты расшифровки, описанные выше; катионы расположены упорядоченно. С повышением температуры идет ионный обмен, к 527°C степень упорядочения

ТАБЛИЦА 3.23

**Кристаллографическая характеристика  $(\text{Na}, \text{Li})_2\text{V}_2\text{O}_6$   
при различных температурах**

Характеристики	20 °С	327 °С	527 °С
$a$ , Å	10,177(4)	10,262(4)	10,318(6)
$b$ , Å	9,065(3)	9,184(4)	9,284(6)
$c$ , Å	5,838(3)	5,857(3)	5,865(4)
$\beta$ , градус	108,95(3)	108,68(2)	108,53(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	509,4	522,9	532,7
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2,97	2,90	2,84
Размеры кристалла, мм	0,26	0,26	0,26
Число рефлексов	814	805	634
$R$ -фактор	0,041	0,046	0,054

уменьшается до 50 %. Заселенность позиций  $M1$  и  $M2$  и степень упорядочения при разных температурах приведены в табл. 3.24.

Одним из основных результатов исследования является установление перехода соединения  $\text{NaLiV}_2\text{O}_6$  в частично разупорядоченную фазу  $(\text{Na}, \text{Li})_2\text{V}_2\text{O}_6$ . Оказалось, что температурная граница существования химического соединения лежит ниже 327 °С. Следовательно, в интервале температур исследования в структуре идут два процесса: тепловое расширение и ионный обмен, оба эти процесса преобразуют координационные полиэдры.

Полиэдры  $M1$  и  $M2$  увеличиваются с температурой в разной степени. В интервале 20—527 °С приращение средней длины связей  $M1\text{—O}$  (0,073 Å) в 6 раз превосходит приращение средней длины связей  $M2\text{—O}$  (0,012 Å).

В пироксенах [168] различие менее резкое и обратное: изменение средней длины связи в  $M2$  в 2 раза больше, чем в  $M1$ ; значения изменения на 1000 °С в среднем равны 0,002—0,004 Å. Кроме того, тепловое приращение средней длины связи полиэдров  $M\text{—O}$  в зависимости от заполняющих их катионов располагается в сле-

ТАБЛИЦА 3.24

**Заселенность позиций  $M1$  и  $M2$  щелочными металлами  
в метаванадате состава  $(\text{Na}, \text{Li})_2\text{V}_2\text{O}_6$  при разных  
температурах**

$t$ , °С	Заселенность позиций				Степень упорядочения		
	$M1$		$M2$		по $M1$	по $M2$	среднее
	Na	Li	Na	Li			
20	0,03(3)	0,97(3)	0,97(3)	0,02(2)	94(6)	96(4)	95(5)
327	0,24(8)	0,76(8)	0,84(8)	0,16(8)	52(16)	68(16)	60(16)
527	0,23(4)	0,77(4)	0,75(3)	0,25(3)	54(8)	50(4)	51(6)

дующем порядке:  $\text{Li—O} > \text{Ca—O} > \text{Mg—O} > \text{Na—O} > \dots > \text{Si—O}$ .

Как показывают результаты определения заселенности позиций (см. табл. 3.24), обратная зависимость приращения средних длин  $M1\text{—O}$  и  $M2\text{—O}$  объясняется ионным обменом. При повышении температуры часть натрия переходит из полиэдра  $M2$  в  $M1$ . Следовательно, полиэдр  $M1$  увеличивается за счет теплового расширения и вхождения более крупных атомов Na, в то время как тепловое расширение полиэдра  $M2$  частично компенсируется замещением Na мелкими атомами Li.

Можно ожидать, что подобные изменения длин связей будут проявляться и в клинопироксенах при более высоких температурах, при которых происходит интенсивный ионный обмен. Признаком ионного обмена между позициями  $M1$  и  $M2$  соединений клинопироксенового строения можно считать интенсивное увеличение средних длин связей  $M1\text{—O}$  по сравнению с приращением связей  $M2\text{—O}$ .

Средняя длина связи  $V\text{—O}$  в тетраэдре в пределах погрешности измерения остается постоянной; при этом одна из мостиковых связей увеличивается на  $0,011 \text{ \AA}$ , другая уменьшается на  $0,015 \text{ \AA}$ . В пироксенах [168] средние длины связи  $\text{Si—O}$  и мостиковых связей  $\text{Si—O}_3$  возрастают на  $0,001\text{—}0,003 \text{ \AA}$ . Но в работе Р. Хейзена и Л. Фингера [197] рассмотрен пример пижонита, в структуре которого с возрастанием температуры происходит сокращение связи  $\text{Si—O}_3$ . Сокращение связи вызвано изменением координационного числа катиона  $M2$ . При этом изменяется координационное число атомов кислорода  $\text{O}_3$  и изменяется длина связи. Как указано Р. Хейзенем и Л. Фингером, связи  $\text{Si—O}_3$  в тетраэдре будут возрастать только при постоянном катионном составе и неизменной конфигурации ближайших полиэдров. В структуре  $\text{NaLiV}_2\text{O}_6$  с температурой изменяется катионный состав полиэдров  $M1$  и  $M2$ , что, по-видимому, и вызывает сокращение одной из связей  $V\text{—O}_3$ .

### Ромбические метаванадаты

Ромбическая фаза  $MVO_3$  представлена химическим соединением  $KVO_3$  в системе  $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$  и непрерывным рядом твердых растворов  $(K, Rb)VO_3$  в системе  $\text{KVO}_3\text{—RbVO}_3$ . Диаграммы состояния этих систем приведены в п. 8.6.

**Химические деформации.** При замещении калия ( $R = 1,33 \text{ \AA}$ ) ионом Rb большего размера ( $1,49 \text{ \AA}$ ) структура минимально (на  $0,05 \text{ \AA}$ ) расширяется вдоль пироксеновых цепочек (ось  $c$ ), в большей степени ( $0,1 \text{ \AA}$ ) — в плоскости расположения цепочек (010) вдоль оси  $a$  и максимально ( $0,66 \text{ \AA}$ ) — по нормали к плоскости цепочек (ось  $b$ ) (см. рис. 3.31).

**Термические деформации** ромбических метаванадатов изоморфного ряда  $(K, Rb)VO_3$  также резко анизотропны: коэффициенты теплового расширения вдоль осей  $a$  и  $b$  приблизительно одина-

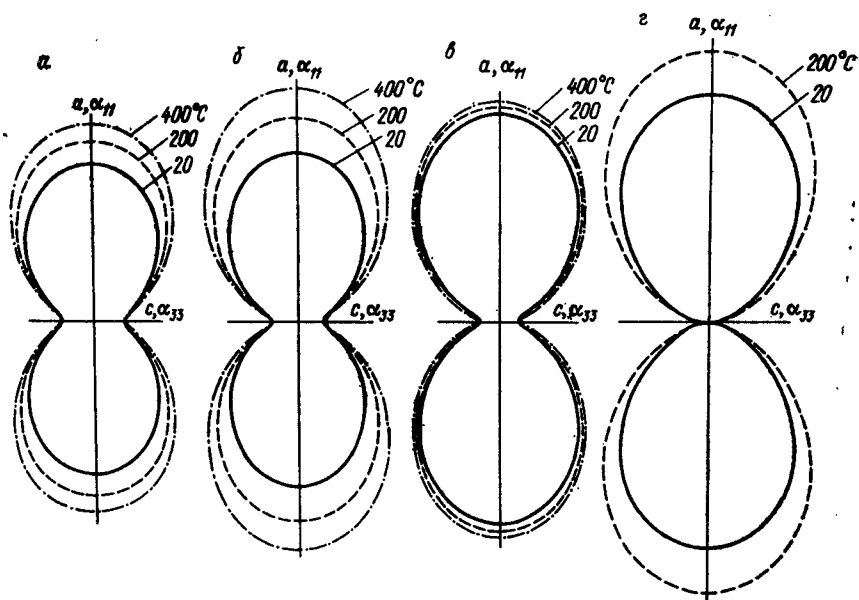


Рис. 3.30. Фигуры коэффициентов теплового расширения в плоскости ( $ac$ ) ромбических метаванадатов  $KVO_3$  ( $a$ ),  $K_{0,5}Rb_{0,5}VO_3$  ( $б$ ),  $RbVO_3$  ( $в$ ) и  $CsVO_3$  ( $г$ ) при разной температуре.

ковы ( $\alpha_a \approx \alpha_b \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), расширение вдоль  $c$  в несколько раз меньше (рис. 3.30,  $a—в$ ) [114]. Деформации  $CsVO_3$  имеют сходный характер (рис. 3.30,  $г$ ).

### Изоморфизм в ряду метаванадатов при различных температурах

Морфотропный ряд  $MVO_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) включает при комнатной температуре семь химических соединений (рис. 3.31) [16], между которыми выявлены широкие изоморфные замещения с тремя областями разрыва изоморфной смесимости (таблица значений параметров ячейки приведена в [16]). Наиболее широкий разрыв между  $KNaV_2O_6$  и  $KVO_3$  соответствует моноклинно-ромбическому морфотропному превращению. Разрывы между  $LiLiV_2O_6$  и  $NaLiV_2O_6$ ,  $NaNaV_2O_6$  и  $KNaV_2O_6$  связаны с изменением координации полиэдра  $M2$  моноклинной фазы с 4 на 6 и с 6 на 8 соответственно.

С повышением температуры пределы изоморфных замещений расширяются. В частности, замещение становится непрерывным для ряда  $LiLiV_2O_6—NaLiV_2O_6$  выше  $310^\circ\text{C}$  (см. диаграмму фазовых равновесий, рис. 8.7) и для ряда  $NaNaV_2O_6—KNaV_2O_6$  выше  $500^\circ\text{C}$  (см. рис. 8.6). Замещения в изоморфном ряду  $KNaV_2O_6—KVO_3$  остаются весьма ограниченными до плавления вещества (см. рис. 8.6).

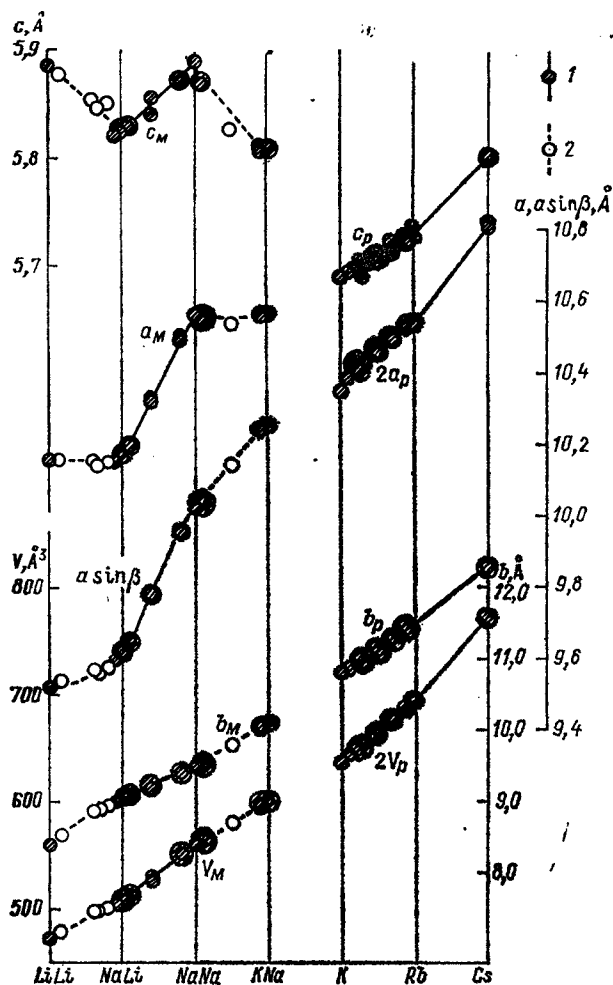


Рис. 3.31. Морфотропный ряд метаванадатов щелочных металлов.

Приведена зависимость параметров и объема моноклинной (м) и ромбической (р) элементарных ячеек от катионного состава в равновесных (1) и неравновесных (2) фазах. Символами химических элементов обозначены соответствующие им химические соединения  $\text{LiLiV}_2\text{O}_6$ ;  $\text{NaLiV}_2\text{O}_6$ ;  $\text{NaNaV}_2\text{O}_6$ ;  $\text{KNaV}_2\text{O}_6$ ;  $\text{KVO}_3$ ;  $\text{RbVO}_3$  и  $\text{CsVO}_3$ .

### 3.10. НИОБАТЫ

Для ниобия высшей валентности характерна искаженная тетраэдрическая координация кислородом  $[\text{Nb}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$ . Ниобаты редкоземельных элементов  $\text{LnNbO}_4$  ( $\text{Ln}$  — лантаноиды) образуют непрерывный ряд изоструктурных соединений, размер элементарной ячейки которых уменьшается по мере уменьшения ионных радиусов.



сов от La ( $R = 1,04 \text{ \AA}$ ) до Lu ( $0,80 \text{ \AA}$ ) [53]. Высокотемпературные модификации принадлежат структурному типу шеелита  $\text{CaWO}_4$ , тетрагональной сингонии, пр. гр.  $I4_1/a$ ,  $Z = 4$ . В структуре  $\text{LaNbO}_4$  тетраэдр  $\text{NbO}_4$  сжат по оси  $c$ , расстояния  $\text{Nb—O} = 1,89 \text{ \AA}$ ; восемь атомов O вокруг La расположены по вершинам сдвоенных тетраэдров с четырьмя расстояниями  $\text{La—O} = 2,30$  и четырьмя  $2,34 \text{ \AA}$  [52].

При понижении температуры тетрагональная фаза превращается в низкотемпературную моноклинную модификацию, принадлежащую структурному типу фергусонита  $\text{YNbO}_4$ , пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . Ее структура может рассматриваться как несколько искаженная структура шеелита с теми же координациями Nb и La. Дифракционные картины и фазовые превращения указывают на родственность структурных типов фергусонита и бадделеита (моноклинная модификация  $\text{ZrO}_2$ , см. п. 3.5.4), а также шеелита и руфита (тетрагональная модификация  $\text{ZrO}_2$ ) [114].

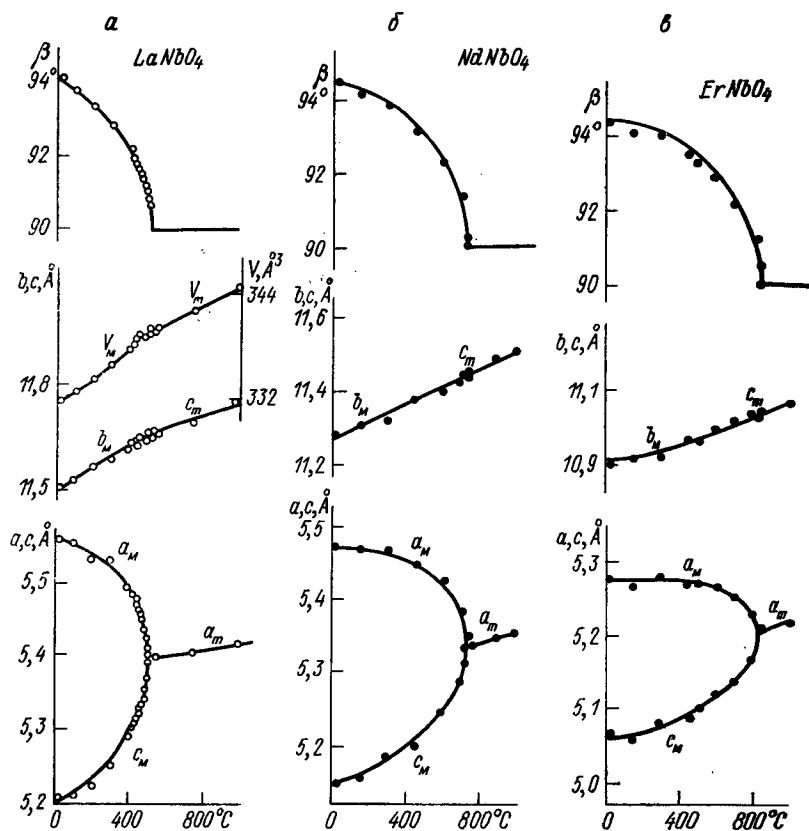


Рис. 3.32. Зависимость от температуры параметров элементарной ячейки моноклинной (м) и тетрагональной (т) модификаций ортониобатов.

Таким образом, рассматриваемые ниобаты представляют интерес как структурные аналоги вольфрамитов и как соединения, близкие к группе двойных оксидов с общей формулой  $ABO_4$ .

**Фазовые превращения.** Приведены результаты терморентгеновского исследования ортониобатов лантана, неодима и эрбия. Все они представлены при 20 °С моноклинной фазой, которая при нагревании плавно превращается в тетрагональную (превращение II рода) [58]. При этом сливаются пики типа  $hkl$ , различающиеся знаком при  $l$ , а также пики  $hk0$  и  $0kl$  с  $h=l$ . Температуру превращения (температуру изменения симметрии) определяли по перегибу зависимости углов  $2\theta$  от температуры в каждой такой паре максимумов. Температура перехода равна 520 °С для ниобата  $La^{3+}$  ( $R=1,04 \text{ \AA}$ ), 740 °С для  $Nd^{3+}$  (0,99 Å), 840 °С для  $Er^{3+}$  (0,85 Å).

Продолжая этот ряд температурой  $\sim 1000$  °С моноклинно-тетрагонального превращения (I рода) родственного по строению диоксида  $Zr^{4+}$  ( $R=0,82 \text{ \AA}$ ), получаем практически линейную зависимость  $t=2400-1760R$  температуры перехода (°С) от величины радиуса катиона: в интервале 0,82—1,04 Å температура моноклинно-тетрагонального превращения тем выше, чем короче и прочнее связи  $A-O$  в соединениях типа  $ABO_4$ .

ТАБЛИЦА 3.25

**Главные значения тензора термических деформаций и коэффициенты деформаций  $\alpha$  ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) для параметров и объема элементарной ячейки ортониобатов при некоторых температурах**

$t, \text{ } ^\circ\text{C}$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\mu=c\alpha_{33}$	$\alpha_V$	$\alpha_\beta$	$\alpha_a$	$\alpha_c$
LaNbO <sub>4</sub>								
60	20	18	—8	—65°	29	—12	—5	15
250	41	21	—18	—58	44	—31	—6	25
450	68	20	—49	—60	38	—60	—26	38
575	90	21	—64	—64	48	—71	—41	61
675	132	23	—124	—64	30	—122	—82	84
725	320	21	—275	—64	66	—296	—164	203
NdNbO <sub>4</sub>								
60	15	1	—2	—67°	14	—7	0	12
250	28	11	—10	—55	29	—21	0	16
450	52	16	—24	—54	44	—43	—2	26
575	69	20	—40	—54	49	—60	—11	35
675	87	18	—62	—59	44	—80	—27	47
775	142	20	—127	—60	35	144	—65	74
813	270	22	—203	—73	89	—158	—169	231
ErNbO <sub>4</sub>								
60	45	24	—32	—61°	37	—38	—18	26
225	72	26	—46	—64	52	—54	—29	50
325	102	28	—64	—65	66	—76	—40	72
425	157	27	—143	—62	41	—152	—84	90
475	279	24	—310	—66	0	—275	—217	180

Коэффициенты полиномов вида  $A = A_0 + A_1(t - t_0)$ , описывающих зависимость параметров тетрагональной ячейки  $a, c$  (Å) ортониобатов от температуры

Соединение	Параметр	$t_0, ^\circ\text{C}$	$A_0$	$A_1, 10^{-3}$
LaNbO <sub>4</sub>	$a$	520	5,400	0,038
	$c$	520	11,659	0,181
NdNbO <sub>4</sub>	$a$	740	5,337	0,062
	$c$	740	11,443	0,245
ErNbO <sub>4</sub>	$a$	840	5,212	0,044
	$c$	840	11,034	0,187

**Термические деформации.** При повышении температуры параметры  $a$  и  $c$  моноклинной модификации этих соединений сближаются по величине, параметр  $b$  возрастает, угол  $\beta$  стремится к прямому (рис. 3.32) [58]. Главные значения тензора деформаций (табл. 3.25) свидетельствуют о резкой анизотропии деформаций плоскости моноклинности. Причиной являются перестройка структуры, происходящая при изменении температуры, и связанные с этой перестройкой сдвиги.

Для тетрагональной модификации зависимость параметров ячейки от температуры аппроксимировалась полиномами первой степени вида  $A = A_0 + A_1(t - t_0)$ , где  $A_0$  — значение параметра ячейки при температуре  $t_0$  моноклинно-тетрагональной инверсии, различной для разных ниобатов (табл. 3.26).

Вычисленные по этим данным значения  $\alpha$  (табл. 3.27) выявляют следующие закономерности.

Термические деформации различных ортониобатов имеют сходный характер.

Расширение вдоль главной оси оказывается приблизительно вдвое больше, чем в перпендикулярной к ней плоскости.

Характер теплового расширения ортониобатов сходен с аналогичными данными для изоструктурных соединений CaWO<sub>4</sub> [175] и CaMoO<sub>4</sub> [174].

ТАБЛИЦА 3.27

Коэффициенты теплового расширения ( $10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$ ) шеелитовых модификаций ортониобатов в сопоставлении с аналогичными данными для повеллита CaMoO<sub>4</sub> и шеелита CaWO<sub>4</sub>

Соединение	Интервал температур, $^\circ\text{C}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_V$	$\alpha_c/\alpha_a$
LaNbO <sub>4</sub>	520—1000	7,0	15,0	29,5	2,2
NdNbO <sub>4</sub>	740—1000	11,6	21,4	44,6	1,8
ErNbO <sub>4</sub>	840—1000	8,4	16,9	33,7	2,0
CaMoO <sub>4</sub>	0	7,2	11,2	25,6	1,6
CaWO <sub>4</sub>	0	6,0	11,7	23,7	1,9

### 3.11. СУЛЬФАТЫ, ХРОМАТЫ

Малый остаточный заряд ионов кислорода в тетраэдрах  $[S^{6+}O_4]^{2-}$  и  $[Cr^{6+}O_4]^{2-}$  определяет основные свойства и островной характер кристаллических структур подавляющего большинства сульфатов и хроматов.

#### Ряд крокоит — англезит

Крокоит,  $\alpha$ - $PbCrO_4$ , сингония моноклиная, структурный тип монацита,  $a = 7,12$ ,  $b = 7,44$ ,  $c = 6,80$  Å,  $\beta = 102,44^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ .

В тетраэдре  $[CrO_4]^{2-}$  среднее расстояние  $Cr - O = 1,65$  Å, углы между связями  $105,7 - 113,1^\circ$ . Ион  $Pb^{2+}$  находится в окружении девяти атомов O на расстояниях  $2,53 - 3,34$  Å. Тетраэдры связаны атомами Pb в сложный трехмерный каркас [235]. При  $707^\circ C$  переходит в ромбическую  $\beta$ -модификацию, выше  $783^\circ C$  существует тетрагональная  $\gamma$ -модификация [202, 233]. Исследования  $\beta$ -фазы в комнатных условиях показали [171], что она относится к структурному типу барита и имеет параметры  $a = 8,67$ ,  $b = 5,59$ ,  $c = 7,13$  Å,  $Z = 4$ ; атом Pb окружен 12 атомами O на расстояниях  $2,64 - 3,51$  Å.

Англезит,  $PbSO_4$ , ромбическая сингония, структурный тип барита,  $a = 8,48$ ,  $b = 5,40$ ,  $c = 6,96$  Å, пр. гр.  $Pnma$ ,  $Z = 4$ .

В тетраэдре  $[SO_4]^{2-}$  среднее расстояние  $S - O = 1,46$  Å, углы между связями равны  $109,9^\circ$ . Атом Pb окружен 12 атомами O, два из них лежат в плоскости симметрии, остальные располагаются парами с двух сторон от нее. Расстояния  $Pb - O$  в полиэдре равны  $2,63 - 3,25$  Å. Полиэдры, соединяясь через общие ребра и грани, образуют сложный трехмерный каркас [243]. Выше  $864^\circ C$   $PbSO_4$  существует в виде моноклиной модификации [202].

Близость радиусов ионов  $Cr^{6+}$  (0,35 Å) и  $S^{6+}$  (0,29 Å) обуславливает широкую изоморфную смесимость в ряду  $PbCr_{1-x}S_xO_4$ : ограниченную (без указания пределов) по [202]; ограниченную пределами  $1/3$  атомов с обеих сторон [162]; ограниченную пределами  $x = 0 \div 0,27$  и  $0,75 \div 1$  (т. е. приблизительно  $1/4$  атомов с обеих сторон) [149].

Ниже приводятся результаты терморентгеновского изучения кристаллов ряда крокоит — англезит [149].

**Фазовые превращения.** В крокоитовой части ряда  $PbCr_{1-x}S_xO_4$  моноклиная фаза переходит в ромбическую в широком интервале температур (до  $150^\circ C$ ); превращение завершается при  $780^\circ C$  ( $x = 0$ ),  $740^\circ C$  ( $x = 0,089$ ),  $680^\circ C$  ( $x = 0,182$ ) и  $625^\circ C$  ( $x = 0,273$ ). То есть изоморфная примесь серы понижает температуру  $\alpha - \beta$ -перехода хромата свинца — приблизительно на  $5^\circ C$  при вхождении 1 % ат. S. Ромбическая фаза переходит в тетрагональную в таких же интервалах температуры; превращение заканчивается при  $875^\circ C$  ( $x = 0$ ),  $820^\circ C$  ( $x = 0,089$ ),  $830^\circ C$  ( $x = 0,182$ ),  $825^\circ C$  ( $x = 0,273$ ). Видно, что присутствие серы пони-

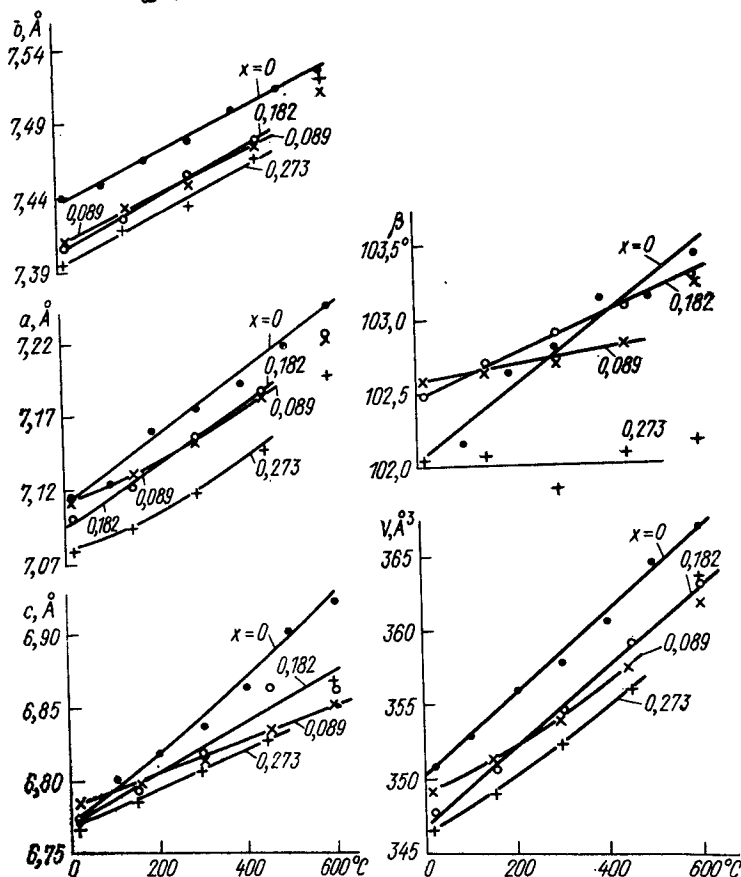
жает температуру  $\beta - \gamma$ -превращения, хотя в меньшей степени и менее устойчиво, чем для  $\alpha - \beta$ -перехода.

В англезитовой части ряда для всех изученных составов ( $x = 0,754, 0,851, 0,890$  и  $1,000$ ) ромбическо-моноклинное превращение начинается при  $\sim 775^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $870-890^\circ\text{C}$ .

Таким образом, полиморфные превращения, известные для чистых хромата и сульфата свинца, характерны и для их твердых растворов. Присутствие серы в хромате свинца понижает температуру превращения. Все превращения при использованной скорости нагрева  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$  происходят в широком интервале температур.

**Термические деформации.** Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 3.33) аппроксимирована полиномами (табл. 3.28). Крокоитовая фаза деформируется резко анизотропно: минимально ( $\alpha_{33}$ ) расширяется вблизи биссектрисы тупого угла моноклинности  $\beta$  и максимально ( $\alpha_{11}$ ) вблизи биссектрисы угла  $180^\circ - \beta$ ; в частности, при  $x = 0$  и  $t = 25^\circ\text{C}$  имеем

$\alpha$ .



$\alpha_{11} = 48$ ,  $\alpha_{22} = \alpha_b = 20$ ,  $\alpha_{33} = 6$  ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), что согласуется с представлением о сдвиговых деформациях (см. п. 4.6). Деформации кристаллов англезитовой части удовлетворяют условию  $\alpha_a > \alpha_b > \alpha_c$ ; в частности, при  $x = 1$  и  $t = 20^\circ\text{C}$  коэффициенты  $\alpha_a = 27$ ,  $\alpha_b = 19$ ,  $\alpha_c = 12$  ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ); введение хрома увеличивает значения  $\alpha$ .

### Тенардит и гексатенардит

Тенардит,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ромбическая сингония,  $a = 5,86$ ,  $b = 12,30$ ,  $c = 9,82$  Å, пр. гр.  $Fddd$ ,  $Z = 8$ .

Поведение при нагревании в среде воздуха изучено методами термографии и терморентгенографии [150]. На термограмме выделяются два эндотермических эффекта при  $270$  и  $880^\circ\text{C}$ , которые, по данным терморентгенографии, соответствуют полиморфному превращению ромбической модификации (тенардит) в гексагональную (гексатенардит) при  $240^\circ\text{C}$  и плавлению сульфата натрия.

Параметры элементарной ячейки (рис. 3.34) определены по максимумам  $440$ ,  $026$  и  $0.12.0$  для ромбической модификации и по  $002$ ,  $200$  и  $004$  для гексагональной. Зависимость параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и объема  $V$  (Å<sup>3</sup>) ячейки от температуры близка к линейной.

Ромбическая фаза ( $0 - 220^\circ\text{C}$ ):

$$a = 5,860 + 0,074 \cdot 10^{-3}t;$$

$$b = 12,294 + 0,297 \cdot 10^{-3}t;$$

$$c = 9,812 + 0,359 \cdot 10^{-3}t;$$

$$V = 706,9 + 52,4 \cdot 10^{-3}t.$$

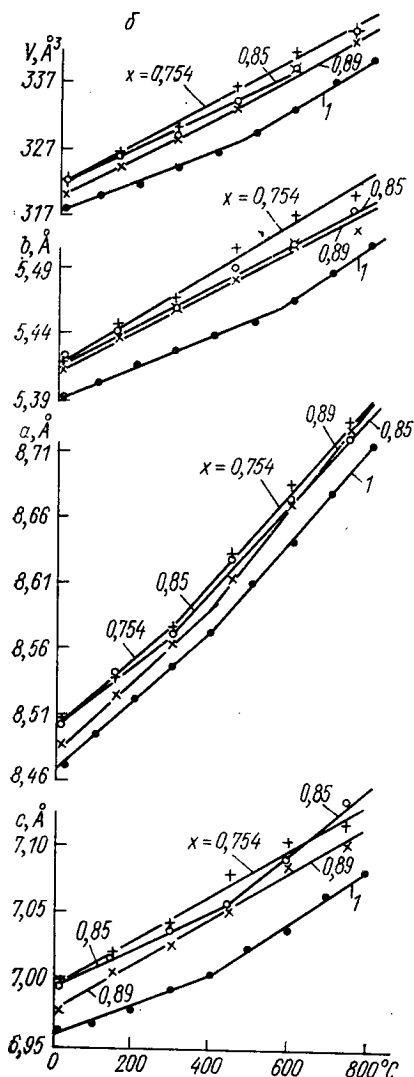


Рис. 3.33. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки крокоитовой (а) и англезитовой (б) фаз кристаллов ряда  $\text{PbCr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$  при разных  $x$ .

ТАБЛИЦА 3.28

Коэффициенты полиномов вида  $A = A_0 + A_1 t + A_2 t^2$ ,  
 аппроксимирующих температурную зависимость параметров  
 элементарной ячейки  $\text{PbCr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$

Параметр	$A_0$	$A_1, 10^{-3}$	$A_2, 10^{-6}$	$t, ^\circ\text{C}$	Параметр	$A_0$	$A_1, 10^{-3}$	$t, ^\circ\text{C}$
Обр. 1 ( $x = 0$ )					Обр. 7 ( $x = 0,754$ )			
$a, \text{\AA}$	7,109	0,217		20—600	$a, \text{\AA}$	8,502	0,250	20—270
$b, \text{\AA}$	7,435	0,147			$a, \text{\AA}$	8,481	0,337	270—750
$c, \text{\AA}$	6,770	0,221	0,057		$b, \text{\AA}$	5,416	0,179	20—750
$\beta, \text{градус}$	102,02	2,37			$c, \text{\AA}$	6,993	0,176	20—750
$V, \text{\AA}^3$	349,9	27,7			$V, \text{\AA}^3$	321,7	31,2	20—750
Обр. 2 ( $x = 0,089$ )					Обр. 8 ( $x = 0,851$ )			
$a, \text{\AA}$	7,111	0,098	0,122	20—600	$a, \text{\AA}$	8,500	0,247	20—300
$b, \text{\AA}$	7,466	0,142			$a, \text{\AA}$	8,478	0,327	300—750
$c, \text{\AA}$	6,782	0,110			$b, \text{\AA}$	5,416	0,154	20—750
$\beta, \text{градус}$	102,56	0,512			$c, \text{\AA}$	6,991	0,149	20—470
$V, \text{\AA}^3$	348,7	13,6	12,5		$c, \text{\AA}$	6,938	0,261	470—750
Обр. 3 ( $x = 0,182$ )					$V, \text{\AA}^3$	321,7	28,0	20—750
$a, \text{\AA}$	7,941	0,196		20—600	Обр. 9 ( $x = 0,890$ )			
$b, \text{\AA}$	7,402	0,162			$a, \text{\AA}$	8,482	0,278	20—370
$c, \text{\AA}$	6,769	0,173			$a, \text{\AA}$	8,442	0,383	370—750
$\beta, \text{градус}$	102,46	0,014			$b, \text{\AA}$	5,412	0,157	20—750
$V, \text{\AA}^3$	346,7	26,9			$c, \text{\AA}$	6,974	0,177	20—750
Обр. 4 ( $x = 0,273$ )					$V, \text{\AA}^3$	320,2	28,2	20—400
$a, \text{\AA}$	7,078	0,077	0,016	20—600	$V, \text{\AA}^3$	318,7	32,3	400—750
$b, \text{\AA}$	7,391	0,154			Обр. 10 ( $x = 1$ )			
$c, \text{\AA}$	6,764	0,139			$a, \text{\AA}$	8,469	0,261	20—410
$\beta, \text{градус}$	102,01				$a, \text{\AA}$	8,431	0,357	410—800
$V, \text{\AA}^3$	346,1	17,4	9,47		$b, \text{\AA}$	5,390	0,123	20—580
					$b, \text{\AA}$	5,338	0,213	580—800
					$c, \text{\AA}$	6,956	0,120	20—420
					$c, \text{\AA}$	6,919	0,207	420—800
					$V, \text{\AA}^3$	317,5	22,8	20—480
					$V, \text{\AA}^3$	311,6	35,6	480—800

Гексагональная фаза (250—800  $^\circ\text{C}$ ):

$$a = 5,448 + 0,090(t - 250);$$

$$c = 7,231 + 1,132 \cdot 10^{-3}(t - 250).$$

Коэффициенты теплового расширения имеют следующие значения ( $10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$ ):  $\alpha_a = 13(14)$ ,  $\alpha_b = 24(17)$ ,  $\alpha_c = 37(38)$ ,  $\alpha_V = 74(69)$  для ромбической фазы (в скобках приведены результаты работы [164]) и  $\alpha_a = 17$ ,  $\alpha_c = 150$ ,  $\alpha_V = 184$  для гексагональной.

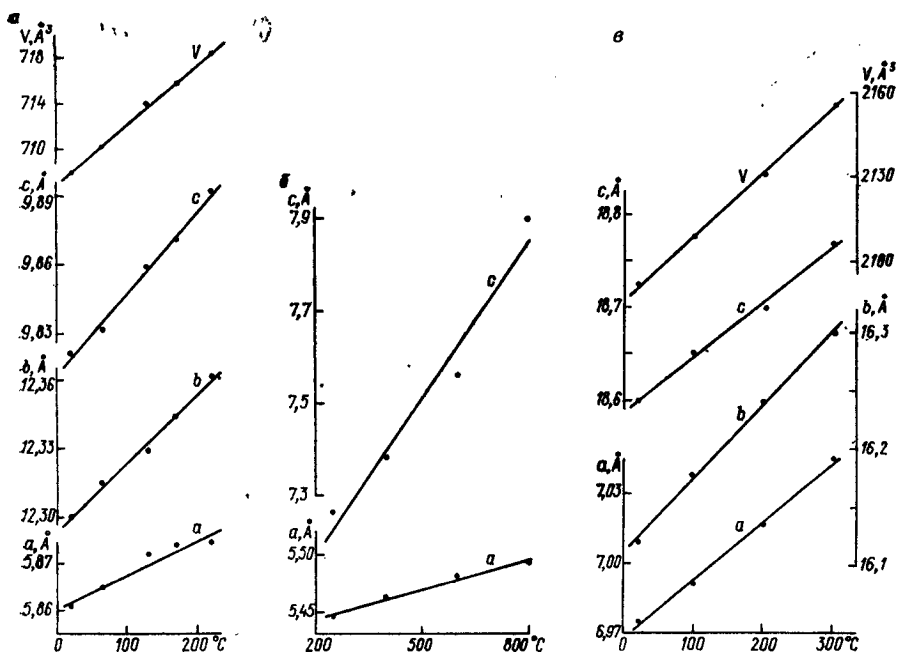


Рис. 3.34. Зависимость от температуры параметров и объема элементарной ячейки ромбической (тенардит) (а) и гексагональной (гексатенардит) (б) модификаций  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и сульфат-бромата натрия (в).

Анизотропия термических деформаций как в ромбической, так и в гексагональной фазах заключается в большем расширении вдоль оси  $c$ . Для ромбической модификации умеренная анизотропия согласуется с выдержанными по длине связями в октаэдре  $\text{NaO}_6$ : расстояние  $\text{Na}—\text{O}=2,32$  (2 связи), 2,44 (2) и 2,48 (2), в то время как резкая анизотропия деформаций гексагональной фазы может свидетельствовать о ярко выраженном слоистом характере ее кристаллической структуры и расположении слоев перпендикулярно к оси  $c$ .

### Сульфат-бромат натрия

Двойная соль  $5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaBrO}_3$  принадлежит к ромбической сингонии, пр. гр.  $Pmc2_1$  или  $Pma2$ ,  $a = 6,987$ ,  $b = 16,120$ ,  $c = 18,708$  Å,  $Z = 4$ .

На термограмме присутствуют три эндоэффекта при 390, 620 и 800 °C и один экзоэффект при 440 °C. По данным терморентгенографии при 315 °C сульфат-бромат натрия разлагается на гексагональную модификацию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (см. выше) и подчиненные количества  $\alpha\text{-NaBr}$  (см. п. 3.4). Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и объем  $V$  (Å³) ячейки (см. рис. 3.34) определены по пикам 400, 046 и 160,



их зависимость от температуры аппроксимируется полиномами

$$a = 6,968 + 0,254 \cdot 10^{-3}t;$$

$$b = 16,109 + 0,643 \cdot 10^{-3}t;$$

$$c = 18,588 + 0,596 \cdot 10^{-3}t;$$

$$V = 2086 + 231 \cdot 10^{-3}t.$$

Коэффициенты теплового расширения ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ):  $\alpha_a = 36$ ,  $\alpha_b = 40$ ,  $\alpha_c = 32$ ,  $\alpha_V = 108$ . Низкая анизотропия термических деформаций может свидетельствовать о существенно изометричном кристаллическом строении этого соединения [150].

### Долерофанит

Окисульфат меди,  $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$ , моноклинная сингония, пр. гр.  $C2/m$ ,  $a = 9,38$ ,  $b = 6,32$ ,  $c = 7,63$  Å,  $\beta = 122,3^{\circ}$ ,  $Z = 4$ .

Атомы Cu занимают два типа позиций. В октаэдрах четыре атома O расположены на расстояниях 1,87—2,07 Å от Cu1 по вершинам прямоугольника, еще два атома O удалены на 2,52 Å [190]. В тригональных дипирамидах атомы меди Cu2 координированы пятью атомами кислорода на расстояниях 1,87—2,14 Å. Катионные полиэдры соединены в цепочки вдоль оси  $a$  так, что октаэдры Cu1 чередуются с парой тригональных дипирамид Cu2. Цепочки связаны между собой атомами серы, расположенными в тетраэдрах.

Образец долерофанита из возгонов Большого трещинного Толбачинского извержения терморентгенографирован в среде воздуха при 20—900 °C. При 675 °C он теряет серу и переходит в тенорит  $\text{CuO}$ . Это указывает на еще один путь образования тенорита в условиях переменного температурного режима деятельности фумарол [121].

Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и объем  $V$  (Å<sup>3</sup>) ячейки определены МНК по 14 максимумам; их зависимость от температуры описывается полиномами

$$a = 9,377 + 0,057 \cdot 10^{-3}t; \quad b = 6,319 + 0,089 \cdot 10^{-3}t;$$

$$c = 7,632 + 0,161 \cdot 10^{-3}t;$$

$$\beta = 122,33 + 0,81 \cdot 10^{-3}t;$$

$$V = 382,2 + 12,2 \cdot 10^{-3}t.$$

Коэффициенты теплового расширения ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ):  $\alpha_{11} = 21$ ,  $\alpha_{22} = \alpha_b = 14$ ,  $\alpha_{33} = -3,2$ ,  $\mu = c^{\wedge}\alpha_{33} = 84,5^{\circ}$  (в тупом угле),  $\alpha_{\beta} = 6,6$ ,  $\alpha_V = 32$ ,  $\alpha_a = 6,1$ ,  $\alpha_c = 21$ .

Расширение вдоль оси  $a$  слабее приблизительно в 2 раза, чем вдоль  $b$ , и в 3 раза, чем вдоль  $c$ . Это согласуется с ориентировкой цепочек катионных полиэдров Cu1 и Cu2 вдоль оси  $a$ . Отклонение оси наименьшего (отрицательного) расширения  $\alpha_{33}$  от оси  $a$

в сторону биссектрисы угла  $\beta$  отражает увеличение угла  $\beta$  с температурой и свидетельствует о существенном вкладе сдвигов в термические деформации.

### Пийпит

Обнаружен в возгонах Большого трещинного Толбачинского извержения. Оксисульфат калия и меди,  $K_2Cu_2O(SO_4)_2$ , тетрагональная сингония,  $a = 13,67$ ,  $c = 4,95$  Å,  $Z = 8$  [27].

Терморентгенографирован в среде воздуха в интервале  $20-630^\circ\text{C}$ .

**Фазовые превращения.** Остается однофазным до  $500^\circ\text{C}$ . При этой температуре появляется новая фаза, содержание которой увеличивается при нагревании до  $550^\circ\text{C}$ , выдержка при этой температуре в течение 1,5 ч приводит к полному превращению пийпита в новую фазу. При  $590 \pm 20^\circ\text{C}$  начинается распад этой фазы с образованием тенорита; превращение завершается при  $625 \pm 10^\circ\text{C}$  [121].

**Термические деформации.** Параметры тетрагональной ячейки определяли МНК по 12 пикам; зависимость параметров  $a$ ,  $c$  (Å) и объема  $V$  (Å<sup>3</sup>) ячейки (рис. 3.35, а) и коэффициентов теплового расширения  $\alpha$  (°C<sup>-1</sup>) от температуры аппроксимировалась полиномами

$$a = 13,661 + 0,654 \cdot 10^{-3}t + 0,367 \cdot 10^{-6}t^2;$$

$$c = 4,943 + 0,081 \cdot 10^{-3}t;$$

$$V = 922,8 + 100,2 \cdot 10^{-3}t + 61,2 \cdot 10^{-6}t^2;$$

$$\alpha_a = 47,2 \cdot 10^{-6} + 53,0 \cdot 10^{-9}t;$$

$$\alpha_c = 16,3 \cdot 10^{-6};$$

$$\alpha_V = 105,2 \cdot 10^{-6} + 129 \cdot 10^{-9}t.$$

Тепловое расширение вдоль главного направления в 3 раза слабее, чем в перпендикулярной к нему плоскости. Это позволяло ожидать, что в кристаллической структуре пийпита направление главной оси является направлением наиболее прочных связей. Предположение подтвердилось в результате расшифровки кристаллической структуры кристаллов второй находки пийпита (каратиит) [180]. Структура характеризуется цепочками  $Cu_2O(SO_4)_2$  параллельными [001] (рис. 3.35, б). Направлению цепочек соответствует наибольшая ось оптической индикатрисы  $N_g$  (1,695), перпендикулярным направлениям — ось  $N_p$  (1,583) [27].

Таким образом, в кристаллической структуре пийпита направление наименьшего коэффициента теплового расширения и наибольшего радиуса-вектора индикатрисы совпадает с осью цепочек, что иллюстрирует положение о корреляциях типа «структура — свойства» кристаллов, высказанное в п. 4.18.

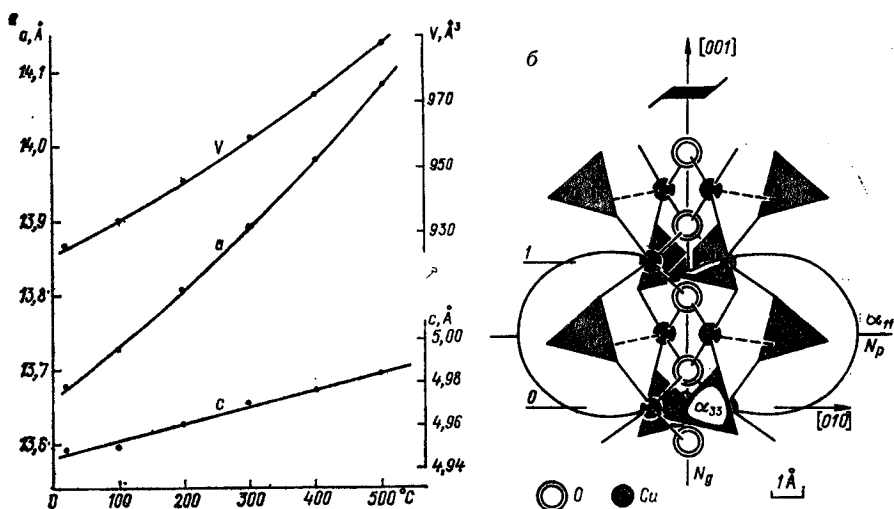


Рис. 3.35. Термические деформации и кристаллическая структура пйипита.  $a$  — зависимость параметров и объема элементарной ячейки от температуры;  $b$  — проекция структуры на плоскость  $(bc)$  в соответствии с сечением этой плоскостью фигуры коэффициентов теплового расширения и с ориентировкой оптической индикатрисы.

### Закономерности для сульфатов и хроматов

Сульфаты и хроматы — гетеродесмические соединения. Наиболее прочными являются связи в тетраэдрах  $SO_4$  и  $CrO_4$ . Высокая валентность центрального атома  $T^{6+}$  ( $T = S, Cr$ ) определяет малый остаточный заряд тетраэдра  $[T^{6+}O_4]^{2-}$  ( $-2$ ) и каждого атома кислорода (в среднем  $-0,5$ ). Поэтому существенно ионные связи вне тетраэдров оказываются относительно слабыми. Именно эти слабейшие внешние для тетраэдров связи определяют значительное тепловое расширение сульфатов и хроматов (табл. 3.29).

#### 3.12. ВОЛЬФРАМАТЫ, МОЛИБДАТЫ

Относительно крупные атомы  $W^{6+}$  и  $Mo^{6+}$  (для обоих  $R = 0,65$  Å) образуют с кислородом искаженные тетраэдры  $[T^{6+}O_4]^{2-}$ , среднее усилие связи  $T-O$  в которых равно  $3/2$ . Малый остаточный заряд атома кислорода ( $-1/2$ ) затрудняет объединение тетраэдров друг с другом, поэтому вольфраматы и молибдаты с тетраэдрическими радикалами являются островными [31 и др.]. Соединяясь через двухвалентные катионы, тетраэдры образуют две основные группы природных вольфрамов и молибдатов — минералы групп вольфрамита и шеелита.

#### Группа шеелита

Шеелит,  $CaWO_4$ , тетрагональная сингония, пр. гр.  $I4_1/a$ ,  $Z=4$ ,  $a = 5,25$ ,  $c = 11,40$  Å, кристаллическая структура описана в п. 3.10.

ТАБЛИЦА 3.29

Коэффициенты теплового расширения некоторых сульфатов и хроматов  $\alpha = A_0 + A_1 t + A_2 t^2$

Минерал, соединение	Сингония, ось	$A_0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$A_1 \cdot 10^{-9} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$	$A_2 \cdot 10^{-11} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$	$t, \text{ } ^\circ\text{C}; \mu = c/a_{33}$	Литература
Барит $\text{BaSO}_4$	Ромбическая, <i>a</i>	13,62	12,98	1,192	40—360	[209]
	<i>b</i>	23,95	12,56	1,368		
	<i>c</i>	14,37	15,20	1,102		
Тенардит $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Ромбическая, <i>a</i>	14			0	[164]
	<i>b</i>	17				
	<i>c</i>	38				
	<i>a</i>	13			20—220	[150]
	<i>b</i>	24				
	<i>c</i>	37				
Гексатенардит $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Гексагональная, <i>a</i>	17			250—800	[150]
	<i>c</i>	150				
Арканит $\text{K}_2\text{SO}_4$	Ромбическая, <i>a</i>	36,16	14,4		0—96	[209]
	<i>b</i>	32,25	14,1			
	<i>c</i>	36,34	41,3			
Масканьит $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ромбическая, <i>a</i>	33			20	[209]
	<i>b</i>	28				
	<i>c</i>	49				
Крокоит $\text{PbCrO}_4$	Моноклиная, 11	48			25	[114]
	22	20				
	33	6				
Англезит $\text{PbSO}_4$	Ромбическая, <i>a</i>	27			20	[114]
	<i>b</i>	19				
	<i>c</i>	12				
Пийлит $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$	Тетрагональная, <i>a</i>	47,2	53,0		20—500	[114]
	<i>c</i>	16,3				
Долерфанит $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$	Моноклиная, 11	21,3			20—600	[114]
	22	14,0			$\mu = 84,5^\circ$	
	33	3,07				
$\text{Na}_{11}(\text{SO}_4)_5(\text{BrO}_3)$	Ромбическая, <i>a</i>	36			20—300	[150]
	<i>b</i>	40				
	<i>c</i>	32				

Тепловое расширение минералов этой группы в среднем вдвое больше вдоль оси *c*, чем вдоль *a* (см. табл. 3.27), и практически не изменяется при замене молибдена вольфрамом.

### Группа вольфрамита

Вольфрамиты представляют собой минералы непрерывного ряда твердых растворов ферберит—гюбнерит,  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MnWO}_4$ , сингония моноклиная, пр. гр.  $P2/c$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 4,71 \div 4,85$ ,  $b = 5,70 \div 5,77$ ,  $c = 4,94 \div 4,99$  Å,  $\beta = 90 \div 91^\circ$ .

Добавление к четырем связям W—O в тетраэдре двух следующих кратчайших связей позволяет считать, что W находится в искаженной октаэдрической координации. Структура представлена зигзагообразными цепочками из октаэдров  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_6$  и  $\text{WO}_6$ ,

вытянутыми вдоль оси  $c$ , которые закономерно чередуются в направлении оси  $a$ . Между собой цепочки соединяются через общие вершины октаэдров.

Известно [50], что ферберит при нагревании окисляется начиная с  $600^{\circ}\text{C}$ ; для вольфрамитов средних составов окисление не наблюдается; для гюбнеритов такие исследования не проводились.

Ниже описано терморентгеновское исследование [81] образцов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{WO}_4$  с  $x = 0,35, 0,65$  и  $0,97$  при нагревании в среде воздуха от  $20$  до  $1000^{\circ}\text{C}$ ; параметры ячейки определялись по 12—16 пикам.

**Фазовые превращения.** Дифрактограммы, приведенные в [81], показывают, что вольфрамиты, содержащие больше 50 % мол.  $\text{MnWO}_4$ , остаются однофазными при всех температурах опыта. Железистые разновидности разлагаются начиная с  $700 \pm 50^{\circ}\text{C}$  с образованием  $\text{WO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . Содержание  $\text{WO}_3$  увеличивается при нагревании до  $920 \pm 20^{\circ}\text{C}$ , затем резко падает в результате возгонки. При температуре  $1090 \pm 20^{\circ}\text{C}$  сохраняются  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  и следы ферберита.

Приведенные результаты терморентгенографии позволяют расшифровать термограммы вольфрамитов. Кривые потери массы не отражают каких-либо изменений для гюбнерита при нагревании до  $1000^{\circ}\text{C}$ , но отчетливо регистрируют изменения для вольфрамитов средних составов и ферберита. В интервале  $500\text{—}770^{\circ}\text{C}$  масса увеличивается — образуются  $\text{WO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . С  $770^{\circ}\text{C}$  начинается возгонка  $\text{WO}_3$ . Это фиксируется для вольфрамитов с небольшим содержанием железа. По мере увеличения железистости вольфрамитов возгонка «маскируется» образованием  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . Для средних и железистых составов после небольшого уменьшения массы в интервале  $770\text{—}820^{\circ}\text{C}$  приращение массы продолжается. Резкое уменьшение массы наступает после  $900^{\circ}\text{C}$  (вольфрамит с содержанием  $\text{MnWO}_4$  35 % мол.) и после  $1000^{\circ}\text{C}$  (ферберит), когда заканчивается образование  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  и идет удаление  $\text{WO}_3$ .

Таким образом, присутствие в вольфрамитах двухвалентного железа при нагревании в среде воздуха ведет не только к окислению железа, но также к распаду вольфрамита, образованию продуктов окисления и переходу  $\text{WO}_3$  в газовую фазу. Марганцовистые вольфрамиты в тех же условиях сохраняются.

**Термические деформации.** Измеренные значения параметров элементарной ячейки вольфрамитов [81] анализировались в функции от температуры и химического состава (см. рис. 7.2). Температурные изменения параметров близки к линейным. Соответствующие значения коэффициентов теплового расширения приведены в табл. 3.30. Вдоль ребер ячейки структура деформируется в первом приближении одинаково. Для образцов разного состава характер деформаций также в общих чертах одинаков. Угол  $\beta < 90^{\circ}$  при нагревании уменьшается, что означает возрастание моноклинного искажения решетки.

ТАБЛИЦА 3.30

**Коэффициенты термических деформаций вольфрамитов  
разного состава**

MnWO <sub>4</sub> , % мол.	$\alpha, 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	<i>v</i>
97	12	9	10	—5	31
65	10	10	8	—8	27
35	8	10	5	—11	25

**Химические деформации.** Изменения параметров ячейки вольфрамитов, вызванные изоморфным замещением Fe<sup>2+</sup> ( $R = 0,74 \text{ \AA}$ ) на Mn<sup>2+</sup> ( $0,80 \text{ \AA}$ ), представлены на рис. 7.2, б.

### 3.13. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органическая минералогия развита значительно слабее органической химии, которая в прошлом веке, по словам В. И. Вернадского, «изошла из изучения природных органических соединений, из изучения господствующих органических соединений, создаваемых живыми организмами» [59, с. 141]. Причиной задержки в развитии органической минералогии могла быть, в частности, гетерогенность многих природных органических образований, таких, например, как парафины.

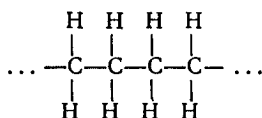
В настоящей работе органическая минералогия развивается с привлечением методов кристаллохимии. Приведенные результаты высокотемпературных кристаллохимических исследований парафинов (наиболее распространенных органических минералов — спутников нефти) и некоторых искусственных соединений позволяют получить наиболее общие представления о специфике органической термокристаллохимии.

#### Парафины

Парафины входят в состав нефти как в твердом, так и в жидком состоянии. Основную массу твердых парафинов составляют нормальные или *n*-парафины C<sub>*n*</sub>H<sub>2*n*+2</sub>. Они обладают рядом полезных свойств и широко используются в промышленности при различных температурах, но в то же время являются нежелательными компонентами нефти, затрудняющими ее транспортировку по трубопроводам. Сведения о термических фазовых превращениях положены в основу промышленного выделения парафинов из природных нефтепродуктов. Такие важные эксплуатационные свойства парафинов, как прочность и пластичность, в значительной степени определяются их полиморфным составом.

**Представления о структуре и полиморфизме *n*-парафинов.** Нормальные парафины можно назвать низкомолекулярными

полимерами [23, 49, 69 и др.]. В простой алифатической цепочке



к каждому атому углерода присоединяются два других атома С и два атома Н по вершинам тетраэдра, близкого к правильному. Во всех *n*-парафинах оси зигзагообразных цепочек располагаются параллельно друг другу и оси *c*, причем атомы водорода находятся в слоях, проходящих через атомы углерода перпендикулярно к оси цепочки (см. рис. 4.5). Трансляционно идентичными являются слои через один, т. е. структура оказывается двухслойной. Разнообразие кристаллических структур *n*-парафинов определяется длиной цепочки — числом *n*, четностью числа *n* и симметрией подъячейки.

Наиболее распространенной является ромбическая модификация с параметрами ячейки (Å):  $a = 7,45$ ,  $b = 4,97$  и  $c = 2,54n + 3,60$ ; пр. гр. *Rnm* [224] или *Pcam* [249],  $Z = 4$ .

Эта фаза впервые была выявлена А. Мюллером для парафина с  $n = 29$  [224], а затем А. Смитом для парафина с  $n = 23$  [249] при структурном исследовании монокристаллов и идентифицирована при исследовании поликристаллов других нечетных парафинов. Для парафинов с четными *n* сообщается о существовании триклинной и моноклинной модификаций [225, 219]. Ромбическую моноклинную и триклинную модификации называют низкотемпературными. Кроме того, при температуре, близкой к температуре плавления, парафины могут переходить в высокотемпературную гексагональную модификацию [49 и др.]. Эта фаза возникает за счет вращения алифатических цепочек (см. рис. 4.5) вокруг своих осей и соответствует плотной упаковке цилиндров. Температура плавления *n*-парафинов тем выше, чем больше *n*.

На основании данных высокотемпературной масс-спектропии А. А. Шерер с соавторами [244], Ю. В. Мнюх [69], а затем А. И. Китайгородский [49] приводят график, на котором указывают температуры плавления для *n*-парафинов с  $n = 4 \div 36$  и температуры обратимых фазовых переходов между высокотемпературной и низкотемпературными модификациями для всех *n*-парафинов с  $n > 8$ .

А. Мюллером [224] еще в 1932 г. было установлено методом терморентгенографии, что с повышением температуры: 1) парафины с  $n = 21$  и 23 обнаруживают ромбическо-гексагональное превращение; 2) парафины с  $n = 18, 19, 20$ , а также с  $n > 29$  стремятся приблизиться к гексагональной симметрии, но плавятся раньше; 3) *n*-парафины с  $n = 24 \div 31, 34$  и 44 обнаруживают «разрыв» в непрерывности изменения осей *a* и *b* при переходе в гексагональную модификацию.

Таким образом, данные о полиморфных превращениях *n*-парафинов противоречивы. В литературе последнего времени доверие

оказывается исследованиям, выполненным более «современными» методами, хотя наиболее непосредственным методом изучения фазовых переходов остается терморентгенография. Термические деформации парафинов изучены лишь в общих чертах и не объяснены.

**Материалы и условия исследования.** Изучены [186, 59] синтетические парафины с  $n = 17, 19, 21$  и  $23$  чистоты 97—100 % (по данным хроматографии), примесями являются ближайшие гомологи. Поликристаллы рентгенографированы в среде воздуха при температурах от  $5^\circ\text{C}$  до плавления вещества. Дебаеграммы [204, карточки 36-1590, 36-1591] проиндифицированы с использованием данных о параметрах ячейки монокристаллов. В комнатных условиях в качестве внутренних эталонов использовались германий ( $a = 5,6571 \text{ \AA}$ ), а также бифталат калия и парафин с  $n = 23$ , эталонированные по германию. Параметры решетки при всех температурах определяли МНК по пикам 001, 110 и 200 ромбической фазы и 001, 100 гексагональной (рис. 3.36).

