

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736: 549.612

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ
В Cs-Mg-СОДЕРЖАЩЕМ БЕРИЛЛЕ И Cs-ОБОГАЩЕННОМ
БЕРИЛЛИЕВОМ ИНДИАЛИТЕ, СФОРМИРОВАВШИХСЯ
В РАСТВОР-РАСПЛАВНОЙ СРЕДЕ

© 2012 г. М. А. Михайлов, И. В. Рождественская*, И. И. Баннова*

Институт геохимии СО РАН, Иркутск

E-mail: mikmik@igc.irk.ru

* Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 21.09.2010 г.

Уточнены кристаллические структуры изоструктурных соединений: Cs-Mg-содержащего берилла ($\text{Al}_{1.68}\text{Mg}_{0.31}\text{Fe}_{0.01}(\text{Be}_{2.68}\text{Si}_{0.02}\text{Al}_{0.26}\square_{0.04})\text{Si}_{6.00}\text{O}_{18} \cdot \text{Cs}_{0.07}$, $a = 9.2359(9)$, $c = 9.204(1)$ Å, и Cs-разновидности бериллиевого индиалита ($\text{Mg}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}(\text{Be}_{1.02}\text{Al}_{1.98})(\text{Al}_{0.30}\text{Si}_{5.70})\text{O}_{18} \cdot \text{Na}_{0.02}\text{Cs}_{0.16}$, $a = 9.598(3)$, $c = 9.284(3)$ Å, сформировавшихся в раствор-расплавной системе $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ –Mg,Ca/F,Cl при введении в нее хлорида цезия. Определены их основные структурные характеристики. Установлено, что изоморфное внедрение катиона Cs^+ в безводный берилл происходит по простой “вакансионной” схеме $\text{Ve}_{\text{T}2} \rightarrow 2(\text{Cs}^+)_{\text{R}} + \square_{\text{T}2}$, тогда как в Cs-обогащенном бериллиевоиндиалите в безводных условиях реализуется сложное гетеровалентное замещение $9\text{Si}_{\text{T}1} + \text{Al}_{\text{T}2} \rightarrow 9\text{Al}_{\text{T}1} + \text{Ve}_{\text{T}2} + 9(\text{Cs}, \text{Na})_{\text{R}}$, т.е. без образования вакансий в тетраэдрическом каркасе структуры. В Cs-Mg-содержащем берилле увеличение средних длин связей в тетраэдре М и межкольцевом тетраэдре Т2 привело к росту параметров a и c . В Cs-обогащенном бериллиевоиндиалите слабое увеличение длины связи М–О и уменьшение Т2–О вызвали незначительный рост a и понижение c . Катион Cs^+ внедряется в каналы обоих соединений на уровне межкольцевого М–Т2-слоя (как и катион K^+), а катион Na^+ – внутрь кольца Si_6O_{18} . Установленная величина $\delta^{\text{T}1}$ позволила предположить, что изменение состава, вызванное внедрением катионов Cs^+ , приводит бериллиевый индиалит к инконгруэнтному плавлению.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных задач материаловедения – поиск соединений с практически ценными и необычными свойствами. В структурной группе берилла (общая формула $\text{M}_2^{\text{VI}}\text{T}_2^{\text{IV}}\text{T}_1^{\text{IV}}\text{O}_{18}$)¹ к таким свойствам, в частности, относится способность вещества плавиться конгруэнтно (без разложения), поскольку широко известна инконгруэнтность плавления “материнских” минералов этой группы: берилла (идеальная формула – $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) и кордиерита ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) [1, 2]. Плавление с разложением не позволяет получать кристаллы берилла (или кордиерита) относительно простым (технически) способом: из собственного расплава. Обнаружение конгруэнтности плавления бериллиевого индиалита (ВІ, идеальная формула – $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), изоструктурного бериллу, синтезированного в разных раствор-расплавных систе-

мах: $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ –Mg,Ca/F,Cl [3] и $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ –Mg,Ca/F,Cl + $n\text{BeO}$ [4] – перевело эту проблему в практическое русло. В этих сухих системах осуществлена сокристаллизация бериллов и ВІ с целенаправленным внедрением различных изоморфных примесей в каждый тип структурной позиции рассматриваемых веществ. Позже были выращены кристаллы ВІ из собственного расплава без примесных ионов [5]. Наличие широкого спектра разновидностей кристаллов ВІ и бериллов позволило выработать структурный критерий склонности соединений этого типа к конгруэнтному плавлению. В [6, 7] обнаружено, что показатели деформации δ кольцевых тетраэдров Т1 ($\delta^{\text{T}1}$)² в беспримесном ВІ, Cr- и V-Fe-содержащем ВІ (0.6, 0.8 и 0.9 отн. % соответственно) значительно меньше $\delta^{\text{T}1}$ бериллов с такой же примесной спецификой (в берилле идеального состава, Cr-Mg- и V-Mg-обогащенных изумрудах: 2.7, 2.4 и 3.0 отн. %). Стремление кольцевого тетраэдра Т1 к идеальности было предложено рассматри-

¹ М – октаэдр, Т1 – кольцевой тетраэдр, Т2 – межкольцевой тетраэдр, R – канал структуры – общепринятое обозначение структурных позиций в соединениях типа берилла; римские цифры (VI и IV) отвечают координационному числу катиона по кислороду (октаэдр и тетраэдр соответственно).