**Фазовые превращения.** Дифрактограммы  $n$ -парафинов (см. рис. 3.36) с  $n = 17, 19, 21$  и  $23$ , записанные при разных температурах, позволили оценить температуры фазовых превращений (см. табл. 3.31). Ромбическо-гексагональное превращение испытывает лишь парафин  $n = 23$ , о чем свидетельствует слияние пиков 110 и 200 ромбической фазы (рис. 3.36,  $z$ ). При  $40,2^\circ\text{C}$  эти пики сближаются настолько, что можно говорить о плавном характере превращения (II род). Эти результаты согласуются в общих чертах с данными А. Мюллера [224] и не подтверждают сообщение А. А. Шерера и соавторов [244] о существовании полиморфного превращения для всех парафинов с  $n > 8$ . Расхождение могло быть вызвано использованием авторами работы [244] не показательного для изучения полиморфных превращений метода высокотемпературной масс-спектроскопии и трактовкой этими авторами интенсивного изменения структурных параметров парафинов с температурой как полиморфного превращения.

**Термические деформации.** На рис. 3.37 приведена зависимость от температуры объема и параметров ромбической ячейки парафинов, имеющих  $n = 17, 19, 21$  и  $23$ . Параметр  $a$  представлен

также в форме  $a/\sqrt{3}$ , в которой он равен параметру  $a_n$  в случае гексагональной решетки, а параметр  $c$  для разных  $n$  пересчитан на  $c_0 = (c - 3,60)/n$  — период плоского алифатического зигзага.

$n = 23$ . При повышении температуры от  $5$  до  $25^\circ\text{C}$  параметры ячейки в пределах погрешностей измерения не меняются. С  $25^\circ\text{C}$  начинается слабое увеличение параметра  $a$ , при  $35^\circ\text{C}$  оно становится интенсивным, при  $39\text{—}40^\circ\text{C}$  — практически бесконечно интенсивным и завершается превращением ромбической модификации в гексагональную. Параметр  $b$  при повышении температуры от  $5^\circ\text{C}$  остается практически неизменным до температуры превращения, вблизи которой он испытывает слабое увеличение (штриховая часть линии, для парафинов с иными  $n$  — аналогично),



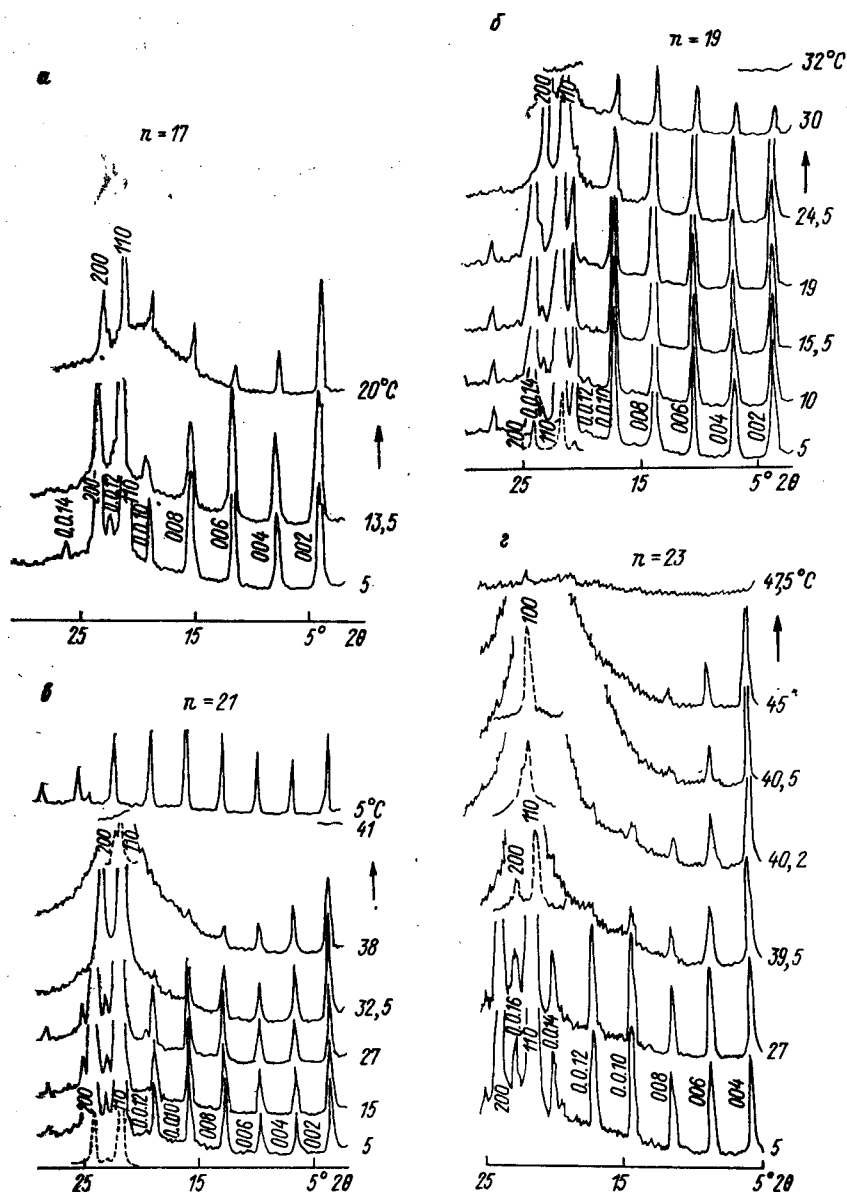
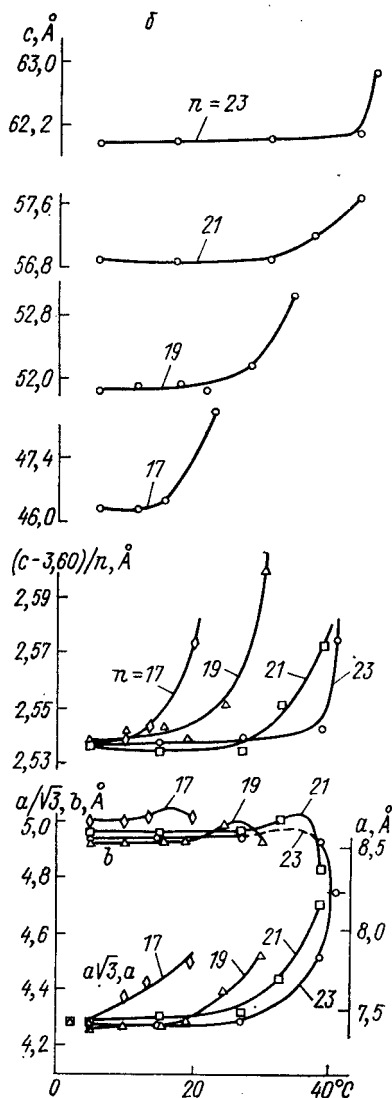
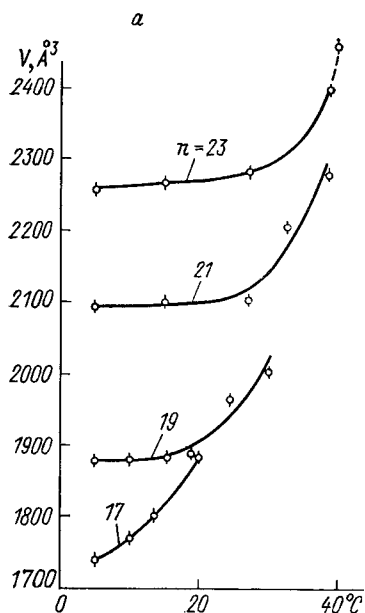


Рис. 336. Дифрактограммы *n*-парафинов с разными значениями *n* при разных температурах.

Штриховыми линиями изображены пики, переснятые при анодном токе, уменьшенном в 10 раз.  $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

Рис. 3.37. Зависимость от температуры объема (а) и параметров (б) ромбической ячейки *n*-парафинов с разными значениями *n*.



после чего резко уменьшается до выполнения условия  $b = a/\sqrt{3}$  в гексагональной модификации. Параметр  $c$  также практически не изменяется при повышении температуры (слабо возрастает) и лишь за  $2^\circ\text{C}$  до образования гексагональной фазы резко увеличивается. Объем ячейки возрастает с температурой, в значительной степени повторяя изменение параметра  $a$ . Для изученных парафинов с меньшими значениями  $n$  температуры эффектов оказываются более низкими.

$n = 21$ . Заметное возрастание параметра  $a$  начинается с  $20-22^\circ\text{C}$ , его интенсивное возрастание — приблизительно с  $30^\circ\text{C}$ . Параметр  $b$  практически не изменяется до  $30^\circ\text{C}$ , при более высокой температуре он испытывает незначительное увеличение, достигая максимума при  $35^\circ\text{C}$ , и затем резко уменьшается вблизи температуры плавления. Плавление происходит при условии  $b \geq a/\sqrt{3}$ . Параметр  $c$  остается неизменным до температуры  $30^\circ\text{C}$ , выше которой он резко возрастает.

$n = 19$ . Параметр  $a$  начинает возрастать с  $15^\circ\text{C}$ , интенсивно увеличивается с  $20-21^\circ\text{C}$ . Параметр  $b$  остается практически неизменным до  $20^\circ\text{C}$ , затем незначительно увеличивается, достигая максимального значения при  $26^\circ\text{C}$ , после чего начинает уменьшаться. Структура плавится при значительном неравенстве  $b > a/\sqrt{3}$ . Параметр  $c$  в пределах погрешностей измерения остается неизменным до  $25^\circ\text{C}$ , после чего резко возрастает.

$n = 17$ . Информация о тепловом расширении этого парафина не противоречит описанным выше чертам деформаций других парафинов. Температуры термических эффектов оказываются еще более низкими. Параметр  $a$  существенно возрастает уже при  $5^\circ\text{C}$ , параметр  $b$  начинает возрастать с  $12^\circ\text{C}$ , достигая максимума при  $17^\circ\text{C}$ , после чего следует его уменьшение. Плавление происходит при еще большем неравенстве  $b > a/\sqrt{3}$ . Параметр  $c$  начиная с  $13-15^\circ\text{C}$  резко возрастает.

Комментарии к этим деформациям с позиций вращения алифатических цепочек даны в п. 4.13.

Можно полагать, что вместе с увеличением вращательного теплового движения цепочек парафинов растут центробежные силы, которые при некоторой температуре оказываются достаточными для разрыва удерживающих атомы связей — разрушения кристаллической структуры, т. е. плавления вещества. Поскольку длинные молекулы, образующие структуру парафинов с большими  $n$ , требуют больших энергий для раскачивания, то они достигают критического теплового движения и разрушаются при более высоких температурах, чем молекулы, отвечающие малым номерам  $n$ . Температура плавления парафина оказывается тем более высокой, чем длиннее его молекула, т. е. чем больше номер  $n$ . Это же можно сказать и о температуре проявления других эффектов и этапов термических деформаций парафинов.

Таким образом, нечетные парафины с  $n < 21$  (возможно, и с  $n = 21$ ) плавятся, не достигнув гексагонального состояния; парафин с  $n = 23$  претерпевает при нагревании сначала ромбическо-гексагональное превращение, затем плавится. Эта последовательность фазовых превращений согласуется с данными А. Мюллера [224] и не подтверждает сообщение А. А. Шерера и соавторов [244] о существовании полиморфного превращения для всех парафинов с  $n > 8$ .

Гексагональные парафины вследствие вращения алифатических цепочек являются значительно более пластичными, чем

ТАБЛИЦА 3.31

Температуры (°C) фазовых переходов  
некоторых *n*-парафинов (модификации:  
*T* — триклинная, *R* — ромбическая,  
*H* — гексагональная)

<i>n</i>	Полиморфные переходы		Плавление
	<i>T</i> → <i>R</i>	<i>R</i> → <i>H</i>	
17	—	—	21,5
18	—	—	27
19	—	—	32
20	—	—	37
21	—	—	41
22	40	43	44
23	—	40	47
24	41	47	48,5

ромбические, моноклинные и триклинные. Поэтому сведения о температурах полиморфных превращений парафинов и их структурном состоянии при различных температурах оказываются полезными для целей создания парафиновых композиций с заданной пластичностью.

Терморентгеновские исследования, аналогичные описанным для нечетных парафинов, осуществлены также для четных парафинов и различных парафиновых композиций [60]. Установлено, что парафины с  $n = 18$  и 20 плавятся, не испытывая полиморфного превращения, а парафины с  $n = 22$  и 24 превращаются в гексагональные в два этапа: сначала фиксируется триклинно-ромбический переход, а затем ромбическо-гексагональный. Этап триклинно-ромбического превращения у парафинов ранее не отмечался.

Температуры фазовых превращений изученных парафинов приведены в табл. 3.31.

### Производные 1,2,4-триазола

Особенности термокристаллохимии органических соединений изучались также на ряде производных 1,2,4-триазола. Препараты готовились осаждением порошка из водной суспензии. Исследования велись в среде воздуха при температурах от  $-190^{\circ}\text{C}$  до температуры разрушения соединений; средняя скорость изменения температуры составляла  $30^{\circ}\text{C/ч}$ ; параметры элементарной ячейки вычислялись МНК; определялись коэффициенты аппроксимирующих полиномов и коэффициенты теплового расширения (табл. 3.32) [73, 91].

$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [73]. Кристаллы дигидрата бис-3-нитро-1H-1,2,4-триазола (ДБНТ) устойчивы при нагревании до температуры  $47 \pm 7^{\circ}\text{C}$ , при которой начинается образование продукта дегидратации ДБНТ. При  $65 \pm 20^{\circ}\text{C}$  исчезает ДБНТ, при более высоких

ТАБЛИЦА 3.32

## Коэффициенты термических деформаций производных 1, 2, 4-триа

Химическое соединение, обозначение	Сингония, пространственная группа	Интервал температур, °C		
			$\alpha_a$	
$C_4H_2N_8O_4 \cdot H_2O$ ДБНТ	Моноклинная *, $P2_1/b$	—190—240	147	
$C_2H_4N_4$ АТ	Моноклинная *, $P2_1/n$	—190—140	—18	
$C_2H_5N_5$ ДАТ	Моноклинная *, $P2_1/b$	—190—180	13	
$C_4H_2N_7O_2Cl$ НХБТ	Моноклинная *, $P2_1/n$	—190—200	$147 + 0,15t$	
$C_4H_3N_7O_2$ НБТ	Ромбическая, $Fdd2$	—190—81	$126 + 0,72t$	
$C_2HN_3Cl_2$ ДХТ	Гексагональная, $P\bar{6}2c$	—190—100	$34 + 0,19t$	

\* Использована I установка моноклинных кристаллов;  $c$  — ось симметрии;

температурах новообразование существует гомогенно до плавления при  $225 \pm 20^\circ C$  (второй эндотермический эффект).

Параметры ячейки изменяются с температурой в пределах погрешностей измерения линейно, поэтому коэффициенты теплового расширения оказываются константами (см. табл. 3.32). Фигура коэффициентов теплового расширения плоскости моноклинности изображена на рис. 3.38,  $a$ .

Значительное тепловое расширение структуры вдоль оси  $a$  объясняется слоистым характером структуры: связь между гофрированными слоями молекул, расположенными перпендикулярно к оси  $a$ , слабее, чем в слое. Незначительное отклонение направления  $\alpha_{11}$  наибольшего расширения от оси  $a$  в сторону биссектрисы угла моноклинности связано с тем, что этот угол уменьшается с ростом температуры (см. сдвиговые деформации, п. 4.6).

$C_2H_4N_4$  [91]. При нагревании кристаллов 5-амино-1Н-1,2,4-триазола (АТ) от  $-190^\circ C$  их дифракционные максимумы прослеживаются до плавления при  $145 \pm 10^\circ C$ . При  $106^\circ C$  появляется новая фаза (пики  $2\theta = 18,3$  и  $23,5^\circ$ ), при более высоких температурах фазы сосуществуют, содержание новообразования увеличивается с ростом температуры.

Термические деформации резко анизотропны (см. табл. 3.32), структура интенсивно расширяется вдоль оси  $b$ , в меньшей степени вдоль  $c$  и сокращается вдоль  $a$ , угол  $\gamma$  и объем ячейки увеличиваются. Еще ярче анизотропия деформаций проявляется в параметрах тензора деформаций. Значительное сжатие в направлении  $\alpha_{22}$  обусловлено в основном сдвиговой деформацией, связанной с увеличением угла моноклинности при нагревании (рис. 3.38,  $b$ ). Анизотропия термических деформаций АТ отражает анизотропию взаимодействия молекул в структуре. Направление

$\alpha, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$							$\mu$
$\alpha_b$	$\alpha_c$	$\alpha_\gamma$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$		
12	28	74	157	—10	28	22°	
196	30—0,14 <i>t</i>	57	202	—32	30—0,14 <i>t</i>	—81	
28	35	0	29	12	35	—76	
37 + 0,07 <i>t</i>	6,3—0,72 <i>t</i>	70 + 0,19 <i>t</i>	165 + 0,2 <i>t</i>	1—0,07 <i>t</i>	6—0,72 <i>t</i>	—28 + 0,03 <i>t</i>	
32	60		126 + 0,72 <i>t</i>	32	60		
	161 + 0,29 <i>t</i>		34 + 0,19 <i>t</i>		161 + 0,29 <i>t</i>		

$$\alpha_{33} = \alpha_c; \mu = (b \wedge \alpha_{22}); \alpha_{11} > \alpha_{22}.$$

максимального сжатия  $\alpha_{22}$  практически совпадает с направлением цепочек молекул, образованных относительно сильными водородными связями.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5$  [91]. 3,5-диамино-1Н-1,2,4-триазол (ДАТ, гуаназол). При нагревании от  $-190^\circ\text{C}$  фаза устойчива до  $+180^\circ$ , выше начинается аморфизация; при  $193^\circ$  на фоне «галло» аморфной фазы наблюдается один максимум  $2\theta = 28,8^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение), интенсивность которого уменьшается с ростом температуры; при  $400^\circ\text{C}$  кристаллические фазы отсутствуют. Линия нагревания гуаназола характеризуется мощным острым эндотермическим пиком при  $210^\circ\text{C}$ , свидетельствующим о плавлении и разложении гуаназола с образованием сложных конденсированных систем; менее сильный эндоэффект в области  $\sim 230^\circ\text{C}$ , характеризующийся большой потерей массы, свидетельствует о плавлении новообразований.

Тепловое расширение (см. табл. 3.32) в плоскости (100) почти изотропно. Расширение вдоль оси  $a$  вдвое меньше, чем по двум другим осям; угол  $\gamma$  при этом не меняется, объем увеличивается.

Анизотропия термических деформаций ДАТ  $\alpha_{33} \approx \alpha_{11} > \alpha_{22}$  проявлена слабее (рис. 3.38, в), чем в АТ. Это можно объяснить наличием в структуре ДАТ двух сильных водородных связей типа  $\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$ , соединяющих молекулы ДАТ в разных направлениях. Направление наименьшего расширения (ось  $\alpha_{22}$ ) совпадает с направлением ряда, образованного спиралями винтовой оси  $2_1$ .

$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_7\text{O}_2\text{Cl}$  [91]. 3-нитро-3'-хлор-1Н-би-1,2,4-триазол-5,1' (НХБТ). Плавится при  $200 \pm 10^\circ\text{C}$ , при последующем охлаждении затвердевает в аморфном состоянии. Вдоль оси второго порядка (ось  $c$ ) при нагревании в области отрицательных температур происходит интенсивное расширение, сменяющееся при  $10^\circ\text{C}$

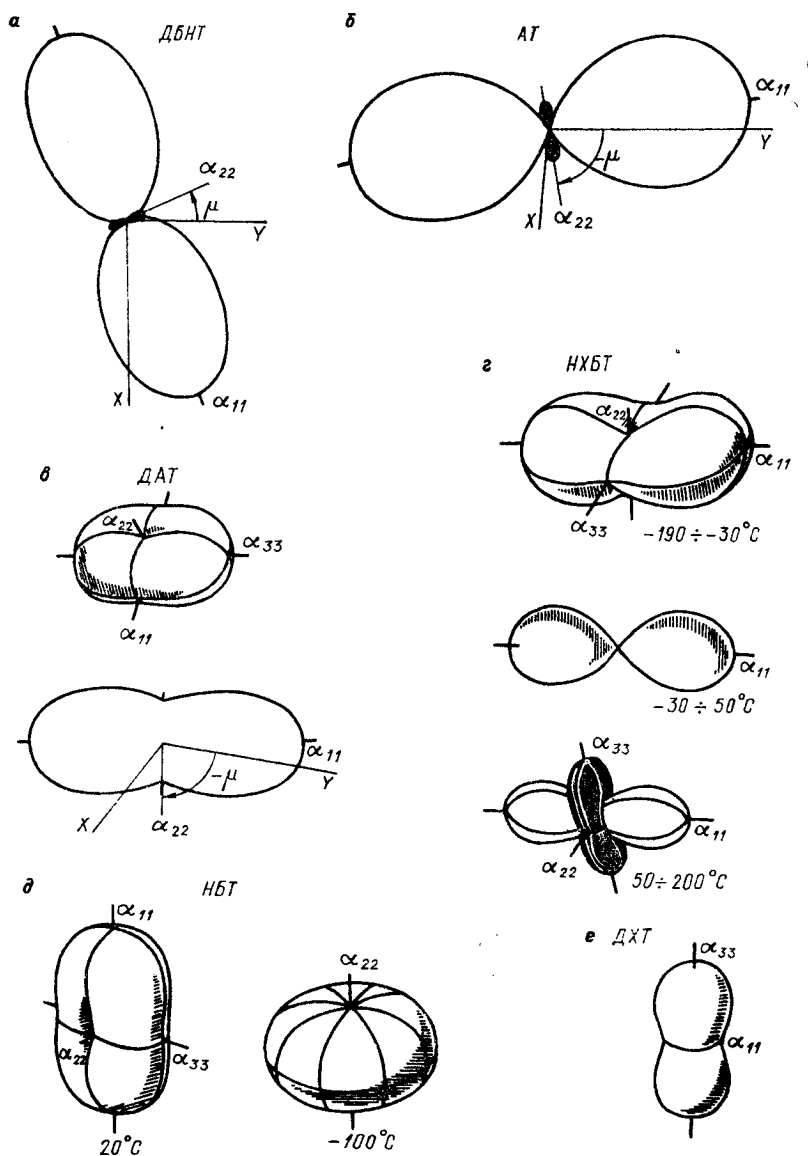


Рис. 3.38. Фигуры коэффициентов теплового расширения некоторых производных 1,2,4-триазола.

нарастающим сжатием. Вдоль осей  $a$  и  $b$  происходит постоянное расширение ( $\alpha_a \gg \alpha_b$ ). Угол  $\gamma$  и объем ячейки монотонно увеличиваются.

Деформации кристаллов НХБТ при нагревании иллюстрируются фигурами коэффициентов теплового расширения и их изменением с температурой (см. рис. 3.38,  $г$ ). В интервале отрицательных температур от  $-190$  до  $-30^\circ\text{C}$  наблюдается расширение по всем направлениям, но коэффициенты  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$  постепенно уменьшаются. В интервале от  $-30$  до  $+50^\circ\text{C}$  расширение в плоскости этих векторов практически равно нулю. При дальнейшем нагревании коэффициенты  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$  имеют отрицательные значения (зачерненная область), что свидетельствует о сжатии в плоскости этих векторов. Слабо нарастающее при нагревании сжатие в направлении  $\alpha_{22}$  согласуется с увеличением угла моноклинности.

В структуре НХБТ вдоль оси  $X$  молекулы упакованы так, что образуют «гармонику» (рисунок приведен в [91]). При нагревании параметр  $a$  интенсивно увеличивается и «гармоника» растягивается, что приводит к сокращению ее амплитуды вдоль оси  $Z$  на величину  $\Delta Z$ . Иными словами, при нагревании вдоль оси  $Z$  действуют две силы: тепловое расширение, которое увеличивает параметр  $c$ , и противоположно направленная сдвиговая деформация  $\Delta Z$ , обусловленная растяжением «гармоники» вдоль оси  $X$ . При отрицательных температурах преобладает первая компонента. Около  $0^\circ\text{C}$  вклады компонент уравниваются и тепловое расширение вдоль оси  $Z$  становится нулевым. При более высоких температурах преобладает действие сдвиговой компоненты, что приводит к сжатию структуры по оси  $Z$ .

Направление сжатия  $\alpha_{22}$  совпадает с направлением цепочек молекул, образованных сильными водородными связями.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$  [91]. 3-нитро-бис-1,2,4-триазол-5,1' (НБТ). Соединение устойчиво при нагревании от  $-190$  до  $+80^\circ\text{C}$ . При  $83^\circ\text{C}$  наряду с максимумами исходного НБТ (I фаза) появляются максимумы двух продуктов нагревания. Все три фазы существуют до  $116^\circ\text{C}$ , причем выше  $83^\circ\text{C}$  постоянно увеличивается интенсивность II фазы и уменьшается интенсивность I фазы; интенсивность пиков III фазы при этом сначала увеличивается, а затем резко уменьшается. При  $120^\circ\text{C}$  присутствует лишь II фаза; при  $200^\circ\text{C}$  ее пики слабеют, выдержка в течение 30 мин при  $213^\circ$  приводит к полному плавлению вещества. После охлаждения до комнатной температуры вещество оказалось представленным рентгеноаморфной фазой.

Таким образом, при нагревании НБТ испытывает необратимые фазовые (по-видимому, полиморфные) превращения с образованием двух новых фаз. Области существования фаз: I — от  $-190$  до  $+81^\circ\text{C}$ ; II — от  $81$  до  $213^\circ\text{C}$ ; III — от  $81$  до  $116^\circ\text{C}$ .

Анизотропия теплового расширения значительна и изменяется с ростом температуры (рис. 3.38,  $д$ ). При  $-100^\circ\text{C}$  деформации в плоскости ( $ac$ ) практически изотропны:  $\alpha_{11} \approx \alpha_{33}$ .



$C_2HN_3Cl_2$  [91]. 3,5-дихлор-1,2,4-триазол (ДХТ). Плавится при  $115 \pm 10^\circ C$ , после охлаждения дифракционная картина кристаллической фазы не восстанавливается. Деформируется резко анизотропно, в том числе вдоль координатных осей (см. табл. 3.32, рис. 3.38, e).

**Закключение.** Терморентгеновское исследование шести производных 1,2,4-триазола показало, что анизотропия термических деформаций в них обусловлена характером взаимодействия молекул в кристаллических структурах. Ориентировка главных осей тензора деформаций коррелирует с направлениями наиболее прочных фрагментов структуры, образованных водородными связями.

### Закключение по органическим соединениям

В качестве основной отличительной черты органических соединений можно назвать, по-видимому, их молекулярное строение. Слабые остаточные связи между молекулами являются причиной проявления органическими соединениями низких прочностных свойств, таких как малая твердость, низкая температура плавления, значительное тепловое расширение. В частности, коэффициент объемного теплового расширения  $\alpha_v \approx \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$ , осредненный по описанным органическим соединениям, равен  $2 \cdot 10^{-4} ^\circ C^{-1}$ , т. е. приблизительно на полпорядка больше среднего значения для неорганических соединений.

Молекулярное строение определило и другую специфическую черту органической кристаллохимии. Слабые межмолекулярные взаимодействия накладывают малые ограничения на ориентировку молекул в пространстве. С ростом температуры ограничения становятся еще слабее, возрастание теплового движения приводит к раскручиванию молекул, которое может достигать полного вращения. Вращение как форма теплового движения характерно для молекулярных кристаллов наряду с традиционными для ионных, ковалентных и металлических соединений колебаниями. Разнообразные иллюстрации к этому положению дают парафины. Они позволяют увидеть на многих примерах, как при повышении температуры происходит переход от колебательной формы теплового движения молекул к вращательной. Это сопровождается коренной перестройкой кристаллов и, на первый взгляд, аномальными, а по сути логичными термическими деформациями и полиморфными превращениями.

Г. Б. Бокий [10] приводит пример вращения углеводородных цепей в гексагональной модификации кристаллических спиртов, в частности в  $C_{12}H_{25}OH$  при  $24^\circ C$ . Он отмечает, что вращение имеет место также в кристаллах с ионной связью; например, в структуре  $NH_4NO_3$  ион  $[NO_3]^-$  в интервале температур  $84-125^\circ C$  вращается вокруг оси третьего порядка с распределением массы атомов кислорода по тору, а при температурах от  $125^\circ C$  до плавления при  $169,6^\circ C$  этот ион принимает сферическую форму вследствие беспорядочного вращения вокруг одной точки. Но если

для неорганических соединений вращение радикалов является скорее исключением, то «вращение молекул в органических кристаллах — очень распространенное явление» [10, с. 225].

Отражая сущность явления, можно сказать, что тепловое вращение атомных группировок характерно для молекулярных кристаллов, и прежде всего органических, поскольку именно органические соединения часто имеют молекулярное строение.

И тем не менее в первую очередь привлекают внимание при изучении органических соединений не отличительные черты, а общие закономерности высокотемпературной кристаллохимии органических и неорганических соединений. Такими закономерностями являются повышение симметрии кристаллов с ростом температуры, проявление термических деформаций как суммы теплового расширения и перестройки структуры, широкое распространение сдвиговых деформаций и отрицательного теплового расширения в косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллах и т. п. Очевидной причиной общности термических преобразований органических и неорганических соединений является их решетчатое строение. Иными словами, как органические, так и неорганические соединения являются прежде всего кристаллами, вследствие чего высокотемпературная кристаллохимия оказывается единой в своих основных проявлениях для различных классов химических соединений.

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ**

### **ГЛАВА 4**

#### **КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ**

##### **4.1. ВВЕДЕНИЕ**

Е. С. Федоров писал в 1910 г. [103]: «Прежде всего успеха в направлении более глубокого понимания связи физических явлений в кристаллах с их структурой следует ожидать от изучения явлений термического расширения».

Задача состоит в том, чтобы, зная состав и строение кристаллов, предсказывать их термические деформации. В общих чертах она решена для простейших по составу высокосимметричных кристаллов. В данной главе описаны приемы полуэмпирического предсказания термических деформаций для общего случая низкосимметричных кристаллов.

Деформации рассматриваются как результат проявления двух основных компонент. Кроме традиционной компоненты, обусловленной прочностью связей (собственно тепловое расширение), использовано понятие сдвиговых деформаций, или сдвигов, связанных с изменением не фиксированных симметрией угловых параметров элементарной ячейки. Учет сдвигов позволил выявить и объяснить резкую анизотропию деформаций моноклинных и триклинных кристаллов и высокую частоту встречаемости в них отрицательного линейного теплового расширения. Полезными оказываются представления о сдвигах и при поиске корреляций термических деформаций с другими свойствами кристаллов.

Успехи, достигнутые в изучении термических деформаций, используются для развития учения о барических и химических деформациях.

##### **4.2. ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ КАК КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ЯВЛЕНИЕ**

Кристаллохимия изучает явления, связывающие химический состав, кристаллическое строение и свойства вещества, т. е. устанавливает взаимосвязь «состав — структура — свойства» кристал-

лов. Неисчерпаемым источником информации для анализа таких связей являются термические деформации структуры. С целью определения места и роли термических деформаций в кристаллохимии систематизируем основные кристаллохимические явления, к которым по традиции отнесем прежде всего полиморфизм, изоморфизм, изоструктурность, морфотропию.

В качестве обобщенной характеристики кристаллического строения вещества используем *структурный тип* — тип кристаллических структур, характеризуемый определенными симметрией и мотивом структуры и типом кристаллохимической формулы. Кристаллическими веществами являются простые вещества, химические соединения и твердые растворы. Вещества, принадлежащие к одному структурному типу, являются изоструктурными. Изменения размеров решетки и кристаллического строения вещества в функции от параметров существования (прежде всего температуры, давления, химического состава), происходящие без изменения структурного типа, представляют собой *деформации структуры* (термические, барические, химические). Изменение структурного типа при этом в функции от температуры или давления приводит к *полиморфизму* — явлению образования одним веществом в разных условиях кристаллических структур, принадлежащих различным структурным типам.

Более общий подход позволяет считать полиморфные превращения частным случаем деформаций. Эта точка зрения не противоречит представлениям о деформациях как об «изменении относительного положения частиц тела, связанном с их перемещением. Деформация представляет собой результат изменения межатомных расстояний и перегруппировки блоков атомов» [13, с. 175].

Многообразие понятия «изоморфизм» рассмотрено, например, в работе [118]; заимствуем отсюда определение этого явления. «Изоморфизм — явление непрерывного замещения в некоторых пределах элементов кристаллической структуры (атомов, ионов, их групп, структурных «пустот») элементами другого типа».

С морфотропией обычно связывается скачкообразное изменение химического состава вещества при замене одного химического элемента другим и в соответствии с этим резкое изменение структуры. Если допустить для морфотропии и непрерывное изменение химического состава, т. е. изменение в результате изоморфного замещения, то осуществленный таким образом синтез явлений морфотропии и изоморфизма допускает понимание *морфотропии* как явления закономерного изменения кристаллического строения вещества при закономерном изменении его химического состава [118].

М. В. Гольдшмидт рассматривал полиморфизм как частный случай морфотропии — как автоморфотропию. Г. Б. Бокий [10, с. 228] пишет, что «явления полиморфизма, изоморфизма и морфотропии тесно связаны друг с другом и являются следствием общих причин... Изучение изоморфных рядов, пределов изоморфизма

ТАБЛИЦА 4.1

## Основные кристаллохимические явления

Характеристика химического состава	Характеристика структурного типа			Тип явлений
	Не изменяется	Изменяется «непрерывно»	Изменяется скачкообразно	
Не изменяется	Стабильное состояние и деформации структуры	Полиморфизм II рода	Полиморфизм I рода	Деформация структуры
Изменяется непрерывно	Изоморфизм	Изодинорфизм II рода	Изодинорфизм I рода	Изоморфизм
Изменяется скачкообразно	Изоструктурность	—	Морфотропия	Морфотропия

и морфотропии даст нам прекрасную иллюстрацию перехода количественных изменений в коренные качественные».

В табл. 4.1 кристаллохимические явления систематизируются в общих чертах как функции двух параметров: химического состава и структурного типа вещества при условии, что каждый параметр может либо быть постоянным, либо изменяться «непрерывно» или скачкообразно (химический состав может изменяться непрерывно или скачкообразно по количеству замещающихся единиц, структурный тип может изменяться в результате непрерывной или скачкообразной перестройки структуры). Возникает восемь типов явлений. Такой подход упрощает анализ отношений между явлениями.

К первой строке табл. 4.1 относятся стабильное состояние вещества, деформации структуры и полиморфные превращения. Все три явления могут рассматриваться как деформации кристаллического вещества (включая тривиальный случай). Ко второй строке относится группа явлений изоморфизма — заместимости. Это прежде всего замещения в пределах одного структурного типа, а также замещения с изменением структурного типа — изодиморфизм I и II рода. Третья строка включает морфотропию и ее тривиальный случай — изоструктурность. Таким образом, три строки табл. 4.1 соответствуют деформациям, изоморфизму и морфотропии.

Согласно более общему подходу кристаллическая структура является функцией параметров существования, прежде всего физико-химических параметров, т. е. температуры, давления и химического состава, а все основные кристаллохимические явления оказываются деформациями структуры. Этот подход отвечает современному развитию кристаллохимии главным образом как

динамической. Он не противоречит индивидуальному рассмотрению каждого явления, а представляет собой иной уровень обобщения.

Анализ столбцов табл. 4.1 показывает, что явления в столбцах группируются по типу сопровождающих их фазовых превращений: тривиальный случай — отсутствие превращений, превращения II рода, превращения I рода.

Изучение связей «состав — структура — свойства» кристаллических веществ в функции от температуры составляет содержание *термокристаллохимии*. В природных условиях Земли при погружении с ее поверхности в глубь планеты температура увеличивается, поэтому кристаллохимия природных объектов является прежде всего высокотемпературной. Круг проблем термокристаллохимии остается традиционным для кристаллохимии (см. табл. 4.1), но происходит переоценка их значения. В условиях переменной температуры первостепенное значение приобретают термические деформации.

Изучение изоморфных рядов при разных температурах позволяет сопоставить термические и химические деформации кристаллов. Изменяя также давление, получаем сведения о барических деформациях. Совместное изучение деформаций разной природы способствует развитию *динамической кристаллохимии*. Наиболее «управляемым» из перечисленных параметров является температура, поэтому прежде всего с ней связаны успехи кристаллохимии вещества при переменных физико-химических параметрах. Термические деформации кристаллов изучены полнее химических и барических деформаций и служат моделью для их исследования [109 и др.].

Таким образом, предложенная систематика обосновывает кристаллохимическую природу термических деформаций и обеспечивает анализ их связей с другими кристаллохимическими явлениями. Термические деформации становятся основным кристаллохимическим явлением в условиях переменной температуры.

### 4.3. ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ АТОМОВ

В кристаллических веществах тепловое движение может проявляться в следующих формах: тепловые колебания атомов или их групп (молекул) относительно положений равновесия; покачивание (вращение) атомов или молекул вокруг оси или беспорядочное вращение вокруг точки; перескоки атомов или молекул из одних позиций в другие. Повышение температуры заключается в возрастании теплового движения атомов (молекул) вещества.

Поскольку сжимаемость вещества конечна, то атомы при тепловых колебаниях сближаются друг с другом труднее, чем расходятся, — потенциальная энергия взаимодействия атомов изменяется асимметрично с изменением межатомного расстояния. Вследствие этой ангармоничности колебаний расстояние между колеблющимися атомами увеличивается по сравнению с расстоянием между атомами, находящимися в состоянии покоя. Иными

словами, при повышении температуры происходит увеличение межатомных расстояний — тепловое, или термическое, расширение.

Э. Ферми [102] и Я. И. Френкель [142] вывели формулы для коэффициента теплового расширения в приближении двухатомной модели; Дж. Сома и М. Ожи [252], а также Д. Макдональд и С. Рой [218] обобщили их на цепочку атомов. Вычисления по этим формулам дают правильный порядок величин для высокосимметричных кристаллов простейшего химического состава [75]. На трехмерный случай реального кристалла теория не распространена, количественное теоретическое вычисление коэффициентов теплового расширения для сколько-нибудь сложных по химическому составу низкосимметричных соединений до сих пор оказывается невозможным. В связи с этим отметим некоторые качественные закономерности [105, 108, 109, 112, 111], которые используем в дальнейшем для понимания термических деформаций.

Тепловое колебание и вращение асимметричных атомов и молекул нивелируют индивидуальные особенности их строения в разных направлениях — повышают симметрию.

При изменении температуры может видоизменяться электронное строение атомов, прежде всего их внешних валентных электронных оболочек. Результатом может быть изменение направленности ковалентных связей в кристаллах.

Амплитуды тепловых колебаний атомов разного сорта в кристаллах различны, и различно увеличение с температурой размера (радиуса) атомов по линии связи. По этой причине в общем случае с температурой изменяются относительные размеры атомов — условно отношение радиусов катиона и аниона ( $R_k/R_a$ ), определяющее строение кристаллов, особенно в случае ионных соединений.

Перечисленные преобразования способны инициировать перестройку кристаллов, связанную с изменением углов, — сдвиговые деформации, или сдвиги. Сдвиги могут происходить как на уровне координационных полиэдров, так и на уровне решетки.

#### **4.4. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ**

Атомы определяют координационный полиэдр, а полиэдры — кристаллическую структуру. С температурой атомы изменяются, что в общем случае влечет изменения размера полиэдров, их перестройку и развороты и проявляется в виде термических деформаций кристаллов. Внутренняя энергия кристаллов возрастает с температурой. Структурно это проявляется в их разрыхлении: увеличении длин связей, уменьшении координационных чисел.

Способность полиэдров к перестройке (сдвигам) определяется их симметрией или, иными словами, числом степеней свободы, которыми они обладают (размер, нефиксированные углы, непараллельные ребра и грани и т. п.). Для высокосимметричных полиэдров

ров (куб, кубический тетраэдр, октаэдр и др.) с одной степенью свободы возможно лишь изотропное расширение — сжатие. Чем бóльшим числом степеней свободы обладает полиэдр, тем более анизотропные деформации он может проявлять. Примеры дают полиэдры с «неклассическими» координационными числами 5, 7, 9 и т. д.

Способность полиэдров к проявлению сдвиговых деформаций зависит также от химического элемента, заполняющего полиэдр. Для развития этого положения используем учение А. С. Поваренных, созданное с целью объяснения пределов изоморфных замещений [78].

Согласно этому подходу, «все элементы по координации грубо могут быть разделены на два типа: имеющие «жесткую» и «мягкую» или, иначе, устойчивую и изменчивую координацию. Жесткие координационные полиэдры обладают высокой прочностью связей (от 0,7 относительных единиц и выше), постоянны в широком диапазоне термодинамических условий... К ним в первую очередь принадлежат плоские треугольные радикалы  $\text{BeO}_3$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$  с гибридизацией электронных орбит типа  $sp^2$  и хорошо известные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{ClO}_4$  и другие с  $sp^3$ -гибридизацией  $\sigma$ -связей...

Для так называемых мягких координационных полиэдров характерна слабая прочность связей 0,03—0,3 относительных единиц, что приводит к относительно легкому изменению их приспособляемости в зависимости от формы и пространственного распределения жестких полиэдров в структуре. Атомы в этих полиэдрах могут принимать различные КЧ от 6 до 12, т. е. относительно легко изменяют свою координацию...» Автор указывает, что такими элементами являются Na, Ca, Sr,  $\text{Mn}^{2+}$ , Y, Zr, Hf, Th,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  (для всех КЧ 6—8), K,  $\text{Tl}^+$ , Cs, Sr, Ba,  $\text{Pb}^{2+}$ , La,  $\text{Ce}^{3+}$  (КЧ 9—12).

Стабильность жестких координационных полиэдров не абсолютна. Примером могут служить незначительные перестройки тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в силикатах. Однако исключительные возможности для разнообразия кристаллических структур дает не перестройка, а развороты жестких полиэдров. Так, различные способы взаимного расположения тетраэдров  $\text{SiO}_4$  порождают многообразие кристаллических структур кремнезема, а развороты тетраэдров в пределах одной модификации обычно существенно деформируют ее кристаллическую решетку. Хорошо известные термические деформации  $\alpha$ -кварца (см. рис. 3.20) заключаются прежде всего в развороте тетраэдров вокруг осей второго порядка приблизительно на  $7^\circ$  до устранения гофрировки шестичленного кольца тетраэдров в  $\beta$ -кварце.

На основании анализа результатов структурных исследований, выполненных при высоких температурах, Р. Хейзен и Л. Фингер [197] сделали два важных обобщения. Первое заключается в том, что коэффициент теплового расширения для каждого типа полиэдра не зависит от структурных связей полиэдра при условии, что



ТАБЛИЦА 4.2

Средние значения линейных коэффициентов теплового расширения ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) координационных полиэдров [197]

Катион	Анион	Z	Число наблюдений	$\bar{\alpha}_{1000}$		
				минимум	максимум	среднее
Re <sup>6+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	1	—	—	1 (2)
Bi <sup>5+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	1	—	—	0 (2)
Si <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	4	41	-8 (8)	6 (2)	0 (2)
Ti <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	5	6 (2)	20 (10)	8 (2)
Zr <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	7	2	8 (1)	8 (1)	8 (2)
Hf <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	7	1	—	—	7 (2)
Ce <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	8	1	—	—	13 (2)
U <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	8	1	—	—	10 (2)
Th <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	8	3	8 (1)	9 (1)	9 (2)
Al <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	4	8	-8 (6)	4 (6)	1 (2)
Al <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	5	1	—	—	6 (2)
Al <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	12	7 (1)	12 (1)	9 (2)
Cr <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	2	7 (1)	8 (1)	8 (2)
V <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	1	—	—	13 (2)
Fe <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	2	8 (2)	10 (1)	9 (2)
Ti <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	1	—	—	8 (2)
Bi <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	2	9 (1)	10 (6)	9 (2)
Be <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	4	2	8 (1)	9 (1)	9 (2)
Zn <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	4	2	7 (1)	8 (1)	7 (2)
Mg <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	20	9 (6)	16 (3)	14 (1)
Ni <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	5	13 (1)	17 (3)	14 (1)
Co <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	1	—	—	14 (1)
Fe <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	9	10 (1)	16 (4)	13 (2)
Mn <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	3	14 (1)	15 (1)	15 (2)
Cd <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	2	13 (1)	13 (1)	13 (2)
Ca <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	4	13 (1)	19 (1)	15 (2)
Sr <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	1	—	—	14 (2)
Ba <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	2	13 (2)	18 (2)	15 (3)
Ca <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	7	1	—	—	16 (3)
Mg <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	8	1	—	—	13 (2)
Ca <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	8	4	10 (1)	16 (1)	14 (2)
Ba <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	~ 9	1	—	—	15 (3)
Pb <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	12	1	—	—	23 (8)

Катион	Анион	Z	Число наблюдений	$\bar{a}_{1000}$		
				минимум	максим	среднее
Li <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	4	3	16 (10)	31 (13)	22 (15)
Li <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	1	—	—	20 (3)
Na <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	1	—	—	17 (3)
K <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	6	1	—	—	21 (4)
Na <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	7	1	—	—	35 (2)
Na <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	8	4	13 (1)	48 (4)	22 (10)
Na <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	9	2	17 (1)	18 (1)	18 (3)
Li <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	6	1	—	—	46
Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	6	2	—	—	51
K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	6	2	—	—	46
K <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	6	2	—	—	49
K <sup>+</sup>	I <sup>-</sup>	6	1	—	—	47
Na <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	6	1	—	—	45
Rb <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	6	1	—	—	44
Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	8	2	—	—	21
Cs <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	8	1	—	—	68
Mn <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>	6	1	—	—	18
Pb <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>	6	1	—	—	22
Pb <sup>2+</sup>	Te <sup>2-</sup>	6	1	—	—	20
Pb <sup>2+</sup>	Se <sup>2-</sup>	6	1	—	—	21
Zn <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>	4	1	—	—	9
Zn <sup>2+</sup>	S <sup>2-</sup>	4	1	—	—	10
Zn <sup>2+</sup>	Se <sup>2-</sup>	4	1	—	—	9
Al <sup>3+</sup>	As <sup>3-</sup>	4	1	—	—	5
Ga <sup>3+</sup>	As <sup>3-</sup>	4	1	—	—	7
B <sup>3+</sup>	N <sup>3-</sup>	4	1	—	—	13
Ti <sup>4+</sup>	N <sup>4-</sup>	6	1	—	—	9
U <sup>4+</sup>	N <sup>4-</sup>	6	1	—	—	9
Nb <sup>4+</sup>	C <sup>4-</sup>	6	1	—	—	7
Ta <sup>4+</sup>	C <sup>4-</sup>	6	1	—	—	7
Ti <sup>4+</sup>	C <sup>4-</sup>	6	1	—	—	8
Zr <sup>4+</sup>	C <sup>4-</sup>	6	1	—	—	7
C <sup>4+</sup>	C <sup>4-</sup>	4	1	—	—	3,5

химия позиций и ближайшая конфигурация структуры не меняются с температурой. То есть для каждого типа полиэдра при заданных катионе и анионе существует значение коэффициента расширения, которое может быть использовано для предсказания поведения при изменении температуры. Список наблюдаемых коэффициентов расширения полиэдров минералов приведен в табл. 4.2.

Второе обобщение состоит в том, что все кислородные полиэдры с близкими значениями полинговской прочности связей имеют сходные коэффициенты теплового расширения  $\alpha$ . Например, для октаэдров с Ni, Mg, Co, Fe, Cd, Mn, Ca, Ba и Sr все  $\alpha_{1000} = (14 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Авторы работы [197] установили также соотношение, связывающее коэффициент теплового расширения ( $^\circ\text{C}^{-1}$ ) полиэдра с полинговской прочностью связей:

$$\bar{\alpha}_{1000} (S^2 Z_c Z_a / n) = 4,0 (4) \cdot 10^{-6},$$

где  $Z_c$  и  $Z_a$  — валентность катиона и аниона соответственно;  $n$  — координационное число катиона;  $S^2$  — фактор ионности связи, равный для кислородных соединений приблизительно 0,5.

Тепловое расширение, перестройка и развороты координационных полиэдров вызывают термические деформации кристалла.

#### 4.5. КОМПОНЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

При изменении температуры кристаллов атомные ряды остаются прямыми, атомные плоскости — плоскими, параллельные прямые и плоскости — параллельными, т. е. термические деформации являются однородными деформациями. Они включают растяжения — сжатия, сдвиги и их комбинации.

Со структурной точки зрения при изменении температуры в кристаллах может изменяться либо только метрика решетки с сохранением относительных координат атомов, либо и метрика решетки, и координаты атомов. Это позволяет условно разложить термические деформации на две компоненты [111]. Одна компонента — *собственно тепловое расширение* — представляет собой однородную деформацию структуры. Расширение оказывается тем большим, чем менее прочными являются связи между атомами. Другая компонента — *перестройка структуры* — связана с изменением относительных координат атомов. Ее причиной могут быть происходящие при изменении температуры изменения симметрии, электронного строения, относительных размеров атомов. Перестройка не коррелирует с прочностью связей. Зачастую именно перестройка определяет характер анизотропных деформаций кристаллов и затрудняет их предсказание.

#### 4.6. СДВИГОВЫЕ ДЕФОРМАЦИИ

Одним из проявлений перестройки структуры являются деформации, коррелирующие с изменением не фиксированных симметрией угловых параметров ячейки, — *сдвиговые деформации*, или

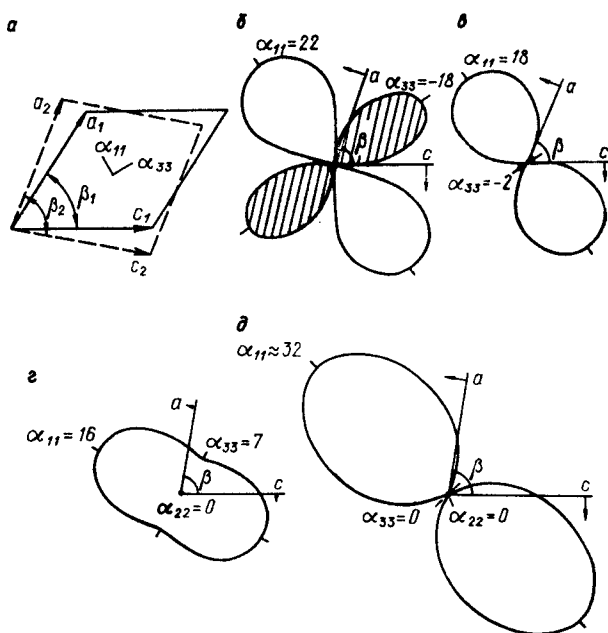


Рис. 4.1. Схема анизотропной деформации плоскости моноклинности ( $ac$ ), происходящей за счет изменения угла  $\beta$  (а), и реальные фигуры коэффициентов теплового расширения структуры  $\text{LiVO}_3$  при  $20^\circ\text{C}$  (б) и  $300^\circ\text{C}$  (в) и структуры бадделита  $\text{ZrO}_2$  в интервалах  $20\text{--}800^\circ\text{C}$  (г) и  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  (д).

*сдвиги* [108]. На рис. 4.1, а дана модель таких деформаций: увеличение острого угла  $\beta$  ромба ( $ac$ ) (в общем случае параллелограмма) при постоянной длине сторон  $a$  и  $c$  сопровождается расширением в направлении биссектрисы тупого угла (ось  $\alpha_{11}$ ) и сжатием в перпендикулярном направлении  $\alpha_{33}$  — вдоль биссектрисы острого угла. Такую деформацию можно рассматривать как относительный сдвиг параллельных сторон параллелограмма (атомных рядов).

На рис. 4.1, б—д приведены примеры реальных картин термических деформаций плоскости моноклинности кристаллов. Изображены фигуры коэффициентов теплового расширения, указаны направления осей  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{33}$  тензора деформаций и направления координатных осей  $a$  и  $c$ , образующих угол моноклинности  $\beta$ ; стрелками разной длины обозначены направления и скорости [коэффициенты  $\alpha_\beta = (1/\beta)(d\beta/dt)$ ] изменения угла  $\beta$  при нагревании. На всех рисунках очевидна связь степеней анизотропии деформаций плоскости ( $ac$ ) с изменением угла  $\beta$ . При  $\alpha_\beta \approx 0$  (например,  $\text{LiVO}_3$  при  $600^\circ\text{C}$ , см. п. 3.9) деформация плоскости близка к изотропной.

С позиций прочности связей рассматриваемые деформации выглядят неожиданными. В структуре метаванадата лития «пироксеновые» цепочки тетраэдров  $\text{VO}_4$  ориентированы параллельно оси  $c$ , свидетельствуя о наибольшей прочности связи в данном направлении. В соответствии с традиционными представлениями можно ожидать проявление наименьшего теплового расширения именно вдоль  $c$ , что не подтверждается экспериментальными данными (рис. 4.1, б, в). Структура  $\text{ZrO}_2$  в значительной степени изометрична, тем не менее тепловое расширение этой структуры резко анизотропно (рис. 4.1, г, д).

Оценим сдвиговые деформации ( $\alpha_{11c}$  и  $\alpha_{33c}$ ) ромба со стороны  $a$  (рис. 4.1, а) [108]. Направления диагоналей ромба взаимно перпендикулярны и совпадают с направлениями главных осей сдвиговой деформации (осей тензора деформации). При изменении температуры от  $t_1$  до  $t_2$  длина малой диагонали, совпадающей по направлению с биссектрисой угла  $180^\circ - \beta$ , изменяется от значения  $d_1$  до  $d_2$ , и средний в интервале температур  $t_2 - t_1$  коэффициент расширения вдоль нее равен  $\alpha_{11c} = (1/d_1)(d_2 - d_1)(t_2 - t_1)^{-1}$ . Поскольку  $d = 2a \sin(\beta/2)$ , то

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{11c} &= \left[ \left( \sin \frac{\beta_2}{2} / \sin \frac{\beta_1}{2} \right) - 1 \right] (t_2 - t_1)^{-1}; \\ \alpha_{33c} &= \left[ \left( \cos \frac{\beta_2}{2} / \cos \frac{\beta_1}{2} \right) - 1 \right] (t_2 - t_1)^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad \text{аналогично} \quad (4.1)$$

т. е. значения коэффициентов сдвиговой деформации не зависят от значений линейных параметров преобразуемой системы.

«Мгновенные» по температуре значения коэффициентов деформации

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{11c} &= \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} = 0,5 \operatorname{ctg} \frac{\beta}{2} \frac{d\beta}{dt}; \\ \alpha_{33c} &= -0,5 \operatorname{tg} \frac{\beta}{2} \frac{d\beta}{dt}. \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

Ориентировка осей тензора сдвиговой деформации ромба, совпадающих по направлению с биссектрисами углов ромба, определяется углом

$$\mu_c = \beta/2, \quad (4.2a)$$

где  $\mu_c = \hat{c} \alpha_{33}$  при условии  $\alpha_{11} > \alpha_{33}$ .

На рис. 4.1, а изображен случай сдвиговой деформации, при котором инвариантными по направлению остаются диагонали ромба. Возможны также случаи, при которых инвариантным будет направление одной из сторон ромба или направление любой промежуточной между ними прямой линии. Однако поскольку изменения угла  $\beta$  в процессе теплового расширения кристаллов невелики (редко превышают  $1^\circ$ , см. п. 4.11), то различия между названными вариантами оказываются практически неощутимыми. При этом можно считать, что главные оси сдвиговой деформации

ромба располагаются вблизи его диагоналей, а в общем случае параллелограмма ( $a \neq c$ ) — вблизи биссектрис углов параллелограмма. Соответственно можно ожидать, что главные оси теплового расширения кристалла в плоскости моноклинности тяготеют к биссектрисам угла моноклинности и смежного с ним угла. Эта тенденция должна проявляться тем отчетливее, чем в большей степени изменяется угол  $\beta$  и, следовательно, чем больший вклад в тепловое расширение вносит сдвиговая деформация.

Таким образом, оси тензора сдвиговых деформаций располагаются вблизи взаимно перпендикулярных биссектрис углов деформируемого параллелограмма, а величины осей определяются скоростью изменения углов и не зависят от линейных параметров преобразуемой системы.

#### 4.7. АНИЗОТРОПИЯ ДЕФОРМАЦИЙ ПЛОСКОСТИ МОНОКЛИННОСТИ

Наиболее благоприятными объектами для поиска закономерностей сдвиговых деформаций являются моноклинные кристаллы, а в них — плоскость моноклинности, которая содержит три из четырех главных параметров тензора деформаций. Практическое значение исследований моноклинных кристаллов определяется тем, что к ним относится почти 1/3 всех минералов [151], в том числе полевые шпаты, слюды, амфиболы, многие пироксены. Кроме того, моноклинные кристаллы представляют собой удобную модель для изучения более сложных триклинных кристаллов и перенесения на них получаемых закономерностей.

Степень анизотропии деформаций плоскости моноклинности можно характеризовать разностью  $\Delta' = \alpha_{11} - \alpha_{33}$ . Для удобства сопоставления анизотропии деформаций кристаллов, обладающих различной прочностью связей и потому различной величиной коэффициентов теплового расширения, разности целесообразно нормировать, например, следующим образом [108]:

$$\Delta = (\alpha_{11} - \alpha_{33})/(\alpha_{11} + \alpha_{33}) \quad \text{или} \quad \Delta = (\alpha_{11} - \alpha_{33})/(2\alpha_{\text{ср}}), \quad (4.3)$$

где  $\alpha_{\text{ср}} = (\alpha_{11} + \alpha_{33})/2$ .

**Клинопироксены.** На рис. 4.2, а нанесены экспериментальные значения  $\Delta$  клинопироксенов в функции от скорости изменения с температурой угла моноклинности  $\alpha_\beta$  [1]. Экспериментальным материалом послужили результаты работы М. Камерон и соавторов [168], анализ этих данных приведен в п. 3.8.2. Номера точек на рисунке соответствуют номерам строк в табл. 4.4. Очевидна корреляционная связь между величинами  $\Delta$  и  $\alpha_\beta$ : степень анизотропии деформаций плоскости моноклинности оказывается тем больше, чем значительнее изменения угла моноклинности. Линия на рис. 4.2, а проведена в предположении, что деформации определяются только сдвигом [ход вычисления соответствующих значений  $\Delta$  по формуле (4.3) описан ниже]. В качестве осредненной по шести силикатам величины  $\alpha_{\text{ср}}$  (см. табл. 4.4, графа 4)

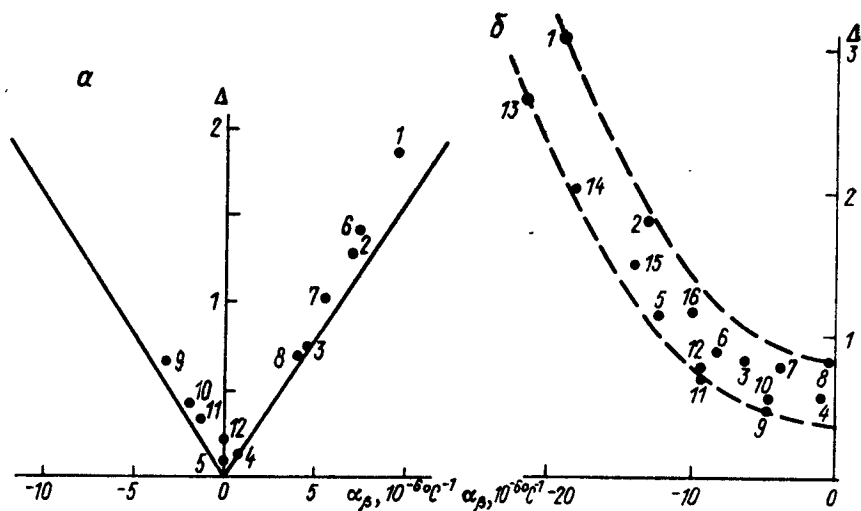


Рис. 4.2. Зависимость степени анизотропии деформаций плоскости моноклинности  $\Delta$  от скорости изменения с температурой угла моноклинности  $\alpha_\beta$  для клинопироксенов (а) и их ванадатных аналогов  $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$  (б).

Обозначения точек приведены в табл. 4.4 и 4.5.

использовано значение 6,0. Видно, что практически все экспериментальные точки ложатся вблизи этой линии.

То обстоятельство, что данные рис. 4.2, а, полученные для кристаллов разного состава при разных температурах, коррелируют со значениями  $\alpha_\beta$ , свидетельствует о существенном вкладе сдвигов в термические деформации плоскости моноклинности.

Реальная зависимость между величинами  $\Delta$  и  $\alpha_\beta$  (точки на рис. 4.2, а) несколько отклоняется от идеализированной зависимости (линии). Отклонения вызваны вкладом в деформацию, вносимым собственно тепловым расширением. Если через экспериментальные точки провести среднюю линию, то она пересечет вертикальную координатную ось ( $\alpha_\beta = 0$ ) на высоте  $\Delta_0 = 0,1 \div 0,2$ . Это означает, что и при неизменном угле моноклинности плоскость моноклинности деформируется анизотропно. Такая анизотропия вызывается особенностями кристаллического строения. В данном случае при  $\alpha_\beta = 0$  имеем  $\Delta_0 > 0$ , т. е.  $\alpha_{11} > \alpha_{33}$  и  $\mu \rightarrow 0$ . Наименьшее тепловое расширение  $\alpha_{33}$  вдоль оси  $c$  вызвано тем, что вдоль этой оси ориентированы пироксеновые цепочки, прочность связей в которых максимальна.

**Ванадаты.** Аналогичный график зависимости между  $\Delta$  и  $\alpha_\beta$  для ванадатных аналогов клинопироксенов приведен на рис. 4.2, б [183]. Исходные данные для построения графика взяты из п. 3.9. Номера точек на рисунке соответствуют номерам строк в табл. 4.5. Для ванадатов также выявляется корреляционная зависимость между  $\Delta$  и  $\alpha_\beta$ . Смещение экспериментальных точек в левую полу-плоскость объясняется тем, что угол  $\beta$  при нагревании ванадатов уменьшается.

#### 4.8. РАЗДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА КОМПОНЕНТЫ

Будем исходить из допущения о том, что термические деформации слагаются из собственно теплового расширения и сдвиговых деформаций. Попытаемся количественно оценить эти компоненты деформаций и сами деформации как их сумму [183].

**Бадделейт  $ZrO_2$ .** Благоприятной для таких расчетов является структура бадделейта. В силу ее значительной изометричности собственно тепловое расширение может быть принято изотропным. Параллелограмм (*ac*) бадделейта близок к ромбу ( $a \approx 5,1$ ,  $b \approx 5,2$ ,  $c \approx 5,3$  Å) (см. п. 3.5.4). В интервале  $20-800^\circ\text{C}$  угол  $\beta$  бадделейта ( $80^\circ$ ) возрастает на  $\delta\beta = 0,5^\circ$ , чему по формуле (4.1) соответствуют средние значения  $\alpha_{11c} = 7 \cdot 10^{-6}$  и  $\alpha_{33c} = -5 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ . Накладывая на эту деформацию собственно тепловое расширение с коэффициентом  $\alpha = 10 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ , характерным для высокосимметричных модификаций  $ZrO_2$  в этом интервале температур (см. п. 3.5.4), получаем значения ( $10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ )  $\alpha_{11} = 17$  и  $\alpha_{33} = 5$ , близкие к измеренным (см. рис. 4.1, г; табл. 4.3). В интервале  $1000-1200^\circ\text{C}$  приращение  $\delta\beta = 0,35^\circ$ ,  $\alpha_{11c} = 17$ ,  $\alpha_{33c} = -12$ ,  $\alpha = 12$ ,  $\alpha_{33} = 0$  и  $\alpha_{11} = 29$ , что также соответствует экспериментальным данным (см. рис. 4.1, д; табл. 4.3).

В этой структуре коэффициенты сдвиговой деформации и собственно теплового расширения имеют одинаковый порядок ( $10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$ ). В кристаллах со слабыми связями, например в органических соединениях, средний коэффициент  $\alpha$  теплового расширения ( $\sim 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ ) может в значительной степени маскировать сдвиговые деформации и таким образом определять характер расширения плоскости моноклинности. В соединениях с очень прочной связью ( $\alpha < 5 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ) тепловое расширение плоскости моноклинности определяется скорее сдвиговыми деформациями.

ТАБЛИЦА 4.3

**Вычисленные и измеренные значения параметров тензора термических деформаций плоскости моноклинности бадделейта  $ZrO_2$**

Параметры	Интервал температур, $^\circ\text{C}$	
	20—800	1000—1200
Коэффициент собственно теплового расширения $\alpha$ , $10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$	10	12
Главные оси тензора $\alpha$ , $10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ :		
сдвиговой деформации $\alpha_{11c}$	7	17
$\alpha_{33c}$	—5	—12
реального теплового расширения		
вычисленные $\alpha_{11}$	17	29
$\alpha_{33}$	5	0
измеренные $\alpha_{11}$	16	32
$\alpha_{33}$	7	2



ТАБЛИЦА 4.4

**Вычисленные и измеренные значения параметров тензора термиче  
моноклинности клинопироксенов**

Номер опыта	Фаза	Температура, °C	Исходные данные			
			$\alpha_{\text{ср}},$ $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta_0$	$\beta$	$\alpha_{\beta},$ $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
1	Диопсид	24	4,7	0,1	105,65°	9,3
2		200	5,2		105,81	7,0
3		400	5,9		105,93	4,5
4		700	6,8		106,01	0,8
5		760—1000	7,1		105,98	0
6	Геденбергит	24	4,8	0,1	104,75	7,3
7		400	5,2		105,00	5,6
8		800—1000	5,6		105,20	4,0
9	Сподумен	24—760	5,5	0,2	110,16°	—3,3
10	Юриит	24—600	5,5	0,2	107,37	—2,0
11	Акмит	24—800	6,1	0,2	107,41	—1,4
12	Жадент	24—800	6,9	0,2	107,57	0

**Клинопироксены.** Более сложным объектом для разделения термических деформаций на компоненты являются клинопироксены, для которых собственно тепловое расширение является анизотропным вследствие резкой анизометричности их строения.

Исходные данные и результаты вычислений для клинопироксенов, принадлежащих структурному типу диопсида, приведены в табл. 4.4. Для вычисления параметров тензора собственно теплового расширения  $\alpha_{11p}$ ,  $\alpha_{33p}$  и  $\mu_p$  исходными данными являются экспериментальные значения среднего коэффициента расширения плоскости моноклинности  $\alpha_{\text{ср}}$  и значения  $\Delta_0$ , оцененные по графикам рис. 4.2. Вычисления велись по следующим формулам [183]:

$$\alpha_{11p} = \alpha_{\text{ср}} (1 + \Delta_0); \quad \alpha_{33p} = \alpha_{\text{ср}} (1 - \Delta_0). \quad (4.4)$$

Угол  $\mu_p$  принят равным нулю в соответствии с допущением о том, что минимальное тепловое расширение в плоскости моноклинности происходит вдоль пироксеновых цепочек.

Исходными данными для вычисления параметров тензора сдвиговых деформаций  $\alpha_{11c}$ ,  $\alpha_{33c}$  и  $\mu_c$  являются эмпирические значения угла моноклинности  $\beta$  и коэффициента его термических изменений  $\alpha_{\beta}$ . Вычисления велись по формулам (4.2).

В графах 13—15 табл. 4.4 приведена сумма тензоров сдвиговых деформаций и собственно теплового расширения в плоскости

ских деформаций плоскости

Параметры тензора деформаций плоскости моноклинности $\alpha_{il}$ , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ; $\mu$										
собственно теплового расширения, $\mu_p=0$		сдвиговой деформации			суммарного теплового расширения					
$\alpha_{11p}$	$\alpha_{33p}$	$\alpha_{11c}$	$\alpha_{33c}$	$\mu_c$	вычисленные			измеренные		
					$\alpha_{11}$	$\alpha_{33}$	$\mu$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{33}$	$\mu$
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5,2	4,2	6,5	-11,3	53°	11,0	-6,4	56°	13,6	-4,1	52°
5,7	4,7	4,9	-8,5	53	9,9	-3,1	55	12,0	-1,5	51
6,5	5,3	3,1	-5,5	53	8,8	0,6	53	10,3	1,5	50
7,5	6,1	0,6	-1,0	53	7,5	5,7	29	7,7	6,0	39
7,8	6,4	0	0	0	7,8	6,4	0	7,5	6,7	8
5,3	4,3	5,2	-8,7	52	9,9	-3,7	54	11,7	-2,0	50
5,7	4,7	3,9	-6,7	52	9,0	-1,4	54	10,5	-0,1	49
6,2	5,0	2,8	-4,8	53	8,3	0,9	51	9,4	1,8	48
6,7	4,4	4,5	-2,2	-35°	10,6	2,8	-26°	9,0	2,0	-39°
6,7	4,4	2,6	-1,4	-36	8,2	3,5	-23	7,7	3,3	-21
6,3	4,9	1,8	-1,0	-36	7,7	4,3	-24	8,2	4,1	-14
8,3	5,5	0	0	0	8,3	5,5	0	8,3	5,6	9

моноклинности. Тензоры складывались по правилу  $\alpha = \alpha_c + \alpha_p$ . Оси тензора сдвиговых деформаций были приведены к трем осям тензора собственно теплового расширения:

$$\begin{aligned}\alpha'_{11c} &= \alpha_{33c} + (\alpha_{11c} + \alpha_{33c}) \cos^2 \theta; \\ \alpha'_{13c} &= -(\alpha_{11c} - \alpha_{33c}) \sin \theta \cos \theta; \\ \alpha'_{33c} &= \alpha_{11c} - (\alpha_{11c} - \alpha_{33c}) \cos^2 \theta,\end{aligned}\quad (4.5)$$

где  $\theta$  — угол между осью  $\alpha_{33p}$  и  $\alpha_{33c}$ , отсчитанный против часовой стрелки от оси  $\alpha_{33p}$ .

Тогда компоненты суммарного тензора

$$\alpha'_{11} = \alpha'_{11c} + \alpha_{11p}; \quad \alpha'_{13} = \alpha'_{13c}; \quad \alpha'_{33} = \alpha'_{33c} + \alpha_{33p}. \quad (4.6)$$

Далее главные значения тензора и угол, определяющий направления его осей, вычислялись следующим образом:

$$\begin{aligned}\alpha_{1,2} &= \frac{\alpha'_{11} + \alpha'_{33}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha'_{11} - \alpha'_{33}}{2}\right)^2 - \alpha'_{11}\alpha'_{33} + (\alpha'_{13})^2}; \\ \alpha_{11} &= \max \alpha_{1,2}; \quad \alpha_{33} = \min \alpha_{1,2}; \\ \operatorname{tg} \mu &= (\alpha_{33} - \alpha'_{33})/\alpha'_{13},\end{aligned}\quad (4.7)$$

ТАБЛИЦА 4.5

Вычисленные и измеренные значения параметров тензора термиче клинопироксенов  $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$

Номер опыта	Фаза	Температура, °C	Исходные данные			
			$\alpha_{\text{ср}}, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta_0$	$\beta$	$\alpha_{\beta}, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
1	$x = 0$	20	6,5	0,5	110,48°	—19,1
2		200	7,6		110,16	—13,1
3		400	8,7		109,95	—6,4
4		550	9,7		109,89	—1,0
5	$x = 0,6$	20	12,0	0,8	109,60	—12,4
6		200	13,2		109,40	—8,4
7		400	14,6		109,26	—3,9
8		550	15,6		109,22	—0,6
9	$x = 1,0$	20	17,5	0,4	108,88	—4,8
10		550	22,7		108,60	—4,8
11	$x = 1,4$	20	13,0	0,4	108,62	—9,4
12		550	20,6		108,08	—9,5
13	$x = 2,0$	20	6,2	0,7	108,37	—21,7
14		200	9,1		107,98	—18,1
15		400	10,4		107,61	—14,2
16		600	11,5		107,37	—10,1

где угол  $\mu$  отсчитывается против часовой стрелки от оси  $c$ , так как ось  $\alpha_{33p}$  совмещена с осью  $c$  в структуре пироксена.

**Ванадаты.** Аналогичные вычисления для ванадатных аналогов пироксенов диопсидового строения представлены в табл. 4.5. При вычислениях использовались данные п. 3.9 и рис. 4.2, б.

Удовлетворительная сходимость вычисленных (графы 13—15, табл. 4.4 и 4.5) и измеренных (графы 16—18) значений тензора деформаций клинопироксенов и их ванадатных аналогов показывает, что представление термических деформаций плоскости моноклинности как суммы двух компонент (собственно теплового расширения и сдвиговых деформаций) является хорошим приближением к действительности. Предложенный алгоритм (4.4) — (4.7) может служить основой при проведении соответствующих вычислений и в других группах соединений.

**ских деформаций плоскости моноклинности ванадатных аналогов**

Параметры тензора деформаций плоскости моноклинности $\alpha_{ii}$ , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ; $\mu$										
собственно теплового расширения, $\mu_p=0$		сдвиговой деформации			суммарного теплового расширения					
$\alpha_{11p}$	$\alpha_{33p}$	$\alpha_{11c}$	$\alpha_{33c}$	$\mu_c$	вычисленные			измеренные		
					$\alpha_{11}$	$\alpha_{33}$	$\mu$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{33}$	$\mu$
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
9,8	3,3	26,5	-12,8	-35°	34,4	-7,6	-31°	26,8	-13,7	-41°
11,4	3,8	18,0	-8,8	-35	27,3	-2,9	-28	21,1	-5,9	-37
13,1	4,4	8,8	-4,3	-35	20,1	1,9	-21	15,9	1,6	-23
14,6	4,9	1,4	-0,7	-35	15,4	6,1	-6	15,7	3,7	-14
21,6	2,4	16,8	-8,4	-35	34,4	-2,0	-20	25,4	-1,5	-25
23,8	2,6	11,3	-5,6	-35	31,6	0,4	-16	24,5	1,9	-15
26,3	2,9	5,2	-2,6	-35	29,6	2,4	-8	25,9	3,3	-6
28,1	3,1	0,8	-0,4	-35	28,5	3,1	-2	28,4	2,9	8
24,5	10,5	6,4	-3,3	-36	28,7	9,3	-14	25,5	9,5	-9
31,8	13,6	6,3	-3,3	-36	35,8	12,6	-12	35,7	9,8	-1
18,2	7,8	12,4	-6,4	-36	28,1	3,9	-24	22,8	3,1	-27
28,8	12,4	12,4	-6,5	-36	37,9	9,2	-19	35,2	6,1	-11
13,9	2,5	28,4	-14,8	-36	39,0	-9,0	-29	-29,9	-13,5	-34
15,5	2,7	23,5	-12,4	-36	35,5	-6,2	-27	27,6	-9,3	-30
17,7	3,2	18,2	-9,8	-36	32,2	-2,9	-24	25,8	-5,0	-24
19,6	3,5	12,9	-7,0	-36	29,0	0	-20	25,0	-1,9	-2

Приведенные в табл. 4.3—4.5 данные свидетельствуют о том, что сдвиговая компонента придает термическим деформациям резко анизотропный характер вплоть до отрицательного расширения (сжатия при нагревании) по отдельным направлениям.

#### 4.9. ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Впервые отрицательное тепловое расширение наблюдалось Э. Митчерлихом на кристаллах кальцита в 20-х годах XIX века. Долгое время оно рассматривалось как явление редкое и аномальное, однако сейчас становится все более привычным и понятным, если не с позиций динамики решетки [75 и др.], то во всяком случае с геометрической точки зрения [154]. Тем не менее частота встречаемости этого явления до последнего времени оставалась

ТАБЛИЦА 4.6

**Частота встречаемости отрицательного линейного  
теплового расширения в частной выборке**

Сингония	Число учтенных структурных типов	Доля структурных типов, проявляющих	
		линейное отрица- тельное и близкое к нулевому тепловое расширение, %	близкое к нулевому объемное расшире- ние, %
Кубическая	9	0—10	30
Тетрагональная	5	20	
Гексагональная и тригональная	6	20	
Ромбическая	10	20	
Моноклиная	7	60—80	
Триклиная	3	≤ 100	2—5

неизвестной вследствие недостатка сведений в справочной литературе, редкости исследований кристаллов низшей категории и традиционного отсутствия главных коэффициентов в описании теплового расширения косоугольных кристаллов [89 и др.].

В табл. 4.6 приводится статистика отрицательного и близкого к нулевому (вдали от  $T = 0$  К) теплового расширения кристаллов по результатам исследований, представленных в настоящей работе. Учитывалось порядка 100 соединений, принадлежащих 40 структурным типам (с. т.) и представляющих оксиды, силикаты, вольфраматы, сульфаты, сульфиды, хлориды, бораты, ванадаты и органические соединения.

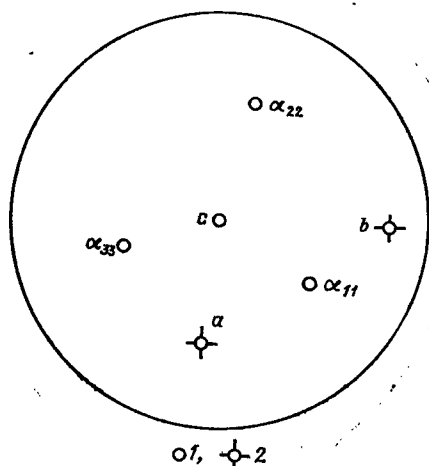
Из табл. 4.6 видно, что линейное отрицательное тепловое расширение в кристаллах — явление не редкое. В анализируемой выборке такое свойство присуще почти 1/3 структурных типов (13 с. т.). В то же время объемное расширение, как правило, положительное. Скачок частоты встречаемости отрицательного теплового расширения при переходе от ромбических кристаллов к моноклинным объясняется появлением в моноклинных кристаллах угла ячейки, не фиксированного симметрией, и возможными в связи с этим сдвиговыми деформациями. В триклинных кристаллах частота встречаемости отрицательного расширения также велика.

#### 4.10. ОБОБЩЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ТРИКЛИННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В триклинных кристаллах все три угла элементарной ячейки могут изменяться с температурой, поэтому сдвиговые деформации в них имеют более сложный характер, чем в моноклинных кристаллах. В частности, высказывалось следующее положение [108]. Если в триклинном кристалле один из углов  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$  изменяется с температурой значительно быстрее других, то вблизи координатной плоскости  $(bc)$ ,  $(ac)$  или  $(ab)$  соответственно можно ожи-

Рис. 4.3. Ориентировка осей тензора термических деформаций высокого альбита.

Проекции: 1 — верхние 2 — нижние.



дать проявление резко анизотропных деформаций и отрицательного расширения, как это происходит в моноклинных кристаллах.

Подтверждением явились термические деформации высокого альбита [2, 148] (см. п. 3.8.3), для которого получены значения ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) осей тензора  $\alpha_{11} = 46$ ,  $\alpha_{22} = 14$ ,  $\alpha_{33} = -27$  в ориентировке, указанной на рис. 4.3. Угол  $\alpha$  триклинной ячейки высокого альбита изменяется с температурой приблизительно на порядок быстрее, чем углы  $\beta$  и  $\gamma$ . Поскольку этот угол уменьшается при повышении температуры, то в соответствии с представлениями о сдвиговых деформациях направление максимального расширения структуры  $\alpha_{11}$  располагается вблизи биссектрисы угла  $\alpha$ , а направление минимального (отрицательного) расширения  $\alpha_{33}$  — вблизи биссектрисы смежного с ним угла  $180^{\circ} - \beta$ .

#### 4.11. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ УГЛА МОНОКЛИННОСТИ

Полуэмпирическое предсказание термических деформаций моноклинных кристаллов, приведенное в разделе 4.8, требует знания коэффициента  $\alpha_{\beta}$ , т. е. направления и скорости температурных изменений угла моноклинности данного соединения. Априорное знание коэффициента  $\alpha_{\beta}$  повысило бы возможность предсказания деформаций. В связи с этим особый интерес представляют закономерности изменений угла моноклинности при изменении температуры.

Экспериментальные данные. В табл. 4.7 приведены температурные изменения угла  $\beta$  моноклинных минералов и синтетических соединений, термические деформации и превращения которых изучены в данной работе. В список включены также шесть клинопироксенов и амфибол, для которых вычислены тензоры термических деформаций по экспериментальным данным других авторов. Для

**Температурные изменения угла моноклинности  $\beta$   
в частной выборке моноклинных кристаллов**

Номер образца	Соединение, минерал	Интервал температур, °C	$\beta$	$\Delta\beta$	$\alpha\beta, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Высокотемпературные модификации (ВТ) и морфотропные аналоги (М)
1	Вольфрамит $\text{Fe}_{0,65}\text{Mn}_{0,35}\text{WO}_4$	20—1000	90,16°	+0,95°	+10,8	—
2	Вольфрамит $\text{Fe}_{0,03}\text{Mn}_{0,97}\text{WO}_4$	20—1000	91,12	+0,49	+5,6	—
3	Аурипигмент $\text{As}_2\text{S}_3$	20—220	91,20	—0,20	—11,1	—
4	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—190—50	91,52	—1,61	—74,5	—
5	Крокоит $\text{PbCrO}_4$	20—600	92,88	—0,22	—4,2	Ромбическая, ВТ; тетрагональная, ВТ
6	$\text{LaNbO}_4$	20—520	94,13	—4,13	—91,8	Тетрагональная, ВТ
7	$\text{ErNbO}_4$	20—840	94,49	—4,49	—60,8	То же
8	$\text{NdNbO}_4$	20—740	94,52	—4,52	—69,8	»
9	Малахит $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	20—200	98,72	+0,32	+19,8	—
10	Бадделейт $\text{ZrO}_2$	20—1200	99,20	—0,68	—6,4	Тетрагональная, ВТ; кубическая, ВТ
11	$\text{HfO}_2$	20—1200	99,23	—0,58	—5,5	То же
12	Тенорит $\text{CuO}$	20—700	99,53	—0,49	—8,0	—
13	Гидроборацит $\text{CaMgB}_6\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20—250	102,47	0	0	—
14	$\text{KNaV}_2\text{O}_6$	20—520	103,90	—0,71	—15,8	Ромбическая, М
15	Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	24—700	104,65	—0,19	—3,1	—
16	Геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	24—1000	104,74	+0,54	+6,1	Ромбическая, М
17	Диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	24—1000	105,65	+0,33	+3,8	»
18	Реальгар $\text{AsS}$	20—200	106,45	0	0	—
19	Юриит $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$	24—600	107,37	—0,12	—2,3	Ромбическая, М
20	Акмит $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	24—800	107,42	—0,13	—1,9	»
21	Жадит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	24—800	107,57	0	0	»
22	$\text{NaNaV}_2\text{O}_6$	20—600	108,41	—1,05	—20,1	»
23	$\text{NaLiV}_2\text{O}_6$	20—550	108,86	—0,27	—5,7	»
24	Сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	24—760	110,15	—0,27	—4,1	»
25	Колеманит $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20—300	110,26	—0,29	—11,5	—
26	$\text{LiLiV}_2\text{O}_6$	20—600	110,52	—0,58	—11,1	Ромбическая, М
27	Ламмерит $\text{Cu}_3[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_2$	20—700	111,77	0	0	—

каждого соединения указан интервал температур исследования, значение угла  $\beta \geq 90^\circ$  при начальной температуре, приращение  $\Delta\beta$  и среднее значение коэффициента

$$\alpha_\beta = (1/90) (d\beta/dt) \quad (4.8)$$

в указанном интервале температур (в качестве абсолютной величины угла  $\beta$  взято значение  $90^\circ$  как среднее между тупым и смежным ему острым углами). Соединения расположены по возрастанию величины  $\beta$ .

При нагревании для большинства рассматриваемых соединений характерно уменьшение тупого угла моноклинности. Такое свойство проявляют 18 соединений из 27, т. е. 67 %. Увеличение угла  $\beta$  наблюдается в пяти случаях, т. е. для 19 % соединений. Четыре соединения (15 %) являются нейтральными по этому признаку, т. е. их угол  $\beta$  не изменяется с температурой в пределах погрешностей измерения  $\pm 0,05^\circ$ .

Оценим средние значения рассматриваемых величин. Без учета органического соединения (обр. 4) и соединений, испытывающих интенсивные полиморфные превращения II рода (обр. 6—8), средняя абсолютная величина коэффициента  $\alpha_\beta$  при термических деформациях равна  $|\alpha_\beta| \approx 7 \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$ , что соответствует изменению угла  $\beta$  на  $0,6^\circ$  при изменении температуры на  $1000^\circ\text{C}$ . В случае полиморфных превращений эти значения могут существенно возрасти. В частности, для ниобатов (обр. 6—8) они увеличиваются на порядок и более, а вблизи температуры изменения симметрии становятся практически бесконечно большими.

Причины и практическое значение выявленных закономерностей рассматриваются в п. 4.14.

#### 4.12. ДЕФОРМАЦИИ В ОТСУТСТВИЕ СДВИГОВ

Если угол  $\beta$  моноклинного кристалла не изменяется с температурой, то сдвиги отсутствуют и термические деформации решетки представляют собой тепловое расширение. Для тенорита (рис. 4.4, см. также п. 3.5.2) это проявляется при  $\sim 650^\circ\text{C}$ , направлением наименьшего расширения  $9,4 \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$  оказывается ось  $c$ , вдоль которой существует наиболее плотная упаковка: атомы кислорода с близкими значениями координаты  $z = 0,42$  и  $0,58$  чередуются вдоль оси  $c$  через интервал  $c/2 = 2,56 \text{ \AA}$  (рис. 4.4, б). Поскольку тепловое расширение вдоль оси  $c$  не изменяется с температурой (рис. 4.4, в), то можно полагать, что при всех температурах это расширение определяется межатомными взаимодействиями и не зависит от сдвигов.

Другим направлением, вдоль которого тепловое расширение тенорита не изменяется с температурой, т. е. не зависит от сдвигов, является направление  $[201]$  с величиной трансляции  $a' = 2a + c$  (см. рис. 4.4, в). Это дает основание выбрать данное направление за кристаллографическую ось  $a'$  при угле  $\beta'$ , хотя построенная таким образом ячейка оказывается удвоенной по объему.

Представление структуры тенорита в виде двух пересекающихся систем плоскостей  $(110)$  и  $(\bar{1}\bar{1}0)$  позволяет объяснить взаимосвязь температурного изменения параметров  $a$  и  $b$ . На рис. 4.4, а видно, что если ромб, образованный четырьмя параллелограммами  $\text{SiO}_4$ , растянуть вдоль оси  $a$ , то вследствие жесткости цепочек он сожмется вдоль оси  $b$ , что и наблюдается в действительности при высоких температурах (см. рис. 3.8). В соответствии с этим угол между направлениями  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$  сохраняется



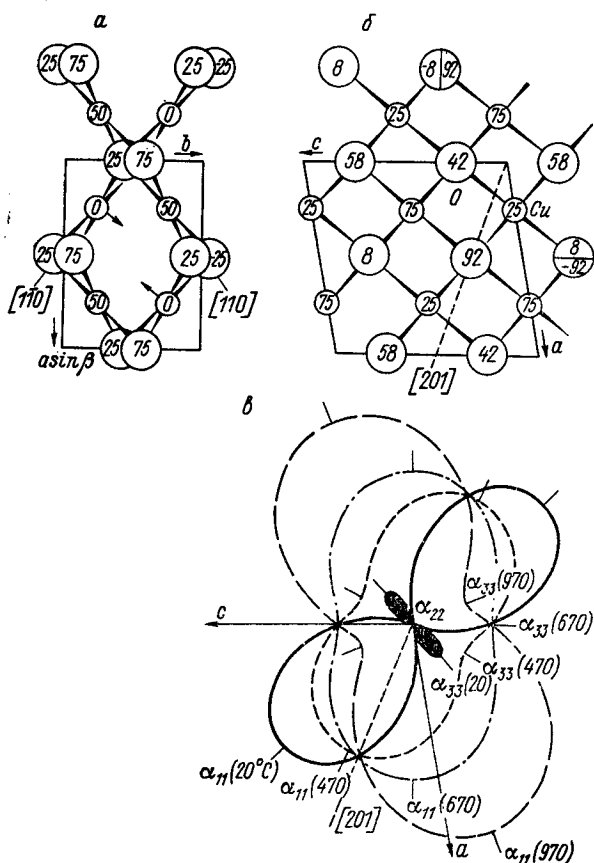


Рис. 4.4. Тепловое расширение и кристаллическая структура тенорита.

Проекция структуры:  $a$ —вдоль оси  $c$ ,  $b$ —вдоль оси  $b$  (цифры—координата  $z$ , в сотых долях);  $c$ —сечения фигур коэффициентов теплового расширения плоскостью ( $ac$ ) при разных температурах.

неизменным ( $72,40^\circ$ ) в интервале температур  $20$ — $470^\circ\text{C}$ ; при более высоких температурах он уменьшается до значений  $72,30^\circ$  при  $570^\circ\text{C}$ ,  $72,22^\circ$ — $670^\circ\text{C}$ ,  $72,10^\circ$ — $770^\circ\text{C}$ ,  $71,96^\circ$ — $870^\circ\text{C}$ ,  $71,80^\circ$ — $970^\circ\text{C}$ ,  $71,80^\circ$ — $1020^\circ\text{C}$ . Очевидно также, что растяжение вдоль оси  $b$  привело бы к сжатию вдоль оси  $a$ .

Амплитуда тепловых колебаний атомов  $\text{Cu}$  приблизительно вдвое больше вдоль нормали к плоскости параллелограмма  $\text{CuO}_4$ , чем в самой плоскости. Для атомов  $\text{Cu}$ , расположенных на одной высоте (рис. 4.4,  $a$ ,  $z = 0$  или  $0,50$ ), при комнатной температуре направления максимальной амплитуды колебаний лежат на различных прямых линиях (стрелки на рис. 4.4,  $a$ ). Эти атомы расположены на расстояниях  $2,9 \text{ \AA}$ , что несущественно превосходит сумму двух ковалентных радиусов атома  $\text{Cu}$   $R = 1,35 \text{ \AA}$  [143].

Повышение температуры сопровождается возрастанием амплитуды тепловых колебаний, т. е. увеличением размера атомов и их расталкиванием. Для пары эллипсоидов  $\text{Cu}$  ( $z = 0$ ), одинаковых по размеру и параллельно ориентированных, расталкивание наиболее просто достигается смещением, при котором линии удлинения эллипсоидов удаляются друг от друга. При таком смещении параметр  $a$  увеличивается,  $b$  уменьшается.

Таким образом, при нагревании тенорита от комнатной температуры происходит его тепловое расширение, в результате которого параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  возрастают, угол  $\beta$  уменьшается. По мере увеличения амплитуды колебаний атомов происходит описанная выше перестройка структуры — расталкивание атомов меди, которое сопровождается увеличением параметра  $a$ , уменьшением  $b$  и, видимо, увеличением угла  $\beta$ . Эти два преобразования (тепловое расширение и перестройка структуры) проявляются суммарно, причем вклад перестройки возрастает с ростом температуры, и при 600—700°C компоненты компенсируют друг друга, в результате чего параметры  $b$  и  $\beta$  перестают изменяться. При более высоких температурах преобладает расталкивание.

Иными словами, температурные изменения характера термических деформаций тенорита определяются прежде всего анизотропией тепловых колебаний атомов меди, обусловленной уплощенной формой координационного «полиэдра»  $\text{CuO}_4$ . Сам полиэдр является наиболее жестким и стабильным фрагментом структуры. Ориентировка непрерывных цепей полиэдров вдоль диагоналей  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (рис. 4.4,  $a$ ) позволяет оценить тепловое расширение полиэдров как величину  $\alpha_{[110]} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при 20°C и  $14 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при 1000°C (см. табл. 3.6), характеризующую прочную ионно-ковалентную связь  $\text{Cu—O}$ .

#### 4.13. РОЛЬ ВРАЩЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Тепловое вращение фрагментов кристаллической структуры распространено в молекулярных соединениях. Влияние вращения на термические деформации рассмотрим на примере нечетных нормальных парафинов. Термические деформации различных парафинов сходны (см. п. 3.13, рис. 3.37). В них можно выделить следующие этапы.

1. Все параметры ячейки в пределах погрешностей измерения не меняются с температурой.
2. Параметр  $a$  возрастает с температурой, параметры  $b$  и  $c$  практически не изменяются.
3. Параметр  $a$  быстро возрастает с температурой, параметр  $b$  испытывает незначительный всплеск — увеличение и вскоре достигает максимального значения, параметр  $c$  не меняется.
4. Параметр  $a$  очень быстро возрастает с ростом температуры, параметр  $b$  очень быстро уменьшается, параметр  $c$  быстро возрастает.
5. При достижении равенства  $b = a/\sqrt{3}$  ромбическая модификация становится гексагональной. Плавление наступает до ромбическо-гексагонального

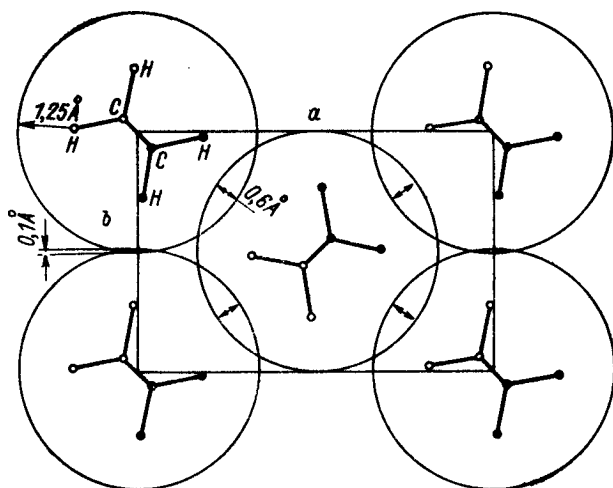


Рис. 4.5. Иллюстрация к количественной оценке теплового расширения *n*-парафинов в плоскости (*ab*).

превращения для  $n < 21$  (возможно, и для  $n = 21$ ) и после превращения для  $n \geq 23$ . Параметр  $c$  в точке плавления имеет близкое для всех изученных парафинов значение  $c_0 = 2,59(2)$  Å.

Основным фактором, определяющим характер термических деформаций и превращений парафинов, является вращение алифатических цепочек вокруг своих осей при повышенных температурах.

Проекция структуры парафинов на плоскость (*ab*) приведена на рис. 4.5. Светлыми и темными кружками обозначены атомы, расположенные на различных уровнях по оси *Z*, разделенных расстоянием  $c_0/2 = 1,27$  Å. Каждые два атома водорода и связанный с ними атом углерода лежат на одном уровне.

Цепочки в парафинах имеют фигурное сечение и упакованы так, что атомы Н одной цепочки попадают во впадины между атомами Н другой цепочки. При вращении молекул вокруг собственных осей в контакт входят атомы Н соседних молекул, расположенные на одной высоте. По этой причине вращающиеся алифатические цепочки в парафинах удобно рассматривать как правильные цилиндры.

При вращении цепочки радиус сечения цилиндра определяется суммой расстояния от оси цепочки до центра входящего в нее атома Н и радиуса атома Н. Принимая для межмолекулярных расстояний Н—Н значение 2,5 Å, экспериментально определенное в парафинах [23], получаем  $R_n = 1,25$  Å. Соответствующие сечения цилиндров изображены на рис. 4.5. Видно, что в рамках исходной ячейки цилиндры перекрываются и что перекрытие минимально вдоль оси *b* и максимально вдоль диагонали прямоугольника (*ab*).

Можно считать, что в результате вращения вокруг своих осей алифатические цепочки из зигзагообразных превращаются в цилиндрические, поэтому требуют большего объема и приводят к расширению кристаллической структуры парафинов. Рассмотрим этапы термических деформаций парафинов с этой точки зрения [186].

1. При начальном повышении температуры алифатические цепочки почти не испытывают вращательного движения вокруг своих осей. Структура парафина деформируется лишь за счет теплового расширения, которое в узком интервале температур (единицы или десятки градусов Цельсия) оказывается практически незаметным.

2. При дальнейшем повышении температуры молекулы начинают раскачиваться вокруг своих осей. Это приводит к раздвижению молекул вдоль диагонали прямоугольника ( $ab$ ) за счет оси  $a$ , поскольку вдоль оси  $b$  перекрытие цилиндров незначительно и при малой амплитуде покачивания молекул оно не проявляется, — параметр  $b$  практически не изменяется с температурой. Параметр  $c$  также не изменяется.

3. Дальнейшее повышение температуры сопровождается возрастанием амплитуды покачивания молекул, все большим их раздвижением и быстрым увеличением параметра  $a$ . При значительной амплитуде покачивания молекул начинают сближаться атомы Н одного уровня не только вдоль диагонали прямоугольника ( $ab$ ), но и вдоль оси  $b$ , — параметр  $b$  также незначительно возрастает. Параметр  $c$  и на этом этапе можно считать практически неизменным.

4. Естественно полагать, что при более высоких температурах амплитуда покачивания цепочек достигает значительных величин, все большее количество цепочек совершает полное вращение, атомы цепочек развивают высокие скорости, зигзаг цепочки под действием центробежных сил частично распрямляется при сохранении длин связей С—С, т. е. структура расширяется вдоль оси цепочки  $c$ . В проекции на плоскость ( $ab$ ) (см. рис. 4.5) это проявляется в том, что атомы С приближаются к осям своих цепочек, т. е. структура сжимается вдоль осей  $a$  и  $b$ . Для оси  $b$  этот фактор является практически единственным (слабым расширением за счет расталкивания цилиндров можно пренебречь), поэтому параметр  $b$  на данном этапе интенсивно уменьшается. Вдоль оси  $a$  сжатие компенсируется очень быстрым раздвижением цилиндров; параметр  $a$  быстро возрастает.

5. Если бы алифатические цепочки вращались как единое целое, то при достижении полного вращения, как следует из рис. 4.5, параметр  $b$  увеличился бы ориентировочно на  $0,1 \text{ \AA}$ , диагональ прямоугольника ( $ab$ ) на  $0,6 \times 2 = 1,2 \text{ \AA}$ , а параметр  $a$  на  $1,35 \text{ \AA}$ . В частности, для  $n = 23$  параметры имели бы следующие значения:  $a = 8,77$ ,  $b = 5,05 \text{ \AA}$ , что с учетом погрешностей округления расчетов удовлетворяет условию гексагональности решетки

$b = a/\sqrt{3}$ . Однако частичное выпрямление цепочек привело к достижению условия гексагональности при меньших значениях  $a = 8,235$  или  $a/\sqrt{3} = b = a_H = 4,754 \text{ \AA}$  (см. рис. 3.37).

#### 4.14. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ (ОБОБЩЕНИЕ)

При изучении полиморфизма установлено, что для одного и того же химического соединения высокотемпературные модификации являются, как правило, более симметричными, чем низкотемпературные. Несмотря на значительное количество исключений, эта тенденция описывает основную температурную зависимость симметрии при полиморфных превращениях.

Температуры полиморфных превращений (изменения симметрии) являются дискретными точками на оси температуры, самой же оси соответствуют термические деформации. Возникает вопрос, распространяется ли тенденция повышения симметрии с дискретных значений температуры на саму ось, т. е. с превращений на деформации.

При деформациях в пределах одной модификации симметрия не изменяется. Но структура может перестраиваться, и перестройка обычно оказывается подобной завершающему ее полиморфному превращению [105, 112] (см. п. 5.7). Полиморфные превращения при нагревании сопровождаются предпочтительно повышением симметрии, поэтому можно ожидать, что деформации в процессе нагревания представляют собой подготовку к повышению симметрии.

Проверим это положение на экспериментальных данных. В качестве объекта выберем общий случай косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов, а среди них прежде всего моноклинные кристаллы, в которых естественно выделяется параметр — угол моноклинности, удобный для характеристики перестройки структуры в направлении изменения симметрии. А поскольку косоугольные кристаллы при повышении температуры нередко испытывают полиморфные превращения, то в поле зрения оказываются и более симметричные модификации.

Моноклинный кристалл может испытать полиморфное превращение, повысив симметрию, в ромбический, тетрагональный, кубический, тригональный или гексагональный кристалл. Поэтому подготовкой к повышению симметрии моноклинного кристалла является, в частности, стремление угла моноклинности к 90 или 120°. Выявим реальную направленность температурных изменений угла моноклинности.

**Формально-статистический подход.** Ромбические минералы составляют 22,6 % от общего количества известных на 1982 г. минералов, тетрагональные 8,9 %, кубические 12,4 %, тригональные 9,9 %, гексагональные 7,4 % [151], т. е. ортогональные минералы составляют 43,9 %, а тригональные и гексагональные 17,3 %. По-

сколькx ортогональных минералов оказывается в 2,5 раза больше, чем тригональных и гексагональных, то формально, оставляя в стороне анализ родственности модификаций, можно ожидать, что моноклинные кристаллы при повышении температуры будут чаще превращаться в ортогональные, чем в тригональные и гексагональные, и потому угол моноклинности при повышении температуры будет чаще стремиться к  $90^\circ$ , чем удаляться от него. Поскольку статистика распределения минералов по сингониям практически не изменилась со времени первого обобщения (1860 г.) [151], то полученный вывод в общих чертах может быть распространен на химические соединения в целом.

Прежде чем обратиться к экспериментальным данным, приведенным в табл. 4.7, рассмотрим специфические черты угла моноклинности, которые необходимо учитывать при анализе температурной зависимости симметрии кристаллов.

**Выбор угла моноклинности.** Сопоставление температурных изменений угла моноклинности  $\beta$  с прямым углом не зависит от того, тупой или смежный с ним острый угол выбран в качестве угла  $\beta$ , поскольку при изменении температуры оба они одновременно и на одинаковую величину  $\Delta\beta$  сближаются с прямым углом или удаляются от него. Менее однозначным оказывается сопоставление с углом  $120^\circ$ , поскольку при любом изменении угла  $\beta$  либо он сам, либо смежный с ним угол изменяется в сторону  $120^\circ$ . По-видимому, имеется основание сопоставлять с углом гексагональной ячейки лишь тупой угол моноклинности как более близкий по величине к  $120^\circ$ . Если тупой угол меньше  $120^\circ$ , то при изменении он сближается по величине либо с  $90^\circ$ , либо с  $120^\circ$ ; если тупой угол больше  $120^\circ$ , то он либо одновременно сближается с углами  $90$  и  $120^\circ$ , либо **одновременно удаляется от обоих**. Поскольку реальные углы моноклинности обычно меньше  $120^\circ$ , то для подавляющего большинства моноклиньных кристаллов заведомо можно ожидать получение однозначного ответа на вопрос о том, будет его ячейка при повышении температуры сближаться по метрике с ортогональной или гексагональной ячейкой.

Неопределенность при решении этой задачи может быть внесена неоднозначностью выбора координатных осей  $a$  и  $c$  моноклинной ячейки. Показательный пример дает крокоит  $\text{PbCrO}_4$ . Для него принята установка с углом  $\beta = 102,01^\circ$  и осями  $a = 7,242$ ,  $b = 7,521$ ,  $c = 6,922 \text{ \AA}$  (рис. 4.6). При повышении температуры до  $600^\circ\text{C}$  угол  $\beta$  возрастает до  $103,38^\circ$ , т.е. удаляется по величине от прямого угла. Тем не менее в интервале  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  структура переходит в ромбическую с параметрами ячейки  $a = 8,842$ ,  $b = 5,721$ ,  $c = 7,293 \text{ \AA}$ ; ориентационная преемственность модификаций по параметрам ячейки не выявляется. Выбрав иные оси моноклинной ячейки  $a_m = 10,796$  и  $c_m = 8,743 \text{ \AA}$ , получим угол  $\beta_m = 92,88^\circ$ , который при  $600^\circ\text{C}$  становится равным  $92,66^\circ$ , т.е. сближается по величине с прямым углом, а после моноклинно-ромбического превращения он становится прямым; оси моноклинной ячейки переходят в оси ромбической ячейки:  $0,5a_m (0,5 \cdot 10,8 \text{ \AA}) \leftrightarrow b_p (5,7)$ ,  $b_m (7,5) \leftrightarrow c_p (7,3)$ ,  $c_m (8,7) \leftrightarrow a_p (8,8)$ .

Таким образом, при сопоставлении полиморфных модификаций рационально использовать для крокоита удвоенную по объему ячейку, параметры которой помечены индексом «м». В отсутствие высокотемпературной модификации указание на эту ячейку можно было получить из ориентационных отношений в ряду крокоит — англезит. Англезит  $\text{PbSO}_4$  изоструктурен ромбической модификации крокоита и имеет близкую ячейку с параметрами  $a = 8,472$ ,  $b = 5,391$ ,  $c = 6,960 \text{ \AA}$ .

Для ламмерита  $\text{Cu}_2(\text{As}, \text{P})\text{O}_4$  кроме традиционной установки [122], использованной при исследованиях, представленных в табл. 4.7 (обр. 27), возможна также установка на диагоналях, на которую указывает существование ромбического аналога  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$  с параметрами  $a = 8,24$ ,  $b = 11,43$ ,  $c = 6,05 \text{ \AA}$ . При обеих установках угол моноклинности не изменяется с температурой.

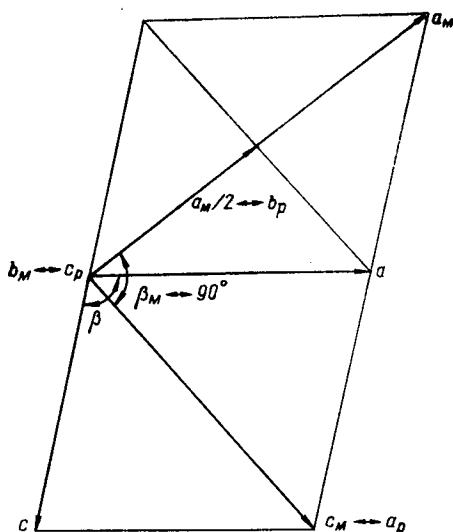


Рис. 4.6. К вопросу о выборе координатных осей крокита.

В связи с выбором угла моноклинности следует упомянуть о сложившейся проблеме двух установок моноклинных кристаллов, обзор по которой дан в работе В. Б. Татарского [93].

**Две моноклинные установки.** В старой традиционной (второй) установке моноклинных кристаллов ось симметрии  $2$  или  $\bar{2}$  принимается за кристаллографическую ось  $b$  ( $Y$ ), а за ось  $c$  ( $Z$ ) выбирается ось наиболее развитого пояса. Эта установка сложилась в доструктурный период и обладает тем достоинством при проведении морфологических исследований, что позволяет располагать вертикально (вдоль оси  $Z$ ) удлинение столбчатых кристаллов.

Инициатор новой (первой) установки моноклинных кристаллов М. Бургер (1956 г.) обосновывает ее введение тем, что в ней, как и в установках кристаллов средних сингоний, т. е. унифицированно, с осью  $Z$  совмещается ось высшего порядка. В средних сингониях порядок такой оси равен 6, 4 или 3, в ромбической и моноклинной  $2$ , в триклинной  $1$ .

Поскольку в моноклинных кристаллах удлинение (как правило, меньший параметр ячейки) редко совпадает с осью симметрии, то в новой (I) установке столбчатые кристаллы оказываются обычно лежащими на боку. Именно это «низвержение» кристаллов служит основным мотивом протеста минералогов против новой установки.

Кратко рассмотрим эту проблему с позиций термических деформаций кристаллов. Особая роль оси симметрии  $2$  или  $\bar{2}$  моноклинных кристаллов проявляется в их физических свойствах, которые описываются законом эллипсоида: в тепловом расширении, показателях преломления, теплопроводности и т. п. В кристаллах средних сингоний главное направление совпадает с осью вращения эллипсоида и устанавливается вдоль оси  $Z$ . В моноклинных кристаллах из множества направлений также выделяется главное, с которым всегда совпадет одна из трех осей эллипсоида — направление оси  $2$  или  $\bar{2}$ . Две другие оси эллипсоида не фиксированы в кристалле и могут поворачиваться, не нарушая взаимной ортогональности всех трех осей, вокруг первой оси при изменении температуры, давления и других параметров. Желая сохранить преемственность по отношению к кристаллам средних сингоний, следует совместить это направление  $2$  или  $\bar{2}$  с осью  $Z$ . Так делается в новой (I) установке моноклинных кристаллов. В традиционной (II) установке преемственность нарушается.

Отмечалось также [108], что термические деформации моноклинной структуры бадделита завершаются моноклинно-тетрагональным превращением, в результате которого выбранный в бадделите угол  $\beta$  становится равным  $90^\circ$ . В морфотропном ряду  $MVO_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) увеличение размера атомов щелочного металла приводит к закономерному превращению моноклинной пироксеновой структуры ( $Li, Na$ ) в ромбическую пироксеновую ( $K, Rb, Cs$ ) ( $\beta = 90^\circ$ ). В обоих случаях угол  $\beta$  выбран так, что при повышении симметрии кристалла он оказывается прямым. В то же время этот выбор соответствует условиям, принятым в кристаллографической практике [76].

Можно заключить, что дополнительная информация при выборе угла моноклинности извлекается из ориентационных отношений между моноклинной структурой и ее более симметричными полиморфными модификациями и морфотропными аналогами.

Следствием является то, что при новой (I) установке направлению оси  $Z$  моноклиного кристалла соответствует один из трех главных показателей преломления, а разрез, перпендикулярный к этой оси, содержит два других главных показателя, т. е. является одним из трех главных оптических разрезов кристалла; при старой (II) установке в общем случае направлению оси  $Z$  соответствует промежуточный показатель преломления, а перпендикулярно к ней располагается косой симметричный разрез. Аналогично коэффициент теплового расширения, измеренный вдоль оси  $Z$  при новой установке, является одним из главных параметров тензора термических деформаций; при старой установке в общем случае это дает лишь один из множества промежуточных коэффициентов, и т. п.

Таким образом, с позиций симметрии физических свойств, описываемых законом эллипсоида, ось симметрии второго порядка 2 или  $\bar{2}$  моноклиного кристалла является главным направлением — осью поворотов эллипсоида при изменении температуры, давления и других параметров существования кристаллов. Как и в средних сингониях, главное направление кристаллов моноклиной сингонии рационально совместить с вертикальной осью  $Z$ . В дискуссии о двух установках моноклиных кристаллов это является аргументом в пользу новой (I) установки.

Поскольку при практическом изучении термических деформаций методом терморентгенографии обе установки моноклиных кристаллов оказываются равноценными, то в данной работе использовалась та установка, которая традиционно принята при описании конкретного кристаллического вещества. Чаще это оказывалась вторая установка.

**Экспериментальные данные.** В последней графе табл. 4.7 для рассматриваемых соединений указаны сингонии известных высокотемпературных модификаций (а в случае их отсутствия — морфотропных аналогов), с которыми согласован выбор моноклиной ячейки. Приращение  $\Delta\beta$  и коэффициент  $\alpha\beta$  имеют знак «—» в тех случаях, когда угол  $\beta$  при повышении температуры приближается по величине к  $90^\circ$ , и знак «+», когда он удаляется от  $90^\circ$ .

Данные табл. 4.7 свидетельствуют о том, что при нагревании для 2/3 рассматриваемых соединений характерно стремление угла моноклиности к  $90^\circ$ , для 1/5 — от  $90^\circ$  и для 1/7 соединений угол  $\beta$  не изменяется с температурой. Эти результаты в общих чертах согласуются с предсказанием, полученным выше при формально-статистическом анализе: в 70 % случаев моноклинные кристаллы при повышении температуры должны превращаться в ортогональные кристаллы, т. е. их угол  $\beta$  будет стремиться к  $90^\circ$ .

Для шести соединений термические деформации завершаются полиморфным превращением. Причем высокотемпературные модификации являются более симметричными и ортогональными (см. табл. 4.7). Стремление угла моноклиности этих соединений к  $90^\circ$  при повышении температуры находится в согласии с тенденцией подобия перестройки структуры при деформациях и при завершающем их полиморфном превращении (см. п. 5.7).

**Тенденция повышения симметрии кристаллов.** Повышение температуры кристаллов заключается в возрастании теплового движения (колебания, вращения и перескоки) атомов и молекул и вызывает цепочку преобразований, тенденцией которых является повышение симметрии кристаллов: повышение симметрии атомов и молекул → деформация — перестройка структуры в направлении повышения ее симметрии → превращение в более симметричную



высокотемпературную модификацию. Понижение температуры влечет обратные преобразования.

Примеры повышения степени совершенства координационных полиэдров при повышении температуры приведены в табл. 4.10 для щелочных полевых шпатов. Такими примерами являются также практически все превращения II рода. Обратные соотношения наблюдаются, например, для полиэдров M1 и M2 оливиноподобных структур (см. [80]).

#### **4.15. К ВОПРОСУ О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО СИММЕТРИИ**

Понятие о сдвигах способствует пониманию симметричной статистики. Обилие химических соединений, практически бесконечное, затрудняет изучение их симметричной статистики. Поэтому используем для анализа статистику, полученную на минеральных видах — компактной разнообразной группе химических соединений, выделенной природой.

Направленность химических связей и другие аргументы квантовой химии в той или иной степени определяют кристаллическую структуру и симметрию соединений, образованных при участии ковалентных связей. «И все же большинство структур (в том числе структур минералов) особенно четко описывается в рамках представлений о плотнейшей упаковке» [7, с. 8]. Из десяти пространственных групп, наиболее богатых по содержанию минеральными видами, семь групп соответствуют плотнейшим структурным упаковкам [151]. Хотя принцип плотнейшей упаковки допустим в любой сингонии, тем не менее представительность минеральных видов разных сингоний различается в несколько раз.

Загадочным является богатство моноклинных минеральных видов по сравнению с ближайшими «соседями» — ромбическими (в 1,3 раза больше) и особенно триклинными (в 4,1 раза) видами (табл. 4.8). Из семи сингоний наиболее представительной является моноклиная, включающая 30,5 % известных минеральных видов. Из 32 точечных групп симметрии шире других представлена моноклиная группа  $2/m$  (26 %). Среди 230 пространственных групп доминирует моноклиная группа  $P2_1/c$  (10,9 %).

Эти цифры свидетельствуют о существовании моноклиной «аномалии» в мире минералов и показывают, что не все закономерности симметричной статистики могут быть объяснены соображениями квантовой химии и теории плотнейших упаковок. Рассмотрим некоторые иные факторы статистики.

Для каждого химического соединения при заданных условиях наиболее стабильной является кристаллическая модификация, свободная энергия которой минимальна. Этому условию чаще всего отвечает наиболее компактная модификация. Компактными укладками атомов (ионов) одного типа являются плотнейшие упаковки.

ТАБЛИЦА 4.8

Относительное количественное (%) распределение минеральных видов по сингониям и точечным группам симметрии (на основании данных [151] в обозначениях [201, т. 1]) в сопоставлении с максимально возможной в каждой точечной группе кратностью правильных систем точек (в скобках)

Сингония	$n$	$\bar{n}$	$\frac{n}{m}$	$n^2$	$nm$	$\bar{nm}$	$\frac{n}{m} m$	Сумма по сингонии
Триклинная	1,9 (1)	5,5 (2)						7,4
Моноклинная	2,2 (4)	2,3 (4)	26 (8)					30,5
Ромбическая				2,6 (16)	3 (16)		17 (32)	22,6
Тетрагональная	0 (8)	0,2 (8)	1,6 (16)	0,4 (16)	0,1 (16)	1,6 (16)	5 (32)	8,9
Тригональная	0,4 (3)	2 (6)		0,8 (6)	1,7 (6)	5 (12)		9,9
Гексагональная	0,4 (6)	0 (6)	1,5 (12)	0,6 (12)	1 (12)	0,5 (12)	3,4 (24)	7,4
Кубическая	0,5 (48)		2 (96)	0,3 (96)		2 (96)	7,6 (192)	12,4

Неискаженным плотнейшим упаковкам присущи оси третьего и шестого порядков. Этим может объясняться значительная представленность кубических, тригональных и гексагональных модификаций. Но размер пустот упаковки не всегда строго соответствует величине заполняющих ионов. По этой причине происходит «подгонка» пустот под ионы-заполнители с сохранением принципа плотнейшей упаковки и понижением симметрии структуры. Представим это в более общем виде.

Атомы (ионы), располагаясь компактно, образуют координационные полиэдры, размер которых определяется межатомными расстояниями, а форма — относительными размерами атомов или (условно) размерами катиона и аниона (правило 1 Полинга). В кристаллах на формирование координационных полиэдров накладывается дополнительное условие, связанное с размещением полиэдров по узлам кристаллической решетки, т. е. условие решетчатого строения. Образованию компактного кристалла благоприятствует *динамичная решетка*, т. е. такая, которая обладает достаточными степенями свободы для «подстройки» координационных полиэдров друг к другу. При этом нередко образуются структуры, отвечающие принципу плотнейшей упаковки.

Динамичность решетки характеризуется количеством не фиксированных симметрией параметров элементарной ячейки, которое возрастает от 1 для кубических решеток до 6 для триклинных. Причем принципиально новая степень свободы — *сдвиги* [108] (возможность изменять не фиксированный симметрией угол элементарной ячейки) появляется при переходе от ромбических кристаллов к моноклиным. *Возможность подбора оптимального угла моноклинности* ( $\beta$  при II установке,  $\gamma$  при I), *наряду с вариациями линейных параметров ячейки, обеспечивает компактную укладку атомов* (координационных полиэдров), *и потому опреде-*

ляет широкую представительность моноклинных кристаллических видов.

Дальнейший переход к триклинным кристаллам хотя и сопровождается возрастанием динамичности решетки за счет возможности изменения других углов ячейки, но в то же время приводит к понижению кратности правильных систем точек и потому ведет к проигрышу с позиций принципа экономичности кристаллического строения (правило 5 Полинга), согласно которому число компонентов различных типов в кристалле стремится быть небольшим (см., например, [145], с. 188). Действительно, подсчет, выполненный для первых 500 соединений, приведенных в справочнике [263], показал, что в соединениях средней сложности максимальное значение кратности заселенных позиций находится чаще всего в интервале 8—16. В моноклинной сингонии эта величина может достигать значения 8, в то время как в триклинной лишь 2. Поэтому представляется неоправданным объединение моноклинной и триклинной сингоний при анализе симметричной статистики, как это сделано, например, в [152, табл. 5 и 6].

Иными словами, для того чтобы неправильные координационные полиэдры компактно встроились в кристаллическую структуру, желательна низкосимметричная решетка. В соответствии с этим можно ожидать, что представительность кристаллических видов при прочих равных условиях будет повышаться при переходе от кубической сингонии к триклинной, т. е. снизу вверх в табл. 4.8. С другой стороны, для выполнения условия экономичности необходимы правильные системы точек, обладающие значительной кратностью. Этот фактор определяет противоположную тенденцию — понижение представительности кристаллических видов при понижении симметрии. Совместное проявление этих двух факторов должно вносить существенный вклад в формирование симметричной статистики химических соединений.

Проверим эту гипотезу, зафиксировав один из названных параметров. В частности, в пределах одной сингонии (любой строки в табл. 4.8) динамичность решетки одинакова, а кратность позиций изменяется и достигает максимума в голоэдри — полной совокупности точечных преобразований решетки (выделено жирным шрифтом в табл. 4.8). Из этого можно предположить, что именно к голоэдриам относится наибольшее количество кристаллических видов. Данные, приведенные в табл. 4.8, подтверждают это положение во всех семи сингониях. Более того, видно, что семь голоэдри являются в то же время семью наиболее представительными точечными группами. Суммарно к голоэдриам относится 70 % минеральных видов.

Для сопоставления по всем типам точечных групп примем наименьшее из максимальных значений кратности  $K_1$  в пределах строки за единицу и нормируем по нему другие приведенные в строке кратности  $K/K_1$  (рис. 4.7): в пределах сингонии количество минеральных видов оказывается устойчиво пропорциональным

максимальной кратности позиций, возможной в точечной группе симметрии.

**Заключение.** Количество минеральных видов с изученной симметрией возросло с 546 в 1860 г. до 644 в 1891 г., 1296 в 1966 г. и 1967 в 1982 г., а их распределение по симметрии практически не изменилось [151]. Стабильность симметричной статистики минеральных видов свидетельствует о том, что еще во время первого обобщения 1860 г. известные минералы оказались достаточно представительной по симметрии группой распространенных природных химических соединений.

Хотя нет достаточных оснований для распространения симметричной статистики минералов на химические соединения в целом, тем не менее допустимо обобщение на всю совокупность химических соединений упомянутых выше аргументов симметричной статистики, поскольку эти аргументы базируются на общих принципах кристаллохимии.

Таким образом, для понимания симметричной статистики химических соединений наряду с аргументами квантовой химии и теории плотнейшей упаковки плодотворным оказывается использование представлений об антагонистическом проявлении факторов динамичности кристаллической решетки и экономичности строения кристаллов (правило 5 Полинга): *при прочих равных условиях вероятность того, что химическое соединение проявит ту или иную симметрию, оказывается тем выше, чем больше (при данной симметрии) нефиксированных параметров элементарной ячейки (решетки) и чем выше максимальная кратность позиций.*

В частности, существование моноклинного «максимума» представительности химических соединений объясняется оптимальным сочетанием высокой динамичности моноклинной решетки со значительной кратностью позиций, а существование триклинного «минимума» — малой (минимальной для сингоний) кратностью позиций, несмотря на высокую (максимальную) динамичность решетки.

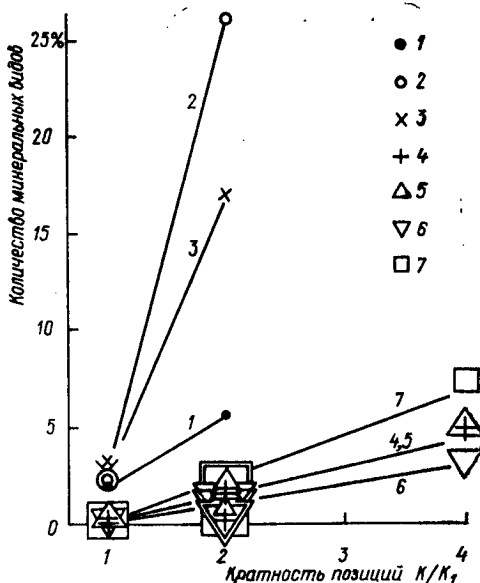


Рис. 4.7. Зависимость относительного количества минеральных видов, принадлежащих различным точечным группам симметрии, от нормированной кратности позиций  $K/K_1$ .

Сингония: 1 — триклинная, 2 — моноклинная, 3 — ромбическая, 4 — тетрагональная, 5 — тригональная, 6 — гексагональная, 7 — кубическая.

Многообразие факторов симметричной статистики препятствует выявлению четких закономерностей. Тем удивительнее стабильность, с которой при фиксированной динамичности решетки, т. е. *в пределах каждой сингонии, вероятность проявления точечной группы симметрии возрастает пропорционально максимальной кратности позиций, возможной в этой группе, и достигает наибольшего значения для голоэдри* (см. рис. 4.7, табл. 4.8).