² $\delta = (\text{O}-\text{O})_{\text{max}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{min}}$, где $(\text{O}-\text{O})_{\text{max}}$ и $(\text{O}-\text{O})_{\text{min}}$ – наиболее различающиеся по длине ребра полиэдра; верхний индекс при δ соответствует обозначению структурной позиции.

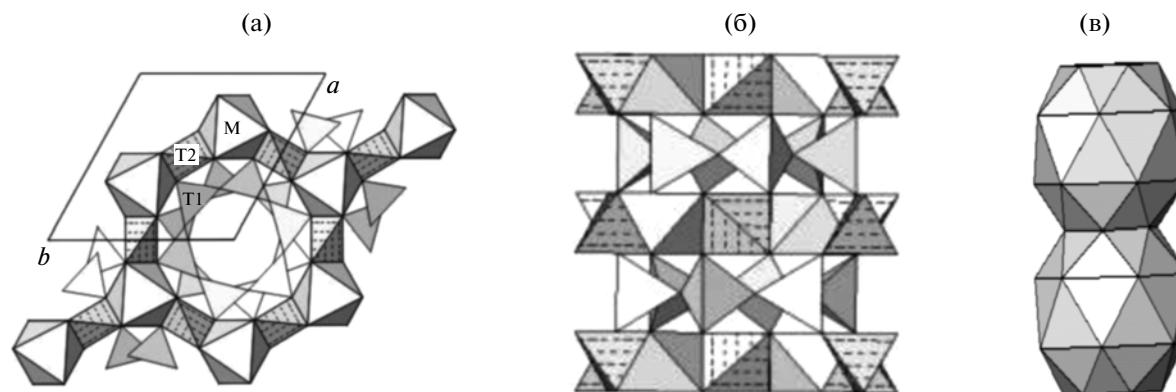


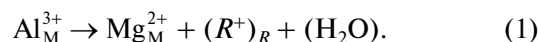
Рис. 1. Фрагменты структуры типа берилла [7]: а – проекция структуры на плоскость (0001) с выделением элементарной ячейки, б – проекция структуры на плоскость, параллельную оси шестого порядка, в – колонка 24-вершинников параллельно оси б порядка.

вать в качестве основы для оценки склонности вещества типа берилла к конгруэнтности плавления, поскольку идеальность полиэдра говорит, вероятно, об отсутствии напряженности всей структуры, изображенной на рис. 1, даже при наличии сильно деформированных полиэдров межкольцевого М–Т2-слоя [6]. Однако изменчивость величины δ^{T1} ВІ с разной примесной спецификой свидетельствует о влиянии на ее значение изоморфных замещений в полиэдрах М–Т2-слоя. Понятно, что при определении области дозволённости таких замещений (для сохранности практически важного свойства – конгруэнтности плавления) необходима оценка величин δ^{T1} ВІ и в случаях реализации схем изоморфизма другого типа, нежели в описанных выше разновидностях. В частности, с внедрением примесных катионов в каналы структуры. При этом ожидалось, например, что катион Cs^+ ($r_i = 1.65 \text{ \AA}$ [8]³) войдет в каналы берилла между кольцами Si_6O_{18} с *незначительным* искажением колец, но искажение будет *сильным* при размещении там K^+ и Rb^+ ($r_i = 1.33$ и 1.49 \AA), а Na^+ ($r_i = 0.98 \text{ \AA}$) расположится в каналах между двумя группами НОН, занимающими позиции внутри колец [9]. Именно такое положение щелочных катионов Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и НОН в природных бериллах из месторождений различного типа было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [10]. Однако авторы [11–14] на основе данных этого же метода пришли к заключению, что в позицию $2a$ (0, 0, 1/4) – по терминологии [11] – природных бериллов и кордиеритов (в том числе с примесью Ve^{2+}) внедряются Cs^+ и H_2O [11], H_2O [12–14], а в позицию $2b$ (0, 0, 0) – Na^+ [11–13], Na^+ и Ca^{2+} ($r_i = 1.04 \text{ \AA}$) [14]. При недавнем [15] исследовании воробьевита $\{\text{Cs}_{0.08}[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]_{0.18}[\text{Na}_{0.24}(\text{H}_2\text{O})_y]\}\{\text{Al}_2(\text{Be}_{2.35}\text{Li}_{0.65})(\text{Si}_6\text{O}_{18})\}$