#### **4.16. ДЕФОРМАЦИИ ИЗОСТРУКТУРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ГОМОЛОГОВ ОДНОГО РЯДА**

Поскольку термические деформации соединений определяются в значительной степени их кристаллическим строением, то деформации изоструктурных соединений имеют обычно сходный характер. Примерами могут служить деформации моноклинных фаз  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  (см. рис. 3.12), карбонатов и нитратов, принадлежащих структурным типам кальцита и арагонита (табл. 3.12), турмалинов (рис. 3.18), клинопироксенов (рис. 8.2), ванадатов клинопироксенового строения (рис. 3.31), ниобатов (рис. 3.32), молибдатов, вольфрамов и ниобатов структурного типа шеелита (табл. 3.27), хроматов крокоитового строения (рис. 3.33, а) и сульфатов англезитового строения (рис. 3.33, б), вольфрамов структурного типа вольфрамит (рис. 7.2) и т. п.

Близки между собой по кристаллическому строению и соединения, принадлежащие одному гомологическому ряду, что также определяет сходный характер их термических деформаций. Примером являются нормальные парафины, термические деформации ромбической модификации которых (см. рис. 3.37) характеризуются одинаковыми эффектами и различаются температурой их протекания.

В то же время выявление индивидуальных особенностей деформаций позволяет разбить группу изоструктурных соединений на подгруппы. Так, среди клинопироксенов структурного типа диопсида по характеру термических деформаций плоскости моноклинности (см. рис. 8.2) выделяются кальциевые (а, б) и щелочные (в—е) члены группы. Можно заключить, что характер термических деформаций кристаллов определяется их строением и симметрией, а величина деформаций — составом и строением.

Совместное изучение термических деформаций соединений, принадлежащих одному структурному типу или одному гомологическому ряду, повышает достоверность исследований и может способствовать осуществлению дробной классификации соединений.

#### **4.17. ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ**

Кристаллическая структура обуславливает свойства кристалла. Этим определяется вовлечение физических свойств в круг интересов кристаллохимии.

Хорошо известно качественное предсказание: кристаллы, обладающие резко анизотричным строением, проявляют обычно резко анизотропный характер теплового расширения; например, в слоистых структурах расширение обычно значительно слабее в слое, чем между слоями, в цепочечных — слабее вдоль цепочек. В случаях разворота координационных полиэдров ( $\alpha$ -кварц, см. п. 3.8.3) и их перестройки (бадделейт, см. п. 3.5.4), а также при сдвиговых деформациях решетки (пироксены, см. п. 3.8.2) и т. п. даже качественное предсказание нередко оказывается ошибочным. Рассмотрим примеры.

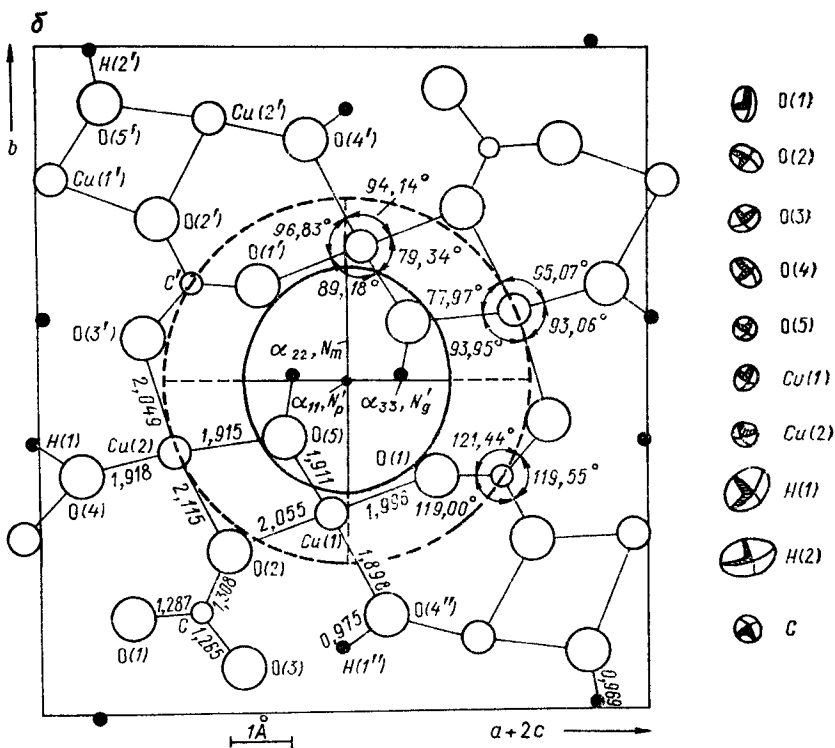
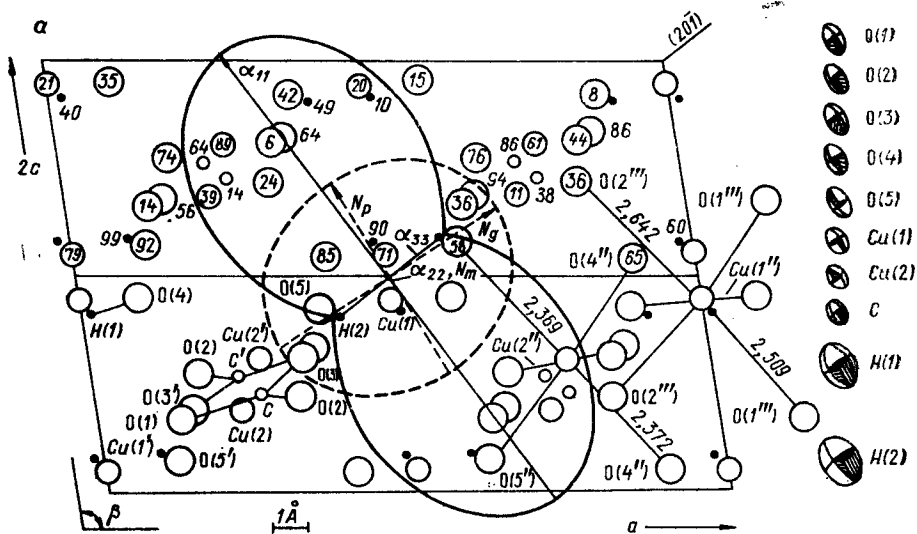
Для структуры колеманита можно было ожидать минимальное тепловое расширение вдоль бесконечных борокислородных цепочек (ось  $a$ ) и максимальное расширение перпендикулярно к слоям (ось  $b$ ). Результаты терморентгеновского изучения в основных чертах подтвердили эти предположения (см. п. 3.6). Однако отрицательное тепловое расширение структуры вдоль цепочек оказалось неожиданным для авторов исследования.

В ванадатных аналогах пироксенов  $M_2V_2O_6$  ( $M = \text{Li, Na}$ ) цепочки тетраэдров  $\text{VO}_4$  ориентированы вдоль оси  $c$  и группируются в слои (010). В соответствии с этим структура при нагревании слабо расширяется вдоль оси  $c$  и максимально — вдоль оси  $b$  (см. п. 3.9). Однако вычисление параметров тензора деформаций показало, что наименьшее (отрицательное) расширение структуры происходит вблизи диагонали тупого угла моноклинности, т. е. под значительным углом к оси цепочки. Объяснение этому факту дано с использованием представлений о сдвиговых деформациях (см. п. 4.6). Учет сдвигов позволил создать алгоритм (4.1) — (4.7) полуэмпирического вычисления термических деформаций низкосимметричных кристаллов.

#### 4.18. КОРРЕЛЯЦИИ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ С ДРУГИМИ СВОЙСТВАМИ КРИСТАЛЛОВ

Анализ связи «структура — свойство» кристаллов приводит к поиску корреляций типа «свойство — свойство». Сопоставим тензор термических деформаций с оптической индикатрисой и эллипсоидами тепловых колебаний атомов.

В соответствии с традиционными взглядами на тепловое расширение как функцию прочности связей между атомами в кристаллах [75, 227 и др.] представляется естественным существование следующей тенденции [108, 111]. Направления наибольшей плотности вещества в кристалле соответствуют, как правило, во-первых, наиболее прочные связи, наименьшие амплитуды колебаний атомов и наименьшие коэффициенты теплового расширения, во-вторых, колебаниям по этим направлениям соответствуют наименьшие скорости распространения света и наибольшие радиусы-векторы индикатрисы. Для направлений наименьшей плотности можно ожидать обратные соотношения, а для промежуточных



значений плотности — промежуточные значения рассматриваемых параметров.

Таким образом, можно говорить о существовании тенденции корреляции осей тензора термических деформаций кристаллов с осями оптической индикатрисы и с осями эллипсоидов тепловых колебаний атомов по направлению и величине параметров: направлениям больших коэффициентов теплового расширения в первом приближении соответствуют большие амплитуды тепловых колебаний атомов и меньшие радиусы-векторы индикатрисы. Отмеченные корреляции нередко нарушаются, особенно в косоугольных кристаллах. В частности, в тех случаях, когда прочность связей не играет решающую роль в формировании термических деформаций (сдвиговые деформации и т. п.), можно ожидать существенного несоответствия направлений и величин осей тензора термических деформаций с осями индикатрисы и эллипсоидов колебаний. Обобщение тенденции о корреляциях различных свойств кристаллов дано в п. 4.19.

Рассмотрим типичные примеры корреляционных связей между термическими деформациями и другими свойствами кристаллов.

### Малахит

Яркую иллюстрацию к связи «структура — свойства» кристаллов дает малахит [39] (см. п. 3.7). В интервале 20—200 °С главные значения тензора термических деформаций ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ )  $\alpha_{11} = 40,9$ ,  $\alpha_{22} = 11,8$ ,  $\alpha_{33} = 10,4$ , угол  $\alpha_{33} = 62,6^{\circ}$  (в тупом угле  $\beta$ ). Ориентация осей тензора выявляет особую роль плоскости  $(20\bar{1})$ : в ней лежат оси  $\alpha_{22}$  (ось симметрии) и  $\alpha_{33}$ , а самая большая ось  $\alpha_{11}$  перпендикулярна к этой плоскости.

В структуре малахита (рис. 4.8) выделяются слои, параллельные  $(20\bar{1})$ . Они включают в себя четыре из шести коротких ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ) связей  $\text{Cu—O}$  и радикалы  $[\text{CO}_3]^{2-}$ , ориентированные почти параллельно  $(20\bar{1})$ . Две оставшиеся связи  $\text{Cu—O}$  ( $\sim 2,5 \text{ \AA}$ ) соединяют соседние слои. То есть слои  $(20\bar{1})$  содержат наиболее прочные связи, наиболее плотно заполнены веществом и по этим признакам близки к изотропным, поэтому в них лежат два меньших главных коэффициента теплового расширения  $\alpha_{22} \approx \alpha_{33} \approx 11 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ , две большие оси оптической индикатрисы  $n_g = 1,909$ ,  $n_m = 1,875$  и меньшие полуоси эллипсоидов тепловых колебаний атомов (для  $\text{Cu}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{C}$   $\sqrt{\langle U_{11}^2 \rangle} \approx \sqrt{\langle U_{22}^2 \rangle} \approx 0,08 \text{ \AA}$ ).

Перпендикуляр к слоям  $(20\bar{1})$  является направлением наименее прочных связей и наименьшей плотности вещества, в связи с чем ему соответствуют наибольшее тепловое расширение  $\alpha_{11} =$

Рис. 4.8. Структура и термические деформации малахита.

$a$  — проекция структуры на плоскость  $(ac)$  и сечения фигуры коэффициентов теплового расширения и оптической индикатрисы этой плоскостью (цифры при атомах — значения координаты  $y$  в сотых долях от 1);  $b$  — то же, для плоскости  $(20\bar{1})$ .



$\approx 41 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , наименьшая ось индикатрисы  $n_p = 1,655$  и наибольшие амплитуды тепловых колебаний атомов (для Си, О и С  $\sqrt{\langle U_{33}^2 \rangle} \approx 0,13 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, в структуре малахита направления наибольшего теплового расширения, наибольших амплитуд тепловых колебаний всех атомов и наименьшей оси оптической индикатрисы с точностью в несколько градусов совпадают с направлением, перпендикулярным к слоям (20 $\bar{1}$ ).

Примеры того, как из корреляций выпадает тензор термических деформаций, дают К—Na-полевые шпаты.

### Щелочные полевые шпаты

Разнообразие термических деформаций в ряду щелочных полевых шпатов (табл. 4.9, см. также п. 3.8.3) в значительной сте-

ТАБЛИЦА 4.9

Характеристика тензора теплового расширения  
К—Na-полевых шпатов

Образец	Полевой шпат	Интервал температуры, $^{\circ}\text{C}$	Главные коэффициенты $\alpha, 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	Оrientировка главных осей		
				+a	+b	+c
1	Альбит высокий $Or_2$	20—1020	$\alpha_{11}$ 45 $\alpha_{22}$ 14 $\alpha_{33}$ —28 $\alpha_V$ 31	70° 158 81	47° 77 133	58° 61 47
2	Альбит низкий $Or_2$	20—1020	$\alpha_{11}$ 25 $\alpha_{22}$ 9 $\alpha_{33}$ —5 $\alpha_V$ 29	56 145 94	56 64 136	72 51 45
3	Микроклин $Or_{55}$	20—1020	$\alpha_{11}$ 23 $\alpha_{22}$ 4 $\alpha_{33}$ —4 $\alpha_V$ 24	34 105 116	86 36 126	82 52 39
4	Санидин $Or_{80}$	20—1020	$\alpha_{11}$ 21 $\alpha_{22}$ 0 $\alpha_{33}$ 0 $\alpha_V$ 21	31 111 90	90 90 0	85 5 90
5	Микроклин $Or_{80}$	20—1020	$\alpha_{11}$ 21 $\alpha_{22}$ 2 $\alpha_{33}$ 0 $\alpha_V$ 23	39 118 100	90 51 139	77 42 51
6	Микроклин $Or_{98}$	20—1000	$\alpha_{11}$ 19 $\alpha_{22}$ 1 $\alpha_{33}$ —2 $\alpha_V$ 18	30 122 92	86 83 172	86 9 82

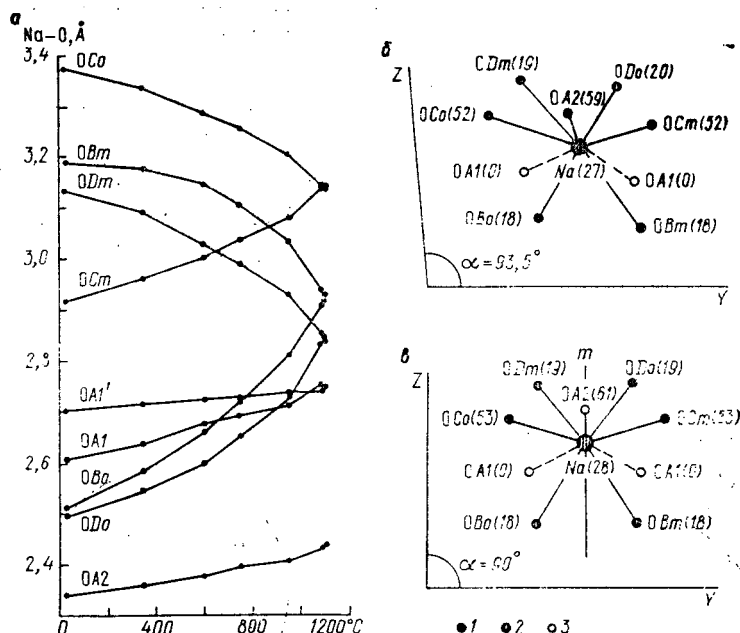


Рис. 4.9. Температурная перестройка полиэдра щелочного катиона в структуре высокого альбита (построено в соответствии с данными [234]).

*a* — изменение расстояний Na—O; *б, в* — проекции полиэдра на плоскость (*б в*): *б* — при 25°C, *в* — при 1100°C (*m* — плоскость симметрии). Изображены атомы кислорода: 1 — верхние, 2 — средние (ODm, ODo, OBo, OBo), 3 — нижние; в скобках указаны значения координаты *x* (в сотых долях от 1).

пени является следствием изменения симметрии кристаллов с температурой.

**Термические деформации как следствие изменения симметрии кристаллов с температурой.** В полиэдре щелочного металла высокого альбита при нагревании наиболее быстро увеличиваются межатомные расстояния Na—OBo, Na—ODo и Na—OCo, при этом не менее быстро сжимаются связи Na—OBo, Na—ODm и Na—OCo (рис. 4.9, *a*). В результате полиэдр (рис. 4.9, *б*) становится более правильным, его симметрия повышается до моноклинной. На рис. 4.10, *a* видно, что наибольшая ось  $\alpha_{11}$  тензора термических деформаций высокого альбита расположена между перечисленными векторами растяжения. Аналогично наименьшая (отрицательная) ось  $\alpha_{33}$  тензора тяготеет к векторам сжатия. Очевидно также, что термические деформации высокого альбита представляют типичный случай перестройки структуры в процессе полиморфного превращения II рода.

В структуре низкого альбита описанные преобразования происходят в меньшей степени. Положение меньшей оси  $\alpha_{33}$  обусловлено слабым сжатием вдоль связей Na—ODm, Na—OBo и

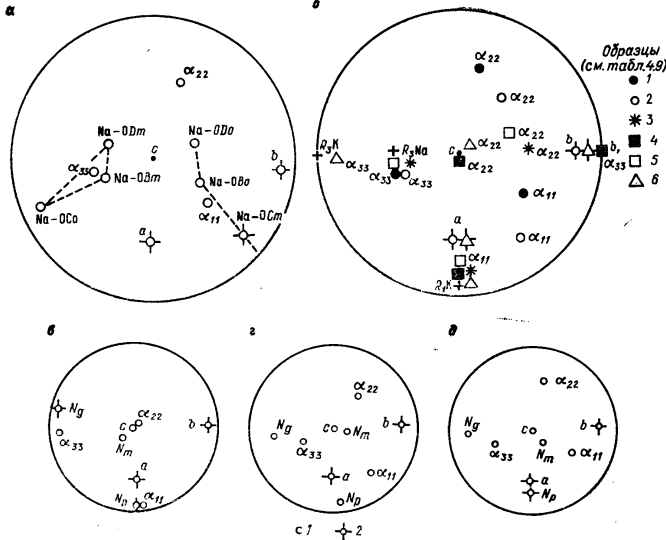


Рис. 4.10. Соотношения «структура — свойства» для щелочных полевых шпатов.

Стереорафические проекции: а — осей тензора теплового расширения  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$  и направлений связей Na—O, наиболее сильно изменяющихся с температурой (см. рис. 4.9, а) для высокого альбита, б — осей тензора теплового расширения образцов 1—6 (см. табл. 4.9) и направлений (кресты) максимальных  $R_3$  и минимальных  $R_1$  тепловых колебаний атомов щелочных металлов, в — осей оптической индикатрисы и осей тензора термических деформаций микроклина ( $\alpha_a \approx 0$ ), г — то же, для низкого альбита ( $\alpha_a = 12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), д — то же, для высокого альбита ( $\alpha_a = 38 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Проекция: 1 — верхние, 2 — нижние.

ТАБЛИЦА 4.10

Степень искажения  $\sigma^2$  К — Na-полиэдров в щелочных полевых шпатах при разных температурах

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^n (l_j - \bar{l})^2 / (n - 1), \text{ где } l_j \text{ и } \bar{l} - \text{индивидуальные и}$$

средние расстояния металл — кислород в полиэдре;  
длины связей взяты из работ [230] — санидин,  
[262] — низкий альбит, [234] — высокий альбит

Санидин		Низкий альбит		Высокий альбит	
$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma^2$
25	0,024	25	0,068	25	0,129
400	0,017	500	0,052	350	0,106
800	0,015	750	0,044	750	0,070
		970	0,035	950	0,055
				1105 *	0,045

\* Высокий альбит при 1105 °С по данным [234] практически является моноальбитом.

Na — OCo. При этом структура хотя и стремится к моноклинной симметрии, но существенно ее не достигает.

В калиевых полевых шпатах при нагревании растяжение наиболее коротких связей К — OА2 и К — OА1 приводит к удлинению щелочного полиэдра вдоль оси  $a$ , которая совпадает с направлением максимального теплового расширения  $\alpha_{11}$ .

Видим, что ориентировка и величина осей тензора термических деформаций К- и Na-полевых шпатов определяются температурной перестройкой координационных полиэдров щелочных металлов, которая в свою очередь отражает тенденцию повышения симметрии кристаллов при нагревании.

Используя в качестве характеристики степени искажения координационных полиэдров величину  $\sigma^2$  (табл. 4.10), убеждаемся, что для санидина, низкого и высокого альбита К, Na-полиэдры становятся более правильными при повышении температуры, т. е. преобразуются в направлении повышения их симметрии\*. Достигается это растяжением полиэдров вдоль наиболее коротких связей и сжатием вдоль длинных.

Температурная перестройка координационных полиэдров щелочных металлов является одной из причин проявления структурой сдвиговых деформаций, резко анизотропных по своей природе. Наибольшая анизотропия ( $\alpha_{11} - \alpha_{33} = 73 \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$ ) характерна для высокого альбита, угол  $\alpha$  которого изменяется (уменьшается) почти на порядок быстрее (от 93,5° при 20 °С до 90° при ~ 1000 °С), чем углы  $\beta$  и  $\gamma$ . В связи с этим направление наибольшего

\* Использованы 7 кратчайших связей М—О в низком альбите, 9 в высоком альбите, 10 в санидине.

теплового расширения  $\alpha_{11}$  проходит вблизи биссектрисы угла  $\alpha$  (см. рис. 4.10, а). Для низкого альбита угол  $\alpha$  изменяется с температурой лишь в 2 раза быстрее, чем  $\beta$  и  $\gamma$ , поэтому деформации оказываются менее анизотропными ( $\alpha_{11} - \alpha_{33} = 30 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), а направление наибольшего расширения  $\alpha_{11}$  в меньшей степени тяготеет к биссектрисе угла  $\alpha$  (рис. 4.10, б, светлые кружки). Слабо изменяется с температурой ( $\sim 0,3^\circ$  на  $1000^\circ\text{C}$ ) угол  $\beta$  моноклинной ячейки моноальбита и моноклинных К—Na-полевых шпатов. В соответствии с этим термические деформации названных минералов оказываются еще менее анизотропными.

**Корреляции «тепловое расширение — тепловые колебания атомов».** Степень анизотропии теплового расширения  $\alpha_{11} - \alpha_{33}$  (см. табл. 4.9) и тепловых колебаний щелочного катиона  $R_3 - R_1$  (табл. 4.11) увеличивается при переходе от калиевых полевых шпатов ( $\alpha_{11} - \alpha_{33} = 21$ ,  $R_3 - R_1 = 0,062$ ) к низкому альбиту (30 и 0,129 соответственно) и высокому альбиту (73 и 0,319). При этом ось максимального теплового расширения  $\alpha_{11}$  близка по ориентировке (рис. 4.10, б) к направлению наименьших тепловых колебаний атома калия  $R_1$  в санидине, а ось минимального теплового расширения  $\alpha_{33}$  — к направлению наибольших тепловых колебаний  $R_3$  щелочного катиона в санидине, в низком и высоком альбите.

Такое неожиданное «обратное» соотношение связано, по-видимому, с различием факторов, определяющих тепловые колебания атомов и термические деформации структуры. Ориентировка эллипсоида тепловых колебаний щелочного катиона обусловлена конфигурацией щелочного полиэдра (локальной прочностью связей): ось наименьших колебаний  $R_1$  расположена в направлении наиболее короткой связи М—О (М—ОА2 в санидине), а ось наибольших колебаний  $R_3$  — вблизи направлений наиболее длинных

ТАБЛИЦА 4.11

**Величины осей эллипсоида тепловых колебаний атомов К и Na в щелочных полевых шпатах (ориентировка некоторых осей эллипсоида изображена на рис. 4.10, б)**

Полевой шпат	t, °C	Главные оси эллипсоида, Å			Источник
		$R_1$	$R_2$	$R_3$	
Санидин	25	0,124	0,178	0,186	[230]
	400	0,195	0,262	0,269	[230]
Низкий альбит	25	0,119	0,173	0,248	[262]
	500	0,189	0,217	0,399	[262]
	970	0,256	0,306	0,472	[262]
	25	0,118	0,133	0,261	[240]
Высокий альбит	25	0,123	0,219	0,442	[240]

ТАБЛИЦА 4.12

**Характеристика оптической индикатрисы в щелочных  
полевых шпатах**

Полевой шпат	Показатели преломления			Ориентировка		
	$n_g$	$n_m$	$n_p$	$N_g \wedge b$	$N_m \wedge c$	$N_p \wedge a$
Ортоклаз	1,524	1,522	1,518	0°	20°	6°
Микроклин	1,521	1,518	1,514	18	18	18
Низкий альбит	1,539	1,533	1,529	16	18	20
Высокий альбит	1,534	1,532	1,527	15	22	12

связей  $M-O$  ( $Na-ODm$ ,  $Na-OBm$  и  $Na-OCo$  в альбитах и в санидине).

С другой стороны, как показано выше, при термических деформациях, происходящих в направлении повышения симметрии,  $K-Na$ -полиэдры изменяются таким образом, что наиболее короткая связь  $M-OA2$  увеличивается в наибольшей степени, определяя положение оси максимального теплового расширения  $\alpha_{11}$  (в санидине), а наиболее длинные связи  $M-O$  уменьшаются (в альбитах) либо не изменяются (в санидине), обуславливая тем самым положение оси наименьшего теплового расширения  $\alpha_{33}$ . Это и приводит к упомянутому «обратному» соотношению осей тензора деформаций и эллипсоида колебаний.

**Корреляции «тепловое расширение — показатели преломления».** Ориентировка оптической индикатрисы в калиевых и натриевых полевых шпатах [36, 65, 94] приблизительно одинакова (табл. 4.12, рис. 4.10, *в—д*) и характеризуется тем, что ось  $N_g$  располагается вблизи оси  $b$ , а  $N_p$  — вблизи  $a$ . Для калиевых полевых шпатов, в которых при нагревании практически отсутствуют сдвиговые деформации, ось наибольшего теплового расширения  $\alpha_{11}$  находится вблизи оси  $N_p$ , соответствующей наибольшей скорости распространения света (рис. 4.10, *в*). В плоскости наименьшего теплового расширения ( $bc$ ) расположены практически равные друг другу в неупорядоченной модификации оси  $N_g$  и  $N_m$ , отвечающие меньшим скоростям распространения света. В альбитах из-за значительного вклада в тепловое расширение сдвиговых деформаций не наблюдается близости в ориентировке осей  $\alpha_{11}$  и  $N_p$  (рис. 4.10, *г, д*).

Резкое различие в анизотропии деформаций и ориентировке главных осей тензора термических деформаций щелочных полевых шпатов, в том числе для минералов одного состава (высокий и низкий альбит и др.), определяется различным вкладом сдвиговых деформаций, что в свою очередь является следствием различий в температурной перестройке координационных полиэдров щелочных металлов в направлении повышения их симметрии при нагревании. Эта особенность нарушает привычные корреляции

теплового расширения с другими свойствами, особенно для высокого альбита.

Случай, когда из этих корреляций выпадает оптическая индикатриса, иллюстрируется ламмеритом.

### Ламмерит

Для термических деформаций ламмерита  $\text{Cu}_3[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_2$  [122] характерна резкая анизотропия: коэффициент расширения  $\alpha_{22} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в направлении оси  $b$  почти в 3 раза меньше двух других главных коэффициентов  $\alpha_{11} = 8,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha_{33} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\mu = c \wedge \alpha_{33} = 10,9^\circ$  (в тупом угле  $\beta$ ). В связи с этим можно было ожидать, что вдоль оси  $b$  располагается большая ось оптической индикатрисы. Однако измерения [ $n_p = 1,87$ ,  $n_m = 2,06$ ,  $n_g = 2,14$ ,  $c \wedge N_g = 41^\circ$  (в тупом угле  $\beta$ )] выявили обратное соотношение — направлению меньшего коэффициента теплового расширения соответствует меньшая ось индикатрисы.

Объяснение этому факту дает анализ кристаллической структуры ламмерита. Известно, что As обладает высокой атомной поляризуемостью и потому резко повышает показатели преломления (его соединения являются основой высокопреломляющих жидкостей). В плоскости моноклинности ( $ac$ ) ламмерита направления  $N_g$  и  $N_m$  с высокой точностью совпадают с рядами атомов As (рис. 4.11). Как видно, расстояния  $1,7 \text{ \AA}$  между атомами As в проекции на плоскость ( $ac$ ) в 1,5—2 раза меньше расстояний  $2,7$ — $3,2 \text{ \AA}$  между этими атомами вдоль перпендикуляра к этой плоскости (вдоль оси  $b$ ). Поляризуемость атомов в плотных атомных

рядах усиливается для векторов напряженности электрического поля, параллельных рядам, и ослабляется для векторов, перпендикулярных к рядам [79, 88]. В соответствии с этим можно ожидать, что направлениям, параллельным плоскости ( $ac$ ) ламмерита, соответствуют большие радиусы-векторы индикатрисы, а перпендикулярно к этой плоскости (ось  $b$ ) — меньший радиус-вектор, что подтверждается результатами измерений.

Этот пример показывает, что при поиске корреляций между осями оптической индикатрисы и структурой кристаллов особое внимание следует уделять характеру распределения в кристаллической структуре атомов и ионов, обладающих относительно высокой атомной поляризуемостью.

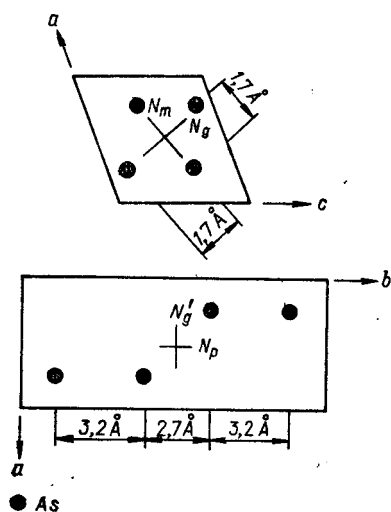


Рис. 4.11. Связь осей оптической индикатрисы с расположением атомов мышьяка в структуре ламмерита.

Корреляции тензора теплового расширения с оптической индикатрисой для минералов группы турмалина приведены в п. 3.8.1, для пономаревита — в п. 3.4, пийпита — в п. 3.11.

#### 4.19. ВЫВОДЫ

**Правило 1.** Воздействие температуры скалярно, поэтому *термические деформации* кристаллов определяются их структурой и описываются симметрическим тензором второго ранга. Компонентами деформаций являются тепловое расширение и перестройка структуры; соотношение компонент вообще различно.

**Правило 2.** Ангармоничность тепловых колебаний атомов вызывает увеличение межатомных расстояний — *тепловое расширение*. Расширение тем больше, чем ангармоничнее колебания и чем больше их амплитуда, т. е. чем менее прочными являются связи; анизотропия прочности связей определяет анизотропию расширения.

**Правило 3.** Повышение температуры кристаллов, заключающееся в возрастании теплового движения атомов и молекул (колебания, вращения, перескоки), вызывает цепочку преобразований, тенденцией которых является повышение симметрии:

повышение симметрии атомов и молекул →  
деформация — *перестройка структуры* в направлении повышения ее симметрии →  
→ превращение в более симметричную высокотемпературную модификацию;

понижение температуры влечет обратные преобразования. Причиной перестройки могут быть также температурные изменения электронного строения и относительных размеров атомов и молекул.

Следующие закономерности термических деформаций получены обобщением экспериментальных данных. По сути они следуют из выдвинутых принципов.

1. Сдвиги (следствие правила 3). В моноклинных и триклинных (косугольных) кристаллах при перестройке изменяются углы элементарной ячейки, не фиксированные симметрией, — происходят сдвиговые деформации, или сдвиги, резко анизотропные по своей природе.

Сдвиги определяют следующие закономерности деформаций косугольных кристаллов.

— Моноклинные ячейки при повышении температуры метрически сближаются предпочтительно с одной из ортогональных ячеек, их угол моноклинности при этом стремится предпочтительно к  $90^\circ$ .

— Большинство моноклинных кристаллов проявляет резко анизотропный характер термических деформаций плоскости моноклинности.

— Анизотропия часто доходит до отрицательного теплового расширения по некоторым направлениям. Частота встречаемости кристаллов, обладающих отрицательным линейным тепловым расширением, резко возрастает при переходе от ромбических



кристаллов к моноклинным; для моноклинных кристаллов такое расширение является нормой.

— Существует устойчивая корреляция между степенью анизотропии деформаций плоскости моноклинности и скоростью изменения с температурой угла моноклинности.

— Закономерности, приведенные для моноклинных кристаллов, обобщены на триклинные кристаллы; обобщения подтверждены экспериментом: большинство триклинных кристаллов проявляет резко анизотропный характер термических деформаций, в том числе отрицательное тепловое расширение; анизотропия коррелирует с температурными изменениями угловых параметров ячейки.

— Вычисление сдвиговых деформаций дается алгоритмом (4.1), (4.2); разделение деформаций плоскости моноклинности на компоненты и полуэмпирическое предсказание деформации достигается алгоритмом (4.3)—(4.7).

**2. Подобие термических деформаций различных соединений** (следствие правил 1—3). Характер термических деформаций определяется строением и симметрией кристаллов, а величина деформаций — их составом и строением.

Соединения различного химического состава, имеющие сходные кристаллические структуры и одинаковую симметрию (принадлежащие одному структурному типу, гомологическому ряду и т. п.), проявляют обычно термические деформации сходного характера и в общем случае различной величины. Напротив, для близких по составу и строению соединений различной симметрии (полиморфные модификации и т. п.) характерны деформации, сходные по величине и в общем случае различные по характеру.

**3. Корреляции с другими свойствами** (следствие правила 2). Свойства химического соединения, которые определяются прочностью химических связей, коррелируют между собой.

В частности, тензор термических деформаций и эллипсоид тепловых колебаний атомов определяются в значительной степени прочностью связей, оптическая индикатриса — анизотропией распределения вещества, в связи с чем направления больших коэффициентов теплового расширения в первом приближении соответствуют большие амплитуды тепловых колебаний атомов и меньшие оси индикатрисы. Эти корреляции могут ослабляться или отсутствовать в следующих случаях.

— Если тепловое расширение определяется прежде всего не прочностью связей, а, например, сдвигами, то из отмеченных корреляций может выпадать тензор термических деформаций.

— Если в соединении присутствует химический элемент, резко влияющий на величину показателя преломления (обладающий высокой атомной поляризуемостью), возможно резкое несовпадение направлений максимальной (и минимальной) прочности связей с направлением максимальной (и минимальной) оптической плотности, в результате чего из корреляций может выпадать оптическая индикатриса.

— В тех случаях, когда локальное распределение прочности связей по направлениям для данного атома резко не совпадает со средним по кристаллу распределением, из корреляций может выпадать эллипсоид колебаний.

**4. Корреляции с полиморфными превращениями** (следствие правила 3). Характерные черты перестройки структуры при термическом полиморфном превращении с вероятностью тенденции проявляются в термических деформациях менее симметричной модификации (см. главу 5).

**5. Подобие структурных деформаций различной природы.** Поскольку деформации структуры кристалла в той или иной мере отражают особенности деформируемой структуры, то деформации, происходящие под воздействием различных факторов, проявляют черты подобия. Деформации структуры кристалла, вызываемые скалярными или квазискалярными воздействиями, имеют наибольшие предпосылки для проявления подобия деформаций. В частности, наблюдается следующая тенденция. Повышение температуры деформирует кристаллическую структуру в общих чертах подобно понижению гидростатического давления или изоморфному замещению элементов структуры элементами большего размера; при замещениях в резко анизометричных позициях структуры или при иных нарушениях квазискалярности воздействия подобие ослабляется или отсутствует (см. главу 7).

## ГЛАВА 5

### КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КРИСТАЛЛОВ

#### 5.1. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ПОЛИМОРФИЗМА

Согласно общей теории полиморфизма [22, 29, 143 и др.] различают полиморфные превращения (как и вообще фазовые переходы) I и II рода. Превращения I рода сопровождаются скачком таких термодинамических функций, как объем  $V$ , внутренняя энергия  $E$  и т. п. При превращениях II рода эти функции изменяются непрерывно, а скачок испытывают их производные (в случае термических превращений — производные по температуре): сжимаемость  $dV/dt$ , теплоемкость  $dE/dt$ . Превращениям I рода соответствует перестройка структуры с разрывом связей (реконструктивная), превращениям II рода — перестройка без разрыва связей (типа смещения).

Необходимость разрыва связей создает энергетический барьер, вследствие чего реконструктивные превращения ведут к переохлаждению или, в меньшей степени, к перегреву модификаций, т. е. к сохранению фаз в метастабильном состоянии и гистерезису — несовпадению температуры превращения при охлаждении и нагревании. Превращения типа смещения не связаны с преодолением энергетического барьера, поэтому для них не характерны метастабильность и гистерезис.

Симметрия кристалла изменяется скачком в точке превращения и, как правило, повышается с ростом температуры. В случае превращений II рода симметрия одной модификации является подгруппой симметрии другой модификации, причем обычно (но не обязательно) более симметричная фаза является высокотемпературной. Для превращений I рода преемственность симметрии в общем случае отсутствует. Внутренняя энергия модификаций возрастает с температурой. Структурно это проявляется в увеличении длин связей при постоянных координационных числах атомов или в уменьшении координационных чисел, т. е. в разрыхлении структуры.

Температурный предел стабильности модификаций может быть изменен введением в соединение изоморфных примесей. Н. Л. Смирнова и Н. В. Белов [86] предложили называть такие фазы стабилизированными полиморфными модификациями.

Отмечалась преемственность перестройки структуры при термической деформации кристалла в пределах одной модификации и завершающем полиморфном превращении [105].

В данной главе [110, 182] ставится вопрос о зависимости количества и разнообразия кристаллических модификаций от температуры, анализируются причины установленных закономерностей. Показывается, что стабилизированность кристаллических модификаций, как и метастабильность, проявляется направленно по температуре. Дается структурное обоснование тенденции повышения симметрии кристаллов с ростом температуры. Обобщается положение о существовании преемственности перестройки структуры при термических деформациях и превращениях кристаллов.

## **5.2. ОБЗОР ЯВЛЕНИЙ ПОЛИМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ**

В качестве модельных соединений используем  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , для которых характерны богатый и разнообразный полиморфизм, сравнительная простота химического состава и кристаллического строения, широкое распространение в природе и высокая степень изученности их строения и свойств при температурах от комнатной до плавления.

На рис. 5.1 сплошными линиями обозначены области стабильности полиморфных модификаций, штриховыми — области существования метастабильных и стабилизированных (примесями) мо-

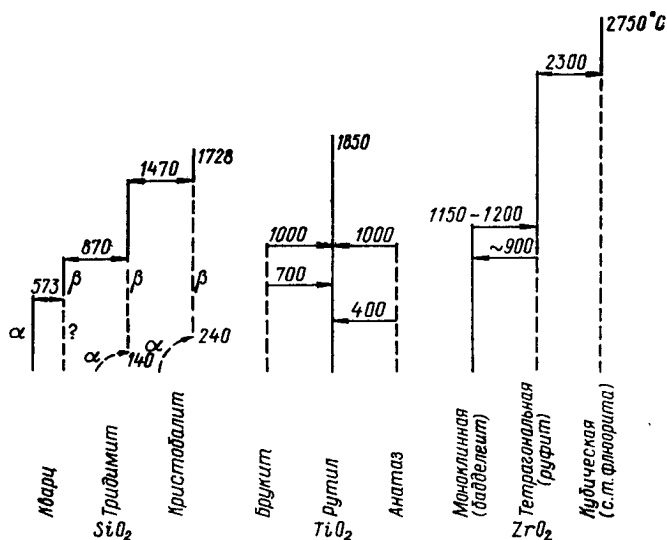


Рис. 5.1. Схемы полиморфизма  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .  
Числа — температура фазовых переходов.

дификаций. Стрелками указаны переходы между модификациями, цифрами — температуры переходов и плавления вещества.

**$\text{SiO}_2$ .** Для диоксида кремния кварц является низкотемпературной модификацией, тридимит и кристобалит — высокотемпературными. «Факт существования тридимита и кристобалита в виде природных минералов доказывает, что при обычных температурах они могут неопределенно долго оставаться в метастабильном состоянии» [12, с. 94]. Отмечалось также, что тридимит встречается при комнатной температуре лишь благодаря присутствию в нем некоторых стабилизирующих микропримесей [68].

**$\text{TiO}_2$ .** Диоксид титана устойчив в виде рутила до температуры плавления. Природные и искусственные кристаллы анатаза и брукита при нагревании монотропно переходят в рутил в широких интервалах температур, что свидетельствует об их метастабильности. На основании осуществления сотен опытов по синтезу кристаллов  $\text{TiO}_2$  из особо чистых химических реактивов установлено [35], что обе эти модификации существуют только в присутствии стабилизирующих микропримесей (см. п. 3.5.4).

**$\text{ZrO}_2$ .** Диоксид циркония имеет низкотемпературную моноклинную модификацию (бадделеит), высокотемпературные тетрагональную (руфит) и кубическую [структурный тип (с. т.) флюорита]. Обе высокотемпературные модификации могут быть стабилизированы примесями вплоть до комнатной температуры: тетрагональная фаза — церием или иттрием, кубическая — кальцием, магнием, титаном (тажеранит), иттрием (фианит) и др. В результате воздействия некоторых факторов (излучение высоких энергий, механические воздействия и др.) кубическая и тетрагональ-

ная фазы могут существовать в комнатных условиях и метастабильно [38] (см. п. 3.5.4).

Аналогичный анализ выполнен для всех минералов группы простых оксидов, представленных в справочнике [68]. Следует оговориться, что многие из этих фаз изучены недостаточно полно.

### **5.3. «ОБЕДНЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИИ» С РОСТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ**

Поставим вопрос о зависимости разнообразия кристаллических структур от температуры.

Отличия метастабильных и стабилизированных модификаций от стабильных модификаций химически чистого соединения нередко оказываются незначительными и трудноуловимыми. Для метастабильных модификаций это связано с тем, что ошибки теоретического вычисления свободной энергии обычно сопоставимы с различием энергии модификаций; практически же метастабильные модификации, например алмаз, в атмосферных условиях могут существовать неопределенно долго. Трудности опознания стабилизированных модификаций возникают при малых содержаниях примесей, которые позволяют им существовать не дестабилизируясь неопределенно долго; примерами являются анатаз и брукит. Поэтому стабильные, а также метастабильные и стабилизированные модификации, которые могут существовать неопределенно долго и, в частности, встречаются в природе в виде минералов, не будем различать при подсчете количества модификаций.

Вопрос о зависимости количества кристаллических структур от температуры имеет прежде всего тривиальное решение, связанное с плавлением вещества: в результате плавления количество известных кристаллических модификаций уменьшается с ростом температуры, а выше 4000 К оно равно нулю. Чтобы исключить влияние плавления, сопоставим количество структур при комнатной температуре и перед плавлением вещества независимо от температуры плавления.

Рассматриваемые соединения (см. рис. 5.1) при низких температурах представлены большим количеством модификаций, чем при высоких. В частности, при комнатной температуре и температуре плавления число модификаций равно соответственно 3 и 1 для каждого из трех соединений, а общее число модификаций равно 9 и 3. Эта тенденция прослеживается и для группы минералов-оксидов в целом.

Поскольку различные модификации одного соединения относятся по определению к разным структурным типам, то в результате уменьшения количества модификаций произойдет уменьшение и количества структурных типов. Повышение температуры приводит к уменьшению количества полиморфных модификаций и структурных типов, т. е. к уменьшению многообразия кристаллических структур. Можно говорить об «обеднении кристаллохимии» с ростом температуры и о ее «обогащении» при понижении температуры. Причины этого рассматриваются ниже.

#### 5.4. ПРОЯВЛЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ И СТАБИЛИЗИРОВАННОСТИ МОДИФИКАЦИЙ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНО ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

Известно, что высокотемпературные модификации часто существуют ниже температуры перехода; низкотемпературные, как правило, не могут существовать выше температуры перехода (это видно, например, на рис. 5.1). Причина заключается в кинетике превращения. При «переохлаждении» фазы ее внутренняя энергия уменьшается и снижается доля атомов, способных преодолеть энергетический барьер превращения, поэтому процесс полиморфного перехода может длиться долго, а фаза может длительно оставаться в метастабильном состоянии. При «перегреве» возрастает энергия модификации, увеличивается доля атомов, преодолевающих барьер превращения, и фаза обычно быстро исчезает.

Стабилизирующая примесь может сближать структуру как с низкотемпературной, так и с высокотемпературной модификациями. Но в силу описанной кинетики полиморфных переходов для стабилизации (замораживания) при понижении температуры требуется меньшее воздействие на структуру, чем при повышении температуры. Это подтверждается экспериментально.

*Следовательно, метастабильность и стабилизированность кристаллических структур проявляются предпочтительно при охлаждении.*

Направленность стабилизации проявилась при решении следующей технологической задачи. Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием полезных свойств, каждое из которых близко к рекордному: температура плавления  $2750^{\circ}\text{C}$ , твердость 7—8, высокая механическая прочность, низкие химическая активность и теплопроводность и т. п. Однако использованию огнеупорных изделий из  $\text{ZrO}_2$  препятствует моноклинно-тетрагональная инверсия при  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ , которая сопровождается скачком объема на 3,4 % и разрушением изделий.

Для устранения скачка путем стабилизации одной из фаз в широком интервале температур были проведены в середине нашего столетия беспрецедентные до сих пор по масштабам опыты по изучению влияния различных химических элементов и их композиций на фазовый состав диоксида циркония. Результатом явилось обнаружение многих упоминавшихся выше примесей — стабилизаторов высокотемпературных (как кубической, так и тетрагональной) фаз при комнатной температуре. В то же время стабилизация низкотемпературной моноклинной модификации в области высоких температур не была достигнута, если не считать стабилизацию гафнием — ближайшим аналогом циркония (см. п. 3.5.4).

Особый пример дает диоксид титана (см. рис. 5.1). Предполагается, что поле стабильности анатаза и брукита находится выше температуры плавления  $\text{TiO}_2$ . В таком случае анатаз и брукит являются нереализованными при нормальном давлении высокотемпературными модификациями чистого диоксида титана,

которые стабилизируются при низких температурах и существуют в природе неопределенно долго даже в россыпях.

Примеры и кинетика полиморфных переходов свидетельствуют о том, что направленность образования метастабильных и стабилизированных кристаллических структур (при понижении температуры) проявляется тем четче, чем выше энергетический барьер и температура превращения. При низких температурах превращения энергия атомов может оказаться недостаточной для преодоления значительного барьера не только при переохлаждении высокотемпературных модификаций, но и при начальном перегреве низкотемпературных модификаций. Следствием направленности является уменьшение количества полиморфных модификаций и структурных типов при увеличении температуры.

Описанные процессы характерны для зон вулканизма, контактового метаморфизма, высокотемпературного гидротермального минералообразования и других процессов, протекающих при повышенных температурах. В частности, эффузия или приповерхностная интрузия повышает температуру вмещающих пород, практически не изменяя давления. В результате образуются высокотемпературные фазы, которые при последующем охлаждении могут сохраняться в метастабильном состоянии.

Метастабильные фазы широко используются в качестве геологических термометров. При этом температуру образования (преобразования) минерала определяют по кристаллическим модификациям-термометрам или по предельной концентрации изоморфной примеси, вошедшей в структуру и сохранившейся в результате закалки до комнатных условий. Температурная направленность таких определений привычна: оцениваемая температура обычно выше комнатной температуры, при которой проводится исследование. Это согласуется с направленностью метастабильности — именно охлаждение позволяет «замораживать» высокотемпературные фазы.

Зависимость полиморфизма от давления изучена в меньшей степени, чем зависимость от температуры [22, 29, 28, 48, 101 и др.]. «Увеличение давления вызывает дальнейшее увеличение координат при уменьшении энтропии или и то и другое, и эти эффекты обратны тем, которые возникают при увеличении температуры. В этом смысле давление и температура оказывают противоположное влияние» [22, с. 1095]. Поэтому можно ожидать, что увеличение давления при фиксированной температуре способствует образованию метастабильных и стабилизированных фаз и их накоплению, а уменьшение давления — переходу вещества в стабильное состояние.

В зонах регионального метаморфизма, а также взрывных процессов (вулканы, метеоритные кратеры, трубки взрыва) высоким давлением сопутствуют высокие температуры, а «раскрепощающий» эффект снижения давления компенсируется воздействием уменьшения температуры. Этим объясняется частая встречаемость фаз высоких давлений в обычных условиях. Примерами являются

минералы — модификации  $\text{SiO}_2$ : китит — тетрагональный, синтезирован в широких интервалах давления 0,3—1,2 кбар и температуры 380—585 °С; коэсит — моноклинный, получен при 40 кбар и 700 °С; стишовит — тетрагональный, получен при 170 кбар и 1300 °С [7]. Образованию метастабильных фаз в этих случаях благоприятствует понижение температуры, а не давления.

#### 5.5. НАКОПЛЕНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ В КОМНАТНЫХ УСЛОВИЯХ

Образование метастабильных и стабилизированных кристаллических фаз предпочтительно при охлаждении способствует накоплению модификаций при низких температурах, в частности в атмосферных условиях (пример дан на рис. 5.1). Кстати, кристаллические структуры всех приведенных на этом рисунке модификаций (и низко- и высокотемпературных, кроме  $\beta$ -кварца) были расшифрованы при комнатной температуре. Это дает пример того, как накопление полиморфных модификаций в комнатных условиях способствовало развитию высокотемпературной кристаллохимии.

Аналогично накопление на «холодной» поверхности Земли высокотемпературных мантийных и иных глубинных фаз дает информацию о минеральном составе глубинных геосфер, недоступных непосредственному наблюдению.

#### 5.6. ПРИЧИНЫ И ХАРАКТЕР ЗАВИСИМОСТИ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Отмечалось, что тепловое «вращение молекул повышает симметрию решетки» [10, с. 225]. Добавим к этому, что, вращаясь, молекулы прежде всего повышают собственную симметрию. К повышению симметрии атомов и молекул приводят также их тепловые колебания.

*Возрастание теплового движения асимметричных атомов и молекул при повышении температуры способно нивелировать индивидуальные особенности их строения в разных направлениях — повышать их симметрию. Повышение симметрии строительных частиц (атомов, молекул) создает предпосылки для повышения симметрии постройки в целом (кристалла).*

То обстоятельство, что с повышением температуры проявляется тенденция ослабления направленности химических связей, означает по существу, что в соединениях, образованных ионно-ковалентными связями, степень ковалентности связи уменьшается с ростом температуры.

Очевидно, этим же в первую очередь объясняется тенденция повышения симметрии кристаллов при переходе от низкотемпературных модификаций к высокотемпературным. Исключения указывают на сложность процесса (см. п. 4.14).

Примеры дают нормальные парафины  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  [10, 186, 60], в которых молекулы имеют форму плоских зигзагообразных цепей



из атомов углерода, а оси молекул параллельны между собой. Парафины с нечетными значениями  $n$  принадлежат к ромбической сингонии, с четными — к триклинной и моноклинной. При повышении температуры зигзагообразные молекулы раскачиваются вокруг своих осей с возрастающей амплитудой, достигая при некоторой (различной для разных  $n$ ) температуре полного вращения. Структура при этом становится плотной упаковкой цилиндров, ее симметрия повышается до гексагональной. Таким образом, вращение молекул парафина повышает симметрию как самих молекул, так и кристалла в целом. Использование представлений о постепенном раскачивании молекул парафина с ростом температуры позволило количественно предсказать термические деформации парафинов [186, 60] (см. п. 4.13).

### 5.7. ПРЕЕМСТВЕННОСТЬ ПЕРЕСТРОЙКИ СТРУКТУРЫ ПРИ ДЕФОРМАЦИЯХ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ КРИСТАЛЛОВ

**Общие положения.** Кристаллическая структура реагирует на изменения параметров существования в соответствии со степенями свободы, которыми она обладает (не фиксированные симметрией параметры ячейки, координаты атомов и т.п.). При превращениях II рода перестройка структуры происходит плавно в пределах низкосимметричной (обычно низкотемпературной) модификации. При превращениях I рода скачок объема маскирует структурную преемственность модификаций, но и в этом случае она нередко проявляется.

*Характерные черты перестройки структуры при термическом полиморфном превращении с вероятностью тенденции проявляются в термических деформациях менее симметричной модификации.*

Причины преемственности заключаются в том, что деформации и завершающие их превращения вызываются общими факторами — изменениями энтропии, направленности связей, относительных размеров ионов и т. п. Перечисленные факторы меняются с изменением температуры, давления, химического состава вещества. Поэтому отмеченная тенденция может быть отнесена к любому структурным деформациям и превращениям, вызванным изменениями температуры, давления, химического состава и т. п., а также совместным воздействием различных параметров (см., например, рис. 5.4).

Преемственность может быть использована для предсказания характера деформаций и превращений. Ниже приведены примеры сопоставления термических деформаций и превращений кристаллов. Соотношения точечной симметрии, ориентировки и размеров решетки рассматриваемых модификаций даны в табл. 5.1. Температуры отдельных превращений указаны на рис. 5.1. Почти во всех случаях превращение отражается в деформациях менее симметричной модификации.

ТАБЛИЦА 5.1

**Симметрия и параметры элементарной ячейки некоторых модификаций, связанных полиморфными переходами**

Соединение	Сингония, модификация	Точечная группа	Параметры ячейки					<i>t</i> , °C
			<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\beta$	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	
SiO <sub>2</sub>	Тригональная, α-кварц	32	4,985		5,448		117,2	573
	Гексагональная, β-кварц	62	4,996		5,456		117,9	573
TiO <sub>2</sub>	Ромбическая, брукит	2/ <i>mm</i>	5,477	9,208	5,184		261,4	900
	Тетрагональная, рутил	4/ <i>mm</i>	4,62		5,96 *		127,2 *	900
	Тетрагональная, анатаз	4/ <i>mm</i>	3,805		9,617		139,2	900
ZrO <sub>2</sub>	Моноклиная, бадделит	2/ <i>m</i>	5,196	5,213	5,398	80,45°	144,6	1175
	Тетрагональная, руфит	4/ <i>mm</i>	5,146 *		5,273		139,6 *	1175
	Кубическая	4̄3 <i>m</i>	5,27				146,4	2400
LaNbO <sub>4</sub>	Моноклиная	2/ <i>m</i>	5,404	11,668	5,395	90,20°	340,2	510
	Тетрагональная	4/ <i>mm</i>	5,400		11,668		340,2	520

\* Для рутила TiO<sub>2</sub> и руфита ZrO<sub>2</sub> выбрана удвоенная ячейка: отмеченные звездочками значения параметров рутила соответствуют 2*c* и 2*V*, руфита —  $a\sqrt{2}$  и 2*V*.

**Брукит TiO<sub>2</sub>.** При нагревании брукит расширяется значительно вдоль оси *c*, чем вдоль *b*, расширение по *a* имеет промежуточную величину (см. п. 3.5.4). Характер расширения становится понятным при сопоставлении с завершающим его превращением брукит — рутил. Основной чертой превращения является переход зигзагообразных цепей октаэдров TiO<sub>6</sub> брукита (рис. 5.2, *б*) в прямые цепи рутила (рис. 5.2, *а*), что должно приводить к расширению структуры вдоль направления цепей (ось *c*) и к сжатию в перпендикулярном направлении в «плоскости зигзага» (100) — вдоль оси *b*. Наложение на эти превращения общего теплового расширения при нагревании и приводит к наблюдаемым термическим деформациям.

Действительно, уточнение структуры брукита при температурах до 625 °C показало [221], что при повышении температуры атомы титана одной цепочки смещаются вдоль оси *b* к центрам своих октаэдров — стягиваются к оси цепочки, что показано стрелками на рис. 5.2, *б*. Это усиливает тепловое расширение в направлении цепочки (ось *c*) и ослабляет расширение по нормальному направлению в плоскости зигзага (ось *b*).

**Анатаз TiO<sub>2</sub>.** Тепловое расширение анатаза в среднем вдвое больше вдоль главного направления [001], чем по нормали к нему (см. п. 3.5.4). При температурах 800—1000 °C фиксируется

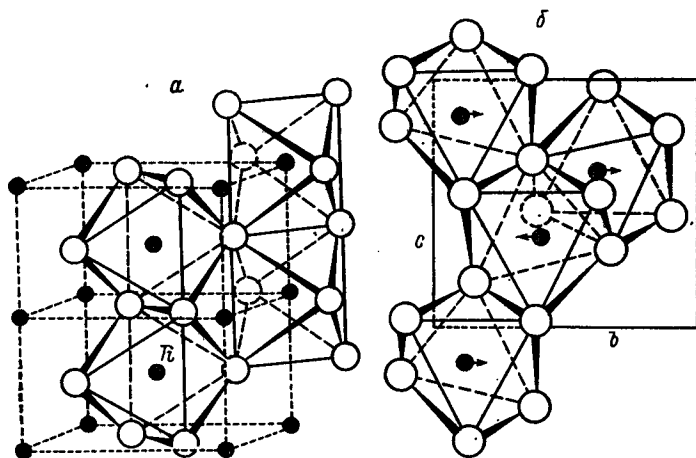


Рис. 5.2. Фрагменты рутиловой (а) и брукитовой (б) цепочек октаэдров  $\text{TiO}_6$ .

превращение анатаза в рутил. Структура выполнена спиралевидными цепочками октаэдров  $\text{TiO}_6$ , вытянутыми вдоль оси  $c$ . Частичное выпрямление — вытягивание спиралей при повышении температуры должно усиливать тепловое расширение анатаза вдоль оси  $c$  и ослаблять его в перпендикулярной плоскости (001) — плоскости витка спирали, что и наблюдается в действительности. Уточнение структуры при нескольких температурах до  $800^\circ\text{C}$  показало [200], что термические деформации анатаза представляют собой главным образом однородные деформации его кристаллической решетки.

**Бадделеит  $\text{ZrO}_2$ .** Практически изометричная моноклинная структура бадделеита при изменении температуры деформируется резко анизотропно (см. п. 3.5.4) [132]. При  $\sim 1000^\circ\text{C}$   $\text{ZrO}_2$  претерпевает моноклинно-тетрагональное превращение с изменением координационного числа Zr с 7 на 8 (рис. 5.3). Из характера превращения можно предположить, что и в предшествующей ему деформации  $\text{ZrO}_2$  при повышении температуры координационное число Zr возрастает и исходный 7-вершинник (рис. 5.3, а) стремится к превращению в 8-вершинник (рис. 5.3, б). Превращение заключается в подтягивании к Zr четвертого атома O в верхнем слое (светлые круги) и раздвижении трех исходных. При этом Zr имеет возможность глубже «провалиться» между анионами в новом полиэдре. В результате полиэдр сокращается по нормали к плоскости чертежа (ось  $b$ ) и вдоль большой диагонали параллелограмма и расширяется по малой диагонали, что в сочетании с тепловым расширением создает те деформации, которые наблюдаются реально для моноклинной модификации (рис. 5.3, а).

**Тетрагональная модификация  $\text{ZrO}_2$ .** Эта структура (рис. 5.3, б) образуется при охлаждении кубической модификации  $\text{ZrO}_2$

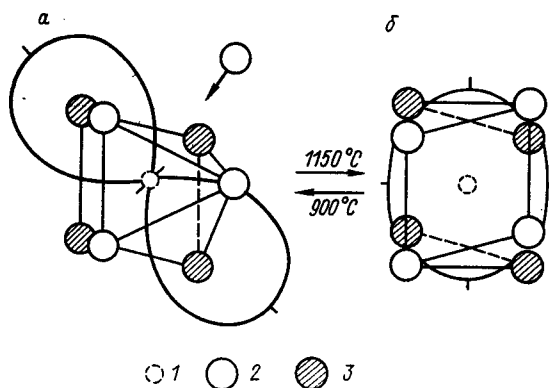


Рис. 5.3. Пример преемственности перестройки структуры при деформациях и полиморфных превращениях кристаллов.

Координационный 7-вершинник моноклинной модификации  $ZrO_2$  (бадделейт) и основная черта его перестройки (стрелка) (а) в 8-вершинник тетрагональной модификации (б) в сопоставлении с фигурами коэффициентов теплового расширения этих модификаций.

1 — Zr; 2 — O (верхние атомы); 3 — O (нижние атомы).

(с. т. флюорита) (см. рис. 3.11, а) ниже  $2300^\circ\text{C}$  путем скачкообразного изменения координаты  $z$  атомов O с 0,25 до 0,185 [259]. Причиной превращения может быть следующее. Ниже  $2300^\circ\text{C}$  ионы  $Zr^{4+}$  оказываются мелкими для координационного куба кислорода. Для придания структуре устойчивости необходимо уменьшить расстояния Zr — O, сохраняя расстояния O — O. Это достигается перемещениями вдоль оси  $c$  кислородных рядов вверх и вниз через один (см. рис. 3.11, б).