и пещотатита $(\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.23})(\text{H}_2\text{O})_{0.24}[\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Li}(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$ было обнаружено, что в *первом* минерале кроме $\text{Na}1$ (в экваториальной плоскости гексагональной бипирамиды) располагаются два дополнительных атома натрия ($\text{Na}2$ и $\text{Na}3$) в общих положениях в полостях вокруг шестерной оси, а во *втором* минерале – атомы Na и Cs «нанизаны» на оси третьего порядка: $\text{Na}1$ – в гексагональной бипирамиде, $\text{Na}2$ – в дитригональной бипирамиде, $\text{Cs}1$ и $\text{Cs}2$ – в позициях с разной симметрией. Кроме того, в [6, 7] выявлено, что в *безводных* условиях системы $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ – Mg , Ca / F , Cl при росте кристаллов V– Mg -обогащенного изумруда, Cr- и V– Fe -содержащих ВІ катион K^+ внедряется в $2a$ - (0, 0, 1/4), а Na^+ – в $2b$ -позицию (0, 0, 0), тогда как Cr– Mg -разновидность изумруда вовлекает катион K^+ в позицию $2a$ с несколько другими координатами (0, 0, 0.191).

Целью настоящей работы стали исследования Mg-содержащих бериллов (изумрудов) и сокристаллизующихся с ними ВІ, синтезированных в раствор-расплавной системе $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ – Mg , Ca / F , Cl , специально обогащенной крупным щелочным катионом Cs^+ [3].

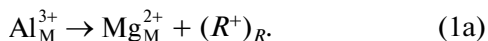
Предварительный обзор составов более 400 природных образцов [16, 17] показал, что внедрение катионов щелочных элементов (R^+) в берилл – как среднего по размеру Na^+ , так и относительно крупных K^+ , Rb^+ и Cs^+ – реализуется в основном путем гетеровалентного замещения:



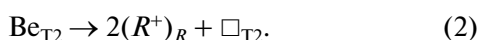
В синтезированных бериллах [3] вхождение щелочных элементов (и Ca^{2+} – компонента растворителя, играющего в рассматриваемой структурной группе ту же роль компенсатора валентности) резко уменьшено (из-за стерильности раствора-расплава относительно H_2O [17]) вплоть до практического отсутствия изоморфных Na и Ca в

³ Здесь и далее значения r_i приведены по [8].

большинстве сформировавшихся разновидностей бериллов. Для высокотемпературных сухих систем с присутствием щелочных компонентов можно предполагать лишь реализацию схемы [17]:



Цезий в опытах [3] при введении больших его концентраций в исходную шихту внедрился в оба рассматриваемых соединения – берилл и ВІ – в довольно значительных количествах, что будет подробно рассмотрено ниже. Отметим также, что в [9, 16, 18] для внедрения щелочных катионов в берилл предлагалась также схема, образно названная В.А. Франк-Каменецким [19] схемой с заменой положения:



Видно, что по схеме (2) вхождение R^+ в канал вызывает в межкольцевом тетраэдре T2 дефицит Be (вакансии).

В связи со спецификой цезиевых образцов, выбранных для исследования, отметим, что Cs является обычной примесью в бериллах редкометалльных пегматитов и довольно часто присутствует в этом минерале, сформировавшемся в пегматитах других типов, гранитах, метасоматитах, грейзенах и гидротермальных месторождениях [16]. Пеццоатаит (идеальная формула $\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Cs}$), наиболее обогащенный цезием минерал группы берилла, найденный в гранитных пегматитах Амбатовита (Мадагаскар), содержал до 23.37 мас. % Cs_2O [20]. Пеццоатаит с 18.23% Cs_2O , исследованный с геммологических позиций, отвечал формуле $(\text{Al}_{1.996}\text{Mn}_{0.002}\text{Fe}_{0.001}^{2+}\text{Ca}_{0.025})\text{Be}_{2.098}(\text{Al}_{0.139}\text{Ti}_{0.001}\text{Si}_{5.860})\text{O}_{18} \cdot \text{Cs}_{0.833}\text{Li}_{0.917}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.190}\text{Rb}_{0.030}$ (содержание H_2O не определялось). Ранее также обнаруживались бериллы, значительно обогащенные цезием, например до 11.30% Cs_2O в образце состава $\text{Al}_{2.05}\text{Be}_{2.15}\text{Si}_{6.00}\text{O}_{18} \cdot \text{Cs}_{0.50}\text{Li}_{0.85}\text{Na}_{0.20}$ [21].