Ниже приводится анализ влияния указанного преобразования кубической фазы  $ZrO_2$  в тетрагональную на термические деформации  $ZrO_2$ . Как можно видеть на рис. 3.11, преобразование вызывает расширение структуры вдоль оси  $c$  и сокращение вдоль  $a$  (и во всей перпендикулярной к оси  $c$  плоскости).

Реальные термические деформации тетрагональных фаз  $ZrO_2$  (рис. 5.4, графики  $a_2$ ,  $c_2$  и 2) и  $Zr_{0,8}Ce_{0,2}O_2$  (графики  $a_3$ ,  $c_3$  и 3) близки к изотропным (отношение  $c/a$  практически не изменяется). При нагревании метастабильного  $ZrO_2$  отношение  $c/a$  изменяется практически от 1 до значения 1,024 [38], характерного для стабильного  $ZrO_2$  (рис. 5.4, графики  $a_4$ ,  $c_4$  и 4); происходящее при этом расширение структуры также вдоль оси  $a$  объясняется наложением на кубическо-тетрагональное превращение общего теплового расширения. Введение в  $ZrO_2$  вместо  $Zr^{4+}$  ( $R = 0,82 \text{ \AA}$ ) больших ионов  $Se^{4+}$  ( $0,88 \text{ \AA}$ ) (графики  $a_5$ ,  $c_5$  и 5) и  $Y^{3+}$  ( $0,97 \text{ \AA}$ ) (графики  $a_6$ ,  $c_6$  и 6) сближает величины параметров  $a$  и  $c$ .

В рассмотренных деформациях можно выделить две основные компоненты: полиморфное превращение и тепловое расширение, а примеры деформаций можно разбить на три группы.

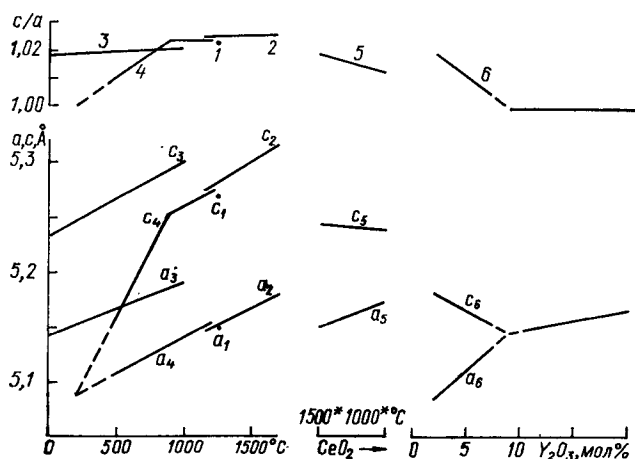


Рис. 5.4. Различные деформации тетрагональной модификации  $ZrO_2$ .

$a_1, c_1, 1$ —результаты расшифровки структуры при  $1250^\circ C$  [259];  $a_2, c_2, 2$ —термические деформации  $ZrO_2$  при  $1150-1700^\circ C$  [211];  $a_3, c_3, 3$ —термические деформации  $Zr_{0.8}Ce_{0.2}O_2$  при  $20-990^\circ C$  [134];  $a_4, c_4, 4$ —термические деформации и кубическо-тетрагональное превращение метастабильного  $ZrO_2$  [38];  $a_5, c_5, 5$ —деформации  $ZrO_2$  при введении церия [126], звездочкой отмечены температуры, начиная с которых проведена закалка материалов;  $a_6, c_6, 6$ —деформации  $ZrO_2$  при введении иттрия, фанитовые составы [74].

1. Кубическо-тетрагональное превращение сопровождается резко анизотропными деформациями тетрагональной структуры, изменением отношения  $c/a$  в общем случае от 1 до 1,024 и изменением единственного позиционного параметра  $z$  от 0,25 до 0,185. В линейном приближении

$$z = 0,25 [1 - 10 (c/a - 1)]. \quad (5.1)$$

В частности, при  $c/a = 1,01; 1,02$  и  $1,03$  координата  $z$  соответственно равна 0,22; 0,20 и 0,17. Примерами являются деформации тетрагональной модификации  $ZrO_2$  введением церия и иттрия (рис. 5.4, графики  $a_5, c_5, 5; a_6, c_6$  и 6).

2. Тепловое расширение структуры представляет собой деформации, близкие к изотропным, при которых сохраняются в первом приближении величины  $c/a$  и, очевидно,  $z$ . Такими являются термические деформации  $ZrO_2$  и  $Zr_{0.8}Ce_{0.2}O_2$  (графики  $a_2, c_2, 2; a_3, c_3$  и 3).

3. Деформации метастабильного  $ZrO_2$  (графики  $a_4, c_4$  и 4;  $t = 200 \div 900^\circ C$ ) содержат обе компоненты. Формула (5.1) пригодна для оценки  $z$ . При  $900^\circ C$  превращение завершается (перелом на графике  $c_4$ )—образуется стабильный тетрагональный  $ZrO_2$  ( $900-1200^\circ C$ ). Уточнение координаты  $z$  позволит проверить это предположение.

**Кварц  $SiO_2$ .** Обратимое  $\alpha$ — $\beta$ -превращение кварца при  $573^\circ C$  заключается в развороте кремнекислородных тетраэдров, слагающих в кварце шестичленные гофрированные кольца, до исчезновения гофрировки и разворота в  $\beta$ -кварце. В силу этого характер термических деформаций в  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварце резко различен.

Как оказалось,  $\alpha$  —  $\beta$ -превращение кварца сопровождается незначительным скачком структурных параметров и, следовательно, является превращением I рода (см. п. 3.8.3) [130]. Обнаружение малого скачка (0,6 % объема) не сделало менее очевидной общность термических деформаций  $\alpha$ -кварца и его превращения в  $\beta$ -кварц. Увеличение скачка превращения маскирует подобную связь. Поиску связи может способствовать то обстоятельство, что величина скачка превращения изменяется в ряду изоструктурных и родственных структур. Так, для моноклинно-тетрагонального превращения  $ZrO_2$ , сопровождающегося скачком объема 3,4 %, общность подтверждена обнаружением аналогичного моноклинно-тетрагонального превращения  $LaNbO_4$  (структурный тип фергусонита), протекающего в этом родственном соединении вообще без скачка, т. е. являющегося превращением II рода (см. п. 3.10).

### 5.8. ВЫВОДЫ

Общая теория полиморфизма может быть дополнена следующими положениями о термических полиморфных превращениях.

Со структурной точки зрения полиморфизм представляет собой частное проявление деформаций кристаллической структуры и охватывает стабильные, метастабильные и стабилизированные модификации.

Стабилизированность полиморфных модификаций, как и метастабильность, реализуется предпочтительно при охлаждении.

Следовательно, понижение температуры ведет к увеличению количества полиморфных модификаций, т. е. к «обогащению кристаллохимии», а повышение температуры — к ее «обеднению».

Характерные черты перестройки структуры кристалла при полиморфном превращении с вероятностью тенденции проявляются в деформациях менее симметричной модификации.

## ГЛАВА 6

### КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 6.1. ВВЕДЕНИЕ

Среди объектов, рассмотренных в настоящей работе, кислородные соединения составляют 3/4. Обобщим полученные экспериментальные данные о тепловом расширении этой обширной группы химических соединений.

Земная кора почти целиком сложена кислородными соединениями. Тепловое расширение и плавление минералов приводят к изменению объема горных пород, появлению в них трещин и разломов, к вертикальным и горизонтальным перемещениям вещества Земли, образованию магматических очагов, процессам вулканизма и т. п. Можно сказать, что природные процессы протекают в соответствии со свойствами минералов, участвующих в этих процессах. Свойства минералов в свою очередь являются функциями химического состава и кристаллического строения вещества. Поэтому поиск корреляций типа «состав — структура — свойства» кристаллов благоприятствует пониманию геологических процессов.

Названные корреляции имеют энергетическую основу. Показано, что тепловые, механические, электрические и другие свойства кристаллов коррелируют с энергией решетки только для узкой группы типично ионных веществ [63, 227 и др.], а для соединений с ионно-ковалентной связью целесообразно использовать энергию атомизации [98], хотя и в этом случае корреляции имеют ограниченный характер.

Представляется, что такие свойства, как термическая устойчивость (плавление, распад, аморфизация) химических веществ, зависят не от полной энергии, которая поглощается при «демонтировании» кристалла на изолированные ионы (энергия решетки) или атомы (энергия атомизации), а от энергии наименее прочных связей, разрыв которых и приводит к разрушению кристаллической решетки. Те химические связи, которые существуют в атомных группировках, сохраняющихся после распада кристаллической фазы в аморфной фазе, жидкости или газе, не несут ответственности за прочность кристаллического химического соединения. Поэтому выдвигается следующее положение: *прочностные свойства химического соединения определяются энергией его наименее прочных связей.*

Не ставя целью вычисление энергии наименее прочных связей, подберем по возможности простой кристаллохимический параметр, который может служить мерой их прочности. Для этого систематизируем кислородные соединения.

Разнообразие кислородных соединений, их кристаллических структур и свойств во многом определяется степенью полимеризации радикалов. Тем не менее в химической и особенно в минералогической литературе отсутствует систематический анализ возможных степеней полимеризации. Приведенная ниже систематика не только упорядочивает представления об известных степенях полимеризации, но и упрощает оценку возможности обнаружения новых. Отметим, что рассмотрению конкретных кристаллических структур и составлению списка примеров различных типов полимеризации посвящены многие фундаментальные исследования [77, 12, 7, 80, 11, 216 и др.]. Хотя в данной работе анализируются тепловые свойства веществ, основные результаты распространяются на прочностные свойства вообще.

## 6.2. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТРЕУГОЛЬНЫМИ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ РАДИКАЛАМИ

В солях кислородных кислот кислотный остаток (радикал) образует структурные группы, среди которых важнейшими являются треугольники  $[TO_3]$  и тетраэдры  $[TO_4]$  ( $T$  — центральный атом). Треугольные радикалы характерны для карбонатов, нитратов, боратов, а тетраэдрические — для боратов, силикатов, германатов, фосфатов, сульфатов, хроматов, перхлоратов и т. п. В одних классах соединений известны кристаллические структуры только с изолированными радикалами, например, в карбонатах; в других — как с изолированными, так и с полимеризованными радикалами — полиионами, примерами таких соединений являются силикаты, фосфаты, ванадаты, бораты. Существование того или иного типа полимеризации обычно определяется экспериментально.

Выявим возможные степени полимеризации треугольных и тетраэдрических радикалов через общие вершины при условии, что каждая вершина может принадлежать не более чем двум радикалам [113]. Возможными для кислородных соединений без дополнительных анионов являются полиионы, имеющие отрицательный заряд или, в частности, являющиеся электронейтральными. Возможные по этому признаку полиионы могут проявиться в тех или иных физико-химических условиях.

Учитывая многообразие типов полиионов и возможность присутствия в одной структуре ионов различных типов, будем вслед за Д. Ю. Пущаровским характеризовать степень полимеризации отношением количеств координирующих и центральных атомов  $O/T^*$ , которое отражает среднее число мостиковых (общих для двух полиэдров) вершин\*\* и для большинства структур соответствует определенной геометрии полииона [80]. Из бесконечного многообразия полиионов в качестве примеров используем sdвоенные простейшие радикалы, кольца, бесконечные «пироксеновые» цепи, «амфиболовые» ленты, «слюдяные» слои и «кремнеземные» каркасы.

Возможности полимеризации определяются разностью валентностей центрального и координирующего атомов. При постоянном координирующем атоме (кислород) это условие сводится к учету валентности центрального атома.

Кристаллохимическая систематика (табл. 6.1) осуществляется по двум параметрам: величине заряда центрального атома  $T$  (по горизонтали) и степени полимеризации, характеризуемой

\* Д. Ю. Пущаровский [80] использует обратную дробь  $T/O$ , что, по-видимому, является менее удобным: например, радикал  $[TO_3]$  характеризуется отношением  $O/T=3$ , но  $T/O=0,333$ . Г. Б. Бокий [11] приводит прямую и обратную дроби.

\*\* Можно показать, что среднее число мостиковых вершин в соединениях с координирующим атомом (анионом) валентности  $Z_a$  для радикала  $[TO_m]$  и числа вершин в полиэдре  $n$  равно  $Z_a(n-m)$ ; например, для цепочек  $[TO_3]$  из тетраэдров  $[TO_4]$  оно равно  $2(4-3) = 2$ .



ТАБЛИЦА 6.1

К выводу возможных степеней полимеризации кислородных соединений с треугольными и тетраэдрическими радикалами (приведены значения заряда  $Z$  в выражении  $[TO_x]^Z$ )

## Треугольные радикалы

$TO_x$ формула полиона (на один треуголь- ник)	$T^{2+}$	$T^{3+}$ (бораты)	$T^{4+}$ (карбо- наты)	$T^{5+}$ (нитра- ты, хло- раты, брома- ты, ио- даты).	$T^{6+}$	$T^{7+}$	Примеры геометрии полионов
$TO_3$	-4	-3	-2	-1	0	+1	Изолированные треугольники $[TO_3]$
$TO_{2,5}$	-3	-2	-1	0	+1	+2	Сдвоенные треугольники $[T_2O_5]$
$TO_2$	-2	-1	0	+1	+2	+3	Кольца $[TO_2]$ , цепи $[TO_2]_\infty$
$TO_{1,75}$	-1,5	-0,5	+0,5	+1,5	+2,5	+3,5	Ленты $[T_4O_7]_\infty$
$TO_{1,5}$	-1	0	+1	+2	+3	+4	Слои $[T_2O_3]_\infty \infty \infty$

## Тетраэдрические радикалы

$TO_x$ формула полиона (на один тетраэдр)	$T^{2+}$ (берил- латы)	$T^{3+}$ (бораты)	$T^{4+}$ (сили- каты, герма- наты)	$T^{5+}$ (фос- фаты, арсе- наты, вана- даты)	$T^{6+}$ (суль- фаты, хро- маты)	$T^{7+}$ (перман- ганаты, перхло- раты, периа- даты, перре- наты)	Примеры геометрии полионов
$TO_4$	-6	-5	-4	-3	-2	-1	Изолированные тетраэдры $[TO_4]$
$TO_{3,5}$	-5	-4	-3	-2	-1	0	Сдвоенные тетраэдры $[T_2O_7]$
$TO_3$	-4	-3	-2	-1	0	+1	Кольца $[TO_3]$ , цепи „пироксеновые“ $[TO_3]_\infty$
$TO_{2,75}$	-3,5	-2,5	-1,5	-0,5	+0,5	+1,5	Ленты „амфиболовые“ $[T_4O_{11}]_\infty$
$TO_{2,5}$	-3	-2	-1	0	+1	+2	Слои „сланцевые“ $[T_2O_5]_\infty \infty \infty$
$TO_2$	-2	-1	0	+1	+2	+3	Каркасы „кремнеземные“ $[TO_2]_\infty \infty \infty$

отношением О/Т (по вертикали). Дадим комментарии к табл. 6.1 и примеры ее использования.

## 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 О. Это позволяет образовывать атому кислорода связи не с одним атомом бора, а с двумя, в результате чего треугольники  $BO_3$  со-

единяются в более сложные анионные комплексы. Отношение  $O/V$  в комплексах изменяется от 3 до 1,5 включительно;  $O/V = 1,5$  соответствует молекулярным кристаллам. Полиионы с  $O/V < 1,5$  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.** В радикале  $[CO_3]^{2-}$  валентное усилие  $4/3$  превосходит половину заряда атома  $O^{2-}$ , поэтому, согласно [145], остаточный заряд  $-2/3$  оказывается недостаточным для образования связи с другим атомом С, в результате чего все карбонаты являются островными. К этому выводу авторы работы [145] приходят, 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 О может образовывать с каждым из двух С связи усилием 1, немостиковые — усилием 1,5. Радикал колец и бесконечных цепей  $[CO_2]^0$  является электронейтральным. Тот 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, иодаты.** Допустимы отношения  $O/T$  от 3 до 2,5 включительно;  $O/T = 2,5$  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.

### Соединения с тетраэдрическими радикалами

**Радикал  $[T^{2+}O_4]^{6-}$ . Бериллаты.** Атомы Ве «характеризуются неизменной приверженностью к четверной координации с координационным полиэдром — достаточно правильным тетраэдром» [7, 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  $[T^{3+}O_4]^{5-}$ . Бораты.** Допустимы все степени полимеризации через вершины тетраэдров (см. также радикал  $[T^{3+}O_3]^{3-}$ ). Радикал  $[Al^{3+}O_4]^{5-}$  встречается в некоторых алюминатах и очень широко представлен в алюмосиликатах.

**Радикал  $[T^{4+}O_4]^{4-}$ . Силикаты, германаты.** Валентное усилие 1, остаточный заряд  $-1$ ; ион  $O^{2-}$  имеет возможность образовывать связи с двумя атомами  $T^{4+}$ , соединяя тетраэдры в разнообразные анионные комплексы, отвечающие отношениям  $O/T$  от 4 до 2

включительно. В реальных структурах найдено 27 отношений  $O/Si$  и 9 отношений  $O/Ge$  [80]. Радикал  $[SiO_4]^{4-}$  наиболее склонен к полимеризации благодаря оптимальному валентному усилию 1 и благоприятному для тетраэдрической координации отношению радиусов  $R_T/R_O = 0,29$  [80].

**Радикал  $[T^{5+}O_4]^{3-}$ . Ванадаты, фосфаты, арсенаты.** В реальных структурах тетраэдры  $VO_4$  и  $PO_4$  полимеризуются, что свидетельствует о неравномерном распределении заряда в них. В диортогруппах  $[T_2O_7]^{4-}$  мостиковый атом  $O$  может образовывать с каждым из двух  $T$  связи усилием 1, краевые атомы  $O$  — связи усилием  $4/3$ . В частности, в двух независимых диортогруппах  $Sr_2V_2O_7$  связи  $V—O$  для мостиковых атомов (1,801 и 1,837 Å) значительно длиннее, чем для краевых (1,664—1,708 Å) [24]\*. Аналогично в цепочке  $[T_2O_6]^{2-}$  каждый из двух мостиковых атомов  $O$  может образовывать связи усилием 1, а краевые  $O$  — усилием  $3/2$ . Примерами являются метаванадаты щелочных металлов  $M[VO_3]$  клинопироксенового ( $M = Li, Na$ ) и ортопироксенового ( $M = K, Rb, Cs$ ) строения [228]. В метаванадате  $NaLi[V_2O_6]$  расстояния  $V—O$  для мостиковых атомов (1,801 и 1,805 Å) больше, чем для краевых (1,631 и 1,635 Å) [18].

Остаточный заряд «амфиболовых» лент  $[T^{5+}_4O_{11}]^{2-}$  свидетельствует о возможности их существования, но оказывается недостаточным для образования ванадатных, фосфатных и арсенатных аналогов амфиболов даже при замене, по сравнению с силикатами ( $[Si_4O_{11}]^{6-}$ ), всех двухвалентных катионов одновалентными. Слои  $[T^{5+}_4O_{10}]^0$  являются электронейтральными.

Таким образом, для ванадатов, фосфатов и арсенатов допустимы полиионы, удовлетворяющие отношению  $O/T$  от 4 до 2,5; значение 2,5 соответствует молекулярным кристаллам. Для фосфатов обнаружены 10 отношений  $O/P$  от 4 до 2,5 включительно; им соответствуют изолированные группы тетраэдров, кольца, цепи, ленты из восьмерных и двадцатерных (8- и 20-х) колец, слои из комбинаций 8-, 12- и 20-х колец и своеобразные каркасы [80]. Для  $V^{5+}$  известны три отношения  $O/V$ , соответствующие изолированным тетраэдрам, диортогруппам и бесконечным цепям. Атомы  $V^{5+}$  допускают также пятёрную и шестёрную координации атомами кислорода.

**Радикал  $[T^{6+}O_4]^{2-}$ . Сульфаты, хроматы, молибдаты, вольфраматы.** Возможны полиионы, отвечающие отношениям  $O/T$  от 4 до 3, радикал  $[TO_3]^0$  является электронейтральным. В сульфатах и хроматах наряду с изолированными тетраэдрами существуют диортогруппы, соответствующие радикалу  $TO_{3,5}$ ; радикал  $SO_3$  реализуется в оксиде молекулярного строения. Для крупных атомов  $Mo^{6+}$  и  $W^{6+}$  характерны искаженные тетраэдры в структурах типа шеелита и искаженные октаэдры в структурах вольфрамитового типа.

---

\* Неравноценность концевых и мостиковых связей в силикатах охарактеризована, например, в работах [216, 80].

**Радикал  $[T^{7+}O_4]^-$ . Перхлораты, периодаты, перренаты, перманганаты.** Возможны полиионы с отношением  $O/T$  от 4 до 3,5; радикал сдвоенных тетраэдров  $[T_2O_7]^0$  является электронейтральным, полимеризация не обнаружена.

### Общие закономерности полимеризации

Некоторые из множества степеней полимеризации оксирадикалов для центральных атомов различной валентности представлены в табл. 6.1. Штриховые линии проведены через электронейтральные полиионы, соответствующие оксидам молекулярного строения. Формально к молекулярным кристаллам могут быть отнесены и каркасные структуры с нейтральными полиионами  $[T^{4+}O_2]^0$ , но по существу они не обладают свойствами молекулярных соединений, поскольку каждый кристалл представляет собой одну «молекулу».

Полиионы, лежащие левее — выше штриховых линий и на самих линиях, допустимы в кислородных соединениях без дополнительных анионов. Не все они встречены в реальных структурах, но количество находок увеличивается.

Разделим все центральные атомы на три группы по отношению их валентности к числу вершин в радикале: *высокозарядные* (валентность центрального атома превосходит число вершин в радикале), *среднезарядные* (валентность равна числу вершин) и *слабозарядные* (валентность меньше числа вершин). Согласно терминологии А. С. Поваренных, таким центральным атомам соответствуют координационные полиэдры, коэффициент валентной насыщенности которых соответственно больше, равен или меньше  $1/2$  [77, с. 42].

Для высокозарядных атомов ( $C^{4+}$ ,  $N^{5+}$  в треугольниках;  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $S^{6+}$ ,  $Cr^{6+}$  и др. в тетраэдрах) валентное усилие внутри радикалов ( $>1$ ) превосходит усилие внешних связей ( $<1$ ), поэтому полимеризация через вершины оказывается возможной лишь при условии неравномерного распределения заряда внутри радикалов. Неравномерность возрастает при увеличении степени полимеризации и достигает максимального значения в электронейтральных радикалах, в которых валентное усилие равно 1 для мостиковых атомов кислорода и 2 для краевых. Это не распространяется на средне- и слабозарядные атомы, для которых допустимо как неравномерное, так и равномерное распределение валентных усилий в полимеризованных радикалах.

Анизотропия связей может быть причиной менее правильной формы радикалов, заполненных высокозарядными атомами, по сравнению с радикалами, заполненными средне- и слабозарядными атомами, а также причиной увеличения искажений при возрастании степени полимеризации.

По мере увеличения валентности центрального атома и повышения степени полимеризации становятся менее прочными внешние связи по сравнению со связями внутри радикалов. Это можно

рассматривать как постепенный переход от соединений с ионно-ковалентной связью к молекулярным соединениям.

Согласно [80], до середины 50-х годов была распространена точка зрения о прямой связи между отношением Si/O и геометрией соответствующего кремнекислородного мотива. Однако в дальнейшем выполненные расшифровки структур ряда силикатов заставили отказаться от столь упрощенных корреляций. Тем не менее и в настоящее время можно говорить о существовании для большинства структур соответствия между отношением T/O и геометрией анионного радикала. Одним из факторов, определяющих подобное соответствие, можно считать последовательное сокращение некомпенсированного отрицательного заряда, приходящегося на каждый Si-тетраэдр.

В качестве другого фактора можно назвать сходные отношения O/T — количеств атомов кислорода и центрального атома в радикалах одинакового строения. Так, метасиликаты  $M_2^{2+} [Si_4^{+}O_3]^{2-}$  и метаванадаты  $M_2^{+} [V_5^{+}O_3]^{-}$  имеют сходное строение; различие в остаточном заряде радикалов нивелируется дополнительными катионами: щелочноземельными элементами в силикатах и щелочными в ванадатах. Хорошо известна также изоструктурность карбонатов и нитратов (кальцит  $CaCO_3$  — натриевая селитра  $NaNO_3$ ; арагонит  $CaCO_3$  — калиевая селитра  $KNO_3$ ), силикатов и хроматов (циркон  $Zr[SiO_4]$  — хроматит  $Ca[CrO_4]$ ), фосфатов и хроматов (монацит  $Ce[PO_4]$  — крокоит  $Pb[CrO_4]$ ) и т. п. Можно сказать, что отношение O/T в существенной мере определяет мотив структуры, а дополнительные катионы подбираются в соответствии с необходимостью компенсации заряда структуры до электронейтрального состояния.

Таблицы, аналогичные табл. 6.1, могут быть составлены для анионов иной валентности, для случаев совместного присутствия треугольных и тетраэдрических радикалов, для пятивершинников, октаэдров и других типов радикалов и их комбинаций при вершинном, реберном или гранном сочленении. Присутствие в кислородных соединениях дополнительных анионов увеличивает возможности полимеризации, т. е. приводит к смещению ограничительных штриховых линий вправо. При замене кислорода другим двухвалентным анионом результаты сохраняются; замена одновалентным анионом сокращает пределы полимеризации — сдвигает ограничительные линии влево. В частности, замещение кислорода ионом гидроксила (OH) — приводит к уменьшению остаточного заряда радикала. Поэтому соединения с гидроксильными ионами, при прочих равных условиях, обладают меньшей способностью к полимеризации, чем соединения с ионом кислорода.

### 6.3. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

Приведенная систематика возможных степеней полимеризации радикалов в кислородных соединениях осуществлена по двум параметрам. Покажем, что эти же параметры (отношение O/T и

валентность  $T$ -атома) оказываются ответственными за формирование свойств соединений [113]. Решающим является тот факт, что остаточный заряд радикала оказывается меньшим в случае центральных атомов высокой валентности (см. табл. 6.1, слева направо) и понижается при уменьшении отношения  $O/T$ , т. е. при возрастании степени полимеризации (сверху вниз в табл. 6.1).

Тугоплавкие соединения обычно проявляют высокую твердость, низкое тепловое расширение и барическое сжатие. Корреляции этих и многих других свойств объясняются тем, что все они отражают прочность 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, химическому, термическому) и разрушению. Мерой прочности соединения может служить, например, прочность химических связей, которые разрываются в первую очередь при разрушении соединения, т. е. наименее прочных связей. В соединениях, построенных из радикалов, наименее прочными являются связи вне радикала. Для этих соединений в качестве меры их прочности попытаемся использовать величину остаточного заряда  $Z$  радикала.

### Тепловое расширение

Как отмечалось, заряд  $Z$  понижается при уменьшении отношения  $O/T$  (возрастании степени полимеризации). Понижение заряда  $Z$  приводит к увеличению теплового расширения соединений. Например, коэффициент объемного теплового расширения  $\alpha_v$  соединений возрастает при переходе от карбонатов к нитратам сходного строения (табл. 6.2, № 1—4 и 6; 5 и 7), от силикатов к ванадатам (№ 25—32 и 46—48) (рис. 6.1, а). Повышение степени полимеризации не влечет радикальных изменений величины  $\alpha_v$  соединений со среднезарядными  $T$ -атомами (силикаты) и резко увеличивает коэффициент  $\alpha_v$  для соединений с высокочарядными  $T$ -атомами (ванадаты).

Причина такой зависимости для случая высокочарядных  $T$ -атомов очевидна: возрастание валентности центрального атома и повышение степени полимеризации приводят к уменьшению величины остаточного заряда  $Z$  радикала, т. е. к ослаблению наименее прочных (вне радикала) связей. А поскольку прочность определяется слабейшим звеном, то это объясняет снижение прочности соединения, в том числе возрастание теплового расширения.

С целью выявления более общих зависимостей, распространяющихся не только на соединения с высокочарядными атомами, используем в качестве меры прочности ориентировочную величину  $\bar{Z}$  — *остаточный заряд радикала, приходящийся на образование связей в одном измерении вне полииона*.

В ортосиликатах остаточный заряд радикала  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  расходуется на образование связей в трех измерениях, следовательно, средний остаточный заряд на одно измерение составляет  $-4/3$ .

ТАБЛИЦА 6.2

Значения коэффициентов объемного теплового расширения  $\alpha_V$  для некоторых кислородных соединений при 20 °C

№ п.п.	Соединение, минерал	$\alpha_V$ , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	№ п.п.	Соединение, минерал	$\alpha_V$ , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
1	$\text{CaCO}_3$ , кальцит	18	33	$(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{OH})_2[(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}]$ , роговая обманка	21
2	$\text{MgCO}_3$ , магнезит	32	34	$\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ , мусковит	24
3	$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ , доломит	27	35	$\text{KMg}_3(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ , флогопит	29
4	$\text{FeCO}_3$ , сидерит	29	36	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , альбит	18
5	$\text{CaCO}_3$ , арагонит	58	37	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , микроклин	15
6	$\text{NaNO}_3$ , натриевая селитра	137	38	$0,77\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 0,23\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , плагиоклаз $Ab_{77}An_{23}$	10
7	$\text{KNO}_3$ , калиевая селитра	228	39	Плагиоклаз $Ab_{50}An_{50}$	12
8	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ , форстерит	28	40	$\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ , нефелин	30
9	$\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ , фаялит	25	41	$\text{SiO}_2$ , кварц	40
10	$\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ , монтмеллит	32	42	$\text{SiO}_2$ , коэсит	12
11	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ , циркон	8	43	$\text{Cr}[\text{VO}_4]$	20
12	$\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ , фенакит	10	44	$\text{Y}[\text{VO}_4]$	20
13	$\text{Al}_2\text{O}_3[\text{SiO}_4]$ , кшанит	15	45	$\text{Cd}_2[\text{V}_2\text{O}_7]$	27
14	$\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ , альмандин	16	46	$\text{Li}_2[\text{V}_2\text{O}_6]$	69
15	$\text{Ca}_2\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ , грюсуляр	17	47	$\text{NaLi}[\text{V}_2\text{O}_6]$	71
16	$(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ , альмандин-спессартин	17	48	$\text{Na}_2[\text{V}_2\text{O}_6]$	75
17	$\text{Al}_2\text{F}_2[\text{SiO}_4]$ , топаз	15	49	$\text{Cu}_3[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_2$ , ламмерит	20
18	$\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$ , ларнит	37	50	$\text{Pb}[\text{CrO}_4]$ , крокоит	74
19	$\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , ранкинит	37	51	$\text{Na}_2[\text{SO}_4]$ , тенардит	69
20	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ , геленит	23	52	$\text{K}_2[\text{SO}_4]$ , арканит	106
21—24	$(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_6(\text{OH})_4[\text{BO}_3]_3 \cdot [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , турмалины рядов шерл—дравит и шерл—эльбаит	23, 24, 26, 27	53	$\text{Rb}_2[\text{SO}_4]$	103
25	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , диопсид	29	54	$(\text{NH}_4)_2[\text{SO}_4]$ , ма-сканьит	110
26	$\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , геденбергит	27	55	$\text{Ti}_2[\text{SO}_4]$	120
27	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , сподумен	22	56	$\text{K}_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$ , ланг-бейнит	39
28	$\text{NaCr}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , юринит	20	57	$\text{Ba}[\text{SO}_4]$ , барит	53
29	$\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , акмит	24	58	$\text{KH}_2[\text{PO}_4]$	94
30	$\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , жадеит	24	59	$\text{KD}_2[\text{PO}_4]$	81
31	$\text{Mg}[\text{SiO}_3]$ , энстатит	23	60	$\text{KH}_2[\text{AsO}_4]$	62
32	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6]$ , авгит	18	61	$\text{RbH}_2[\text{PO}_4]$	107
			62	$\text{RbH}_2[\text{AsO}_4]$	83
			63	$\text{RbD}_2[\text{AsO}_4]$	78
			64	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{PO}_4]$	80
			65	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{AsO}_4]$	61

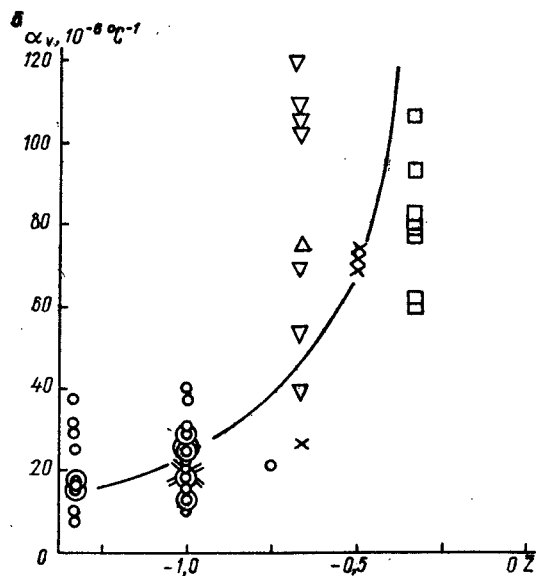
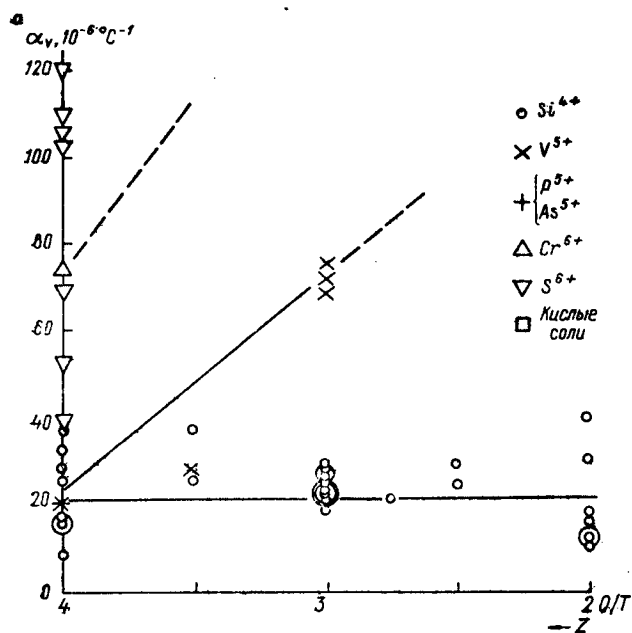


Рис. 6.1. Зависимость коэффициента объемного теплового расширения  $\alpha_v$  кислородных соединений с тетраэдрическими радикалами (см. табл. 6.1) от степени полимеризации (а) и от величины остаточного заряда  $Z$  (б).

Знаки разной величины использованы при наложениях, они имеют одинаковое значение.



Для радикала диортосиликатов  $[\text{SiO}_{3,5}]^{3-}$  остаточный заряд равен  $-3$  на три измерения и  $-1$  на одно измерение. В пироксенах связь вдоль одного измерения (оси цепочки) обеспечивается полиионами, остаточный заряд  $-2$  радикала  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  используется прежде всего для формирования связей в двух других измерениях, поэтому  $\bar{Z} = -1$ . В кольцевых силикатах, имеющих тот же радикал и тот же остаточный заряд  $-2$  на три измерения,  $\bar{Z} = -2/3$ . В амфиболах радикал  $[\text{SiO}_{2,75}]^{1,5-}$  обеспечивает остаточный заряд  $-3/2$  на два измерения и  $-3/4$  на одно. В слюдах эти параметры равны соответственно  $[\text{SiO}_{2,5}]^-$ ,  $-1$ ,  $1$ ,  $-1$ . Переход к радикалу  $[\text{SiO}_2]^0$  каркасных силикатов означает стремление остаточного заряда и числа измерений для образования связей вне полииона к нулю, а их отношения — к 1. Таким образом, все силикаты, независимо от степени и типа полимеризации тетраэдров через общие вершины, имеют близкие значения  $\bar{Z} = -1 \pm 1/3$  (рис. 6.2), что объясняет слабую корреляцию между величинами  $\alpha_V$  и  $O/T$  для таких силикатов.

Для соединений с пятивалентными центральными атомами ( $V^{5+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$  и др.)  $\bar{Z} = -1$  для изолированных тетраэдров  $[\text{TO}_4]^{3-}$ ,  $-2/3$  для диортогрупп  $[\text{TO}_{3,5}]^{2-}$ ,  $-1/2$  для цепочек и  $-1/3$  для колец  $[\text{TO}_3]^-$ ,  $-1/4$  для лент  $[\text{TO}_{2,75}]^{0,5-}$  и 0 для слоев  $[\text{TO}_{2,5}]^0$ . То есть увеличение степени полимеризации сопровождается уменьшением величины остаточного заряда из расчета на одно измерение ( $-1$ ,  $-2/3$ ,  $-1/2$ ,  $-1/3$ ,  $-1/4$ , 0) (рис. 6.2). Этим объясняется снижение прочности таких соединений, в частности, возрастание теплового расширения по мере увеличения степени полимеризации (рис. 6.1, а).

В случае соединений с шестивалентными центральными атомами ( $S^{6+}$ ,  $Cr^{6+}$  и др.) величина заряда  $\bar{Z}$  уменьшается с ростом степени полимеризации еще быстрее: для изолированных тетраэдров  $[\text{TO}_4]^{2-}$  заряд равен  $-2/3$ , для двоянных тетраэдров  $[\text{TO}_{3,5}]^-$   $\bar{Z} = -1/3$ , для цепочек и колец  $[\text{TO}_3]^0$   $\bar{Z} = 0$  (рис. 6.2). Так же стремительно должна снижаться и прочность соединений с полимеризованными тетраэдрами  $[\text{T}^{6+}\text{O}_4]$ . Для семивалентных центральных атомов даже в случае изолированных тетраэдров  $[\text{T}^{7+}\text{O}_4]^-$   $\bar{Z} = -1/3$ , а для диортогрупп  $[\text{TO}_{3,5}]^0$   $\bar{Z} = 0$ .

Подобие рис. 6.1, а и 6.2 свидетельствует о правомочности приведенной трактовки: тепловое расширение усиливается при уменьшении величины остаточного заряда радикала из расчета на одно измерение (рис. 6.1, б).

Это не противоречит представлениям о том, что коэффициент объемного теплового расширения координационного полиэдра обратно пропорционален полинговской прочности связей:

$$\alpha_V = 12,0n/(Z_c Z_a S^2), \quad (6.1)$$

где  $Z_c$  и  $Z_a$  — валентность катиона и аниона соответственно;  $n$  — координационное число катиона;  $S^2$  — параметр ионности связи, приблизительно равной 0,5 для кислородных соединений [197].

Рис. 6.2. Зависимость остаточного заряда тетраэдра  $\bar{Z}$ , приходящегося на образование связей в одном измерении пространства вне полииона, от степени полимеризации тетраэдров  $O/T$  для центральных атомов различной валентности.

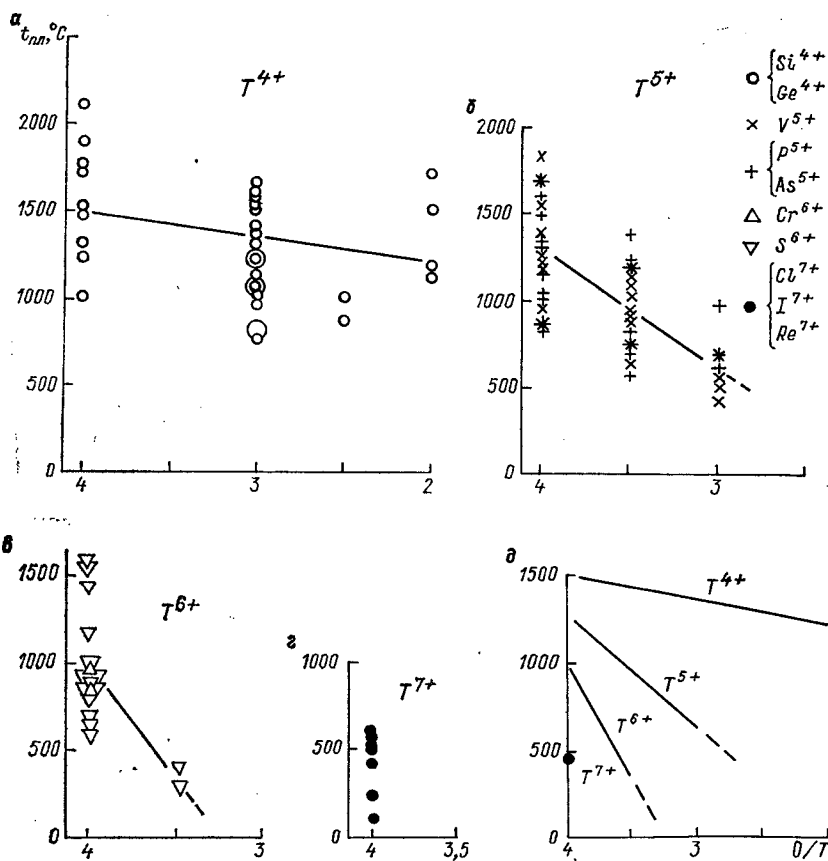
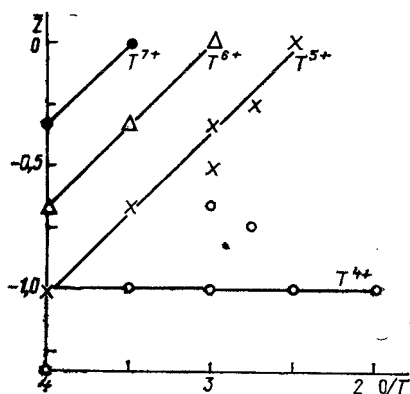


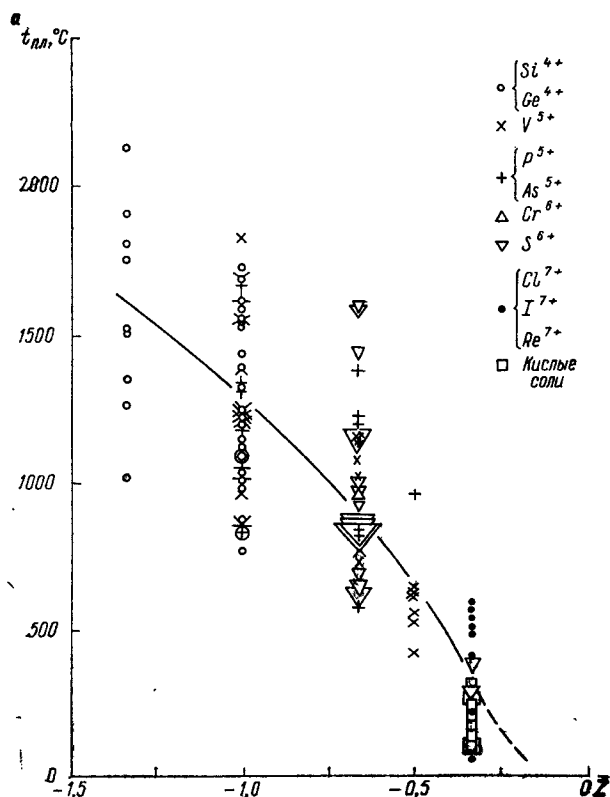
Рис. 6.3. Зависимость температуры плавления кислородных соединений с тетраэдрическими радикалами от степени полимеризации для различных  $T$ -атомов ( $a$ — $г$ ) и сводный график для  $T$ -атомов разной валентности ( $б$ ).

Знаки разной величины использованы при наложениях, они имеют одинаковое значение.

## Температура плавления

Другим свойством, характеризующим прочность химического соединения, является его температура плавления. Известно, что температура плавления вещества и его коэффициент теплового расширения коррелируют между собой [96]: их произведение в первом приближении постоянно для родственных соединений, например, для химических элементов оно равно 0,020 [47]. Температура плавления также является функцией степени полимеризации  $O/T$  (рис. 6.3). Графики на рис. 6.4 свидетельствуют о том, что температура плавления кислородных соединений понижается при уменьшении величины остаточного заряда  $\bar{Z}$  тетраэдра (а) или треугольника (б) и при равных значениях  $\bar{Z}$  в первом приближении не зависит от того, построена структура из треугольников или тетраэдров (в).

По существу графики рис. 6.4 косвенно отражают зависимость температуры плавления кислородных соединений от степени полимеризации треугольников или тетраэдров для центральных атомов различной валентности, т. е. отражают содержание табл. 6.1. Непосредственным, «неискаженным» отражением является табл. 6.3.



В ней на плоскость «валентность атома — отношение  $O/T$ » нанесены осредненные значения температуры плавления кислородных соединений, обладающих заданной валентностью центрального атома и заданным отношением  $O/T$ . В числителе дробей приведены сведения о соединениях с тетраэдрическими радикалами, в знаменателе — с треугольными.

Штриховыми линиями показаны изолинии величины остаточного заряда  $\bar{Z}$ . Видно, что при постоянном значении  $\bar{Z}$  температура плавления имеет одинаковый порядок величин. Так, при  $\bar{Z} = -1/3$  среднее значение температуры плавления  $t_{пл}$  для перхлоратов, периодатов и перренатов, построенных из изолированных тетраэдров  $[T^7+O_4]$ , равно  $440^\circ\text{C}$ ; для нитратов, хлоратов, броматов и иодатов, образованных изолированными треугольниками  $[T^5+O_3]$ ,  $t_{пл} = 330^\circ\text{C}$ ; для пиросульфатов  $[T^6+O_{3,5}]$   $t_{пл} = 350^\circ\text{C}$ . Менее устойчиво тенденция проявляется для среднезарядных  $T$ -атомов —  $t_{пл} = 920^\circ\text{C}$  для боратов.

При увеличении заряда  $\bar{Z}$  до  $-2/3$  температура плавления возрастает до  $1010^\circ\text{C}$  для ортосульфатов и ортохроматов  $[T^6+O_4]$ ;  $1020^\circ\text{C}$  для карбонатов, сложенных изолированными треугольными радикалами  $[T^4+O_3]$ ;  $950^\circ\text{C}$  для пированадатов, пирофосфатов и пироарсенатов  $[T^5+O_{3,5}]$ . Дальнейшее усиление связей вне

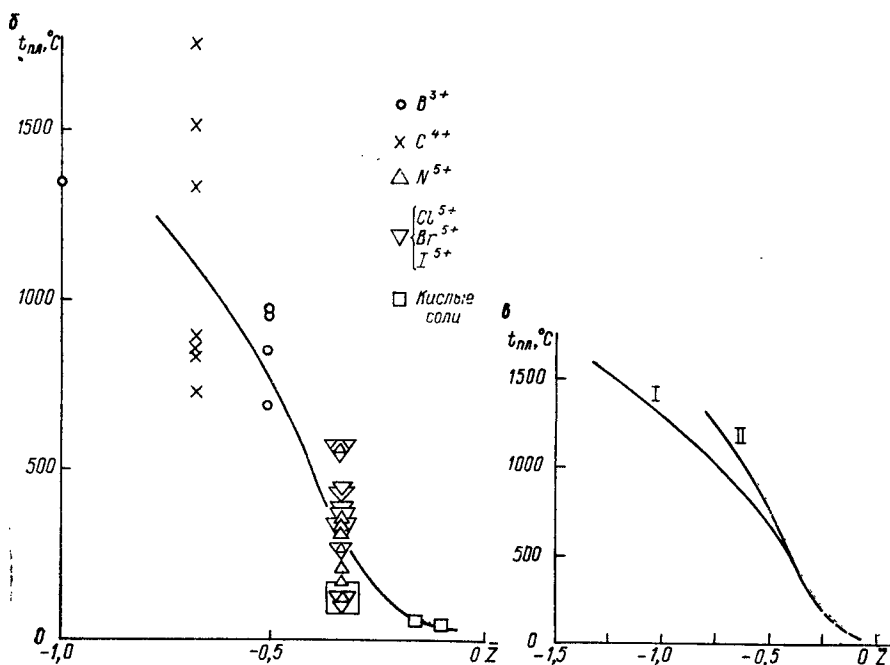


Рис. 6.4. Зависимость температуры плавления от величины заряда  $\bar{Z}$  для кислородных соединений с тетраэдрическими (а) и треугольными (б) радикалами и сводный график для тетраэдров (I) и треугольников (II) (в).

Знаки разной величины использованы при наложениях, они имеют одинаковое значение.

ТАБЛИЦА 6.3

Средние значения температуры плавления ( $^{\circ}\text{C}$ ) кислородных соединений, обладающих различной степенью полимеризации О/Т тетраэдрических (числители дробей) и треугольных (знаменатели) радикалов при различной валентности центральных атомов

Штриховые линии — изолинии заряда  $\bar{Z}$ ; в скобках — число соединений, по которым проведено осреднение.

Радикал	Валентность центрального атома			
	4+ Силикаты, германаты	5+ ванадаты, фосфаты, арсенаты	6+ Сульфаты	7+ перхлораты, перренаты
	2+	3+ Бораты	4+ Карбонаты	5+ нитраты, хлораты, броматы, иодаты
$\frac{T_{0,4}}{T_{0,3}}$	$\frac{1650(14)}{1}$	$\frac{1250(18)}{1340(1)}$	$\frac{1010(15)}{1020(8)}$	$\frac{440(8)}{330(18)}$
$\frac{T_{0,3,5}}{T_{0,2,5}}$	$\frac{1510(5)}{1}$	$\frac{950(19)}{1}$	$\frac{350(2)}{1}$	
$\frac{T_{0,3}}{T_{0,2}}$	$\frac{1260(18)}{1}$	$\frac{630(8)}{1150(1)}$		
		$\frac{920(3)}{1}$		

полииона ( $\bar{Z} = -1$ ) повышает тугоплавкость соединений:  $1250^{\circ}\text{C}$  для ортованадатов, ортофосфатов, ортоарсенатов [ $T^{5+}\text{O}_4$ ];  $1340^{\circ}\text{C}$  для боратов, построенных из изолированных треугольников [ $T^{3+}\text{O}_3$ ];  $1510^{\circ}\text{C}$  для пиросиликатов [ $T^{4+}\text{O}_{3,5}$ ];  $1260^{\circ}\text{C}$  для метасиликатов [ $T^{4+}\text{O}_3$ ] цепочечного строения. Еще большей величине заряда  $\bar{Z} = -4/3$  соответствуют тугоплавкие ортосиликаты [ $T^{4+}\text{O}_4$ ] — для них  $t_{\text{пл}} = 1650^{\circ}\text{C}$ .

Приведенные закономерности имеют характер тенденций. Наиболее устойчиво они проявляются для соединений с высокозарядными центральными атомами.

Исключения возможны под влиянием индивидуальных особенностей кристаллического строения. Так, в структуре талька весь остаточный заряд радикала  $[\text{SiO}_{2,5}]^-$  слоя тетраэдров используется для связи с таким же соседним слоем через слой октаэдров  $\text{MgO}_6$  с образованием прочных трехслойных электронейтральных пакетов. Слабые остаточные связи между пакетами и определяют хорошо известную низкую прочность талька. Видим, что прочность талька также определяется наименее прочными связями, но ни заряд  $Z$ , ни заряд  $\bar{Z}$  для радикала слоя не характеризуют эти связи;

мерой прочности талька может служить остаточный заряд пакета, построенного из двух тетраэдрических слоев и заключенного между ними слоя октаэдров.

#### 6.4. ВЫВОДЫ

Прочность химического соединения определяется энергией его наименее прочных связей.

Для соединений, построенных из радикалов, наименее прочными являются связи вне радикалов, поэтому прочность таких соединений обычно снижается по мере уменьшения величины остаточного заряда  $\bar{Z}$  радикалов, приходящегося на образование связей в одном измерении вне полииона. С понижением прочности соединения уменьшаются его температура плавления и твердость, возрастают тепловое расширение, сжимаемость, растворимость и т. п. Наиболее устойчиво эта тенденция проявляется в случае высокозарядных центральных атомов.

В частности, анализ экспериментальных данных для кислородных соединений с треугольными и тетраэдрическими радикалами показал, что тепловое расширение возрастает, а температура плавления понижается по мере уменьшения величины остаточного заряда радикала  $\bar{Z}$ , и что при равных значениях  $\bar{Z}$  температура плавления практически не зависит от типа центрального атома, его валентности и типа радикала (треугольник или тетраэдр).

Выявленные зависимости являются в настоящее время наиболее общими. Такая единая зависимость описывает влияние анионных группировок на свойства боратов, карбонатов, нитратов, силикатов, фосфатов, сульфатов, перманганатов и многих других классов химических соединений. Следствием общности зависимости является большой разброс экспериментальных данных. К уменьшению разброса может привести учет влияния катионов.

Анализу таких зависимостей для кислородных соединений способствует кристаллохимическая систематика, осуществленная по признакам валентности центральных атомов и по степени полимеризации треугольников или тетраэдров через общие вершины. В табл. 6.1 и 6.3 направлением понижения прочности соединений является диагональ, проходящая из левого верхнего угла в правый нижний. Наиболее устойчиво эта тенденция проявляется в соединениях с высокозарядными центральными атомами.

С таких наиболее общих зависимостей может начинаться рассмотрение проблемы «состав — структура — свойства» вещества в курсе кристаллохимии.

Уменьшение величины остаточного заряда  $\bar{Z}$  и связанное с этим снижение прочности соединений, отвечающих более высоким степеням полимеризации, оказываются одной из причин ограниченного проявления полимеризации в соединениях с высокозарядными центральными атомами, например в фосфатах, арсенатах, ванадатах ( $T^{5+}$ ), весьма ограниченного — в сульфатах, хроматах ( $T^{6+}$ ) и отсутствия полимеризации в известных перманганатах, перхлоратах, периодатах и т. п. ( $T^{7+}$ ).

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИЙ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

### 7.1. ВВЕДЕНИЕ

Основными параметрами существования вещества Земли являются температура, давление и химический состав. Сравним деформации кристаллических структур, вызываемые изменением этих параметров. Таким деформациям подвержены все природные и синтетические объекты. Знание деформаций способствует пониманию глубинных процессов Земли; остаточные деформации служат основой создания геологических термометров и барометров.

Несмотря на различную природу факторов температуры, давления и химического состава, вызываемые ими деформации структуры кристаллов нередко проявляют черты подобия. Такое подобие известно для термических и барических деформаций и выявлено в данной работе для термических и химических деформаций.

В настоящей главе приводятся примеры подобия структурных деформаций различной природы, рассматриваются природа и степень подобия, развиваются приемы количественного описания деформаций и их сопоставления между собой в рамках динамической ( $t - p - X$ ) кристаллохимии.

Возможность использования подобия структурных деформаций разной природы для предсказания неизученных деформаций позволяет рассматривать подобие деформаций не только как обобщение экспериментальных данных, но и как прием исследования кристаллов.

### 7.2. ПРИЕМЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПИСАНИЯ И СОПОСТАВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

По мере накопления информации о деформациях кристаллических структур все актуальнее становится вопрос о способах компактного представления результатов измерения с целью их хранения, анализа и обобщения. По аналогии с коэффициентами теплового расширения (см. п. 2.7) можно использовать понятия коэффициентов деформаций иной природы, например химических [104, 105, 109, 112].

*Коэффициент химической деформации*  $\gamma_a$  ( $\%^{-1}$ ) — относительное приращение параметра  $a$  при увеличении концентрации  $X$  (%) замещающего элемента на 1 %:

$$\gamma_a = (1/a) (da/dX). \quad (7.1)$$

Под параметром  $a$  подразумеваются любой из линейных или угловых параметров решетки, межатомные расстояния в структуре, углы связей и т. п. Вычисление по формуле (7.1) требует знания зависимости  $a = f(X)$ . Практически расчет можно вести также в форме

$$\gamma_a = (1/a_1) [(a_2 - a_1)/(X_2 - X_1)], \quad (7.1a)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — значения параметра  $a$  при концентрациях  $X_1$  и  $X_2$  соответственно.

Широко используется коэффициент барической деформации  $\beta_a$  (бар<sup>-1</sup>) — относительное приращение параметра  $a$  при увеличении давления  $p$  на 1 бар:

$$\beta_a = - (1/a) (da/dp). \quad (7.2)$$

При вычислении главных значений тензора химических, барических или иных деформаций кристаллической структуры могут быть использованы формулы (2.6) — (2.9).

Количественное сопоставление различных по природе деформаций можно проводить в форме вычисления их взаимных эквивалентов. За единицу измерения удобно принять, например, деформацию структуры, вызываемую изменением температуры на 1 °C, т. е. коэффициент теплового расширения. Пусть для некоторого параметра  $a$  коэффициент теплового расширения  $\alpha_a = 5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (на 1 °C), а коэффициент деформации при замещении атомов  $A$  атомами  $B$  равен  $\gamma_a = 100 \cdot 10^{-6} \%^{-1}$  (на 1 %). Следовательно, введение 1 % примеси изменяет параметр  $a$  так же, как повышение температуры кристалла на 20 °C: отношение  $\gamma/\alpha = 100/5 = 20 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot (\% \text{ ат.})^{-1}$ . Величину

$$\gamma/\alpha [^\circ\text{C} \cdot (\% \text{ ат.})^{-1}], \quad (7.3)$$

равную отношению коэффициента химических деформаций к коэффициенту термических деформаций, назовем *термическим эквивалентом химических деформаций* данной структуры по параметру  $a$  при данном изоморфном замещении  $A \rightarrow B$ .

Аналогично определяется *барический эквивалент термических деформаций*

$$\alpha/\beta (\text{бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}) \quad (7.4)$$

и т. п.

### 7.3. О ПОДОБИИ ДЕФОРМАЦИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Известно, что термические и барические деформации кристаллов проявляют черты подобия: при повышении температуры и понижении давления вещество обычно расширяется, координационные числа атомов уменьшаются и т. п. Приведем примеры подобия термических и химических деформаций. Подбор таких примеров осложняется тем, что наиболее показательными являются анизотропные деформации трудных для исследования низкосимметрич-



ных кристаллов и что для каждого анализируемого вещества должны быть изучены деформации различной природы.

**Бадделейт  $ZrO_2$**  (см. п. 3.5.4) [109]. Основными чертами термических деформаций моноклинной структуры бадделейта являются значительное расширение вдоль оси  $c$ , меньшее вдоль оси  $a$  и близкое к нулевому вдоль  $b$ , угол  $\beta$  при этом стремится к прямому (рис. 7.1,  $a$ ). При  $\sim 1000^\circ C$  деформации завершаются скачкообразным моноклинно-тетрагональным превращением. Черты термических деформаций воспроизводятся в химических деформациях, вызванных вхождением в структуру бадделейта изоморфной примеси церия (рис. 7.1,  $b$ ).

**Ряд ферберит—гюбнерит  $FeWO_4$ — $MnWO_4$**  (см. п. 3.12) [81]. С повышением температуры кристаллическая структура вольфрамитов  $(Fe, Mn)WO_4$  деформируется в общих чертах так же (рис. 7.2,  $a$ ), как и при изоморфном замещении в них ионов  $Fe^{2+}$  (радиус 0,80 Å) ионами  $Mn^{2+}$  (0,91 Å) (рис. 7.2,  $b$ ); при этом расширение структуры примерно одинаково вдоль всех осей моноклинной ячейки. Наиболее чувствительным к замещению ионов параметром оказывается диагональное направление, которое находят в результате вычисления главных осей тензора деформаций.

**Диопсид.** Структура диопсида  $CaMgSi_2O_6$  при понижении давления деформируется в общих чертах так же, как при повышении температуры (рис. 7.3) [112]. Средний барический эквивалент термических деформаций  $\alpha/\beta$  структуры диопсида равен  $37 \text{ бар} \cdot ^\circ C^{-1}$  (табл. 7.1); это означает, что понижение давления на 37 бар деформирует структуру диопсида в общих чертах так же, как повышение температуры на  $1^\circ C$ . Близость эквивалентов для отдельных параметров к среднему по всей структуре значению эквивалента  $\alpha/\beta$  характеризует степень подобия деформаций, происходящих при изменении температуры и давления.

**Альбит, рутил.** Р. Хейзен и Л. Фингер [197] использовали иной способ для иллюстрации «обратных» изменений структурных параметров с температурой и давлением (рис. 7.4,  $a$ ) и привели примеры проявления таких отношений в альбите (рис. 7.4,  $b$ ) и их отсутствия в рутиле (рис. 7.4,  $в$ ).

**Ванадатные аналоги пироксенов** (см. п. 3.9) [15, 109, 117]. Параметры моноклинной ячейки  $M_2V_2O_6$ , где  $M=Li, Na$ , представлены на рис. 7.5 в функции от температуры ( $a$ ) и химического состава ( $b$ ). Основными чертами деформаций при нагревании и замещении лития натрием являются минимальное расширение вдоль пироксеновых цепей тетраэдров  $VO_4$  (ось  $c$ ), максимальное расширение вдоль оси  $b$  и промежуточное вдоль  $a$ ; угол  $\beta$  при этом стремится к прямому. Главные значения тензоров этих двух деформаций и эквиваленты  $\gamma/\alpha$  подтверждают подобие (см. табл. 7.1).

**Клинопироксены.** Анализ структурных деформаций силикатов и ванадатов приводит к важному для пироксенов обобщению. Деформации кристаллов клинопироксенового строения определяются прежде всего перестройкой полиэдра  $M2$  (рис. 7.6,  $a$ ). При этом раскрывается структурная сторона подобия термических ( $b$ ) и

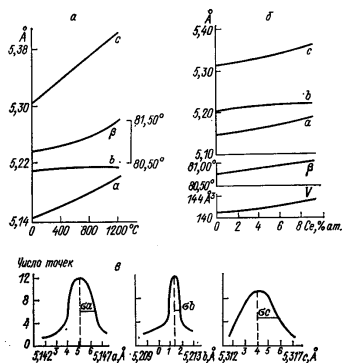
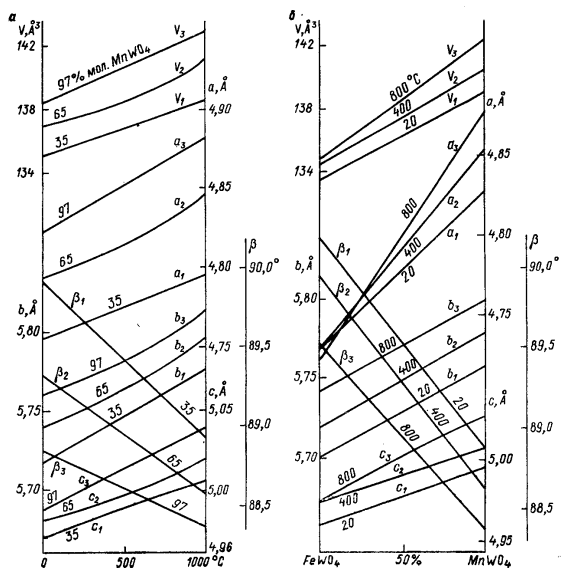


Рис. 7.1. Вариации параметров моноклинной ячейки бадделита  $ZrO_2$  при нагревании (а), изоморфном замещении Zr—Ce (б) и в природных образцах из Ковдорского массива (в).

Рис. 7.2. Зависимость параметров моноклинной ячейки вольфрамитов (Fe, Mn)  $WO_4$  от температуры (а) при разных содержаниях  $MnWO_4$  и от катонного состава (б) при разных температурах.



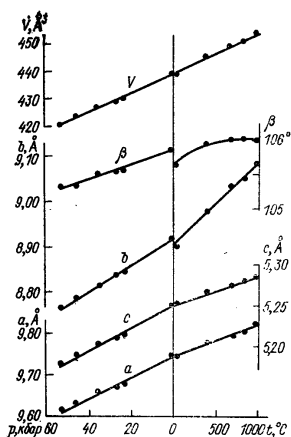


Рис. 7.3. Зависимость параметров элементарной ячейки диопсида от давления и температуры.

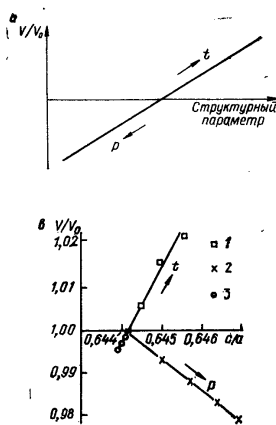
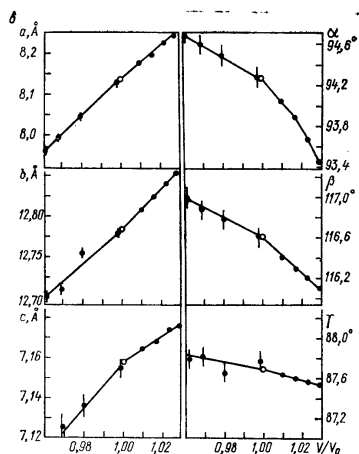


Рис. 7.4. К вопросу об «обратных» изменениях структурных параметров с температурой и давлением [197].

$a$ —идеальный случай;  $b$ —пример обратных изменений в низком альбите;  $c$ —пример отсутствия обратных изменений в рутиле.

1—повышение температуры; 2—повышение давления; 3—криогенные температуры.



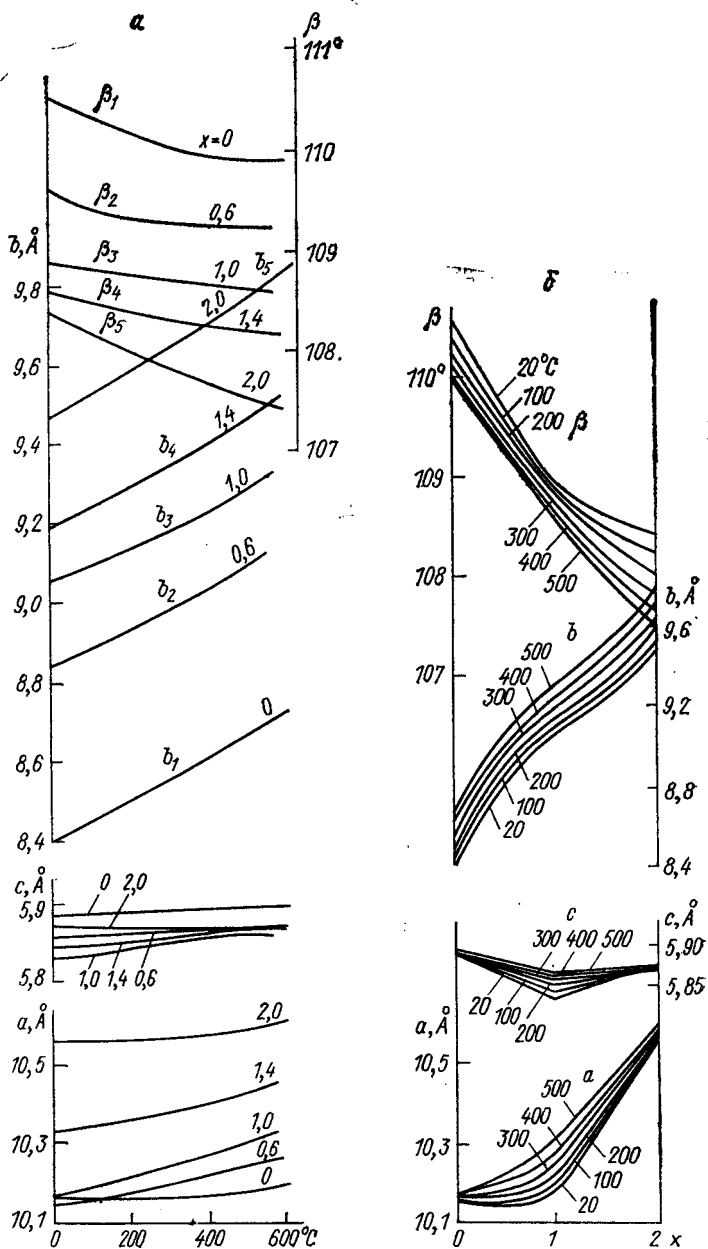


Рис. 7.5. Зависимость параметров моноклинной ячейки ванадатных аналогов клинопироксенов  $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$  от температуры (а) при разных значениях  $x$  и от катионного состава (б) при разных температурах.

ТАБЛИЦА 7.1

Коэффициенты термических  $\alpha$ , барических  $\beta$  и химических  $\gamma$  деформаций, а также барические эквиваленты термических деформаций  $\alpha/\beta$  и термические эквиваленты химических деформаций  $\gamma/\alpha$  некоторых кристаллов

Минерал, соединение	Тип коэффициента	Значения коэффициентов вдоль осей тензора деформаций			Среднее по структуре
		11	22	33	
Диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$\alpha, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	10	20	3	11
	$\beta, 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$	0,33	0,33	0,14	0,27
	$\alpha/\beta, \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	30	61	21	37
$\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$ (структурный тип диопсида)	$\alpha, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	20	60	—6	25
	$\gamma, 10^{-5} (\% \text{ ат.})^{-1}$ (замещение $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$ в $M2$ )	17	70	—15	24
	$\gamma/\alpha, ^\circ\text{C} \cdot (\% \text{ ат.})^{-1}$	9	12	25	15

барических ( $\beta$ ) деформаций диопсида, а также термических ( $\alpha$ ) и химических ( $\gamma$ ) деформаций метаванадатов.

**Сопоставление объемов.** Количественное сопоставление структурных деформаций различной природы способствует созданию

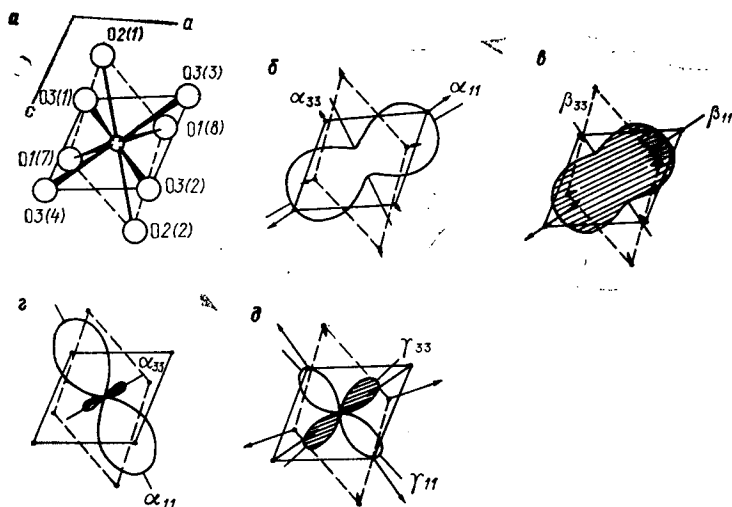


Рис. 7.6. Подобие структурных деформаций различной природы для соединений клинопироксенового строения.

$a$  — координационный полиэдр  $M2$ , определяющий деформации решетки;  $б$  — термические деформации диопсида;  $в$  — барические деформации диопсида;  $г$  — термические деформации ванадата  $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_6$ ;  $д$  — химические деформации  $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_6$  (замещение  $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$  в  $M2$ ). Стрелками обозначены приращения длин связей  $\Delta l$  в  $M2$ , умноженные на 10 для термических и барических деформаций и на 5 для химических деформаций. Фигуры соответствующих деформаций даны для кристаллической решетки. Вычисления  $\Delta l$  и фигур деформаций велись в соответствии с данными указанных публикаций:  $б$  — [168],  $в$  — [214],  $г$  — [15],  $д$  — [117, 194, 18].

общей теории деформаций кристаллических веществ. В частности, Р. Хейзен показал [195, 197], что для координационных полиэдров, образованных существенно ионными связями, изменения объема полиэдров с температурой, давлением и химическим составом могут быть приближенно представлены как функции расстояния  $d$  катион — анион, координационного числа  $n$  катиона, радиуса  $R$  катиона, формальных зарядов катиона и аниона  $Z_c$  и  $Z_a$  и степени ионности связи  $S^2$  ( $\alpha_v$ , °C<sup>-1</sup>;  $\beta_v$ , бар<sup>-1</sup>;  $X$  — атомная доля большего катиона):

$$\alpha_v = (1/V) (\partial V / \partial t) \approx [12,0n / (S^2 Z_c Z_a)] \cdot 10^{-6}; \quad (7.5)$$

$$\beta_v = (-1/V) (\partial V / \partial p) \approx [0,133d^3 / (S^2 Z_c Z_a)] \cdot 10^{-6}; \quad (7.6)$$

$$\gamma_v = (1/V) (\partial V / \partial X) \approx 3 (R_2 - R_1) / d, \quad (7.7)$$

откуда

$$\alpha / \beta \approx 90n / d^3. \quad (7.8)$$

**О природе подобия деформаций.** Температура и гидростатическое давление являются скалярными величинами. Это означает, что тепловое воздействие на изотропное тело, как и воздействие гидростатического давления, осуществляется одинаково во всех направлениях, т. е. «поля» температуры и давления являются изотропными. Результат скалярного воздействия на кристалл определяется структурой кристалла. Поэтому скаляры различной природы вызывают в той или иной степени сходные деформации кристалла.

Деформации отражают изменения относительных свойств атомов: их размера (главным образом за счет изменения амплитуды тепловых колебаний и сжимаемости), направленности связей и т. п. Такие изменения можно произвести непосредственной заменой атомов в структуре, т. е. путем изоморфных замещений. Отмечалось [104, 185, 105], что во многих случаях кристалл при этом подвергается в первом приближении скалярному, точнее квазискалярному, воздействию и может в деформациях проявить свое строгие. В ряде случаев, например при внедрении изоморфной примеси в межслоевые пространства или в каналы структуры, условие квазискалярности воздействия не выполняется.

О подобии термических и барических деформаций кристаллов свидетельствуют не только сведения об изменении параметров решетки, но и результаты структурных исследований, выполненных пока в основном для важнейших породообразующих минералов, которые относятся чаще всего к кислородным соединениям.

Р. Хейзен и Ч. Прюитт [198] считают, что подобие проявляется в соединениях, которые содержат полиэдры с приблизительно одинаковыми отношениями  $\alpha / \beta$ . Р. Хейзен и Л. Фингер [197] относят к таким соединениям также те, которые содержат один из полиэдров более жесткий (например, силикаты) по сравнению с другими полиэдрами с близкими  $\alpha / \beta$ . Д. Ю. Пушаровский [80] полагает, что эффект «обратных» изменений относится скорее к средним расстояниям катион — анион, среди индивидуальных же связей нередко прослеживается большее расширение наименее сжимаемых связей.

Рутил (см. рис. 7.4, в) дает пример резкого нарушения подобия, что связывается с высокой долей ковалентных связей в нем. Отмечалось, что межатомное электростатическое взаимодействие, которое носит ненаправленный характер, мало зависит от температуры и давления, тогда как степень ковалентности отдельных связей может существенно меняться с изменением этих параметров [196], причем изменения при высоких температурах и высоких давлениях имеют разный характер [80]. «Именно это может оказаться главной причиной того, что в структурах с высокой долей ковалентности в связях (рутил, ильменит) отсутствие обратной корреляции между сжатием и расширением носит наиболее резкий характер. Вместе с тем в более ионных соединениях, содержащих низкозарядные одно- и двухвалентные катионы (Ca, Mg, Fe<sup>2+</sup>, K), более высока структурно-геометрическая роль ненаправленных электростатических сил, что позволяет проявляться обратной связи между сжатием и расширением» [80, с. 141].

Вопрос о подобии структурных деформаций различной природы находится в стадии разработки. В настоящее время можно полагать, что подобие проявляется как тенденция прежде всего в соединениях с существенно ионными связями: повышение температуры деформирует кристаллическую структуру в общих чертах подобно понижению гидростатического давления или изоморфному замещению элементов структуры элементами большего размера; при замещениях в резко анизотричных позициях структуры или при иных нарушениях квазискалярности воздействия подобие ослабляется или отсутствует [105, 114].

#### **7.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДОБИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ**

Подобие деформаций кристаллов при изменении температуры, давления и химического состава позволяет переносить информацию с изученных деформаций на неизученные как для отдельных соединений, так и для закономерностей в целом.

#### **Аномальные деформации кристаллов**

К аномальным деформациям отнесем сжатие при нагревании и расширение при сдавливании.

Тенденция подобия термических и барических деформаций кристаллов позволяет на основании результатов исследования термических деформаций (см. п. 4.9) предположить следующее [109]. По мере осуществления экспериментальных исследований барических деформаций станут частыми находки кристаллов, обладающих положительными линейными барическими деформациями по отдельным направлениям. Поскольку удельный объем кристаллов уменьшается при повышении давления (принцип Ле Шателье), то такие кристаллы, по-видимому, встречаются реже, чем

кристаллы, проявляющие отрицательное тепловое расширение. Они отсутствуют в высшей категории, редки в средней и являются нормой среди косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов.

В моноклинных кристаллах расширение при сдавливании возможно прежде всего в плоскости моноклинности вблизи биссектрисы угла моноклинности в случае уменьшения угла при увеличении давления и вблизи нормали к биссектрисе — в случае увеличения угла. Причем вероятность этого ожидается тем большей, чем в большей степени изменяется угол моноклинности при изменении давления (чем больше коэффициент  $\beta_\beta$ ) в кристаллах с одинаковой прочностью связей; вероятность возрастает при переходе от кристаллов со слабыми связями к кристаллам с прочными связями при постоянных коэффициентах  $\beta_\beta$ .

В триклинных кристаллах расширение при сдавливании может предпочтительно проявляться (аналогично моноклинным кристаллам) вблизи биссектрисы (или нормали к ней) того угла элементарной ячейки, который при изменении давления меняется в большей степени.

Аномальными деформациями при изоморфных замещениях можно назвать сжатие при замене меньших элементов структуры большими (или расширение при замене больших элементов меньшими) и аналогично распространить на них приведенные закономерности.

Подобие структурных деформаций различной природы позволяет ожидать, что, как и в случае термических деформаций и превращений (см. п. 5.7), проявляется преемственность барических деформаций и полиморфных превращений, химических деформаций и морфотропных превращений и т. п. То есть использование основ теории термических деформаций позволяет решать задачи, выходящие за рамки температурных исследований.

### **Стабилизация высокотемпературных фаз как проявление подобия фазовых превращений различной природы**

В этом разделе анализируется слабо изученный аспект подобия фазовых превращений различной природы — стабилизация фаз высоких температур химическими примесями. Предлагается способ априорной оценки требуемого количества стабилизатора. Рассмотрим пример.

При комнатной температуре стабильна моноклинная фаза  $ZrO_2$ , примесь церия стабилизирует высокотемпературную тетрагональную модификацию [104] (см. п. 3.5.4). Введение ионов  $Ce^{4+}$  ( $R = 0,88 \text{ \AA}$ ) в структуру  $ZrO_2$  вместо  $Zr^{4+}$  ( $R = 0,82 \text{ \AA}$ ) увеличивает средний радиус катиона, в результате чего, как и при повышении температуры, структура деформируется в направлении изменения координации катиона с 7 на 8 (см. п. 3.5.4 и рис. 5.3). В обоих случаях деформация завершается сменой координации — моноклинно-тетрагональным превращением. Для  $ZrO_2$  превраще-



ние начинается при 1150 °С и заканчивается при 1250 °С; введение 5 % мол.  $\text{CeO}_2$  стабилизирует 32 % вещества в тетрагональной форме уже при комнатной температуре, температура полного превращения в тетрагональную фазу понижается до 920 °С; введение 10 % мол.  $\text{CeO}_2$  стабилизирует 51 % тетрагональной фазы, превращение завершается при 870 °С; 13 % мол.  $\text{CeO}_2$  и более полностью стабилизируют тетрагональную фазу диоксида циркония в комнатных условиях.

Таким образом, для полного моноклинно-тетрагонального превращения  $\text{ZrO}_2$  требуется повысить температуру относительно 20 °С на 1230 °С или ввести 13 % ат. Се. Дробь  $1230/13 = 95 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot (\% \text{ ат.})^{-1}$  показывает, что введение 1 % ат. Се в структуру диоксида циркония способствует его моноклинно-тетрагональному превращению так же, как и повышение температуры на 95 °С. Эта дробь имеет такой же смысл для полиморфных превращений, какой имеет термический эквивалент  $\gamma/\alpha$  для химических деформаций. Для кристаллов  $(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$  отношение  $\gamma/\alpha_{\text{ср}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot (\% \text{ ат.})^{-1}$  [109] близко к полученному значению  $95 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot (\% \text{ ат.})^{-1}$ .

Вычисление количества стабилизатора требует знания коэффициентов термических и химических деформаций анализируемых кристаллов. Накопление сведений о структурных деформациях создает основу для таких вычислений, а также для решения иных задач, связанных с пониманием общности деформаций различной природы.

### Критерии структурного типоморфизма

Параметры структуры минерала, чувствительные к условиям его образования и преобразования, — критерии структурного типоморфизма — можно выявлять, используя тенденцию подобию деформаций кристаллов при изменении температуры, давления и химического состава.

Отмечалось, что основными чертами термических деформаций моноклинной структуры бадделеита  $\text{ZrO}_2$  являются значительное расширение вдоль оси  $c$ , меньшее — вдоль  $a$  и близкое к нулевому вдоль  $b$ , угол  $\beta$  при этом стремится к прямому (см. рис. 7.1,  $a$ ). Черты термических деформаций воспроизводятся в деформациях структуры бадделеита, вызванных вхождением в нее изоморфной примеси церия (см. рис. 7.1,  $b$ ). Проявились они и при исследовании природных образцов бадделеита. На рис. 7.1,  $a$  представлены кривые распределения для линейных параметров ячейки бадделеита Ковдорского массива (31 образец). Видно, что стандартное отклонение от среднего значения максимально для параметра  $c$ , меньше для  $a$  и минимально для  $b$ . В условиях приблизительно равноточных измерений это означает, что из трех линейных параметров ячейки бадделеита в изученных образцах наиболее склонны к изменению параметры  $c$  и  $a$  и менее склонен параметр  $b$ . По этой причине при анализе структурных типоморфных особенностей бадделеита предпочтение отдавалось параметрам  $c$  и  $a$  [109].

Для касситерита основная черта деформации структурными примесями  $\gamma_c > \gamma_a$  [114] проявляется и в термических деформациях (см. табл. 3.11).

### 7.5. ВЫВОДЫ

Поскольку деформации структуры кристалла в той или иной мере отражают особенности деформируемой структуры, то деформации, происходящие под воздействием различных факторов, проявляют черты подобия.

Деформации структуры кристалла, вызываемые скалярными или квазискалярными воздействиями, имеют наибольшие предпосылки для проявления подобия.

В частности, наблюдается следующая тенденция, по крайней мере для соединений с существенно ионной связью. Повышение температуры деформирует кристаллическую структуру в общих чертах подобно понижению гидростатического давления или изоморфному замещению элементов структуры элементами большего размера; при замещениях в резко анизотричных позициях структуры или при иных нарушениях квазискалярности воздействия подобие ослабляется или отсутствует.

Подобие структурных деформаций позволяет предсказывать закономерности неизученных деформаций, такие как положение о резкой анизотропии барических и химических деформаций косоугольных кристаллов, вплоть до проявления аномальных деформаций (расширения по отдельным направлениям при сдавливании и сжатия при замене меньших элементов структуры большими); о преемственности перестройки структуры в процессе барических деформаций и полиморфных превращений, химических деформаций и морфотропных превращений и т. п.

Можно ожидать, что дальнейшие успехи в сравнительном исследовании структурных деформаций различной природы будут связаны с изучением межатомных связей и анизотропии тепловых колебаний атомов в функции от параметров существования.

## ГЛАВА 8

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

#### 8.1. ВВЕДЕНИЕ

Области использования сведений о термических фазовых превращениях и деформациях кристаллов многообразны, как многообразны высокотемпературные процессы, протекающие при

участии кристаллических фаз. Хорошо известно, что коэффициент теплового расширения  $\alpha$  является одной из немногих термодинамических функций, доступных непосредственному измерению. Входя в фундаментальные термодинамические уравнения, коэффициент  $\alpha$  способствует изучению полей устойчивости фаз и определению направления протекания процессов в различных зонах Земли.

Примеры, приведенные в данной главе, посвящены иным аспектам практического использования сведений о тепловом расширении. Повышенная температура характерна для зон вулканизма и приповерхностного контактового метаморфизма, а в сочетании с повышенным давлением — для зон регионального метаморфизма, для импактных образований в кратерах метеоритов и трубках взрыва и т. п. При высокой температуре протекают многие промышленные и лабораторные процессы. Знание термических фазовых превращений и деформаций вещества способствует пониманию высокотемпературных природных процессов, а также поиску оптимальных технологий создания термостойких материалов с заданными свойствами и определению условий их эксплуатации.

## **8.2. О СООТНОШЕНИИ ТЕПЛОвого РАСШИРЕНИЯ И БАРИЧЕСКОГО СЖАТИЯ КРИСТАЛЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И ЗЕМНЫХ ОБОЛОЧЕК**

Представляет интерес сопоставление двух наиболее распространенных компонент глубинных процессов: теплового расширения и барического сжатия земных оболочек, строже говоря — термических и барических деформаций, или  $t-p$ -деформаций. Знание их соотношения позволило бы оценить направленность и величину изменения объема и плотности пород за счет  $t-p$ -деформаций в разных оболочках и сравнить эти объемные эффекты с эффектами глубинных фазовых переходов.

Накопленная в последние годы информация позволяет сделать попытку такого сопоставления [115, 116]. Сведения о расширении и сжимаемости взяты главным образом из справочников [89, 209]. Осредненные и нередко дискуссионные (особенно для нижней мантии) данные о фазовых переходах и распределении температуры и давления в земных оболочках приведены по А. Е. Рингвуду.

Термические и барические деформации кристаллов кислородных соединений в общих чертах подобны друг другу. «Направление максимальной сжимаемости обычно близки к ориентировке максимального теплового расширения, так что одновременное изменение температуры и давления в одном и том же направлении приводит к частичному уничтожению их воздействия» [89, с. 82]. Примером может служить диопсид (см. рис. 7.3).

Оценим степень взаимного уничтожения деформирующего воздействия температуры и давления на кристаллы. При этом используем понятие барического эквивалента термических деформа-

ций  $\alpha/\beta$  (бар $\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ ). В работе Р. Хейзена и Л. Фингера [197] приведены величины  $\alpha/\beta$  для объема координационных полиэдров. Эти данные в общем случае не могут быть перенесены на весь кристалл. Поскольку геологические процессы определяются поведением кристаллического вещества как твердого тела, то в данной работе анализируются значения  $\alpha/\beta$  для объема кристалла в целом.

Термические деформации вещества обычно возрастают при повышении температуры от практически нулевых при 0 К ( $-273^{\circ}\text{C}$ ) до максимальных вблизи точки плавления. Барические деформации уменьшаются с ростом давления. Иными словами, каждое вещество при различных  $t-p$ -параметрах имеет разные коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  и, следовательно, в общем случае различные отношения  $\alpha/\beta$ . При одновременном изменении температуры и давления следует учитывать также взаимную обусловленность воздействия температуры и давления на размеры кристаллов: тепловое расширение слабеет с ростом давления, барическое сжатие увеличивается с температурой.

Таким образом, величины  $\alpha/\beta$  изменяются с изменением  $t-p$ -параметров. Поэтому их анализ должен проводиться для конкретных значений температуры и давления. Важная точка на  $t-p$ -плоскости соответствует атмосферным условиям ( $p = 1$  бар,  $t = 20^{\circ}\text{C}$ ), для которых к настоящему времени накоплена наибольшая информация о тепловом расширении и барическом сжатии кристаллических веществ.

**Кристаллические вещества в атмосферных условиях.** В табл. 8.1 приведены величины  $\alpha/\beta$  для разнообразных веществ, а также использованные для их вычисления значения  $\alpha$  и  $\beta$  при  $20^{\circ}\text{C}$  и 1 бар, которые взяты главным образом из работ [89, 209]. Эквиваленты  $\alpha/\beta$  варьируют в широких пределах 6—75 бар $\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ , т. е. различаются более чем на порядок, и можно ожидать увеличения различий при расширении круга веществ. Вещества в таблице расположены в порядке убывания плотности. Выявляется неустойчивая корреляция: эквивалент  $\alpha/\beta$  возрастает при увеличении плотности вещества.

**Минералы различных зон Земли.** Современные представления о внутреннем строении нашей планеты и минеральном составе ее различных зон приведены в табл. 8.2 в соответствии с недавним обзором В. В. Доливо-Добровольского, составленным в основном по результатам работ А. Е. Рингвуда и Т. Барта. Для указанных минералов значения  $\alpha/\beta$  взяты из табл. 8.1, а в случае их отсутствия приведены данные для родственных соединений. Минералы, для которых  $\alpha/\beta$  неизвестны, вычитались из состава зоны при вычислении среднего значения градиента для этой зоны.

Средневзвешенные значения  $\alpha/\beta$  и интервалы изменения (указаны в скобках) эквивалентов в пределах зон следующие (бар $\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ ): 13 (7—29) для гранитно-метаморфического слоя, 20 (8—29) для гранулитно-базитового слоя, 29 (23—31) для верхней

ТАБЛИЦА 8.1

**Барические эквиваленты термических деформаций  $\alpha/\beta$  и использованные для их вычисления значения коэффициентов объемного теплового расширения  $\alpha$  и барического сжатия  $\beta$  различных веществ в атмосферных условиях ( $p = 1$  бар,  $t = 20^\circ\text{C}$ )**

Минерал, соединение (сингония)	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\alpha$ , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\beta$ , $10^{-6} \text{ бар}^{-1}$	$\alpha/\beta$ , $\text{бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
Pt	21,5	27	0,359	75
W	19,3	12	0,32	38
Au	19,3	43	0,577	75
Hg (жидкость)	13,5	182	3,86	47
Pb	11,3	87	2,41	36
Ag	10,5	57	0,985	58
Bi (тригональная)	9,8	46	2,970	15
Cu	8,9	53	0,727	73
Ni	8,9	41	0,535	77
Co (гексагональная)	8,9	37	0,517	72
Fe ( $\alpha$ )	7,9	41	0,594	69
Галенит PbS	7,6	59	1,96	30
Sn ( $\beta$ )	7,3	65	1,909	34
Cg	7,2	20	0,525	38
Zn (гексагональная)	7,1	87	1,693	51
Касситерит SnO <sub>2</sub>	7,0	10	0,49	20
Sb (тригональная)	6,7	41	2,748	15
Ge	5,3	16	1,293	12
Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	24	0,6	40
Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,2	25	0,56	47
Пирит FeS <sub>2</sub>	5,0	26	0,680	38
Антимонит Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4,7	47	1,50	31
Циркон ZrSiO <sub>4</sub>	4,7	8	0,86	9
Ti (гексагональная)	4,5	29	0,94	31
Барит BaSO <sub>4</sub>	4,5	53	1,79	30
Хромит FeCrO <sub>4</sub>	4,4	11	0,49	22
Фаялит Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	4,4	25	0,91	27
Альмандин Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4,3	16	0,57	28
Рутил TiO <sub>2</sub>	4,3	23	0,483	48
Альмандин-спессартин (Fe, Mn) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4,2	17	0,571	30
Халькопирит CuFeS <sub>2</sub>	4,1	51	1,29	40
Сфалерит ZnS	4,1	19	1,303	15
Вюртцит ZnS	4,1	20	1,36	15
Корунд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	16	0,38	48
Сидерит FeCO <sub>3</sub>	3,9	29	1,0	29
Стронцианит SrCO <sub>3</sub>	3,8	60	1,75	34
Гроссуляр Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,6	17	0,60	28
Периклаз MgO	3,6	27	0,598	45
Шпинель MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,6	21	0,41	51
Топаз Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (F, OH) <sub>2</sub>	3,6	13	0,611	21
С алмаз	3,5	3	0,18	17
Известь CaO	3,3	26	0,88	30
Жадеит NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3,3	24	0,75	32
Авгит Ca(Mg, Fe, Al)(Al, Si) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3,3	18	1,02	18
Диопсид CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3,3	29	0,8	36
Форстерит Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3,2	28	0,79	35
Сподумен LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3,2	22	0,703	31

Минерал, соединение (сингония)	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$10^{-6} \alpha$ , °C <sup>-1</sup>	$10^{-6} \beta$ , бар <sup>-1</sup>	$\alpha/\beta$ , бар·°C <sup>-1</sup>
Роговая обманка (Ca, Na, K) <sub>2-3</sub> (Mg, Fe, Al) <sub>5</sub> (Si, Al) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	3,2	21	1,15	18
Энстатит MgSiO <sub>3</sub>	3,2	23	1,01	23
Флюорит CaF <sub>2</sub>	3,2	56	1,24	45
Бромеллит BeO	3,0	17	0,27	63
Арагонит CaCO <sub>3</sub>	2,9	49	1,55	32
Коэсит SiO <sub>2</sub>	2,9	12	1,0	12
Кальцит CaCO <sub>3</sub>	2,7	17	1,367	12
Плаггиоклаз $Ab_{50}An_{50}$	2,7	12	1,45	8
Al	2,7	67	1,365	49
Плаггиоклаз $Ab_{77}An_{23}$	2,7	10	1,76	6
Кварц ( $\alpha$ ) SiO <sub>2</sub>	2,6	40	1,706	15
Берилл Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	2,6	7	0,540	13
Нефелин NaAlSiO <sub>4</sub>	2,6	30	2,05	15
Альбит NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,6	18	2,02	9
Микроклин KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,6	15	1,92	8
Si	2,3	9	1,012	9
Гипс CaSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,3	71	2,5	28
С графит	2,3	24	3,0	8
Натриевая селитра NaNO <sub>3</sub>	2,3	136	3,92	35
Галит NaCl	2,2	113	4,26	27
Сильвин KCl	2,0	97	5,62	17
Ве (гексагональная)	1,8	38	0,795	48
Mg (гексагональная)	1,7	72	3,008	24

мантии, 42 (29—51) для переходной зоны мантии и ориентировочно 45 для мантии на глубине 600—800 км.

Видно, что минералы одной зоны имеют близкие между собой значения эквивалентов деформаций. Среднее по зоне значение эквивалента для атмосферных условий возрастает с увеличением глубины залегания зоны (рис. 8.1, *а*) и средней плотности пород (рис. 8.1, *б*). Более плотным породам соответствуют большие скорости распространения продольных сейсмических волн  $v_p$ , поэтому эквивалент  $\alpha/\beta$  и скорость  $v_p$  в пределах зоны оказываются связанными прямо пропорциональной зависимостью (рис. 8.1, *в*). Отражением глубины залегания пород является взаимосвязь эквивалента  $\alpha/\beta$  и средней симметрии пород  $\sigma$  (рис. 8.1, *г*), введенной В. В. Доливо-Добровольским.

Эти результаты не противоречат зависимости, приведенной в работе Р. Хейзена и Л. Фингера для координационных полиэдров с существенно ионной связью:

$$\alpha/\beta \approx 90n/d^3, \quad (8.1)$$

где  $n$  — координационное число катиона;  $d$  — расстояние катион — анион.

Более высокие координационные числа глубинных фаз определяют для них более высокие значения плотности и эквивалента  $\alpha/\beta$  деформаций.

ТАБЛИЦА 8.2

**Барические эквиваленты термических деформаций  $\alpha/\beta$  минералов, составляющих различные зоны Земли, для атмосферных условий ( $p = 1$  бар,  $t = 20^\circ\text{C}$ )**

$h$  — глубина залегания зоны;  $\rho$  — среднее для зоны значение плотности пород в атмосферных условиях [83];  $v_p$  — средняя скорость распространения продольных сейсмических волн в зоне [83];  $\sigma$  — средняя симметрия минералов зоны [37]; минеральный состав земных оболочек, нередко крайне дискуссионный, приводится по [83]

Минералы	Содержание, % мас.	$\alpha/\beta$ , бар. $^\circ\text{C}^{-1}$
<b>A<sub>1</sub>. Гранитно-метаморфический слой континентальной коры, <math>h = 4\div 15</math> км, <math>\rho = 2,69</math> г/см<sup>3</sup>, <math>v_p = 5,8\div 6,4</math> км/с, <math>\sigma = 5,75</math></b>		
Щелочные полевые шпаты (главным образом микроклин)	31	8
Плагноклазы	29,2	7
Кварц	12,4	15
Пироксены (главным образом моноклинные)	12	29
Рудные минералы	4,1	28
Биотит	3,8	
Оливин	2,6	31
Роговая обманка	1,7	18
Мусковит	1,4	
Апатит	0,6	
Хлорит и серпентин	0,6	15
Нефелин	0,3	15
Сфен	0,3	
Средневзвешенное значение		13

**A<sub>2</sub>. Гранулит-базитовый слой коры. Нижняя кора до раздела Мохоровичича ( $h = 30\div 50$  км под континентами и  $10\text{—}12$  км под океанами),  
 $\rho = 3,1$  г/см<sup>3</sup>,  $v_p = 6,6\div 7,2$  км/с,  $\sigma = 9,2$**

Роговая обманка	33	18
Клинопироксены	20,5	29
Полевой шпат	14,0	8
Кварц	11,9	15
Гранат	9,5	29
Эпидот	5,8	
Кианит	4,4	
Рудные минералы	0,9	28
Средневзвешенное значение		20

**B. Верхняя мантия. От раздела Мохоровичича до глубины 400 км,  
 $\rho = 3,38$  г/см<sup>3</sup>,  $v_p = 8,2\div 9,2$  км/с,  $\sigma = 13,1$**

Оливин ( $For_{89}$ )	57	31
Ортопироксен ( $Mg, Fe$ )SiO <sub>3</sub>	17	23
Клинопироксен омфацитовый	12	29
Гранат, обогащенный пиропом	14	29
Средневзвешенное значение		29

Минералы	Содержание, % мас.	$\alpha/\beta$ , бар·°C <sup>-1</sup>
C <sub>1</sub> . Переходная зона мантии, $h = 500 \div 550$ км, $\rho = 3,63$ г/см <sup>3</sup> , $v_p = 9,7 \div 10$ км/с, $\sigma = 25,2$		
Ортошпинелевая фаза $\beta$ -(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	57	51
Гранатовая фаза	43	29
Средневзвешенное значение		42
C <sub>2</sub> . Мантия на глубинах $h = 600 \div 800$ км, $\rho = 4,03$ г/см <sup>3</sup> , $v_p = 10,2 \div 11,2$ км/с, $\sigma = 32,3$		
Периклаз	29	45
Стишовит	22	
MgSiO <sub>3</sub> —(Al, Cr, Fe)AlO <sub>3</sub> (с. т. * ильменита)	24	44
(Ca, Fe)SiO <sub>3</sub> (с. т. перовскита)	23	
NaAlSiO <sub>4</sub> (с. т. феррита кальция)	2	
Средневзвешенное значение		45
D. Нижняя мантия, $h = 1000 \div 2900$ км, $\rho = 4,25$ г/см <sup>3</sup> , $v_p = 11,5$ км/с на глубине 1000 км, 12,7 — на 1900 км, $\sigma = 47,2$		
(Ca, Mg, Fe)SiO <sub>3</sub> (с. т. перовскита) <sub>2</sub>		45
(Mg, Fe)O (с. т. периклаза)		
NaAlSiO <sub>4</sub> (с. т. феррита кальция)		
(Mg, Fe)(Al, Cr, Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (с. т. феррита кальция)		

\* Структурный тип.

**Раздел Мохоровичича.** Для начальных температур и давлений можно пренебречь влиянием давления на тепловое расширение и влиянием температуры на сжимаемость силикатов. Это позволяет оценить величины  $\alpha/\beta$  для приповерхностных зон Земли. Рассмотрим сведения, приведенные в табл. 8.3 для некоторых пироксенов, оливинов и гранатов [115]. При погружении с поверхности до раздела Мохоровичича (М) под стабильными континентальными областями (приблизительные параметры 550 °С, 10 кбар, глубина 40 км) эквиваленты  $\alpha/\beta$  этих минералов возрастают, причем среднее значение эквивалента в данной группе минералов увеличивается от 29 на поверхности до 43 бар·°C<sup>-1</sup> на разделе М.

Оценим степень взаимной компенсации теплового расширения и барического сжатия этих минералов при изменении глубины залегания. Среднее в интервале глубин 0—40 км значение  $\alpha/\beta = 36$  бар·°C<sup>-1</sup> позволяет оценить в линейном приближении изменение объема перечисленных минералов при их вертикальных перемещениях. Если с позиций деформаций кристаллической структуры повысить температуру на 1 °С компенсируется повышением давления на 36 бар, то нагревание на 530 °С компенсировалось бы 20 кбар. Реальное давление 10 кбар компенсирует термические



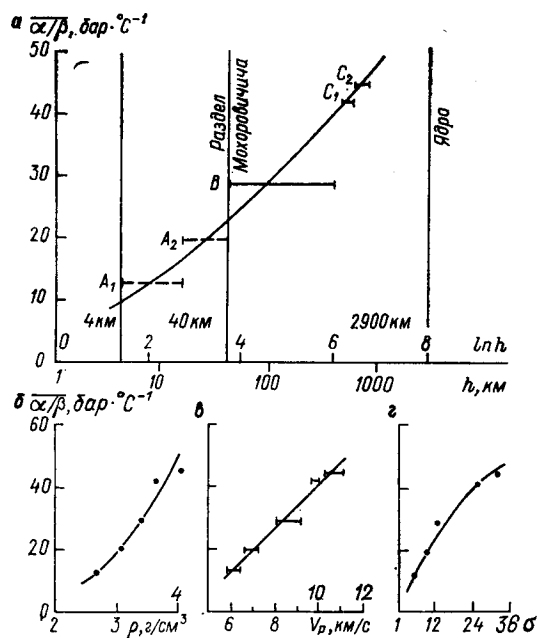


Рис. 8.1. Барические эквиваленты термических деформаций  $\alpha/\beta$  в атмосферных условиях, осредненные по минералам различных зон Земли, в функции от глубины залегания зоны  $h$  (а), средней плотности пород в атмосферных условиях  $\rho$  (б), скорости распространения продольных сейсмических волн  $v_p$  в пределах зоны (в) и средней симметрии минералов зоны  $\sigma$  (г).

Символы земных оболочек  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  раскрыты в табл. 8.2. Значение  $\alpha/\beta$  для зоны  $C_2$  оценено в первом приближении.

ТАБЛИЦА 8.3

**Зависимость от температуры и давления коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  и их отношения  $\alpha/\beta$  для некоторых пироксенов, оливинов и гранатов**

Минерал	$\alpha, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$		$\beta, 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$		$\alpha/\beta, \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	
	$p=1 \text{ бар}, t=20 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=1 \text{ бар}, t=550 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=1 \text{ бар}, t=20 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=10 \text{ кбар}, t=20 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=1 \text{ бар}, t=20 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=10 \text{ кбар}, t=550 \text{ } ^\circ\text{C}$
Жадеит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	20	33	0,75	0,75	27	44
Диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	29	31	0,8	0,8	36	39
Форстерит $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	24	40	0,79	0,79	30	51
Фаялит $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	27	30	0,91	0,91	30	33
Гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	18	24	0,64	0,63	28	38
Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	15	26	0,558	0,552	27	47
Альмандин—спессартин $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	15	28	0,571	0,571	26	49
Средние значения	21	30	0,72	0,71	29	43

деформации на 0,5 доли. То есть пироксены, оливины и гранаты, опустившись с поверхности планеты на глубину 40 км, увеличиваются в объеме на величину, равную приблизительно половине их теплового приращения. При осредненном для минералов этой группы значении коэффициента объемного теплового расширения  $\alpha = 26 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (см. табл. 8.1) половина от приращения объема при изменении температуры от 20 до 550  $^\circ\text{C}$  составляет 0,7 %. Это тепловое расширение легко перекрывается сжатием пород за счет происходящих при погружении фазовых превращений, которые являются ответственными за повышение плотности пород и увеличение скорости распространения сейсмических волн на разделе М.

Выполним аналогичные оценки для границ интервала 0—40 км под стабильными континентальными областями. Для этого используем ориентировочные значения градиентов температуры и давления в Земле, содержащиеся в монографии А. Е. Рингвуда [83]. Вблизи поверхности Земли увеличение глубины на 1 км сопровождается приращением давления в среднем приблизительно на 0,25 кбар и температуры на 20  $^\circ\text{C}$ , из чего следует, что изменение температуры на 1  $^\circ\text{C}$  соответствует изменению давления на 12 бар. При эквиваленте деформаций  $\alpha/\beta = 29 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  это означает, что тепловое расширение компенсируется барическим сжатием на 0,4 доли. На глубине 40 км приращение на 1 км составляет ориентировочно 0,25 кбар и 10  $^\circ\text{C}$ , т. е. 25 бар на 1  $^\circ\text{C}$ , что составляет 0,6 доли от  $\alpha/\beta = 43 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Пироксены, оливины и гранаты являются основными минералами верхней мантии (см. табл. 8.2), которая простирается от раздела М в глубь планеты. Вещества, анализируемые в табл. 8.3, относятся к этим же минеральным группам. Величины  $\alpha/\beta$  для них чрезвычайно близки друг к другу и, по-видимому, являются характерными для пироксенов, оливинов и гранатов. Это даст основание принять найденный эквивалент деформаций  $43 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  и долю 0,6 компенсации теплового расширения сжимаемостью в целом для пород, залегающих на глубине 40 км (см. табл. 8.2). Такое допущение может означать, что минералы верхней мантии на глубине 40 км, подвергаясь противоположно направленному воздействию температуры и давления, расширяются при погружении и сжимаются при поднятии и что эти эффекты составляют 0,4 доли от теплового расширения данных минералов при 550  $^\circ\text{C}$ .

Таким образом, для минералов верхней мантии эквивалент  $\alpha/\beta$  увеличивается от 29 на поверхности планеты до  $43 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  на разделе М. Этому могут способствовать как повышение координатного числа [числителя выражения (8.1)], так и уменьшение межатомных расстояний (знаменателя этого выражения), т. е. те два процесса, которые традиционно являются следствием роста давления. По-видимому, повышение давления и увеличение глубины залегания пород в Земле приводят к возрастанию эквивалента деформаций  $\alpha/\beta$ . Отметим, что коэффициент  $\alpha$  обычно уменьшается с ростом давления, а  $\beta$  возрастает с ростом температуры. Это позволяет предполагать, что увеличение эквивалента

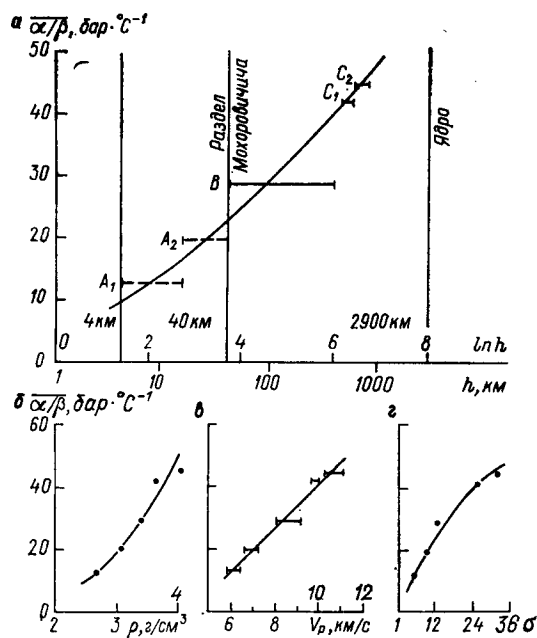


Рис. 8.1. Барические эквиваленты термических деформаций  $\alpha/\beta$  в атмосферных условиях, осредненные по минералам различных зон Земли, в функции от глубины залегания зоны  $h$  (а), средней плотности пород в атмосферных условиях  $\rho$  (б), скорости распространения продольных сейсмических волн  $v_p$  в пределах зоны (в) и средней симметрии минералов зоны  $\sigma$  (г).

Символы земных оболочек  $A_1$ ,  $A_2$ , B,  $C_1$ ,  $C_2$  раскрыты в табл. 8.2. Значение  $\alpha/\beta$  для зоны  $C_2$  оценено в первом приближении.

ТАБЛИЦА 8.3

**Зависимость от температуры и давления коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  и их отношения  $\alpha/\beta$  для некоторых пироксенов, оливинов и гранатов**

Минерал	$\alpha, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$		$\beta, 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$		$\alpha/\beta, \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	
	$p=1 \text{ бар}, t=20 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=1 \text{ бар}, t=550 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=1 \text{ бар}, t=20 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=10 \text{ кбар}, t=20 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=1 \text{ бар}, t=20 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p=10 \text{ кбар}, t=550 \text{ } ^\circ\text{C}$
Жадит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	20	33	0,75	0,75	27	44
Диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	29	31	0,8	0,8	36	39
Форстерит $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	24	40	0,79	0,79	30	51
Фаялит $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	27	30	0,91	0,91	30	33
Гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	18	24	0,64	0,63	28	38
Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	15	26	0,558	0,552	27	47
Альмандин—спессартин $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	15	28	0,571	0,571	26	49
Средние значения	21	30	0,72	0,71	29	43

деформации на 0,5 доли. То есть пироксены, оливины и гранаты, опустившись с поверхности планеты на глубину 40 км, увеличиваются в объеме на величину, равную приблизительно половине их теплового приращения. При осредненном для минералов этой группы значении коэффициента объемного теплового расширения  $\alpha = 26 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (см. табл. 8.1) половина от приращения объема при изменении температуры от 20 до 550  $^\circ\text{C}$  составляет 0,7 %. Это тепловое расширение легко перекрывается сжатием пород за счет происходящих при погружении фазовых превращений, которые являются ответственными за повышение плотности пород и увеличение скорости распространения сейсмических волн на разделе М.

Выполним аналогичные оценки для границ интервала 0—40 км под стабильными континентальными областями. Для этого используем ориентировочные значения градиентов температуры и давления в Земле, содержащиеся в монографии А. Е. Рингвуда [83]. Вблизи поверхности Земли увеличение глубины на 1 км сопровождается приращением давления в среднем приблизительно на 0,25 кбар и температуры на 20  $^\circ\text{C}$ , из чего следует, что изменение температуры на 1  $^\circ\text{C}$  соответствует изменению давления на 12 бар. При эквиваленте деформаций  $\alpha/\beta = 29 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  это означает, что тепловое расширение компенсируется барическим сжатием на 0,4 доли. На глубине 40 км приращение на 1 км составляет ориентировочно 0,25 кбар и 10  $^\circ\text{C}$ , т. е. 25 бар на 1  $^\circ\text{C}$ , что составляет 0,6 доли от  $\alpha/\beta = 43 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Пироксены, оливины и гранаты являются основными минералами верхней мантии (см. табл. 8.2), которая простирается от раздела М в глубь планеты. Вещества, анализируемые в табл. 8.3, относятся к этим же минеральным группам. Величины  $\alpha/\beta$  для них чрезвычайно близки друг к другу и, по-видимому, являются характерными для пироксенов, оливинов и гранатов. Это дает основание принять найденный эквивалент деформаций  $43 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  и долю 0,6 компенсации теплового расширения сжимаемостью в целом для пород, залегающих на глубине 40 км (см. табл. 8.2). Такое допущение может означать, что минералы верхней мантии на глубине 40 км, подвергаясь противоположно направленному воздействию температуры и давления, расширяются при погружении и сжимаются при поднятии и что эти эффекты составляют 0,4 доли от теплового расширения данных минералов при 550  $^\circ\text{C}$ .

Таким образом, для минералов верхней мантии эквивалент  $\alpha/\beta$  увеличивается от 29 на поверхности планеты до  $43 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  на разделе М. Этому могут способствовать как повышение координатного числа [числителя выражения (8.1)], так и уменьшение межатомных расстояний (знаменателя этого выражения), т. е. те два процесса, которые традиционно являются следствием роста давления. По-видимому, повышение давления и увеличение глубины залегания пород в Земле приводят к возрастанию эквивалента деформаций  $\alpha/\beta$ . Отметим, что коэффициент  $\alpha$  обычно уменьшается с ростом давления, а  $\beta$  возрастает с ростом температуры. Это позволяет предполагать, что увеличение эквивалента

$\alpha/\beta$  с глубиной залегания пород замедляется за счет взаимной обусловленности термических и барических деформаций.

**Мантия.** Трудности количественного учета названной обусловленности определяют приблизительный характер полученных значений  $\alpha/\beta$  и препятствуют их вычислению для более глубоких зон.

Обратимся к другой задаче — оценке степени компенсации теплового расширения барическим сжатием пород. Благоприятным оказывается то обстоятельство, что именно в случае глубинных зон такая оценка может быть осуществлена с использованием весьма приближенных значений  $\alpha/\beta$ . Основанием является многократное уменьшение с глубиной градиента температуры по глубине при слабом увеличении градиента давления по глубине, иными словами, многократное уменьшение доли теплового расширения по сравнению с барическим сжатием.

Под стабильными континентальными областями кровля верхней мантии отделяет приповерхностную оболочку интенсивного охлаждения планеты (допустим, что среднее значение градиента температуры по глубине равно приблизительно  $20^\circ\text{C}/\text{км}$  вблизи поверхности и  $10^\circ\text{C}/\text{км}$  на глубине 40 км) от достаточно термостатированной верхней мантии, градиент температуры по глубине в которой можно считать в первом приближении постоянным и равным ориентировочно  $1,3^\circ\text{C}/\text{км}$ . Градиент давления по глубине здесь в первом приближении также постоянен и может быть оценен в  $0,33$  кбар/км. В результате оказывается, что при погружении пород в верхней мантии повышению температуры на  $1^\circ\text{C}$  соответствует приращение давления на  $0,25$  кбар. Это в 20 раз больше, чем вблизи поверхности, и на порядок больше, чем на раз-  
деле М.

Итак, скорости изменения температуры и давления с глубиной меняются, их отношение может быть оценено в  $12 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  вблизи поверхности,  $25 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  на глубине 40 км и  $250 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  в верхней мантии. Отношение скоростей, равное эквиваленту давления по температуре для деформаций пород верхней мантии  $\alpha/\beta = 40 \div 50 \text{ бар} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ , достигается между разделом М и стабильной частью верхней мантии, т. е. в кровле верхней мантии.

Это значит, что в кровле верхней мантии достигается компенсация теплового расширения барическим сжатием пород. При погружении на большие глубины породы верхней мантии подвергаются воздействию интенсивно возрастающего давления и потому сжимаются. Воздействием медленно растущей температуры при ориентировочных оценках можно пренебречь.

Экспериментальные данные (например,  $\beta = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$  для диопсида в интервале  $0-53$  кбар, см. рис. 7.3) позволяют оценить среднее в интервале глубин 40 км (приблизительное давление 10 кбар) — 320 км (110 кбар) значение коэффициента барического сжатия для минералов верхней мантии  $\beta = (0,5 \div 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ . Из этого следует, что в условиях относительного постоянства химического и фазового состава плотность пироксенов, оливинов

и гранатов, слагающих верхнюю мантию, при погружении с 40 до 320 км монотонно повышается на 5—7 %, что подтверждается слабым ростом скорости распространения  $P$ -волн.

В переходной зоне 320—400 км сжимаемость за счет  $t$ — $p$ -деформаций оказывается подчиненным фактором на фоне фазовых переходов (по-видимому, пироксен—гранат и оливин—шпинель —  $\beta$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), каждый из которых сопровождается повышением плотности примерно на 10 % и создает важный сейсмический раздел.

В нижней мантии градиент давления по глубине увеличивается приблизительно до 0,5 кбар/км, градиент температуры, по-видимому, не превосходит 1 °С/км; таким образом, отношение этих градиентов превышает 0,5 кбар·°С<sup>-1</sup>. Это значит, что в нижней мантии сжимаемость также преобладает над тепловым расширением. Но более значительным оказывается сжатие за счет фазовых превращений шпинели и  $\beta$ -( $\text{Mg}, \text{Fe}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (координационное число Si<sup>4+</sup> в обеих структурах равно 4) в фазу ( $\text{Mg}, \text{Fe}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> типа плюмбата стронция (к. ч. Si<sup>4+</sup> равно 6) или в результате распада исходных фаз на смесь оксидов, главным образом ( $\text{Mg}, \text{Fe}$ )О (тип периклаза) и стишовит (к. ч. Si<sup>4+</sup> равно 6). Оба перехода сопровождаются ростом координации Si<sup>4+</sup> с 4 до 6, что обуславливает большое увеличение плотности.

**Сравнение с процессами иной природы.** Величины  $\partial\rho/\partial t$  твердофазовых реакций имеют тот же порядок значений, что и эквиваленты  $\alpha/\beta$  деформаций минералов, участвующих в реакции. В то же время для плавления значения  $\partial\rho/\partial t$  оказываются в несколько раз более высокими. Примеры даны в табл. 8.4.

**Заключение.** Дискуссионность исходных данных определила ориентировочный характер полученных значений эквивалентов  $\alpha/\beta$  и объемных эффектов  $t$ — $p$ -деформаций; качественная картина представляется более завершенной. Объем и плотность горных пород изменяются при вертикальных перемещениях в Земле прежде всего в результате фазовых превращений и в меньшей степени — за счет деформаций.

Роль деформаций в общих чертах состоит в следующем. Горные породы при погружении с земной поверхности, подвергаясь противоположно направленному воздействию температуры и давления, расширяются за счет  $t$ — $p$ -деформаций; с глубиной расширение замедляется в результате уменьшения градиента температуры по глубине, возрастает доля сжатия до достижения компенсации в кровле верхней мантии; на больших глубинах преобладает сжатие.

Эти объемные эффекты деформаций вызывают монотонное изменение плотности пород с глубиной, по величине они уступают эффектам многих глубинных фазовых переходов и потому определять изменение плотности лишь в отсутствие фазовых переходов, например, в стабильной внутренней части верхней мантии.

ТАБЛИЦА 8.4

Сопоставление величин  $\partial p/\partial t$  некоторых фазовых равновесий [89] с эквивалентами  $\alpha/\beta$  деформаций (для атмосферных условий) минералов, участвующих в реакциях

Минералы ( $\alpha/\beta$ , бар·°C <sup>-1</sup> )	$p$ , кбар	$t$ , °C	$\frac{\partial p}{\partial t}$ , бар·°C <sup>-1</sup>
Твердофазовые реакции			
Арагонит (32) = кальцит (12)	3,4	0	17
	12,9	575	
Алмаз (17) = графит (8)	16	25	24
	20	190	27
	50	1290	27
$\alpha$ -кварц (13) = $\beta$ -кварц	100	3110	
	0	572	37
	2	626	38
	4	679	41
	6	728	44
	8	773	48
Альмандин (28) = фаялит (27) + Fe-кордиерит + герцинит	10	815	40
	4	882	
Жадеит (32) + кварц (13) = альбит (9)	10	1032	20
	18	600	
	26	1000	
Жадеит (32) = альбит (9) + нефелин (15)	13,7	700	18
Плавление			
Диопсид (36)	0	1390	77
	10	1520	91
	20	1630	125
	30	1710	125
	50	1870	
Альбит (9)	0	1120	83
	10	1240	125
	30	1400	

Минералы ( $\alpha/\beta$ , бар·°C <sup>-1</sup> )	$p$ , кбар	$t$ , °C	$\frac{\partial p}{\partial t}$ , бар·°C <sup>-1</sup>
Энстатит (23)	10	1670	111
	20	1760	125
	30	1840	154
	50	1970	200
	0	1900	83
Форстерит (35)	50	2140	
	30	1360	
Жадеит (32)	50	1600	
	0	1452	
Никель (77)	10	1490	263
	30	1560	286
	50	1625	308

### 8.3. ТЕПЛОВОЕ РАЗУПЛОТНЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД

При погружении в глубь Земли объем пород изменяется в результате закрытия пор и трещин, термического расширения, барического сжатия, термического и барического разуплотнения, полиморфных и иных фазовых превращений. При поднятии к поверхности происходят преимущественно противоположные изменения.

Поры в изначально пористых породах по данным экспериментальных исследований «очень часто фактически ликвидируются давлениями уже порядка 1 кбар» [89, с. 103], что соответствует глубинам до 4 км. При более высоких давлениях допустимо рассмотрение породы как агрегата плотно прилегающих друг к другу зерен минералов, а средним значением коэффициента расширения породы «следует считать средневзвешенное значение коэффициентов объемных расширений основных минеральных компонентов данной породы» [89, с. 82].

Но и в условиях повышенных давлений анизотропное тепловое расширение зерен или расширение зерен с различной скоростью вызывает появление микротрещин на границах между зернами, т. е. служит причиной теплового разуплотнения пород [89] и повышения их проницаемости для флюидов до  $10^6$  раз [43]. Разуплотнению способствуют полиморфные превращения, сопровождающиеся скачком объема [109]. Трещины могут образовываться также в результате действия дислокационного метаморфизма на глубинах по крайней мере до 10—11 км [51]. Все это создает



предпосылки для циркуляции через такие породы флюидов и для аккумуляции в породах эндогенных руд.

По-видимому, разуплотнение пород и закрытие трещин под действием давления и минерализующих растворов многократно чередуются по мере того, как породы переходят из одних земных оболочек в другие. Глубина 4 км при этом может рассматриваться как минимальная, на которой достигается барическое уплотнение породы. Повторное открытие трещин в результате протекания глубинных процессов несколько удаляет глубину закрытия трещин от земной поверхности.

Таким образом, вертикальные перемещения вещества Земли сопровождаются изменением объема пород, что оказывает решающее влияние на степень проницаемости пород, формирование гидротермальных месторождений, возникновение напряжений, разрывов, обвалов, землетрясений.

В работах Г. П. Зарайского и В. Н. Балашова экспериментально показано, что анизотропное тепловое расширение кристаллов, слагающих горную породу, приводит при нагревании к возникновению микросмещений по границам зерен, к дополнительному увеличению объема породы за счет прироста порового пространства — *тепловому разуплотнению породы* — и к возрастанию проницаемости изначально плотных пород в  $10^3$ — $10^6$  раз, а это должно оказывать влияние на локализацию гидротермальных продуктов. Из 13 изученных разнообразных типов пород наиболее интенсивно разуплотняются мрамор (вследствие анизотропного теплового расширения кальцита) и породы, содержащие кварц (гранит, гранит-аплит, гранодиорит), при температурах 500—600 °С, т. е. в области интенсивного протекания полиморфного превращения кварца (см. рис. 3.20).

**Термические деформации.** Поскольку тепловое разуплотнение горных пород инициируется резко анизотропными термическими деформациями минералов, слагающих породу, то первостепенной задачей становится обнаружение минералов, проявляющих резкую анизотропию деформаций. Приведенные в главах 3 и 4 результаты измерения и вычисления главных значений тензора деформаций существенно расширяют список таких минералов. А представления о сдвигах (см. п. 4.6) позволяют назвать минералы, склонные к проявлению резко анизотропных деформаций, по их симметрии: практически все моноклинные и триклинные кристаллы деформируются резко анизотропно. Из породообразующих минералов такими свойствами обладают многие полевые шпаты, пироксены, амфиболы, слюды. Присутствие каждого из них способствует тепловому разуплотнению породы. Более высокая степень анизотропии термических деформаций, например, кальцевых клинопироксенов относительно щелочных (см. п. 3.8.2, рис. 8.2), указывает на большую потенциальную способность этих минералов к тепловому разуплотнению пород.

**Барические деформации.** Барические деформации минералов менее изучены, однако тенденция подобия деформаций разной при-

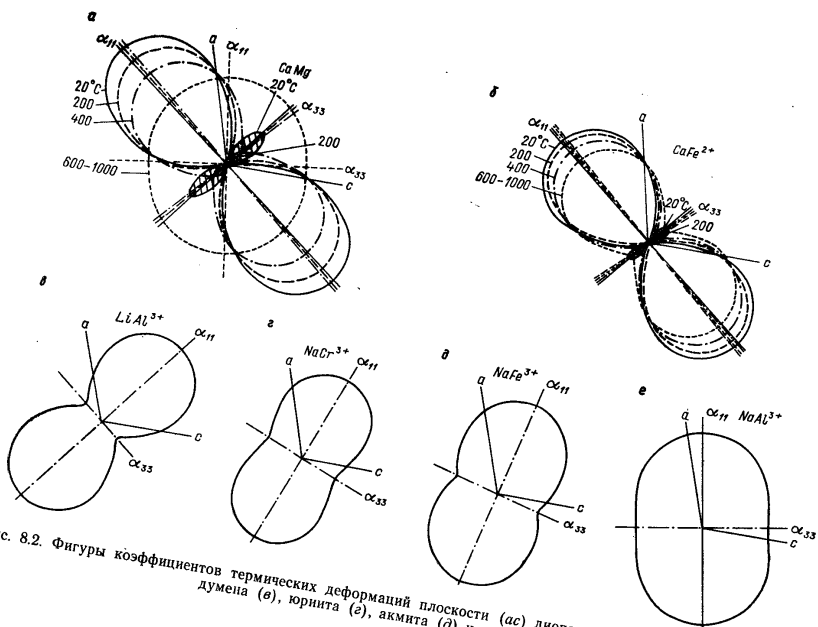


Рис. 8.2. Фигуры коэффициентов термических деформаций плоскости (ac) диопсида (а), геденбергита (б), сподумена (в), юрнита (г), акмита (д) и жадента (е).

роды позволяет ожидать, что для моноклинных и триклинных кристаллов деформации имеют резко анизотропный характер. Это также должно способствовать возникновению микротрещиноватости по мере погружения пород в земную кору.

**Химические деформации.** Возможно, аналогичный эффект могут оказывать деформации, происходящие при изоморфных замещениях в минералах. С ростом температуры возрастает изоморфная смесимость кристаллов и может происходить перераспределение химических элементов между фазами породы. В опыте, осуществленном в высокотемпературной рентгеновской камере [72], смесь порошков микроклина и альбита гомогенизировалась при 900—1000 °С за несколько часов, причем объем калиевой фазы в этом температурном интервале уменьшился на 1,3 % за счет вхождения натрия. Время гомогенизации в зернистой породе будет несравнимо большим, но сопоставимым с длительностью протекания геологических процессов.

Этот и другие примеры (см. разделы 3.9, 3.12), а также сходство химических деформаций с термическими деформациями, свидетельствуют о том, что деформации моноклинных и триклинных кристаллов при изоморфных замещениях сопровождаются значительными резко анизотропными изменениями их размеров (размерными эффектами) и потому могут приводить к разуплотнению породы. Очевидно также, что происходящие при повышенных температурах и давлениях релаксационные явления препятствуют разуплотнению.

**Полиморфные превращения.** В работах по разуплотнению пород [89, 43] терминном тепловое расширение называются разнообразные явления. Для кварца к этим явлениям относится не только собственно тепловое расширение при сравнительно низких температурах, но и полиморфное превращение при 573 °С.

В отличие от деформаций, которые сопровождаются монотонным изменением объема кристаллов, полиморфное превращение проявляется как скачкообразное или плавное изменение объема, приуроченное к узкому интервалу температур. Поэтому объемный эффект полиморфного превращения, как правило, значительно превосходит изменение объема при деформации в том же интервале температур. Недавно установленный скачок объема кварца на 0,6 % в точке  $\alpha$ — $\beta$ -инверсии 573 °С (точке изменения симметрии, см. рис. 3.20), по-видимому, вносит существенный вклад в тепловое разуплотнение кварцосодержащих пород.

Примером может служить также бадделлит  $ZrO_2$ , который проявляет резко анизотропное тепловое расширение (см. табл. 3.11), что не приводит к растрескиванию изделий из него. Но при температуре  $\sim 1000$  °С бадделлит претерпевает скачкообразное превращение в тетрагональную модификацию с изменением объема на 3,4 %, которое сопровождается растрескиванием и разрушением изделий из диоксида циркония, что равносильно тепловому разуплотнению пород, содержащих бадделлит.

Еще один пример дает высокий альбит. В нем при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  интенсивно протекает перестройка структуры, связанная с триклинно-моноклинным превращением. При этом коэффициент объемного теплового расширения (рис. 8.3), вычисленный по экспериментальным данным работы [255], возрастает от  $5 \cdot 10^{-5}$  при  $1000^\circ\text{C}$  до  $3 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$  при  $1060^\circ\text{C}$ , т. е. в 6 раз; объем структуры увеличивается на 0,8 %, анизотропия деформаций  $\alpha_{11} - \alpha_{33}$  возрастает до значения  $5 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$  главным образом за счет быстрого стремления угла  $\alpha$  к  $90^\circ$  и связанных с этим сдвиговых деформаций. По данным [148] максимальная анизотропия деформаций достигается при менее высоких температурах  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Описанные явления — резко анизотропные термические деформации, сопровождающиеся значительным изменением объема, — могут происходить в высоких альбитах при повышенных температурах. Прикладная сторона этого вопроса может быть темой самостоятельной работы.

**Общие положения.** Идея о тепловом разуплотнении горных пород в условиях метаморфизма находит дальнейшее обоснование и развитие в выявлении высокой частоты встречаемости минералов, проявляющих резко анизотропные термические деформации, и в причастности к разуплотнению также барических и химических деформаций и полиморфных превращений.

#### 8.4. МИНЕРАЛЫ И ПРОЦЕССЫ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОЗГОНОВ

Минералы вулканических возгонов образуются в условиях выхода на поверхность вулканических экзгаляций при атмосферном давлении и повышенных температурах. Максимальная температура осаждения фумарольных минералов ограничивается температурой лавовых масс, которая составляет приблизительно  $1000^\circ\text{C}$ . Наиболее благоприятные условия возникают в ранний постэруптивный период деятельности вулканов и соответствуют температурам до  $600^\circ\text{C}$ .

Метод терморентгенографии позволяет моделировать твердофазовые превращения постэруптивного процесса. На примере иссле-

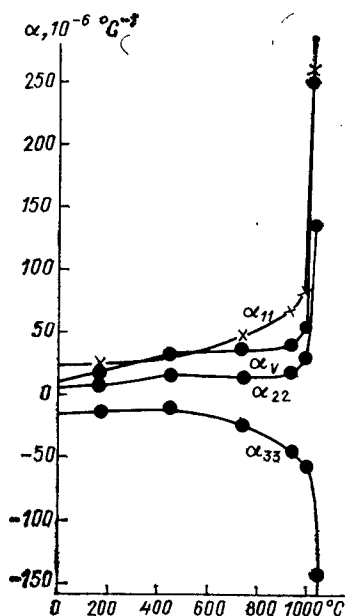


Рис. 8.3. Температурная зависимость главных коэффициентов  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$  и коэффициента объемного теплового расширения  $\alpha_v$  высокого альбита.

дования возгонов Большого трещинного Толбачинского извержения показана возможность оценки пределов температурной устойчивости минералов возгонов, выявления температуры и последовательности их фазовых превращений. Конечным продуктом термического разложения многих минералов меди является тенорит  $\text{CuO}$ . Это можно считать одной из причин широкой распространенности тенорита в возгонах БТТИ, Везувия и других вулканов с подобной минерализацией.

Источником информации о составе и строении газов могут быть кристаллы, выросшие из газов. Результаты исследования химического состава и расшифровки кристаллических структур минералов вулканических возгонов свидетельствуют о предпочтительно безводных, в частности хлоридных и оксихлоридных, формах переноса меди в газах, формирующих на конусах и фумарольных площадках БТТИ эксгаляционное рудопроявление.

В результате исследования продуктов деятельности БТТИ количество известных минералов вулканических возгонов увеличилось примерно на 10 % и достигло ориентировочно 200. Этот факт, наряду с оригинальностью процессов эксгаляционного минералообразования, служит дополнительным аргументом в пользу выделения возгонов в самостоятельную генетическую группу минералов, образующихся из газовой фазы при повышенных температурах и атмосферном давлении. Подробнее эти положения рассмотрены в работах [25, 121].

#### **8.5. СОЗДАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Создание композиционных термостойких материалов с требуемыми для науки и техники свойствами базируется на знании высокотемпературной кристаллохимии этих материалов. Контроль наиболее эффективно осуществляется методом терморентгенографии. Ниже приведен краткий обзор примеров, составленный в значительной степени по материалам главы 3.

##### **Термостойкость материалов**

Высокотемпературная футеровка в печах, работающих на кислородно-водородном пламени, подвергается воздействию температур порядка  $2000^\circ\text{C}$  и термоударов, возникающих при включении обогревающих горелок. Наиболее подходящим материалом для футеровки таких печей является огнеупор из диоксида циркония. Однако  $\text{ZrO}_2$  претерпевает моноклинно-тетрагональное превращение при температурах  $\sim 1000^\circ\text{C}$  со значительным изменением объема (см. п. 3.5.4). Поэтому при изготовлении изделий из диоксида циркония предварительно стабилизировали в комнатных условиях одну из его высокотемпературных модификаций. Термостойкость оценивали по числу циклов (тепловых), которые изделие выдерживало до разрушения при разогреве включением горелки от ком-

натной температуры до 1450 °С, выдержке 15 мин и последующем охлаждении.

**Огнеупоры системы  $ZrO_2$ —CaO** [104, 41]. Изделия из кубического  $ZrO_2$ , стабилизированного 12 % мол. CaO, выдерживают не более 25 теплосмен. Добавление моноклинного  $ZrO_2$  повышает термостойкость. Оптимальным по термостойкости (80 теплосмен) оказался состав, содержащий 50 % кубической стабилизированной фазы  $Zr_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,88}$  в виде мелких фракций (20 % 0,08 мм и 30 % 0,003 мм) и 50 % моноклинного  $ZrO_2$ , сплавленного с 4 % мол. CaO.

**Дестабилизация цирконий-кальциевых огнеупоров под влиянием борсодержащих стекол.** При синтезе некоторых борсодержащих стекол в платиновых сосудах качество стекла ухудшается из-за перехода в него некоторого количества платины [42, 136]. Поэтому изучена возможность проведения синтеза подобных стекол в тиглях из диоксида циркония, стабилизированного в кубической форме 5,1 % мол. CaO.

Смеси огнеупора с  $B_2O_3$  выдерживались 1 ч при 500, 600, 1000 и 1200 °С, охлаждались и рентгенографировались. Результаты количественного фазового анализа свидетельствуют о том, что цирконий-кальциевый огнеупор частично дестабилизируется под влиянием борного ангидрида, скорость дестабилизации возрастает с ростом температуры и с уменьшением размера частиц огнеупора.

Расплав боролантанового стекла, содержащего 53 % мол.  $B_2O_3$ , выдерживался 2 ч при 1280 °С в тигле из названного огнеупора и охлаждался в печи. В черепке тигля наблюдались два слоя. Внешний слой представлен исходным огнеупором, содержащим 92 % мас. кубической и 8 % моноклинной фаз. Внутренний слой, контактировавший со стеклом, оказался полностью дестабилизированным, т. е. содержал 100 % моноклинной фазы  $ZrO_2$ , кальций перешел в расплав с образованием легкоплавких боратов.

Эти результаты позволяют рекомендовать для варки кислых борсодержащих стекол тигли из диоксида циркония, которые содержат стабилизирующие добавки, имеющие меньшее, чем CaO, химическое сродство с  $B_2O_3$ .

**Термостойкий огнеупор системы  $ZrO_2$ —CeO<sub>2</sub>** [41]. Термостойкость материалов этой системы зависит от количества стабилизирующей примеси. Наиболее термостойким оказался состав  $ZrO_2$  + +11 % мол. CeO<sub>2</sub>, который в результате сплавления дал двухфазный материал с приблизительным соотношением тетрагональной и моноклинной фаз 1:1. Изделия из этого материала выдерживают до 170 теплосмен. Введение добавки  $ZrO_2$  повышает термостойкость.

Оптимальный по термостойкости огнеупор имеет следующий состав:  $ZrO_2$ , сплавленный с 11 % мол. CeO<sub>2</sub>, — 85 % (тетрагональная фаза/моноклинная фаза = 1:1), технический  $ZrO_2$  15 % мол. Изделия из такого огнеупора выдерживают 230 теплосмен, их линейное удлинение при нагревании от 20 до 1450 °С составляет 0,34 %, полиморфный эффект  $\Delta V/V$  при нагревании равен 0,68 %, полиморфное превращение при нагревании происходит в интер-

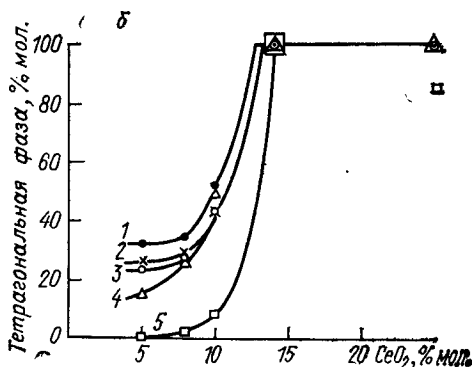
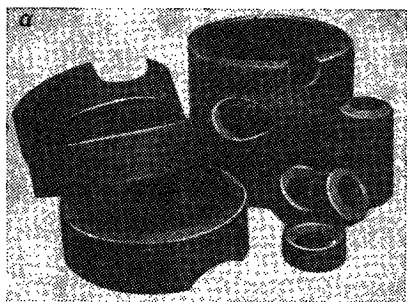


Рис. 8.4. Цирконий-цериевый огнеупор.

*a* — изделия; *б* — фазовый состав равновесных (1) и закаленных с температур 800°C (2), 1000 (3), 1200 (4) и 1500 (5) материалов системы  $ZrO_2 - CeO_2$ .

вале 350—650 °С, при охлаждении оно начинается при 400 °С. Изделия из такого огнеупора представлены на рис. 8.4, *a*.

**Причины разрушения цирконий-цериевых огнеупоров.** Причиной разрушения описанного огнеупора может быть образование неравновесных дестабилизированных материалов. Поэтому были изучены [126] неравновесные состояния в системе  $ZrO_2 - CeO_2$ . Образцы выдерживались 10 ч при 800, 1000, 1200 и 1500 °С и охлаждались погружением в воду, после чего рентгенографировались. Результаты количественного фазового анализа (рис. 8.4, *б*) свидетельствуют о том, что максимальное количество стабилизированной тетрагональной фазы содержат равновесные материалы (кривая 1), минимально — материалы, закаленные с 1500 °С (кривая 5). Следовательно, охлаждение от температур ниже 1200 °С практически не сопровождается дестабилизацией огнеупора и может проводиться со значительными скоростями. При охлаждении от температур, превышающих 1200 °С, целесообразно использовать замедленный режим охлаждения, с тем чтобы предотвратить дестабилизацию огнеупора и увеличить срок его службы.

### Материалы с заданным тепловым расширением

Важной технологической задачей является получение материалов, обладающих требуемым тепловым расширением. Исследования термических деформаций кристаллов способствуют решению этой задачи. Доведение исследований до вычисления главных значений тензора деформаций позволяет анализировать анизотропию деформаций, находить направления наибольшего и наименьшего теплового расширения монокристалла и вычислять направления, обладающие требуемым, например нулевым, расширением.

Линейным нулевым тепловым расширением обладают многие моноклинные и триклинные кристаллы, поскольку в них обнаруживается высокая частота встречаемости отрицательного линей-

ного теплового расширения [108]. Расширяясь по одним направлениям и сжимаясь по другим, эти кристаллы не изменяют своих размеров по промежуточному направлению, которое может быть вычислено с использованием параметров тензора термических деформаций данного вещества (см. рис. 8.2, диопсид и геденбергит; рис. 3.17, колеманит; рис. 3.18, турмалины; рис. 3.12, бадделит; рис. 3.32, ниобаты и др.).

Задача получения поликристаллических оптических материалов, обладающих нулевым тепловым расширением в атмосферных условиях, была решена, в частности, в работе [3].

Средний коэффициент теплового расширения неорганических соединений близок к величине  $10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Создание материалов с большими коэффициентами является специальной задачей. Найдены материалы (ортониобаты, см. п. 3.10), расширение которых по отдельным направлениям превышает среднее значение более чем на порядок. По другим направлениям эти кристаллы испытывают отрицательное расширение (сжимаемость) сопоставимой величины. Из одного такого кристалла могут быть вырезаны изделия, обладающие любым заданным тепловым расширением во всем практически значимом интервале  $\pm 10^{-4}^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

### **Высокотемпературные сверхпроводники**

Критические электрофизические свойства и стабильность оксидных высокотемпературных сверхпроводящих материалов определяются в значительной мере свойствами кислородной подструктуры. Метод терморентгенографии позволяет контролировать как изменение содержания кислорода в сверхпроводнике, так и перераспределение его по позициям кристаллической структуры в процессе нагревания (см. рис. 3.9) [131, 124 и др.].

### **Пластичность парафинов**

Известно, что гексагональные парафины вследствие вращения алифатических цепочек являются значительно более пластичными, чем ромбические, моноклинные и триклинные. Поэтому сведения о термических полиморфных превращениях парафинов и их структурном состоянии при различных температурах (см. п. 3.13 [186, 60]) оказываются полезными при создании парафиновых композиций с пластичностью, требуемой для тароупаковочной, спичечной, пищевой (покрытие сыров) и других отраслей промышленности.

## **8.6. ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ**

Методические приемы, предложенные в п. 1.10 для терморентгеновского изучения диаграмм состояния, апробировались на рассмотренных ниже системах; более подробное описание приведенных ванадатных систем дано в работе [14].



## Система $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$

Материалы системы являются легкоплавкими аналогами пироксенов. Это позволяет использовать ванадаты для постановки опытов, моделирующих температурные фазовые превращения тугоплавких силикатов. Метаванадат  $\text{NaVO}_3$  относится к моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/c$ , структурному типу диопсида. Соединение  $\text{KVO}_3$  кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр.  $Pbcm$ ; аналогов среди силикатов не имеет, хотя и для этого соединения основным фрагментом кристаллической структуры является «пироксеновая» цепочка с периодом в два тетраэдра  $\text{VO}_4$  (см. п. 3.9). Результаты предшествующих исследований системы противоречивы.

Синтез 19 образцов выполнен методом твердофазового спекания с последующей термообработкой при 350, 300 и 280 °С, длительность отжига 8—40 сут. Рентгенографические исследования осуществлены на дифрактометре ДРОН-2 с КРВ-1100 в среде воздуха,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, скорость 2 градус/мин, 2400 мм/ч, отметки через 0,1° (2 $\theta$ ); 2 $\theta$  = 10 ÷ 60°. При комнатной температуре в качестве внутреннего эталона использован германий [84]. Высокотемпературные съемки выполнены в интервале температур от комнатной до плавления образцов с шагом 10—50 °С.

Большинство образцов являются двухфазными. Для всех образцов при различных температурах определены параметры элементарной ячейки кристаллических фаз методом наименьших квадратов. На рис. 1.4 в качестве примера приведены дифрактограммы (а) и параметры ячейки (б) в функции от температуры для образца, содержащего 20 % мол.  $\text{KVO}_3$ ; для других составов зависимости аналогичны, что можно видеть на сводном рис. 8.5.

Для вычисления фазовых границ использован параметр  $b$ . Он чувствителен к происходящим в системе фазовым превращениям и испытывает в достаточном приближении сходные линейные изменения для различных составов и температур [см. формулу (1.2)]. Для всех образцов, в которых присутствует моноклинная фаза, по уравнению (1.2) был вычислен химический состав моноклинных фаз при разных температурах. Фрагменты фазовой диаграммы, построенные по каждому из 19 образцов, приведены в работе [17]. Эти данные, осредненные для каждой температуры исследования по сериям точек, послужили основанием для построения диаграммы состояния системы (рис. 8.6).

Структура  $\text{NaVO}_3$  имеет две системы позиций для щелочных металлов и потому обладает большей изоморфной емкостью по сравнению с  $\text{KVO}_3$ . При комнатной температуре К размещается лишь в крупных полиэдрах  $M2$ , в результате для эквимольного состава реализуется соединение  $\text{KNaV}_2\text{O}_6$ . Поскольку верхняя граница устойчивости соединения не определена, границы поля его существования изображены на диаграмме штриховыми линиями.

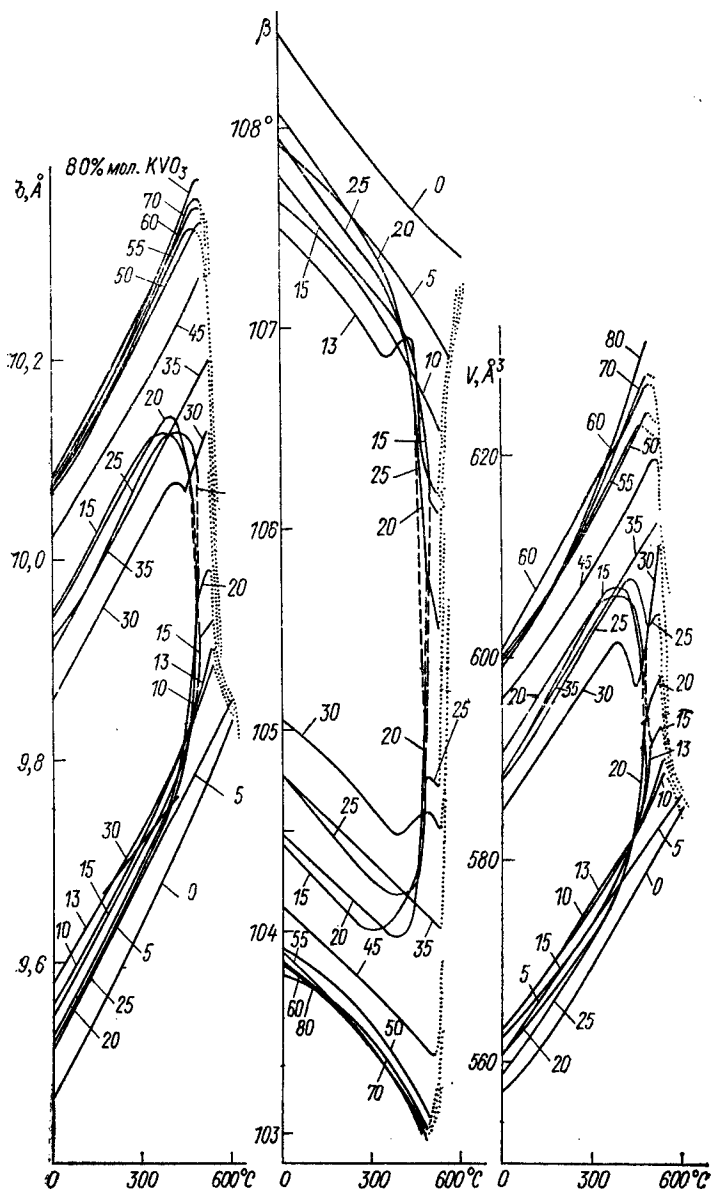


Рис. 8.5. Зависимость от температуры параметров  $b$ ,  $\beta$  и объема  $V$  элементарной ячейки моноклинных фаз системы  $\text{NaVO}_3$ — $\text{KVO}_3$  для образцов с разным содержанием  $\text{KVO}_3$ .

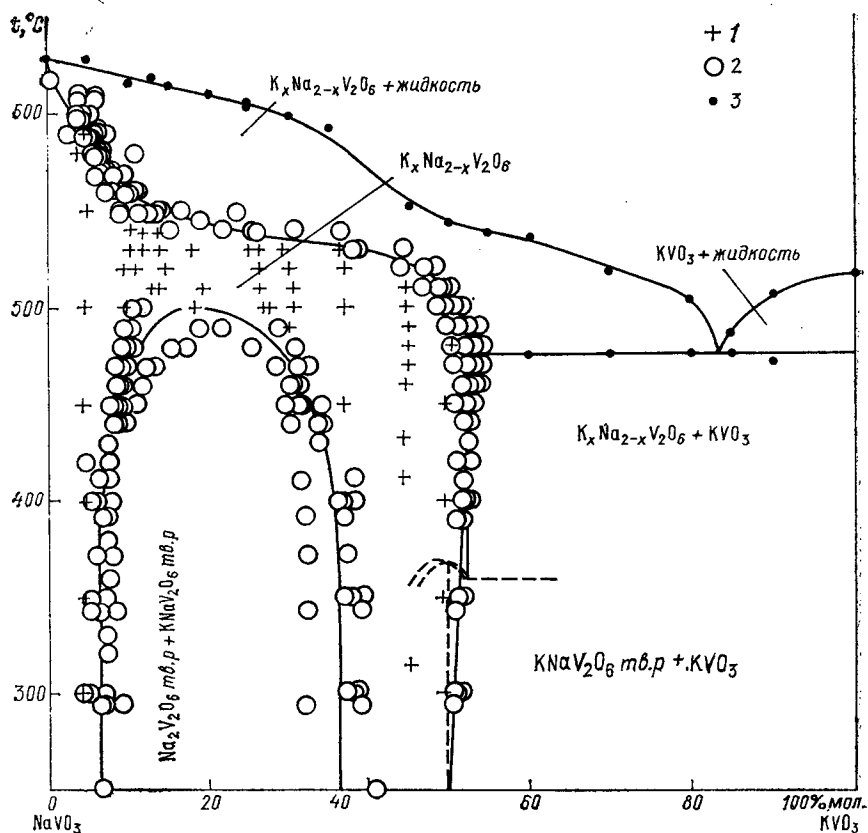


Рис. 8.6. Диаграмма состояния системы  $\text{NaVO}_3$ — $\text{KVO}_3$ .

Точки получены вычислением химического состава по измеренным значениям параметра  $b$  моноклинных фаз в однофазных (1) и двухфазных (2) образцах и по исчезновению максимумов кристаллических фаз (3).

При низких температурах в интервале составов 6—36 % мол.  $\text{KVO}_3$  в системе наблюдается купол распада, выше  $500^\circ\text{C}$  — гомогенная область моноклинных твердых растворов при  $\text{Na/K} > 1$ . Между твердым раствором моноклинной фазы и  $\text{KVO}_3$  образуется эвтектика при  $475^\circ\text{C}$  и 83 % мол.  $\text{KVO}_3$ . Параметры ячейки ромбической фазы одинаковы во всех образцах.

Диаграмма построена по данным терморентгенографии. Таким образом удалось решить вопросы идентификации химических соединений системы, а также установить границы изоморфной смешимости фаз. Для сравнения использовались метод отжига и закалки и термический анализ\*.

При изучении данной системы, по-видимому, впервые измерены и использованы для определения линий солидуса постоянные ре-

\* Термические анализы выполнены И. Г. Поляковой в Институте химии силикатов (ИХС) АН СССР.

шетки кристаллических фаз в расплаве, а также показана принципиальная возможность построения бинодальной кривой распада твердых растворов по одному исходному составу.

### Система $\text{LiVO}_3$ — $\text{NaVO}_3$

Для построения бинодальной кривой распада твердых растворов нет необходимости определять параметры ячейки кристаллических фаз, достаточно использовать величину одного угла скольжения или межплоскостного расстояния, как это сделано при изучении данной системы. Метаванадаты лития и натрия являются структурными аналогами клинопироксенов группы диопсида.

Семь образцов системы приготовлены спеканием, подвергнуты термообработке при  $300^\circ\text{C}$  (36 сут) и  $200^\circ\text{C}$  (25 сут) и терморентгенографированы. В литиевой части системы ( $\text{Li}/\text{Na} > 1$ ) существует область распада на два моноклинных твердых раствора: один на основе  $\text{LiVO}_3$ , другой на основе  $\text{NaLiV}_2\text{O}_6$ . Границы области распада определены по результатам терморентгенографии образца, содержащего 33 % мол.  $\text{NaVO}_3$ , с использованием найден-

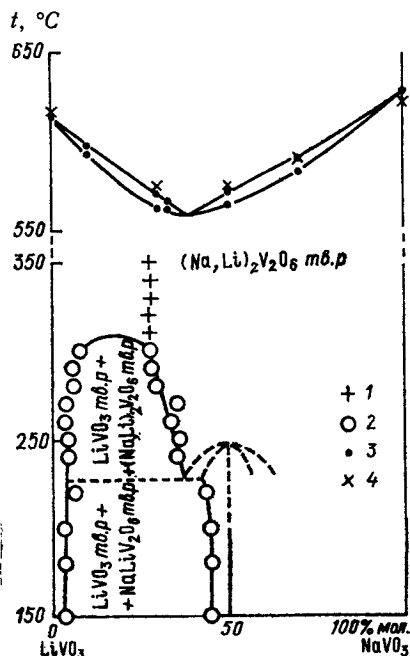


Рис. 8.7. Диаграмма состояния системы  $\text{LiVO}_3$ — $\text{NaVO}_3$ .

Точки получены вычислением химического состава по измеренным значениям  $d_{021}$  в однофазных (1) и двухфазных (2) образцах, по появлению «галло» и исчезновению пиков кристаллической фазы (3) и методом ДТА (4).

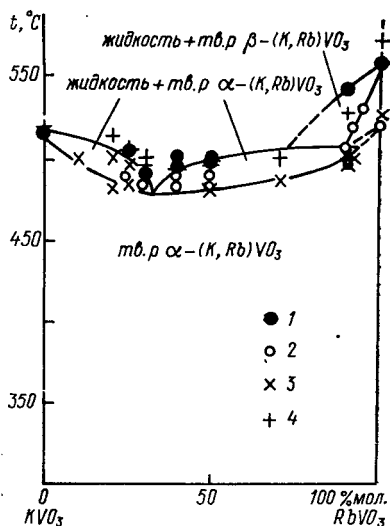


Рис. 8.8. Диаграмма состояния системы  $\text{KVO}_3$ — $\text{RbVO}_3$ .

Точки получены по исчезновению пиков кристаллической фазы (1), по появлению «галло» и изменению дифракционной картины (2) и по данным ДТА (3—солидус, полиморфизм; 4—ликвидус).

ной экспериментально зависимости величины межплоскостного расстояния  $d_{021}$  от температуры ( $t$ , °C) и содержания Na ( $x$ , % ат.):

$$d_{021} = 3,340 + 0,132 \cdot 10^{-3}t + 4,32 \cdot 10^{-3}x - 2,48 \cdot 10^{-5}x^2, \quad (8.2)$$

где  $t = 0 \div 400$  °C;  $x = 0 \div 50$  % ат. Na, что соответствует интервалу  $x = 0 \div 1$ .

Диаграмма фазовых равновесий в системе изображена на рис. 8.7. Существование эквимольного химического соединения  $\text{NaLiV}_2\text{O}_6$  в комнатных условиях и его преобразование в частично разупорядоченную фазу  $(\text{Na}, \text{Li})_2\text{V}_2\text{O}_6$  при повышении температуры установлены в результате уточнения кристаллической структуры при различных температурах (см. табл. 3.22, 3.24).

### Система $\text{KVO}_3\text{—RbVO}_3$

Эта система иллюстрирует возможность рентгенографического изучения полиморфных превращений кристаллов в смеси с жидкой фазой.

Образцы всех изученных составов при температурах от комнатной до плавления представлены однофазными ромбическими метаванадатами ортопироксенового строения. Линия солидуса определена по появлению «гало» аморфной фазы, линия ликвидуса — рентгенографически по исчезновению пиков кристаллической фазы и методом ДТА (рис. 8.8).

На кривой ДТА  $\text{RbVO}_3$  присутствуют два эндотермических эффекта вблизи температуры плавления: низкотемпературный эффект соответствует полиморфному превращению, высокотемпературный — плавлению. Два эндоэффекта зарегистрированы и для образца, содержащего 90 % мол.  $\text{RbVO}_3$ . В работе [140] этим эффектам дана интерпретация, аналогичная приведенной для  $\text{RbVO}_3$ . Но терморентгеновское исследование показало, что первый (низкотемпературный) эффект соответствует началу плавления твердого раствора, а второй — полиморфному превращению твердого раствора в присутствии жидкой фазы. Возможно, такая последовательность фазовых превращений не является уникальной, и использование предложенной терморентгеновской методики будет способствовать ее обнаружению в других системах.

### Циркониевая часть системы $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$

Количественный терморентгеновский фазовый анализ использовался для изучения фазовых диаграмм, по-видимому, впервые при исследовании этой системы [135]. Образцы готовились спеканием в дуговой печи. Количественный фазовый анализ осуществлялся с использованием калибровочных кривых, приведенных на рис. 1.3. По результатам анализа проведены изолинии фазового состава, которые способствуют более точному определению фазовых границ, соответствующих нагреванию и охлаждению образцов (диаграммы состояния приведены в работах [135, 84]).

## 8.7. ВЫВОДЫ

Описанные в этой главе кристаллохимические исследования высокотемпературных процессов представляют малую часть подобных работ, выполняемых в настоящее время в различных областях науки и техники. Здесь даны примеры, отражающие разнообразие возможностей, которыми располагает исследователь, владеющий методом терморентгенографии.

Примеры позволяют увидеть также, что возможности метода терморентгенографии многократно возрастают, если используются не только качественные сведения о термических фазовых превращениях вещества, но и количественная информация о термических деформациях кристаллических фаз.

Возможности терморентгенографических исследований расширяются и в связи с осуществленной разработкой приемов изучения кристаллических веществ в смеси с жидкой фазой.

Наиболее плодотворным оказывается применение терморентгенографии в сочетании с другими методами температурных исследований, такими как дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, термодесорбционная масс-спектрометрия.

Ионные радиусы (Å), по Р. Шеннону (R. D. Shannon)  
[Acta Crystallographica, 1976, v. A32, part 5, p. 751—767]

$R_K$  — кристаллический радиус;  $R_H$  — эффективный ионный радиус; КЧ — координационное число иона; Сп — спин иона; кв — квадрат; п — пирамида; вс — высокоспиновое состояние; нс — низкоспиновое состояние

Ион	КЧ	Сп	$R_K$	$R_H$	Ион	КЧ	Сп	$R_K$	$R_H$	Ион	КЧ	Сп	$R_K$	$R_H$
As + 3	6		1.26	1.12	Bг + 7	6		0.53	0.39	Cr + 6	6		0.58	0.44
Ag + 1	2		0.81	0.67	C + 4	3		0.06	—0.08	Cs + 1	6		1.81	1.67
	4		1.14	1.00		4		0.29	0.15		8		1.88	1.74
	4кв		1.16	1.02		6		0.30	0.16		9		1.92	1.78
	5		1.23	1.09	Ca + 2	6		1.14	1.00		10		1.95	1.81
	6		1.29	1.15		7		1.20	1.06		11		1.99	1.85
	7		1.36	1.22		8		1.26	1.12		12		2.02	1.88
	8		1.42	1.28		9		1.32	1.18	Cu + 1	2		0.60	0.46
Ag + 2	4кв		0.93	0.79		10		1.37	1.23		4		0.74	0.60
	6		1.08	0.94		12		1.48	1.34		6		0.91	0.77
Ag + 3	4кв		0.81	0.67	Ce + 2	4		0.92	0.78	Cu + 2	4		0.71	0.57
	6		0.89	0.75		5		1.01	0.87		4кв		0.71	0.57
Al + 3	4		0.53	0.39		6		1.09	0.95		5		0.79	0.65
	5		0.62	0.48		7		1.17	1.03		6		0.87	0.73
	6		0.67	0.53		8		1.24	1.10	Cu + 3	6	нс	0.68	0.54
Am + 2	7		1.35	1.21		12		1.45	1.31	D + 1	2		0.04	—0.10
	8		1.40	1.26	Ce + 3	6		1.15	1.01	Dy + 2	6		1.21	1.07
	9		1.45	1.31		7		1.21	1.07		7		1.27	1.13
Am + 3	6		1.11	0.97		8		1.28	1.14		8		1.33	1.19
	8		1.23	1.09		9		1.34	1.20	Dy + 3	6		1.05	0.91
Am + 4	6		0.99	0.85		10		1.39	1.25		7		1.11	0.97
	8		1.09	0.95		12		1.48	1.34		8		1.17	1.03

As + 3	6	0.72	0.58	Ce + 4	6	1.01	0.87		9	1.22	1.08
As + 5	4	0.47	0.33		8	1.11	0.97	Er + 3	6	1.03	0.89
	6	0.60	0.46		10	1.21	1.07		7	1.08	0.94
At + 7	6	0.76	0.62		12	1.28	1.14		8	1.14	1.00
Au + 1	6	1.51	1.37	Cf + 3	6	1.09	0.95		9	1.20	1.06
Au + 3	4KB	0.82	0.68	Cf + 4	6	0.96	0.82	Eu + 2	6	1.31	1.17
	6	0.99	0.85		8	1.06	0.92		7	1.34	1.20
Au + 5	6	0.71	0.57	Cl - 1	6	1.67	1.81		8	1.39	1.25
B + 3	3	0.15	0.01	Cl + 5	3π	0.26	0.12		9	1.44	1.30
	4	0.25	0.11	Cl + 7	4	0.22	0.08		10	1.49	1.35
	6	0.41	0.27		6	0.41	0.27	Eu + 3	6	1.09	0.95
Ba + 2	6	1.49	1.35	Cm + 3	6	1.11	0.97		7	1.15	1.01
	7	1.52	1.38	Cm + 4	6	0.99	0.85		8	1.21	1.07
	8	1.56	1.42		8	1.09	0.95		9	1.26	1.12
	9	1.61	1.47	Co + 2	4	0.72	0.58	F - 1	2	1.14	1.28
	10	1.66	1.52		5	0.81	0.67		3	1.16	1.30
	11	1.71	1.57		6	0.79	0.65		4	1.17	1.31
	12	1.75	1.61		6	0.88	0.74		6	1.19	1.33
Be + 2	3	0.30	0.16		8	1.04	0.90	F + 7	6	0.22	0.08
	4	0.41	0.27	Co + 3	6	0.68	0.54	Fe + 2	4	0.77	0.63
	6	0.59	0.45		6	0.75	0.61		4KB	0.78	0.64
Bi + 3	5	1.10	0.96	Co + 4	4	0.54	0.40		6	0.75	0.61
	6	1.17	1.03		6	0.67	0.53		6	0.92	0.78
	8	1.31	1.17	Cr + 2	6	0.87	0.73		8	1.06	0.92
Bi + 5	6	0.90	0.76		6	0.94	0.80	Fe + 3	4	0.63	0.49
Bk + 3	6	1.10	0.96	Cr + 3	6	0.75	0.61		5	0.72	0.58
Bk + 4	6	0.97	0.83	Cr + 4	4	0.55	0.41		6	0.69	0.55
	8	1.07	0.93		6	0.69	0.55		6	0.78	0.64
Br - 1	6	1.82	1.96	Cr + 5	4	0.48	0.34		8	0.92	0.78
Br + 3	4KB	0.73	0.59		6	0.63	0.49	Fe + 4	6	0.72	0.58
Br + 5	3π	0.45	0.31		8	0.71	0.57	Fe + 6	4	0.39	0.25
Br + 7	4	0.39	0.25	Cr + 6	4	0.40	0.26	Fr + 1	6	1.94	1.80



Ион	КЧ	Сп	$R_K$	$R_H$	Ион	КЧ	Сп	$R_K$	$R_H$	Ион	КЧ	Сп	$R_K$	$R_H$
Ga + 3	4		0,61	0,47	Mg + 2	4		0,71	0,57	Ni + 3	6	вс	0,74	0,60
	5		0,69	0,55		5		0,80	0,66	Ni + 4	6	нс	0,62	0,48
	6		0,76	0,62		6		0,86	0,72	No + 2	6		1,24	1,1
Gd + 3	6		1,08	0,94		8		1,03	0,89	Np + 2	6		1,24	1,10
	7		1,14	1,00	Mn + 2	4	вс	0,80	0,66	Np + 3	6		1,15	1,01
	8		1,19	0,05		5	вс	0,89	0,75	Np + 4	6		1,01	0,87
	9		1,25	1,11		6	нс	0,81	0,67		8		1,12	0,98
Ge + 2	6		0,87	0,73			вс	0,97	0,83	Np + 5	6		0,89	0,75
Ge + 4	4		0,53	0,39		7	вс	1,04	0,90	Np + 6	6		0,86	0,72
	6		0,67	0,53		8		1,10	0,96	Np + 7	6		0,85	0,71
H + 1	1	-0,24	-0,38		Mn + 3	5		0,72	0,58	O - 2	2		1,21	1,35
	2	-0,04	-0,18			6	нс	0,72	0,58		3		1,22	1,36
Hf + 4	4		0,72	0,58			вс	0,78	0,64		4		1,24	1,38
	6		0,85	0,71	Mn + 4	4		0,53	0,39		6		1,26	1,40
	7		0,90	0,76		6		0,67	0,53		8		1,28	1,42
	8		0,97	0,83	Mn + 5	4		0,47	0,33	OH - 1	2		1,18	1,32
Hg + 1	3		1,11	0,97	Mn + 6	4		0,39	0,25		3		1,20	1,34
	6		1,33	1,19	Mn + 7	4		0,39	0,25		4		1,21	1,35
Hg + 2	2		0,83	0,69		6		0,60	0,46		6		1,23	1,37
	4		1,10	0,96	Mo + 3	6		0,83	0,69	Os + 4	6		0,77	0,63
	6		1,16	1,02	Mo + 4	6		0,79	0,65	Os + 5	6		0,71	0,57
	8		1,28	1,14	Mo + 5	4		0,60	0,46	Os + 6	5		0,63	0,49
Ho + 3	6		1,04	0,90		6		0,75	0,61		6		0,68	0,54
	8		1,15	1,01	Mo + 6	4		0,55	0,41	Os + 7	6		0,66	0,52
	9		1,21	1,07		5		0,64	0,50	Os + 8	4		0,53	0,39
	10		1,26	1,12		6		0,73	0,59	P + 3	6		0,58	0,44
I - 1	6		2,06	2,20		7		0,87	0,73	P + 5	4		0,31	0,17

I + 5	3n	0,58	0,44	N - 3	4	1,32	1,46		5	0,43	0,29
	6	1,09	0,95	N + 3	6	0,30	0,16		6	0,52	0,38
I + 7	4	0,56	0,42	N + 5	3	0,04	-0,10	Pa + 3	6	1,18	1,04
	6	0,67	0,53		6	0,27	0,13	Pa + 4	6	1,04	0,90
In + 3	4	0,76	0,62	Na + 1	4	1,13	0,99		8	1,15	1,01
	6	0,94	0,80		5	1,14	1,00	Pa + 5	6	0,92	0,78
	8	1,06	0,92		6	1,16	1,02		8	1,05	0,91
Ir + 3	6	0,82	0,68		7	1,26	1,12		9	1,09	0,95
Ir + 4	6	0,76	0,62		8	1,32	1,18	Pb + 2	4n	1,12	0,98
Ir + 5	6	0,71	0,57		9	1,38	1,24		6	1,33	1,19
K + 1	4	1,51	1,37		12	1,53	1,39		7	1,37	1,23
	6	1,52	1,38	Nb + 3	6	0,86	0,72		8	1,43	1,29
	7	1,60	1,46	Nb + 4	6	0,82	0,68		9	1,49	1,35
	8	1,65	1,51		8	0,93	0,79		10	1,54	1,40
	9	1,69	1,55	Nb + 5	4	0,62	0,48		11	1,59	1,45
	10	1,73	1,59		6	0,78	0,64		12	1,63	1,49
	12	1,78	1,64		7	0,83	0,69	Pb + 4	4	0,79	0,65
La + 3	6	1,17	1,03		8	0,88	0,74		5	0,87	0,73
	7	1,24	1,10	Nd + 2	8	1,43	1,29		6	0,91	0,77
	8	1,30	1,16		9	1,49	1,35		8	1,08	0,94
	9	1,36	1,22	Nd + 3	6	1,12	0,98	Pd + 1	2	0,73	0,59
	10	1,41	1,27		8	1,25	1,11	Pd + 2	4KB	0,78	0,64
	12	1,50	1,36		9	1,30	1,16		6	1,00	0,86
Li + 1	4	0,73	0,59		12	1,41	1,27	Pd + 3	6	0,90	0,76
	6	0,90	0,76	Ni + 2	4	0,69	0,55	Pd + 4	6	0,75	0,61
	8	1,06	0,92		4KB	0,63	0,49	Pm + 3	6	1,11	0,97
Lu + 3	6	1,00	0,86		5	0,77	0,63		8	1,23	1,09
	8	1,12	0,98		6	0,83	0,69		9	1,28	1,14
	9	1,17	1,03	Ni + 3	6	0,70	0,56	Po + 4	6	1,08	0,94
						HC					

Ион	КЧ	Сп	$R_K$	$R_H$	Ион	КЧ	Сп	$R_K$	$R_H$	Ион	КЧ	Сп	$R_K$	$R_H$
Po + 4	8		1,22	1,08	Sm + 2	8		1,41	1,27	Tl + 3	8		1,12	0,98
Po + 6	6		0,81	0,67		9		1,46	1,32	Tm + 2	6		1,17	1,03
Pr + 3	6		1,13	0,99	Sm + 3	6		1,10	0,96		7		1,23	1,09
	8		1,27	1,13		7		1,16	1,02	Tm + 3	6		1,02	0,88
	9		1,32	1,18		8		1,22	1,08		8		1,13	0,99
Pr + 4	6		0,99	0,85		9		1,27	1,13		9		1,19	1,05
	8		1,10	0,96		12		1,38	1,24	U + 3	6		1,16	1,02
Pt + 2	4кв		0,74	0,60	Sn + 4	4		0,69	0,55	U + 4	6		1,03	0,89
	6		0,94	0,80		5		0,76	0,62		7		1,09	0,95
Pt + 4	6		0,76	0,62		6		0,83	0,69		8		1,14	1,00
Pt + 5	6		0,71	0,57		7		0,89	0,75		9		1,19	1,05
Pu + 3	6		1,14	1,00		8		0,95	0,81		12		1,31	1,17
Pu + 4	6		1,00	0,86	Sr + 2	6		1,32	1,18	U + 5	6		0,90	0,76
	8		1,10	0,96		7		1,35	1,21		7		0,98	0,84
Pu + 5	6		0,88	0,74		8		1,40	1,26	U + 6	2		0,59	0,45
Pu + 6	6		0,85	0,71		9		1,45	1,31		4		0,66	0,52
Ra + 2	8		1,62	1,48		10		1,50	1,36		6		0,87	0,73
	12		1,84	1,70		12		1,58	1,44		7		0,95	0,81
Rb + 1	6		1,66	1,52	Ta + 3	6		0,86	0,72		8		1,00	0,86
	7		1,70	1,56	Ta + 4	6		0,82	0,68	V + 2	6		0,93	0,79
	8		1,75	1,61	Ta + 5	6		0,78	0,64	V + 3	6		0,78	0,64
	9		1,77	1,63		7		0,83	0,69	V + 4	5		0,67	0,53
	10		1,80	1,66		8		0,88	0,74		6		0,72	0,58
	11		1,83	1,69	Tb + 3	6		1,06	0,92		8		0,86	0,72
	12		1,86	1,72		7		1,12	0,98	V + 5	4		0,49	0,35
	14		1,97	1,83		8		1,18	1,04		5		0,60	0,46
Re + 4	6		0,77	0,63		9		1,23	1,09		6		0,68	0,54

Re + 5	6	0,72	0,58	Tb + 4	6	0,90	0,76	W + 4	6	0,80	0,66
Re + 6	6	0,69	0,55		8	1,02	0,88	W + 5	6	0,76	0,62
Re + 7	4	0,52	0,38	Tc + 4	6	0,78	0,64	W + 6	4	0,56	0,42
	6	0,67	0,53	Tc + 5	6	0,74	0,60		5	0,65	0,51
Rh + 3	6	0,80	0,66	Tc + 7	4	0,51	0,37		6	0,74	0,60
Rh + 4	6	0,74	0,60		6	0,70	0,56	Xe + 8	4	0,54	0,40
Rh + 5	6	0,69	0,55	Te - 2	6	2,07	2,21		6	0,62	0,48
Ru + 3	6	0,82	0,68	Te + 4	3	0,66	0,52	Y + 3	6	1,04	0,90
Ru + 4	6	0,76	0,62		4	0,80	0,66		7	1,10	0,96
Ru + 5	6	0,70	0,56		6	1,11	0,97		8	1,16	1,02
Ru + 7	4	0,52	0,38	Te + 6	4	0,57	0,43		9	1,21	1,07
Ru + 8	4	0,50	0,36		6	0,70	0,56	Yb + 2	6	1,16	1,02
S - 2	6	1,70	1,84	Th + 4	6	1,08	0,94		7	1,22	1,08
S + 4	6	0,51	0,37		8	1,19	1,05		8	1,28	1,14
S + 6	4	0,26	0,12		9	1,23	1,09	Yb + 3	6	1,01	0,87
	6	0,43	0,29		10	1,27	1,13		7	1,06	0,92
Sb + 3	4n	0,90	0,76		11	1,32	1,18		8	1,12	0,98
	5	0,94	0,80		12	1,35	1,21		9	1,18	1,04
	6	0,90	0,76	Ti + 2	6	1,00	0,86	Zn + 2	4	0,74	0,60
Sb + 5	6	0,74	0,60	Ti + 3	6	0,81	0,67		5	0,82	0,68
Sc + 3	6	0,88	0,74	Ti + 4	4	0,56	0,42		6	0,88	0,74
	8	1,01	0,87		5	0,65	0,51		8	1,04	0,90
Se - 2	6	1,84	1,98		6	0,74	0,60	Zr + 4	4	0,73	0,59
Se + 4	6	0,64	0,50		8	0,88	0,74		5	0,80	0,66
Se + 6	4	0,42	0,28	Tl + 1	6	1,64	1,50		6	0,86	0,72
	6	0,56	0,42		8	1,73	1,59		7	0,92	0,78
Si + 4	4	0,40	0,26		12	1,84	1,70		8	0,98	0,84
	6	0,54	0,40	Tl + 3	4	0,89	0,75		9	1,03	0,89
Sm + 2	7	1,36	1,22		6	1,02	0,88				

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Л. В., Бубнова Р. С., Филатов С. К. Тензоры термических деформаций клинопироксенов. — Минер. журн., 1984, т. 6, № 1, с. 71—75.
2. Андрианова Л. В., Филатов С. К. Алгоритм и программа вычисления главных значений тензора термических, барических и химических деформаций и направлений его осей в кристаллах. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 32. Л.: Машиностроение, 1984, с. 88—93.
3. Астахова В. В., Жилин А. А., Филатов С. К., Чуваева Т. И. Рентгенографическое исследование термического расширения  $\beta$ -эвкритита и ситалла на его основе. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1987, т. 23, № 5, с. 841—845.
4. Афонина Г. Г., Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А. Выбор отражений для определения параметров ячейки кристаллов любой симметрии по дебаеграмме. — Кристаллография, 1972, т. 17, № 1, с. 214—216.
5. Аширов А., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура гидробората. — Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 5, с. 1079—1082.
6. Барт Т. Теоретическая петрология. М.: Иностр. лит., 1956. 414 с.
7. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
8. Бенделиани Н. А., Попов С. В., Верещагин Л. Ф. О новых модификациях  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ , полученных при высоких давлениях. — Геохимия, 1967, № 6, с. 677—682.
9. Боганов А. Г., Руденко В. С., Макаров Л. П. Рентгенографическое исследование двуокисей циркония и гафния при температурах до 2750 °С. — Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 5, с. 1065—1068.
10. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
11. Бокий Г. Б. Классификация минералов — силикатов. — Зап. ВМО, 1985, ч. 114, вып. 5, с. 528—539.
12. Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
13. БСЭ. Деформации. М.: 1972, т. 8, с. 175.
14. Бубнова Р. С. Кристаллохимия и фазовые равновесия в системах метаванадатов щелочных металлов. Канд. дис. Л., ИХС АН СССР, 1987. 286 с.
15. Бубнова Р. С., Андрианова Л. В., Белова Л. Б. и др. Терморентгеновское исследование изоморфной смесимости в системе  $LiVO_3$  —  $NaVO_3$ . — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1982, т. 18, № 3, с. 468—473.
16. Бубнова Р. С., Филатов С. К. Изоморфизм и морфотропия в ряду метаванадатов щелочных металлов. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1988, т. 24, № 9, с. 1525—1529.
17. Бубнова Р. С., Филатов С. К., Гребенщиков Р. Г. Изучение диаграмм состояния методом терморентгенографии на примере системы  $NaVO_3$  —  $KVO_3$ . — Докл. АН СССР, 1987, т. 292, № 1, с. 107—111.
18. Бубнова Р. С., Филатов С. К., Зонн З. Н., Грунин В. С. Кристаллическая структура нового клинопироксена  $NaLiV_2O_6$ . — Кристаллография, 1980, т. 25, № 6, с. 1287—1289.
19. Бубнова Р. С., Филатов С. К., Пономарев В. И., Атовмян Л. О. Уточнение кристаллической структуры ванадатного аналога клинопироксена  $NaLiV_2O_6$  при 300, 600 и 800 К. — В кн.: Тезисы докл. X Всесоюз. совещ. по РМС. Тбилиси, 1986, с. 104—105.

20. Бубнова Р. С., Филатов С. К., Рождественская И. В. и др. Кристаллические структуры ванадиевых аналогов пироксенов  $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$ . — Кристаллография, 1982, т. 27, № 6, с. 1094—1097.
21. Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.: Недра, 1967. 144 с.
22. Бургер М. Дж. Фазовые переходы. — Кристаллография, 1971, т. 16, № 6, с. 1084—1096.
23. Вайнштейн Б. К., Пинскер З. Г. Определение положения водородов в кристаллической решетке парафина. — Докл. АН СССР, 1950, т. 72, № 1, с. 53—56.
24. Ведерников А. А., Великодный Ю. А., Илюхин В. В., Трунов В. К. Кристаллическая структура диортованадата стронция  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . — Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 1, с. 101—104.
25. Вергасова Л. П. Минералы эксгальций и условия их образования на лавовых потоках и шлаковых конусах Большого трещинного Толбачинского извержения. Канд. дис. Л., 1988. 287 с. (ЛГУ).
26. Вергасова Л. П., Филатов С. К., Серафимова Е. К., Семенова Т. Ф. Пономаревит  $\text{K}_4\text{Si}_4\text{OCl}_{10}$  — новый минерал из вулканических возгонов. — Докл. АН СССР, 1988, т. 300, № 5, с. 1197—1200.
27. Вергасова Л. П., Филатов С. К., Серафимова Е. К., Старова Г. Л. Пий-пит  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  — новый минерал вулканических возгонов. — Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 3, с. 714—717.
28. Верецагин Л. Ф., Кабалкина С. С. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 174 с.
29. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 274 с.
30. Веснин Ю. И., Заковряшин С. П. Параметр кристаллической решетки и распад твердых растворов  $\text{KCl} - \text{NaCl}$ . — Журн. неорг. химии, 1979, т. 24, № 8, с. 2054—2060.
31. Гетьман Е. И. Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Наука, 1985. 214 с.
32. Горская М. Г. Влияние изоморфных замещений на структуру турмалина. Канд. дис. Л., 1985. 268 с. (ЛГУ).
33. Горская М. Г., Филатов С. К. Термические превращения и деформации цеолитов гидросодалитового состава. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1986, т. 22, № 11, с. 1924—1926.
34. Грунин В. С., Патрина И. Б., Зонн З. Н. и др. Структура твердых растворов в системе  $\text{LiVO}_3 - \text{NaVO}_3$ . — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1980, т. 16, № 8, с. 1497—1499.
35. Грунин В. С., Разумеев М. В., Патрина И. Б. и др. — О существовании и распространенности  $\text{TiO}_2$ -рутила, анатаза и брукита. — Докл. АН СССР, 1982, т. 268, № 3, с. 686—688.
36. Дир У. И., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 4. М.: Мир, 1966. 483 с.
37. Доливо-Добровольский В. В. К кристаллографии земных оболочек. — Зап. ВМО, 1984, ч. 113, вып. 5, с. 586—590.
38. Домнина М. И., Филатов С. К. Высокотемпературная дифрактометрия метастабильного диоксида циркония. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1983, т. 19, № 6, с. 920—924.
39. Домнина М. И., Филатов С. К. Термические деформации и псевдослоистость малахита. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1986, т. 22, № 6, с. 984—989.
40. Домнина М. И., Филатов С. К., Зюзюкина И. И., Вергасова Л. П. Термическая деформация оксида меди  $\text{CuO}$ . — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1986, т. 22, № 12, с. 1992—1996.
41. Журавина Т. А., Голубева Н. В., Филатов С. К. Новый термостойкий огнеупор из двуокиси циркония. — Труды ГОИ, 1972, т. 39, № 170, с. 182—187.
42. Журавина Т. А., Крылов В. Н., Филатов С. К. Дестабилизация циркониевых огнеупоров под влиянием борсодержащих стекол. — Оптико-мех. пром-сть, 1968, т. 35, № 10, с. 70—71.

43. Зарайский Г. П., Балашов В. Н. Тепловое разуплотнение горных пород как фактор формирования гидротермальных месторождений. — Геология рудн. месторождений, 1981, т. 23, № 6, с. 19—34.

44. Заславский А. И. Зависимость точности определения параметров некубических ячеек от индексов рефлексов. — Кристаллография, 1968, т. 13, № 2, с. 232—236.

45. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розонова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.

46. Карери Д. Порядок и беспорядок в структуре материи. М.: Мир, 1985. 228 с.

47. Кинжери В. Д. Измерения при высоких температурах. М.: Госчермет, 1963. 465 с.

48. Киркинский В. А. Закономерности изоморфизма, полиморфизма и фазовых переходов при высоких давлениях. — Автореф. докт. дис. Новосибирск, 1983. 32 с. (ИГГ СО АН СССР).

49. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., Наука, 1971. 424 с.

50. Козманов Ю. Д. Рентгенографическое исследование реакций между твердыми окислами железа и окислами вольфрама и молибдена. — Журн. физ. химии., 1957, т. 31, вып. 8, с. 1861—1865.

51. Кольская сверхглубокая/Гл. ред. Е. А. Козловский. М.: Недра, 1984. 491 с.

52. Комков А. И. Структура природного фергусонита и его полиморфной модификации. — Кристаллография, 1959, т. 4, № 6, с. 836—841.

53. Комков А. И. Рентгеновское исследование искусственных соединений редкоземельных соединений типа  $\text{TRNbO}_4$ . — Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 4, с. 853—854.

54. Кондратьева В. В. Измерение природных гексаборатов кальция при нагревании. — Зап. ВМО, 1977, ч. 106, вып. 4, с. 490—495.

55. Кондратьева В. В., Зорина М. Л. Изменение гидроборачита при нагревании на воздухе. — В кн.: Рентгенография минерального сырья. М., 1977, с. 107—113. (ВИМС).

56. Кондратьева В. В., Татарский В. Б. Комплексное исследование продуктов нагревания колеманита. — Вестн. ЛГУ, 1978, № 24, с. 132—136.

57. Кондратьева В. В., Филатов С. К. Тепловое расширение гидроборачита  $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1986, т. 22, № 2, с. 273—276.

58. Кондратьева И. А., Филатов С. К., Андрианова Л. В., Коровкин А. М. Термические полиморфные превращения и деформации ортониобатов  $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{ErNbO}_4$ . — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1989, т. 25, № 10, с. 1710—1714.

59. Котельникова Е. Н., Филатов С. К., Александрова Э. А. Термические деформации и превращения структуры *n*-парафинов. — В кн.: Геохим. идеи В. И. Вернадского в наши дни. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987, с. 141—160.

60. Котельникова Е. Н., Филатов С. К., Александрова Э. А., Каулина Т. В. Термические деформации и фазовые превращения четных *n*-парафинов. — В кн.: Сравнительная кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987, с. 39—48.

61. Куриленко К. И. Удельный вес турмалинов и их изменения при нагревании до 1350 °С. — Минер. сб. Львов. геол. о-ва, 1957, № 11, с. 69—80.

62. Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 156 с.

63. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М. — Л.: Физматгиз, 1963. 312 с.

64. Манолов К. Великие химики. Т. 1. М.: Мир, 1976. 450 с.

65. Марфуни А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распространение. М., 1962. 275 с. (Труды ИГЕМ, вып. 78).

66. Маслеников А. В. Кристаллические структуры высококальциевых пироксенов в связи с некоторыми вопросами их кристаллохимии. Канд. дис. Л., 1978. 223 с. (ЛГУ).

67. Меркуляева Т. И., Филатов С. К. Высокотемпературная рентгенография  $\text{NiS}$  (миллерита) на воздухе. — В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, с. 128—135.

68. *Минералы*. Справочник. М.: Изд-во АН СССР. Т. 1, 1960. 617 с.; Т. 2, вып. 2, 1965. 342 с.
69. *Мнюх Ю. В.* Структура нормальных парафинов и их твердых растворов. — Журн. структур. химии, 1960, т. 1, № 3, с. 370—388.
70. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов. М.: Иностр. лит., 1967. 385 с.
71. *Нахмансон М. С., Антошульский А. Г.* Методика расчета параметров ячейки по рентгенограммам порошка с помощью ЭВМ. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 33. Л.: Машиностроение, 1985, с. 27—35.
72. *Негуй Т. Н., Каменцев И. Е., Филатов С. К.* Высокотемпературное рентгеновское исследование низкого альбита, максимального микроклина и процесса их гомогенизации. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л.: Наука, 1981, с. 57—64.
73. *Никитина Е. В., Старова Г. Л., Филатов С. К. и др.* Терморентгеновское исследование кристаллогидрата бис-3-нитро-триазола,  $C_4H_2N_8 \cdot 2H_2O$ . — В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982, с. 92—99.
74. *Никольский Ю. В., Филатов С. К., Журавина Т. А., Франк-Каменецкий В. А.* Превращение тетрагональной фазы в кубическую в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1972, т. 8, № 8, с. 1500—1502.
75. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
76. *О форме* представления кристаллографических данных для публикации. — В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л., Наука, 1979, с. 111—128.
77. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. 548 с.
78. *Поваренных А. С.* Влияние координационного числа атомов на изоморфные замещения элементов. — В кн.: Кристаллохимические аспекты изоморфизма. Киев.: Наукова думка, 1976, с. 15—22.
79. *Пушаровский Д. Ю.* Структура и свойства кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1982. 106 с.
80. *Пушаровский Д. Ю.* Структурная минералогия силикатов и их синтет. аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
81. *Рафальсон М. Б., Филатов С. К.* Терморентгеновское исследование вольфрамитов. — В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982, с. 80—91.
82. *Рентгенография* основных породообразующих минералов/Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 360 с.
83. *Рингвуд А. Е.* Состав и петрология мантии Земли. М.: Недра, 1981. 584 с.
84. *Руководство* по рентгеновскому исследованию минералов/Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. 400 с.
85. *Руссиян К. Н., Пономарев В. И., Атовмян Л. О.* Высокотемпературное устройство к монокристалльному дифрактометру с наклонной геометрией. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 22. Л.: Машиностроение, 1979, с. 51—56.
86. *Смирнова Н. Л., Белов Н. В.* Изоморфизм и близкие представления в свете кристаллохимии. — Геохимия, 1969, № 11, с. 1291—1301.
87. *Смолин Ю. И.* Механизм поликонденсации в ряду фосфатов скандия. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1984, т. 20, № 7, с. 1220—1226.
88. *Соболев В. С.* Зависимость свойств силикатов от их структуры. — Геохимия, 1956, № 6, с. 49—60.
89. *Справочник* физических констант горных пород. М.: Мир, 1969. 543 с.
90. *Справочник* химика. Т. 2. М. — Л.: Химия, 1971. 1168 с.
91. *Старова Г. Л., Франк-Каменецкая О. В., Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А.* Терморентгеновское исследование кристаллов ряда производных 1,2,4-триазола. — В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 5. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985, с. 86—100.
92. *Татарский В. Б.* Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. М.: Недра, 1965. 306 с.



93. Татарский В. Б. О двух сортах ортогональных поясов и об установке моноклинных кристаллов. — Зап. ВМО, 1981, ч. 110, вып. 6, с. 693—698.
94. Трегер В. Е. Оптическое определение порообразующих минералов. М.: Недра, 1968. 199 с.
95. Трофимов В. Б., Филатов С. К. Поведение антимонита при нагревании на воздухе. — В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л.: Наука, 1974, с. 126—130.
96. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
97. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 496 с.
98. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 336 с.
99. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
100. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
101. Урусов В. С., Пуцаровский Д. Ю. Принципы кристаллохимии высоких давлений. — Минер. журн., 1984, т. 6, № 3, с. 23—36.
102. Ферми Э. Молекулы и кристаллы. М.: Иностран. лит., 1947. 267 с.
103. Фёдоров Е. С. Сокращенный курс кристаллографии. СПб.: Экон. типолитограф., 1910. 276 с.
104. Филатов С. К. Кристаллохимия и термостойкость двуокиси циркония. Канд. дис. Л., 1969. 184 с. (ЛГУ).
105. Филатов С. К. Некоторые структурно-геометрические закономерности деформаций кристаллов при изменении температуры, давления и химизма. — В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973, с. 5—12.
106. Филатов С. К. О выборе дифракционных максимумов для определения угловых параметров ячейки. — В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978, с. 108—110.
107. Филатов С. К. Измерение коэффициентов теплового расширения кристаллов рентгенографированием искусственно выращенной текстуры. — В кн.: Вопросы генетической и структурной кристаллографии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978, с. 18—21.
108. Филатов С. К. Отрицательное тепловое расширение кристаллов (статистика и причины). — Зап. ВМО, 1982, ч. 111, вып. 6, с. 674—681.
109. Филатов С. К. Подобие деформаций минералов при изменении температуры, давления и химического состава. — Зап. ВМО, 1984, ч. 113, вып. 2, с. 172—185.
110. Филатов С. К. Закономерности полиморфизма. — Зап. ВМО, 1985, ч. 114, вып. 1, с. 14—25.
111. Филатов С. К. Кристаллохимические принципы и закономерности термических деформаций. — Докл. АН СССР, 1985, т. 280, № 2, с. 369—372.
112. Филатов С. К. Введение в высокотемпературную кристаллохимию. — В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 21—56.
113. Филатов С. К. Кристаллохимическая систематика и тепловые свойства природных и синтетических кислородных соединений. — Зап. ВМО, 1987, ч. 116, вып. 4, с. 417—431.
114. Филатов С. К. Кристаллохимические основы термических деформаций минералов. Докт. дис. Л., 1987. 544 с. (ЛГУ).
115. Филатов С. К. Эквиваленты давления по температуре для деформаций кристаллов, горных пород и земных оболочек. — Докл. АН СССР, 1987, т. 296, № 4, с. 955—959.
116. Филатов С. К. Соотношение теплового расширения и барического сжатия земных оболочек. — Зап. ВМО, 1988, ч. 117, вып. 3, с. 257—268.
117. Филатов С. К., Бубнова Р. С. Проявление правила Вегарда при различных типах изоморфных замещений. — Кристаллография, 1981, т. 26, № 3, с. 601—603.
118. Филатов С. К., Бубнова Р. С. Изоморфизм и смежные кристаллохимические явления (опыт систематики). — Зап. ВМО, 1983, ч. 112, вып. 5, с. 552—556.

119. Филатов С. К., Бубнова Р. С. Изучение кривых солидуса и ликвидуса методом терморентгенографии. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 31. Л.: Машиностроение, 1983, с. 180—183.

120. Филатов С. К., Вергасова Л. П. Фазовые превращения и термические деформации меланоталита при  $-190 \div 400^\circ\text{C}$ . — Минер. журн., 1983, т. 5, № 3, с. 84—89.

121. Филатов С. К., Вергасова Л. П. Моделирование некоторых этапов поруптивных процессов методом терморентгенографии. — В кн.: Тезисы докл. VI Всесоюз. вулканол. совещ. Петропавловск-Камчатский, 1985, с. 190—192.

122. Филатов С. К., Гайдамако И. М., Главатских С. Ф. и др. Эксгалационный ламмерит  $\text{Cu}_3[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_2$  (Камчатка). — Докл. АН СССР, 1984, т. 279, № 1, с. 197—200.

123. Филатов С. К., Горская М. Г., Болотникова Н. И. Термические деформации и фазовые превращения в турмалинах. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1987, т. 23, № 4, с. 594—599.

124. Филатов С. К., Грачева Т. В., Демиденко В. А. и др. Влияние нагрева и десорбции на параметры решетки и фазовое состояние метастабильной тетрагональной модификации  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . — ФТТ, 1989, т. 31, вып. 4, с. 40—46.

125. Филатов С. К., Грунин В. С., Разумеевко М. В., Алексеева Т. В. Микроизоморфизм и полиморфизм двуокиси титана. — В кн.: Кристаллохимия и рентгенография минералов. Л.: Наука, 1987, с. 44—62.

126. Филатов С. К., Журавина Т. А. Устойчивость твердых растворов  $(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$ . — Труды ГОИ, 1972, т. 39, № 170, с. 188—190.

127. Филатов С. К., Кондратьева В. В. Аномальное тепловое расширение колеманита  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1980, т. 16, № 3, с. 475—481.

128. Филатов С. К., Кондратьева В. В. Структурный аспект теплового расширения колеманита. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., Наука, 1981, с. 96—97.

129. Филатов С. К., Полякова И. Г., Гайковой А. Г. Рентгенографирование в режиме с плавающей температурой. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 24. Л.: Машиностроение, 1980, с. 212—214.

130. Филатов С. К., Полякова И. Г., Гайковой А. Г., Каменцев И. Е. Терморентгенографическое определение скачка структурных параметров кварца при  $\alpha - \beta$ -превращении. — Кристаллография, 1982, т. 27, № 3, с. 624—626.

131. Филатов С. К., Семин В. В., Бубнова Р. С. и др. Влияние десорбции кислорода и воды на параметры решетки  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ -керамики. — Письма в ЖТФ, 1989, т. 15, вып. 4, с. 32—34.

132. Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А. Аномальное тепловое расширение  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  в интервале  $20-1200^\circ\text{C}$ . — Кристаллография, 1969, т. 14, № 5, с. 804—808.

133. Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А. Погрешности определения параметров ячейки низкосимметричных кристаллов по дебаграмме. — Кристаллография, 1969, т. 14, № 6, с. 978—984.

134. Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А., Журавина Т. А. О тепловом расширении циркониевых огнеупоров. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1969, т. 5, № 2, с. 346—351.

135. Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А., Журавина Т. А. Уточнение фазовой диаграммы циркониевой части системы  $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$  по данным высокотемпературной дифрактометрии. — Krist. u. Techn., 1969, Bd. 4, № 2, S. 311—320.

136. Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А., Журавина Т. А., Крылов В. Н. О характере дестабилизации твердых растворов  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  при взаимодействии с  $\text{B}_2\text{O}_3$ . — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1970, т. 6, № 1, с. 166—167.

137. Филатов С. К., Черноморская Е. М. Особенности высокотемпературной кристаллохимии щелочных полевых шпатов. — В кн.: Сравнительная кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987, с. 30—39.

138. Финкель В. А. Высокотемпературная рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1968. 204 с.

139. Флешер М., Уилкокс Р., Матцко Дж. Микроскопическое определение прозрачных минералов. Л.: Недра, 1987. 647 с.

140. *Фотиев А. А., Глазырин М. П., Волков В. Л.* и др. Исследования кислородных ванадиевых соединений. Свердловск, 1970. 124 с. (Труды Ин-та химии, вып. 22).
141. *Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А.* Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных  $p$ — $T$ -параметрах. Л.: Недра, 1983. 153 с.
142. *Френкель Я. И.* Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972. 424 с.
143. *Фридкин В. М., Инденбом В. А., Вайнштейн Б. К.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. 359 с.
144. *Хейкер Д. М., Зевин Л. С.* Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 380 с.
145. *Херлбат К., Клейн К.* Минералогия по системе Дэна. М.: Недра, 1982. 728 с.
146. *Хильтова Е. Ю., Филатов С. К., Доломанова Е. И.* Рентгеновское изучение тепловых деформаций и  $\alpha$ — $\beta$ -превращений природного кварца. — В кн.: Рентгенография минерал. сырья, 1980, № 15, с. 139—147.
147. *Черноморская Е. М., Филатов С. К.* Исследование термических деформаций микроклинов в сопоставлении с деформациями альбитов. — В кн.: Кристаллохимия и рентгенография минералов. Л.: Наука, 1987, с. 85—90.
148. *Черноморская Е. М., Филатов С. К., Франк-Каменецкая О. В., Андрианова Л. В.* Терморентгеновское исследование превращений и деформаций альбита. — В кн.: Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985, с. 70—78.
149. *Чернышова В. Ф., Филатов С. К., Петрова Т. П.* Термические деформации и превращения кристаллов ряда крокоит—англезит. — В кн.: Тезисы докл. IX Всесоюз. совещ. по РМС. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1983, с. 195—196.
150. *Чинь Тхи Ле Тхы, Филатов С. К.* Высокотемпературная дифрактометрия и термография сульфата, бромата и сульфат-бромата натрия. — Журн. неорг. химии, 1972, т. 17, № 6, с. 1547—1550.
151. *Шафрановский И. И.* Статистические закономерности и обобщенный закон в распределении минералов по их симметрии. — Зап. ВМО, 1983, ч. 112, вып. 2, с. 177—184.
152. *Шафрановский И. И.* Симметрия в природе. Л.: Недра, 1985. 168 с.
153. *Шкорбатова Е. С., Трофимов В. Б., Ульянова Т. П.* и др. Рентгенография  $\text{CaMnO}_3$ , имеющего структурный тип перовскита, в интервале температур от —180 до 800 °С. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1980, т. 16, № 7, с. 1317—1319.
154. *Шубников А. В.* О некоторых особенностях тепловых деформаций кристаллов. — Кристаллография, 1956, т. 1, № 1, с. 95—104.
155. *Ackermann R. J., Sorrell C. A.* Thermal expansion and the high-low transformation in quartz. — J. Appl. Crystal., 1974, v. 7, N 5, p. 461—467.
156. *Adenstedt H.* Studien zur thermischen ausdehnung fester in tiefer temperature (Cu, Ni, zink blende, LiF, kalkspat, aragonit,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). — Ann. Phys. (Leipzig), 1936, v. 26, p. 69—96.
157. *Amoros J. L., Gutierrez M., Canut M. L.* La dilatacion termica del nitro  $\text{NO}_3\text{K}$  (sal de piedra). — Bol. R. Soc. Espan. Hist. Nat. (Geol.), 1964, v. 62, p. 23—39.
158. *Andrianova L. V., Bubnova R. S., Filatov S. K.* Tensors of thermal deformations in clinopyroxenes. — Crystal Chemistry of Minerals. Sofia, 1986, p. 473—484.
159. *Aronson S., Cisney E., Gingerich K. A.* Thermal expansion of some cubic refractory compounds of thorium. — J. Am. Ceram. Soc., 1967, v. 50, N 5, p. 248—252.
160. *Asbrink S., Norrby L. J.* A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with discussion of some exceptional. — Acta Crystal., 1970, v. B 26, N 8, p. 8—15.
161. *ASTM.* Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1946—1969.
162. *Badesen T.* Bull. Inst. politch. Ohcorghe Cheorphim. de Bucarisfi Sir Shimmefal, 1977, v. 39, N 2, p. 53—59.

163. *Barton R.* Refinement of crystal structure of buergerite and the absolute orientation of tourmalines. — *Acta Crystal.*, 1969, v. B 25, N 8, p. 1524—1533.
164. *Bayh W., Haussühl S.* Elastische und mechanische eigenschaften von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (thenardite). — *Acta Crystal.*, 1966, v. 20, N 6, p. 931.
165. *Berger C., Eyraud L., Richard M., Riviere R.* Étude radiocristallographique de variation de volume pour quelques matériaux subissant des transformations de phase solide — solide. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1966, N 2, p. 628—633.
166. *Bradt R. C., Wiley J. S.* Directional thermal expansion coeff. of  $\beta\text{-MnO}_2$ . — *J. Electrochem. Soc.*, 1962, v. 109, p. 651.
167. *Brand J. A., Goldsmidt H. J.* The temperature calibration of a high temperature X-ray diffraction camera. — *J. Sci. Instrum.*, 1956, v. 33, N 2, p. 41—45.
168. *Cameron M., Sueno S., Prewitt C. T., Papike J. J.* High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyite. — *Amer. Miner.*, 1973, v. 58, p. 594—618.
169. *Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T.* Studies of borate minerals: The crystal structure of coemanite,  $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ . — *Acta Crystal.*, 1958, v. 11, N 11, p. 761—770.
170. *Chrystall R. S. B.* Thermal expansion of iron pyrites. — *Trans. Faraday Soc.*, 1965, v. 64, N 8, p. 1811—1815.
171. *Collotti G., Conti Z., Zcehi M.* The structure of the orthorhombic modification of lead chromate  $\text{PbCrO}_4$ . — *Acta Crystal.*, 1959, v. 5, N 12, p. 416—418.
172. *Corvin J., Cartz L.* Anisotropic thermal expansion of  $\text{V}_2\text{O}_5$ . — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1965, v. 48, N 6, p. 328—329.
173. *Deshpande V. T., Pawar R.* X-ray determination of the thermal expansion of tellurium. — *Physica*, 1965, v. 31, N 5, p. 671—676.
174. *Deshpande V. T., Suryanarayana S. V.* X-ray determination of the thermal expansion of calcium molybdate. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, v. 30, N 10, p. 2484—2486.
175. *Deshpande V. T., Suryanarayana S. V.* Precision lattice parameters and thermal expansion of calcium tungstate. — *J. Mater. Sci.*, 1972, v. 7, N 2, p. 255—256.
176. *Dutta B. N.* Lattice constants and thermal expansion of  $\text{MgO}$  upto  $878^\circ\text{C}$  by X-ray method. — *J. Sci. Res. (Banaras Hindu Univ.)*, 1964—5, v. 15, N 1, p. 80—85.
177. *Dutta B. N., Dayal B.* Lattice constants and thermal expansion of gold up to  $878^\circ\text{C}$  by X-ray method. — *Phys. Status Solidi*, 1963, v. 3, N 3, p. 473—477.
178. *Duwez P., Odell F.* Phase relationships in the system zirconia—ceria. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1950, v. 33, N 9, p. 274.
179. *Duwez P., Odell F., Brown F.* Stabilization of zirconia with calcia and magnesia. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1952, v. 35, N 5, p. 107.
180. *Effenberger H., Zemann J.* The crystal structure of caratiite. — *Min. Mag.*, 1984, v. 48, N 4, p. 541—546.
181. *Filatov S. K.* Anomale Wärmeausdehnung von  $\text{V}_2\text{O}_5$ . — *Krist. u. Techn.*, 1971, Bd 6, N 6, S. 777—785.
182. *Filatov S. K.* Regularities of high-low polymorphic inversions. — *Acta Crystal.*, 1984, v. A 40, Suppl., 05.1—15.
183. *Filatov S. K., Andrianova L. V., Bubnova R. S.* Regularities of thermal deformations in monoclinic crystals. — *Crystal. Res. a. Technol.*, 1984, v. 19, N 4, p. 563—569.
184. *Filatov S. K., Frank-Kamenetskij V. A.* Hochtemperaturdiffraktometrie von pulvermaterialien auf  $\text{ZrO}_2$ -basis. — *Krist. u. Techn.*, 1967, Bd 2, N 4, S. 577—590.
185. *Filatov S. K., Frank-Kamenetskij V. A.* The anomalies of thermal and isomorphous deformations of the structures of baddeleyit (monoclinic  $\text{ZrO}_2$ ). — *Acta Crystal.*, 1969, v. A 25, part S 3, p. S50—51.
186. *Filatov S. K., Kotelnikova E. N., Aleksandrova E. A.* High temperature crystal chemistry of normal odd paraffins. — *Z. Krist.*, 1985, v. 172, p. 35—43.
187. *Finger L. W., Ohashi V.* The thermal expansion of diopside to  $800^\circ\text{C}$  and refinement of the crystal structure at  $700^\circ\text{C}$ . — *Amer. Miner.*, 1976, v. 61, p. 303—310.

188. Fizeau H. C. R. Memoire sur la dilatation des corps solides par la chaleur.— Acad. Sci. (Paris), 1866, v. 62, p. 1133.
189. Fizeau H. Annuaire pour l'an. Paris, Bureau des longitudes, 1888.
190. Fluger-Kahler E. Die kristallstruktur von dolerophanit,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ .— Acta Crystal., 1963, v. 16, N 10, p. 1009—1014.
191. Gorton A. T., Bitsianes G., Joseph T. L. Thermal expansion coefficients for Fe and its oxide.— Trans. Metall. Soc., AIME (USA), 1965, v. 233, p. 1519—1525.
192. Grundy H. D., Brown W. L. A high-temperature X-ray study of the equilibrium form of albite.— Miner. Mag., 1969, v. 37, N 286, p. 156—172.
193. Handbook of chemistry and physics. 56th ed. CRC Press, 1975—76. 2351 p.
194. Hawthorne F. C., Calvo C. The crystal chemistry of the  $M^+\text{VO}_3$  ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) pyroxenes.— J. Solid State Chem., 1977, v. 22, N 2, p. 157—170.
195. Hazen R. M. Temperature, pressure and composition: structurally analogous variables.— Phys. Chem. Miner., 1977, v. 1, p. 83—94.
196. Hazen R. M., Finger L. W. Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds.— J. Phys. Chem. Solids., 1981, v. 42, N 3, p. 143—151.
197. Hazen R. M., Finger L. W. Comparative crystal chemistry. London, 1982. 231 p.
198. Hazen R. M., Prewitt Ch. T. Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals.— Amer. Mineral., 1977, v. 62, N 3—4, p. 309—315.
199. Henderson C. M. B. An elevated temperature X-ray study of synthetic disordered Na—K alkali feldspars.— Contrib. Miner. a. Petrol., 1979, v. 70, p. 71—79.
200. Horn M., Schwerdtfeger C. F., Meagher E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures.— Z. Krist., 1972, Bd 136, N 3/4, S. 273—281.
201. International tables for X-ray crystallography. V. 3. Birminham England: Kynoch Press, 1962.
202. Jager F. M., Gerns H. C. Über die binazen sisteme der sulfate, chromate, molybdate und wolframate des bleées.— Z. Anorg. Allg. Chemic., 1921, Bd 119, N 1—4.
203. Jay A. H. The thermal expansion of quarts by X-ray measurements.— Proc. Roy. Soc. London, 1933, v. A 142, p. 237.
204. JCPDS. Joint Committhee on Powder Diffraction Standartz USA, 1970—.
205. King B. W., Suber L. L. Some properties of the oxides of vanadium and their compounds.— J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, N 9, p. 306—311.
206. Krishna Rao K. V. Thermal expansion of crystals.— Phys. Solid State. N. Y., Acad. Press, 1969, p. 415—426.
207. Krishna Rao K. V., Nagender Naidu S. V. Thermal expansion of stannic oxide.— J. Osmania Univ. Sci. (India), 1963, v. 1, p. 34.
208. Krishnan R. S. Thermal expansion of diamond.— Proc. Indian Acad. Sci., 1946, v. A 24, p. 33.
209. Krishnan R. S., Srinivasan R., Devanarayanan S. Thermal expansion of crystals. Oxford e. a.: Pergamon Press, 1979. 305 p.
210. Kubo T., Kato M., Kohotsu J. Thermal expansion of zirconia and formation reaction of stabilized zirconia.— J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Soc., 1966, v. 69, N 12, p. 2277.
211. Lang S. M. Axial thermal expansion of tetragonal  $\text{ZnO}_2$  between 1150 and 1700°C.— J. Amer. Ceram. Soc., 1964, v. 47, N 12, p. 641—644.
212. Lang S. M. The axial expansion of  $\text{BeO}$  between room temperature and 1700°C.— Acta Crystal., 1965, v. 19, N 2, p. 210—214.
213. Lawn B. R. Thermal expansion of silver halides.— Acta Crystal., 1963, v. 16, N 11, p. 1163—1169.
214. Levien L., Prewitt C. T. High-pressure structural study of diopside.— Amer. Miner., 1981, v. 66, N 3—4, p. 315—323

215. *Liberman A., Gandall W. B.* Design and construction of a self-calibrating dilatometer for high temperature use.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1952, v. 35, p. 304—308.
216. *Liebau F.* Structural chemistry of silicates: structure, bonding and classification. Berlin e. a.: Springer, 1985. 347 p.
217. *Lindemann C. L.* — In: *Acta Soc. Fennicae*, 1916, v. 46, p. 6.
218. *MacDonald D. K. C., Roy S. K.* Vibrational anharmonicity and lattice thermal properties. II. — *Phys. Rev.*, 1955, v. 97, N 3, p. 673—676.
219. *Mazee W. H.* Some properties of hydrocarbons having more than twenty carbon atoms. — *Rec. Trav. Chimiques Pays-Bas.*, 1948, v. 67, N 4, p. 197—213.
220. *McCullough J. D., Trueblood K. N.* The crystals structure of baddeleyite (monoclinic  $ZrO_2$ ). — *Acta, Crystal.*, 1959, v. 12, N 7, p. 507.
221. *Meagher E. P., Lager G. A.* Polijhedral thermal expansion in  $TiO_2$  polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at the temperature. — *Canad. Miner.*, 1979, v. 17, N 1, p. 77—85.
222. *Morosin B.* Structure and thermal expansion of beryl. — *Acta Crystal.*, 1972, v. B 28, N 6, p. 1899—1903.
223. *Mullen D. J. E., Nawacki W.* Refinement of the crystal structures of realgar  $AsS$  and orpiment  $As_2S_3$ . — *Z. Krist.*, 1972, Bd 136, N 1/2, S. 48—65.
224. *Müller A.* An X-ray investigation of normal paraffins near their melting points. — *Proc. R. Soc.*, 1932, v. 138, ser. A, p. 514—530.
225. *Müller A., Lonsdale K.* The low-temperature form of  $C_{18}H_{38}$ . — *Acta Crystal.*, 1948, v. 1, N 3, p. 129—131.
226. *Nelson J. B., Riley D. P.* The thermal expansion of graphite from 15 to 800 °C. Part I: Experimental. — *Proc. Phys. Soc.*, 1945, v. A 57, p. 477—486.
227. *Newnham R. E.* Structure-property relations. Berlin e. a.: Springer, 1975. 234 p.
228. *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, v. 27, N 3, p. 357—366.
229. *Nielsen T. H., Leipold M. H.* Thermal expansion of nickel oxide. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1965, v. 48, N 3, p. 164.
230. *Ohashi Y., Finger L. W.* Refinement of the crystal structure of sanidine at 25 and 400 °C. — *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 1974, v. 73, p. 539—544.
231. *Openshaw R. E., Henderson C. M. B., Brown W. L.* A room-temperature phase transition in maximum microcline. Unit cell parameters and thermal expansion. — *Phys. Chem. Miner.*, 1979, v. 5, N 1, p. 95—104.
232. *Pathak P. D., Pandya N. V.* Thermal expansion of some alkali halides by X-ray diffraction. — *Indian J. Phys.*, 1960, v. 34, p. 416—423.
233. *Pistorius C. W. T. T., Pistorius M. C.* Lattice constants and thermal-expansion properties of the chromates and selenates of lead, strontium and barium. — *Z. Krist.*, 1962, Bd 117, N 4, S. 259—272.
234. *Prewitt C. T., Sueno S., Papike J. J.* The crystal structures of high albite and monalbite at high temperatures. — *Amer. Miner.*, 1976, v. 61, N 11—12, p. 1213—1225.
235. *Quarenì S., Pieri R. D.* A three-dimensional refinement of the structure of crocoite,  $PbCrO_4$ . — *Acta Crystal.*, 1965, v. 19, N 2, p. 287—289.
236. *Rao K. V. K., Murthy K. S.* Precision lattice parameters and thermal expansion of sodium nitrate. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, v. 31, N 4, p. 887—890.
237. *Rao K. V. K., Naidu S. V. N., Iyener L.* Thermal expansion of rutile and anatase. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1970, v. 53, N 3, p. 124—126.
238. *Rao K. V. K., Naidu S. V., Murthy K. S.* Precision lattice parameters and thermal expansion of calcite. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, v. 29, N 2, p. 245—248.
239. *Reeber R. R., Powell G. W.* Thermal expansion of  $ZnS$  from 2 to 317 K. — *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, N 4, p. 1531—1534.
240. *Rible P. H., Megaw H. D., Taylor W. H.* The albite structures. — *Acta Crystal.*, 1969, v. B 25, N 8, p. 1503—1518.
241. *Ruff O., Ebert F.* Beiträge zur keramik hochfeuerfester stoffe I. Die formen des zirkondioxyds. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1929, Bd 180, N 1, S. 19.

242. *Ruff O., Ebert F., Stephan-Breslau E.* Beiträge zur keramik hochfeuerfester stoffe II. Das system  $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ . — Z. Anorg. Allg. Chem., 1929, Bd 180, N 1, S. 215.

243. *Sahl K.* Refinement of the crystal structures of  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ . — Beitr. Miner. Petrog., 1963, v. 9, p. 111.

244. *Schaerer A. A., Bayle G. G., Mazee W. M.* The phase behaviour of N-alkanes. — Rec. Trav. Chim., 1956, v. 75, N 5, p. 513—528.

245. *Sharma S. S.* Thermal expansion of crystals: II. Magnetite and fluorite. — Proc. Indian Acad. Sci., 1950, v. A 31, p. 261—274; IV. Silver chloride, lithium fluoride and magnesium oxide. — 1950, v. A 32, p. 268—274; V. Haematite. — 1950, v. A 32, p. 285—291; VI. Alumina. — 1951, v. A 33, p. 245—249.

246. *Sirdeshmukh D. B., Deshpande V. T.* Temperature variation of the lattice constants and the coefficients of thermal expansion of some fluorite type crystals. — Indian J. Pure Appl. Phys., 1964, v. 2, p. 405—407.

247. *Sirdeshmukh D. B., Deshpande V. T.* X-ray data on the expansion of lead sulphide. — Indian J. Pure Appl. Phys., 1973, v. 11, p. 366.

248. *Slawson C. B.* The quantitative optical determination of sodium and potassium chlorides. — Amer. Miner., 1929, v. 14, N 8.

249. *Smith A. E.* The crystal structure of the normal paraffin hydrocarbons. — J. Chem. Phys., 1953, v. 21, N 12, p. 2229—2231.

250. *Smith D. K., Cline C. F.* Verification of existence of cubic zirconia of high temperature. — J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 45, N 5, p. 249.

251. *Smith D., Newkirk H.* The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $\text{ZrO}_2$ ). — Acta Crystal., 1965, v. 18, N 6, p. 983.

252. *Soma J., Ogi M.* On a non-linear approximation of the interatomic force in solid. — J. Phys. Soc. Japan, 1953, v. 8, N 1, p. 6—8.

253. *Srinivasan R.* Thermal expansion of Na and K chlorides from liquid air temperature to 300 °C. — J. Indian Inst. Sci., 1955, v. 37, p. 232—241.

254. *Stewart D. B., Kruger G. L., Ammon H. L.* a.o. X-ray system. Cheeh. Rep. TR-192. — Computer Sci. Center, Univ. Maryland, 1972.

255. *Stewart D. B., Limbach D.* Thermal expansion of low and high albite. — Amer. Miner., 1967, v. 52, N 3, p. 389—413.

256. *Swanson H. E., Tatge E.* Standard X-ray diffraction powder patterns. 1953. Circ. 539, v. I, p. 95; v. II, p. 65.

257. *Tamman G., Ruppelt A.* Die entmischung lückenloser mischkristallreihen. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1931, Bd 197, N 1, S. 65—89.

258. *Taylor D.* Thermal expansion data. — Br. Ceram Trans. J., 1984, v. 83, p. 5—9 (I), 32—37 (II), 92—98 (III), 129—133 (IV); 1985, v. 84, p. 9—14 (V), 121—127 (VI), 149—153 (VII), 181—188 (VIII); 1986, v. 85, p. 111—114 (IX), 147—155 (X), 1987, v. 86, p. 1—6 (XI).

259. *Teufer G.* The crystal structure of tetragonal  $\text{ZrO}_2$ . — Acta Crystal., 1962, v. 15, N 11, p. 1187.

260. *Thermophysical properties of high temperature solid materials/ Ed. Y. S. Tolonkian.* N. Y. — London, 1967.

261. *Willaime C., Brown W. L., Perucaud M. S.* On the orientation of the thermal and compositional strain ellipsoide in feldspars. — Amer. Miner., 1974, v. 59, N 5—6, p. 457—464.

262. *Winter J. K., Ghose S., Okamura F. P.* A high-temperature study of the thermal expansion and the anisotropy of the sodiumatom in the albite. — Amer. Miner., 1977, v. 62, N 9—10, p. 921—931.

263. *Wyckoff R. W. G.* Crystal structures. V. 3. N. Y. — London — Sydney, 1965. 981 p.

264. *Zigan F., Joswig W., Schuster H. D.* Verfeinerung der structur von malachite,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , duch neutronenbengung. — Z. Krist., 1977, Bd 145, N 5/6, S. 412—426.

## ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ\*

**Ag**  
Ag 40, 240  
AgCl (клераргирит) 56

**Al**  
Al 241  
Al<sub>2</sub>F<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] (топаз) 218, 240  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд) 76, 240  
Al<sub>2</sub>O[SiO<sub>4</sub>] (кианит) 218  
Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub> (каолинит, диксит) 16  
Al<sub>2</sub>Be<sub>3</sub>[SiO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> (берилл) 114  
AlCa<sub>2</sub>[AlSiO<sub>7</sub>] (геленит) 218  
Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (гроссуляр) 218, 240, 244  
Ca (Mg, Fe, Al) [(Al, Si)O<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (авгит) 218, 240  
(Na, Ca) (Mg, Al)<sub>6</sub>[BaSi<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(O, OH)<sub>30</sub> (турмалины) 86, 114, 218  
Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (альмандин) 114, 218, 240, 244, 248  
(Fe, Mn)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (альмандин-спессартин) 218, 240, 244  
Al<sub>2</sub>K(OH)<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>] (мусковит) 218  
LiAl[SiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (сподумен) 92, 164, 170, 218, 240, 251  
MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (шпинель) 76, 240  
Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (пироп) 114  
Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (спессартин) 114  
NaAl[SiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (жадеит) 92, 164, 170, 218, 240, 248, 251

**As**  
AsS (реальгар) 44, 48, 170  
As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (аурипигмент) 46, 48, 170

**Au**  
Au 40, 240

**Ba**  
Ba[SO<sub>4</sub>] (барит) 135, 240  
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> 61

**Be**  
Be 241  
BeO (бромеллит) 76, 241  
Be<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] (фенакит) 114, 218

**Bi**  
Bi 240

**C**  
C (алмаз) 40, 240, 248  
C (графит) 40, 241, 248

C<sub>2</sub>HN<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> 148  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub> 144  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub> 145  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl 145  
C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 143, 170  
C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub> 147  
C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OH 148  
C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, n = 17 ÷ 24 137, 173

**Ca**  
Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] (анортит) 16, 116  
Ca[B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O (колеманит) 78, 170  
Ca[CO<sub>3</sub>] (кальцит) 85, 218, 241, 248, 250  
Ca[CO<sub>3</sub>] (араконит) 85, 218, 241, 248  
CaCl<sub>2</sub> 16  
CaF<sub>2</sub> (флюорит) 56, 241  
Ca[MoO<sub>4</sub>] (повеллит) 126  
CaO (известь) 240  
Ca[SO<sub>4</sub>]·5H<sub>2</sub>O (гипс) 241  
β-Ca<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] (ларнит) 218  
Ca<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] (ранкинит) 218  
Ca[WO<sub>4</sub>] (шеелит) 126, 134  
CaFe[SiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (геденбергит) 92, 164, 170, 218, 251  
CaMg[B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (гидроборацит) 80, 170  
(Ca, Mg)[CO<sub>3</sub>] (доломит) 85, 218  
Ca, Mg[SiO<sub>4</sub>] (монтчеллит) 218  
CaMg[SiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (диопсид) 91, 164, 170, 218, 228, 232, 240, 244, 248, 251  
Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (тремолит) 170  
CaMnO<sub>3</sub> (марокит) 61, 76  
CaTiO<sub>3</sub> (перовскит) 61

**Cd**  
Cd<sub>2</sub>[V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] 218

**Co**  
Co 240

**Cr**  
Cr 240  
Cr[VO<sub>4</sub>] 218  
NaCr[SiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (юриит) 92, 164, 170, 218, 251

**Cs**  
Cs[VO<sub>3</sub>] 122, 123

**Cu**  
Cu 40, 240

\* Каждое вещество представлено в указателе один раз. Соли кислот и оксиды расположены в порядке алфавитного перечисления катионов, а при одинаковом наборе катионов — по анионам.



$\text{Cu}_3(\text{As, P})\text{O}_4)_2$  (ламмерит) 170, 177, 194, 218  
 $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$  (малахит) 82, 85, 170, 187  
 $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  (меланоталлит) 51, 56  
 $\text{CuO}$  (тенорит) 58, 76, 170, 171  
 $\text{Cu}_2\text{O}$  (куприт) 57, 76  
 $\text{Cu}_2\text{O}[\text{SO}_4]$  (долерофанит) 132, 135  
 $\text{CuFeS}_2$  (халькопирит) 240  
 $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{O}[\text{SO}_4]_2$  (пийпит) 133, 135  
 $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$  (пономаревит) 53, 56

## D

$\text{KD}_2[\text{PO}_4]$  218  
 $\text{RbD}_2[\text{AsO}_4]$  218

## Er

$\text{Er}[\text{NbO}_4]$  124, 170

## Fe

$\text{Fe}$  240  
 $\text{Fe}[\text{CO}_3]$  (сидерит) 85, 218, 240  
 $\text{Fe}[\text{CrO}_4]$  (хромит) 240  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) 76, 240  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) 76, 240  
 $\text{FeS}_2$  (пирит) 48, 240  
 $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$  (фаялит) 218, 240, 244, 248  
 $\text{Fe}[\text{WO}_4]$  (ферберит) 135, 228, 229  
 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x[\text{WO}_4]$  (ферберит—гюбнерит) 135, 170, 228, 229  
 $\text{NaFe}[\text{SiO}_3]_2$  (акмит) 91, 164, 170, 218, 251

## Ge

$\text{Ge}$  240  
 $\text{GeO}_2$  76

## H

$\text{KH}_2[\text{AsO}_4]$  218  
 $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{AsO}_4]$  218  
 $\text{RbH}_2[\text{AsO}_4]$  218  
 $\text{KH}_2[\text{PO}_4]$  218  
 $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{PO}_4]$  218  
 $\text{RbH}_2[\text{PO}_4]$  218

## Hf

$\text{HfO}_2$  67, 68, 76, 170

## Hg

$\text{Hg}$  240

## K

$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (К-полевые шпаты) 188, 191, 218, 241  
 $\text{KCl}$  (сильвин) 13, 49, 56, 241  
 $\text{K}_2[\text{CrO}_4]$  13  
 $\text{K}[\text{NO}_3]$  (калиевая селитра) 15, 85, 218  
 $\text{K}_2[\text{SO}_4]$  (арканит) 13, 135, 218  
 $\text{K}[\text{VO}_3]$  19, 121, 258, 262

282

$\text{KMg}_3(\text{OH})_2[\text{AlSi}_5\text{O}_{10}]$  (флогопит) 218  
 $\text{K}_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$  (лангбейнит) 218  
 $\text{KNa}[\text{VO}_3]_2$  121, 170

## La

$\text{La}[\text{NbO}_4]$  124, 170, 205

## Li

$\text{Li}_2[\text{VO}_3]_2$  95, 117, 123, 159, 162, 166, 170, 218, 228, 231, 232, 261  
 $\text{NaLi}[\text{VO}_3]_2$  95, 117, 123, 166, 170, 218, 228, 231, 261  
 $\text{Na}_x\text{Li}_{2-x}[\text{VO}_3]_2$  95, 117, 123, 162, 166, 228, 231, 261

## Mg

$\text{Mg}$  241  
 $\text{Mg}[\text{CO}_3]$  (магнезит) 85, 218  
 $\text{MgO}$  (периклаз) 76, 240  
 $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$  (энстатит) 218, 241, 249  
 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  (форстерит) 218, 240, 244, 249

## Mn

$\text{MnO}_2$  (пирролюзит) 76  
 $\text{Mn}[\text{WO}_4]$  (гюбнерит) 135, 170, 228

## NH<sub>4</sub>

$\text{NH}_4[\text{NO}_3]$  148  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{SO}_4]$  (масканьит) 135, 218

## Na

$\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$  (нефелин) 218, 241, 248  
 $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (гидросодалит) 110  
 $\text{Na}_{12}[\text{AlSiO}_4]_9(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  111  
 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (альбит) 101, 116, 169, 188, 218, 228, 241, 248, 253  
 $\text{NaBr}$  51, 56  
 $\text{Na}_{11}[\text{BrO}_3][\text{SO}_4]_5$  131, 135  
 $\text{NaCl}$  (галит) 49, 56, 241  
 $\text{Na}[\text{NO}_3]$  (натриевая селитра) 85, 218, 241  
 $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$  (гексатенардит) 129, 135  
 $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$  (тенардит) 129, 135, 218  
 $\text{Na}_2[\text{VO}_3]_2$  19, 95, 117, 123, 166, 170, 218, 228, 231, 258, 261

## Nd

$\text{Nd}[\text{NbO}_4]$  124, 170

## Ni

$\text{Ni}$  240, 249  
 $\text{NiO}$  (бунзенит) 60, 76  
 $\beta\text{-NiS}$  43, 48  
 $\gamma\text{-NiS}$  (миллерит) 41, 48

## Pb

$\text{Pb}$  240  
 $\text{Pb}[\text{CrO}_4]$  (крокоит) 127, 135, 170, 177, 218

$\text{Pb}[\text{Cr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4]$  (крокоитанглезит) 127, 135

$\text{PbS}$  (галенит) 48, 240

$\text{Pb}[\text{SO}_4]$  (англезит) 127, 135

**Pt**

$\text{Pt}$  12, 40, 240

**Rb**

$\text{Rb}_2[\text{SO}_4]$  218

$\text{Rb}[\text{VO}_3]$  121, 123, 262

$(\text{K}, \text{Rb})[\text{VO}_3]$  121, 123, 262

**Sb**

$\text{Sb}$  240

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  (сенармонтит) 60, 76

$\text{Sb}_2\text{O}_4$  (сервантит) 74, 76

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  (антимонит) 47, 48, 240

**Si**

$\text{Si}$  241

$\text{SiO}_2$  (кристобалит) 115, 199

$\text{SiO}_2$  (тридимит) 115, 199

$\text{SiO}_2$  (кварц) 26, 34, 97, 115, 199, 205, 208, 218, 241, 248, 252

$\text{SiO}_2$  (китит) 115

$\text{SiO}_2$  (коэсит) 115, 218, 241

**Sn**

$\text{Sn}$  240

$\text{SnO}_2$  (касситерит) 65, 77, 240

**Sr**

$\text{Sr}[\text{CO}_3]$  (стронцианит) 240

$\text{Sr}_2[\text{V}_2\text{O}_7]$  214

**Te**

$\text{Te}$  40

**Th**

$\text{ThO}_2$  (торианит) 77

**Ti**

$\text{Ti}$  240

$\text{TiO}_2$  (рутил) 62, 77, 199, 205, 228, 234, 240

$\text{TiO}_2$  (анатаз) 62, 77, 199, 205

$\text{TiO}_2$  (брукит) 62, 77, 199, 205

**Tl**

$\text{Tl}_2[\text{SO}_4]$  218

**V**

$\text{V}_2\text{O}_5$  (щербинаит) 13, 15, 74, 77

**W**

$\text{W}$  240

**Y**

$\text{Y}[\text{VO}_4]$  218

**Zn**

$\text{Zn}$  240

$\text{ZnO}$  (цинкит) 76

$\text{ZnS}$  (сфалерит) 48, 240

$\text{ZnS}$  (вюрцит) 48, 240

**Zr**

$\text{ZrO}_2$  (кубическая модификация) 67, 71, 73, 77, 199, 205

$\text{ZrO}_2$  (тетрагональная модификация) 17, 66, 77, 199, 206, 252, 254, 262

$\text{ZrO}_2$  (ромбическая модификация) 67

$\text{ZrO}_2$  (бадделейт, моноклинная модификация) 17, 66, 67, 77, 159, 163, 170, 199, 206, 228, 236, 252, 254, 262

$\text{ZrO}_2$  (метастабильные формы) 67, 71, 77

$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$  (циркон) 114, 218, 240

$(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_{2-x}$  71, 77, 255

$(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2$  17, 70, 77, 235, 255, 262

$(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_{2-x}$  70, 77

## УКАЗАТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ

Авгит 218, 240  
Акмит 91, 164, 170, 218, 251  
Алмаз 40, 240, 248  
Альбит 101, 116, 169, 188, 218, 228, 241, 248, 253  
Альмандин 114, 218, 240, 244, 248  
Алюминий 241  
Анатаз 62, 77, 199, 205  
Англезит 127, 135  
Андалузит 86  
Анортит 16, 116  
Антимонит 47, 48, 240  
Арагонит 85, 218, 241, 248  
Арканит 13, 135, 218  
Аурипигмент 46, 48, 170

Бадделит 17, 66, 67, 77, 159, 163, 170, 199, 206, 228, 236, 252, 254, 262  
Барит 135, 240  
Берилл 114  
Бромеллит 76, 241  
Брукит 62, 77, 199, 205  
Бунзенит 60, 76

Везувиан 114  
Вольфрамит группа 135, 170, 228, 229  
Вюртцит 48, 240

Галенит 48, 240  
Галит 49, 56, 241  
Геденбергит 92, 164, 170, 218, 251  
Гексатенардит 129, 135  
Геленит 218  
Гематит 76, 240  
Гидроборацит 80, 170  
Гидросодалит 110  
Гипс 241  
Граната группа 86, 114, 218, 240, 244, 248  
Графит 40, 241, 248  
Гроссуляр 218, 240, 244  
Гюбнерит 135, 170, 228

Диккит 16  
Диопсид 91, 164, 170, 218, 228, 232, 240, 244, 248, 251  
Долерофанит 132, 135  
Доломит 85, 218

Жадсит 92, 164, 170, 218, 240, 248, 251  
Железо 240  
Золото 40, 240

Известь 240

Калиевая селитра 15, 85, 218  
Кальцит 85, 218, 241, 248, 250  
Каолинит 16  
Касситерит 65, 77, 240  
Кварц 26, 34, 97, 115, 199, 205, 208, 218, 241, 248, 252  
Кианит 218  
Китит 115  
Колеманит 78, 170  
Корунд 76, 240  
Коэсит 115, 218, 241  
Кристобалит 115, 199  
Крокоит 127, 135, 170, 177, 218  
Куприт 57, 76

Ламмерит 170, 177, 194, 218  
Лангбейнит 218  
Ларнит 218

Магнетит 85, 218  
Магнетит 76, 240  
Малахит 82, 85, 170, 187  
Марокит 61, 76  
Масканьит 135, 218  
Медь 40, 240  
Меланоталлит 51, 56  
Микроклин 188, 218, 241  
Миллерит 41, 48  
Монтichelлит 218  
Муллит 91  
Мусковит 218

Натриевая селитра 85, 218, 241  
Нефелин 218, 241, 248

Оливина группа 218, 240, 244, 248, 249

Парафины 137, 173  
Периклаз 76, 240  
Перовскит 61  
Пийпит 133, 135  
Пирит 48, 240  
Пироксены моноклинные 91, 120, 161, 164, 170, 218, 228, 240, 244, 248, 251

Пироксены ромбические 218  
Пиrolюзит 76  
Пироп 114  
Плаггиоклазы 16, 116, 218, 241  
Платина 12, 40, 240  
Повеллит 126

Полевые шпаты (см. альбит, микро-  
клин, плагиоклазы, санидин)  
Пономаревит 53, 56

Ранкинит 218  
Реальгар 44, 48, 170  
Роговая обманка 218, 241  
Рутил 62, 77, 199, 205, 228, 234, 240

Санидин 188, 191  
Сенармонтит 60, 76  
Сервантит 74, 76  
Серебро 40, 240  
Сидерит 85, 218, 240  
Силлиманит 91  
Сильвин 13, 49, 56, 241  
Слюды 218  
Спессартин 114  
Сподумен 92, 164, 170, 218, 240, 251  
Стронцианит 240  
Сфалерит 48, 240

Тажеранит 71, 77  
Тенардит 129, 135, 218  
Тенорит 58, 76, 170, 171  
Топаз 218, 240  
Торианит 77

Тремолит 170  
Тридимит 115, 199  
Турмалина группа 86, 114, 218

Фаялит 218, 240, 244, 248  
Фенакит 114, 218  
Ферберит 135, 228, 229  
Флогопит 218  
Флюорит 56, 241  
Форстерит 218, 240, 244, 249

Халькопирит 240  
Хромит 240

Цинкит 76  
Циркон 114, 218, 240

Шеелит 126, 134  
Шерл 86, 114, 218  
Шпинель 76, 240

Щербинанит 13, 15, 74, 77

Эльбаит 86, 114, 218  
Энстатит 218, 241, 249

Юрит 92, 164, 170, 218, 251

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
--------------------	---

## ЧАСТЬ 1

### ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ

Глава 1. Аппаратура и метод терморентгенографии . . . . .	6
1.1. Введение . . . . .	—
1.2. Рентгенография при комнатной температуре . . . . .	—
1.3. Температурные приставки к дифрактометру . . . . .	7
1.4. Препараты для терморентгенографии . . . . .	10
1.5. Эталонирование по углам отражения . . . . .	11
1.6. Градуирование показаний термопары . . . . .	13
1.7. Подготовка и режимы съемки . . . . .	14
1.8. Измерение теплового расширения с использованием текстурированного препарата . . . . .	15
1.9. Рентгенографию в процессе образования кристал- лов из жидкой фазы . . . . .	—
1.10. Изучение диаграмм состояния систем . . . . .	16
1.11. Рентгенографирование в режиме плавающей темпера- туры . . . . .	25
1.12. Выводы . . . . .	27
Глава 2. Вычисление количественных характеристик термических деформаций по экспериментальным данным . . . . .	28
2.1. Введение . . . . .	—
2.2. Уточнение индицирования дебаграммы . . . . .	29
2.3. Зависимость точности определения параметров некуби- ческих ячеек от индексов отражения . . . . .	30
2.4. Определение параметров элементарной ячейки методом наименьших квадратов . . . . .	32
2.5. Метод «разностей» определения угловых параметров ячейки . . . . .	33
2.6. Аппроксимация температурной зависимости структур- ных параметров кристаллов . . . . .	34
2.7. Коэффициенты теплового расширения . . . . .	35
2.8. Вычисление параметров тензора термических деформа- ций . . . . .	—
2.9. Формы представления результатов . . . . .	37
2.10. Выводы . . . . .	38

## ЧАСТЬ 2

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Глава 3. Терморентгеновское исследование минералов и их синтетических аналогов . . . . .	39
3.1. Введение . . . . .	—

3.2. Самородные элементы . . . . .	40*
3.3. Сульфиды . . . . .	—
3.4. Галогениды . . . . .	49*
3.5. Оксиды . . . . .	56
3.6. Бораты . . . . .	78*
3.7. Карбонаты, нитраты . . . . .	82
3.8. Силикаты и алюмосиликаты . . . . .	85
3.9. Ванадаты . . . . .	113
3.10. Ниобаты . . . . .	123
3.11. Сульфаты, хроматы . . . . .	127
3.12. Вольфраматы, молибдаты . . . . .	134
3.13. Органические соединения . . . . .	137

### ЧАСТЬ 3

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

<b>Глава 4. Кристаллохимические закономерности термических деформаций</b>	<b>150*</b>
4.1. Введение . . . . .	—
4.2. Термические деформации как кристаллохимическое явление . . . . .	—
4.3. Тепловое движение атомов . . . . .	153*
4.4. Термические преобразования координационных полиэдров . . . . .	154
4.5. Компоненты термических деформаций . . . . .	158*
4.6. Сдвиговые деформации . . . . .	—
4.7. Анизотропия деформаций плоскости моноклинности . . . . .	161
4.8. Разделение термических деформаций на компоненты . . . . .	163
4.9. Отрицательное тепловое расширение кристаллов . . . . .	167
4.10. Обобщение закономерностей сдвиговых деформаций на триклинные кристаллы . . . . .	168
4.11. Закономерности температурных изменений угла моноклинности . . . . .	169*
4.12. Деформации в отсутствие сдвигов . . . . .	171
4.13. Роль вращения атомов и молекул . . . . .	173*
4.14. Температурная зависимость симметрии кристаллов (обобщение) . . . . .	176*
4.15. К вопросу о факторах, определяющих распределение химических соединений по симметрии . . . . .	180*
4.16. Деформации изоструктурных соединений и гомологов одного ряда . . . . .	184
4.17. Термические деформации и структура кристаллов . . . . .	—
4.18. Корреляции термических деформаций с другими свойствами кристаллов . . . . .	185*
4.19. Выводы . . . . .	195*
<b>Глава 5. Кристаллохимические закономерности термических полиморфных превращений кристаллов</b>	<b>197</b>
5.1. Введение. Основные положения теории полиморфизма . . . . .	—
5.2. Обзор явлений полиморфизма минералов группы простых оксидов . . . . .	198*
5.3. «Обеднение кристаллохимии» с ростом температуры . . . . .	200
5.4. Проявление метастабильности и стабилизированности модификаций предпочтительно при охлаждении . . . . .	201
5.5. Накопление полиморфных модификаций в комнатных условиях . . . . .	203*
5.6. Причины и характер зависимости симметрии кристаллов от температуры . . . . .	—
5.7. Преемственность перестройки структуры при деформациях и превращениях кристаллов . . . . .	204
5.8. Выводы . . . . .	209*

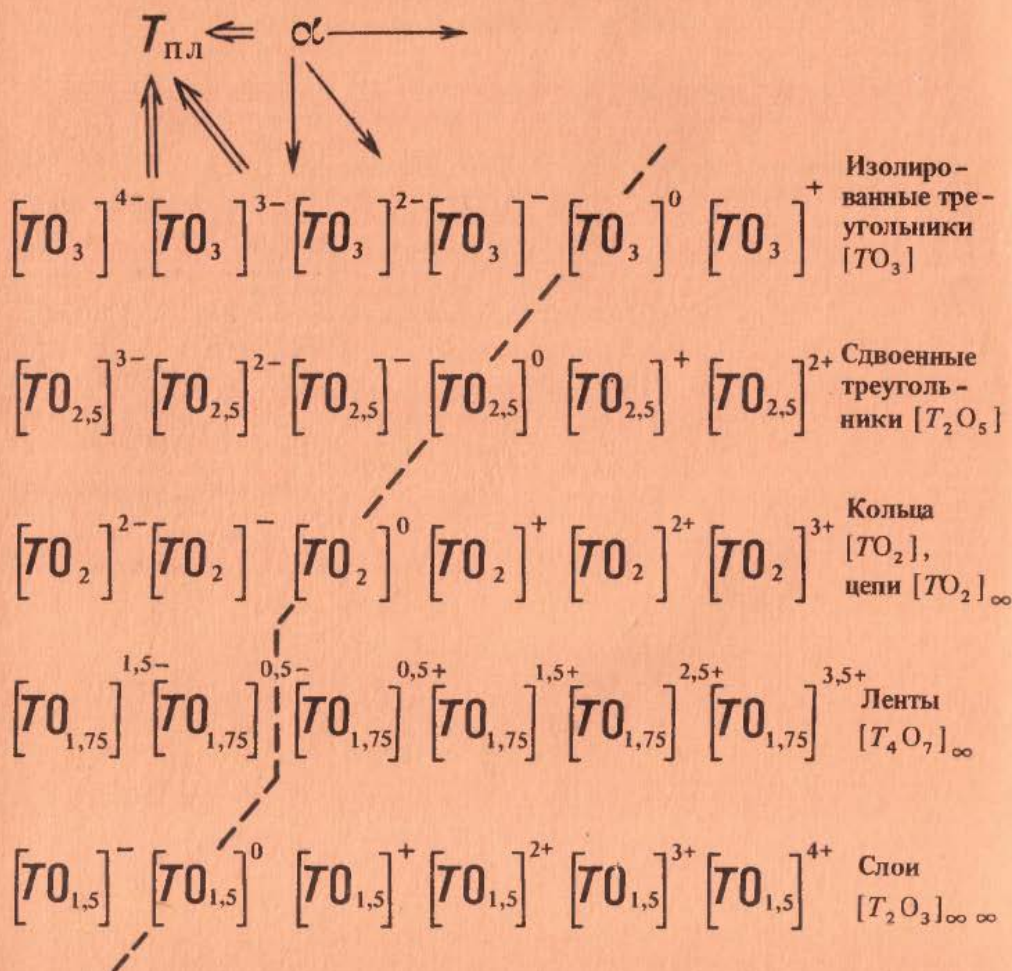
<b>Глава 6. Кристаллохимическая систематика и тепловые свойства кислородных соединений</b>	<b>209</b>
6.1. Введение	—
6.2. Кристаллохимическая систематика кислородных соединений с треугольными и тетраэдрическими радикалами	211
6.3. Тепловые свойства	216
6.4. Выводы	225
<b>Глава 7. Сравнительный анализ деформаций кристаллов при изменении температуры, давления и химического состава</b>	<b>226</b>
7.1. Введение	—
7.2. Приемы количественного описания и сопоставления деформаций различной природы	—
7.3. О подобии деформаций различной природы	227
7.4. Использование подобия структурных деформаций разной природы для изучения деформаций	234
7.5. Выводы	237
<b>Глава 8. Высокотемпературная кристаллохимия некоторых природных и технологических процессов</b>	<b>237</b>
8.1. Введение	—
8.2. О соотношении теплового расширения и барического сжатия кристаллов, горных пород и земных оболочек	238
8.3. Тепловое разуплотнение горных пород	249
8.4. Минералы и процессы вулканических возгонов	253
8.5. Создание высокотемпературных материалов с заданными свойствами	254
8.6. Изучение диаграмм состояния систем	257
8.7. Выводы	263
<b>Приложение. Ионные радиусы (Å), по Р. Шеннону (R. D. Shannon)</b>	<b>264</b>
<b>Список литературы</b>	<b>270</b>
<b>Формульный указатель</b>	<b>281</b>
<b>Указатель минералов</b>	<b>284</b>





## ТРЕУГОЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

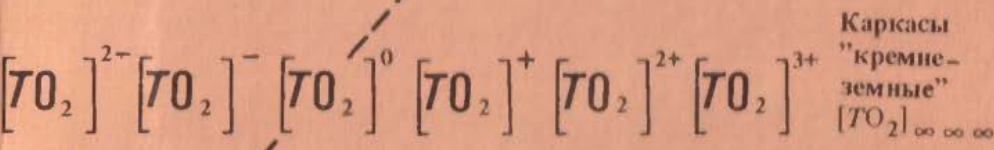
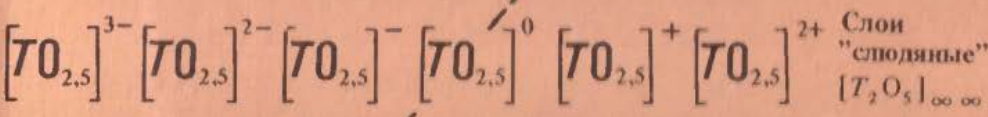
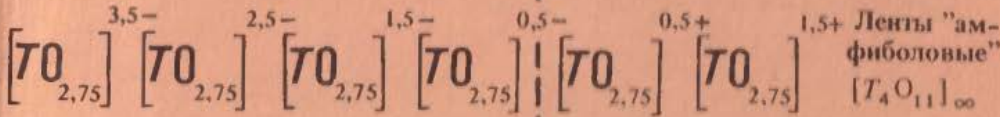
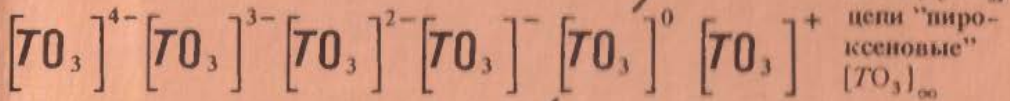
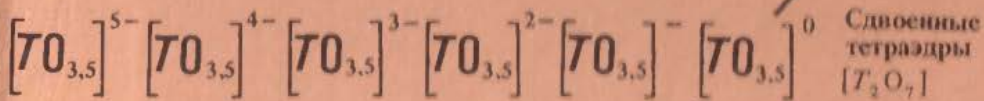
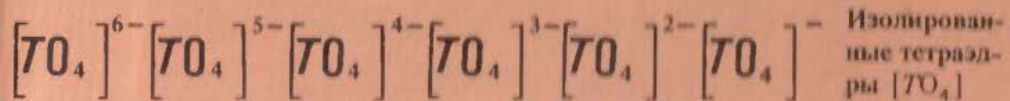
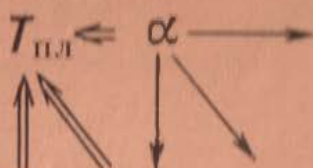
Валентность центрального атома						Примеры геометрии полиионов
2+	3+	4+	5+	6+	7+	
	(бораты)	(карбонаты)	(нитраты, хлораты, броматы, иодаты)			



# СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

Валентность центрального атома						Примеры геометрии полиионов
2+	3+	4+	5+	6+	7+	
(бериллаты)	(бораты)	(силикаты, германаты)	(фосфаты, арсенаты, ванадаты)	(сульфаты, хроматы)	(перманганаты, перхлораты, периодаты, перренаты)	





4.50