Поскольку бериллы в исследованной системе $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{—Mg,Ca/F,Cl}$ обогащены и магнием, подчеркнем, что лишь изредка в пегматитах встречаются образцы этого минерала, полностью свободные от Mg и Cs [16] или обогащенные только Cs [16, 20]. При одновременном присутствии этих компонентов в природных бериллах их абсолютное содержание и соотношение варьируют по показателю (MgO, мас. %/ Cs_2O , мас. %) в широких пределах: от 0.05/след до 0.05/4.60 и 2.16/6.68 [16]. Последний наиболее обогащенный Mg и Cs образец – синий берилл из слюдяно-плаггиоклазового метасоматита (Аризона, США) – отнесенный его первооткрывателями [22] к “необычным”, отвечает дефектной (неуравновешенной по зарядам) формуле $(\text{Al}_{1.23}\text{Mg}_{0.32}\text{Fe}_{0.18}^{2+}\text{Fe}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.02}\text{Sc}_{0.01}\text{Cr}_{0.01}\square_{0.08})\text{(Be}_{2.92}\text{Li}_{0.09}\text{Si}_{5.82}\text{Ti}_{0.01}\square_{0.17})\text{O}_{18} \cdot \text{Cs}_{0.28}\text{Na}_{0.22}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.01} \cdot 1.06\text{H}_2\text{O}$.

Задача настоящей работы – уточнение кристаллических структур Cs-Mg-содержащего берилла и Cs-обогащенного ВІ, полученных в раствор-расплавной системе $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{—Mg,Ca/F,Cl}$, насыщенной Cs. А также определение особенностей размещения атомов по структурным позициям, описание схем изоморфизма в обоих соединениях и изучение влияния изоморфного внедрения Cs и сопутствующих замещений на геометрию структуры. Последнее особенно важно для выработки структурного критерия при поиске конгруэнтно плавящихся композиций в структурной группе берилла.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Синтез. Условия получения исследованных Cs-Mg-содержащего берилла и Cs-разновидности ВІ в системе $(\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{—Mg,Ca/F,Cl})$ описаны в [3, 23]. При синтезе образцов, обогащенных цезием, в качестве исходной использовалась смесь природного берилла состава $\text{Al}_{1.94}\text{Fe}_{0.07}\text{Ti}_{0.01}\text{Be}_{3.20}\text{Si}_{5.87}\text{O}_{18} \cdot \text{Na}_{0.04}\text{Li}_{0.07}$ с реактивами MgF_2 “ос. ч”, CaCl_2 [“ч”, примеси (мас. %): 0.1 Na, 0.05 K] и добавкой (сверх 100% смеси “берилл–растворитель”) 10–20 мас. % CsCl [“ч”, примеси (мас. %): 0.015 Na, 0.02 K]. В результате спонтанной кристаллизации насыщенного раствора-расплава, содержащего 10% CsCl, в тигле из стали-3 получены бесцветные хорошо ограниченные зонально-секториальные кристаллы Cs-Mg-содержащего и Cs-обогащенного ВІ (образец М-63, рис. 2а), а в тигле из стали-3 при введении добавки (20% CsCl + 3.4% Cr_2O_3) – интенсивно окрашенная зеленая Cs-Cr-Mg-разновидность изумруда (образец М-11, рис. 2б).

Химический состав Cs-Mg-, Cs-Cr-Mg-содержащих бериллов и Cs-обогащенного ВІ определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА, микрозонд Jeol 8200, аналитик О.Ю. Белозерова, Институт геохимии СО РАН; микрозонд JXA-50А, аналитик В.Ф. Махотко, Институт геологии СО РАН, Якутск) в сочетании с обычными методами химического анализа монофракций зерен этих фаз: атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Perkin-Elmer-403) и эмиссионной спектрофотометрии пламени (ДФС-12, аналитик В.К. Халтуева, Институт геохимии СО РАН, Иркутск).

В результате было установлено, что в Cs-Mg-содержащем берилле наиболее насыщенными цезием оказались последние слои резко зональной призмы (рис. 2а), а более однородные заключительные слои пинакоида этих кристаллов имеют состав (мас. %): 65.763 SiO_2 , 17.235 Al_2O_3 , 1.927 MgO , 12.180 BeO , 3.009 Cs_2O , $\Sigma = 100.114$. Пирамиде роста пинакоида Cs-разновидности ВІ отвечает соотношение 58.95 SiO_2 , 19.33 Al_2O_3 , 12.39 MgO ,

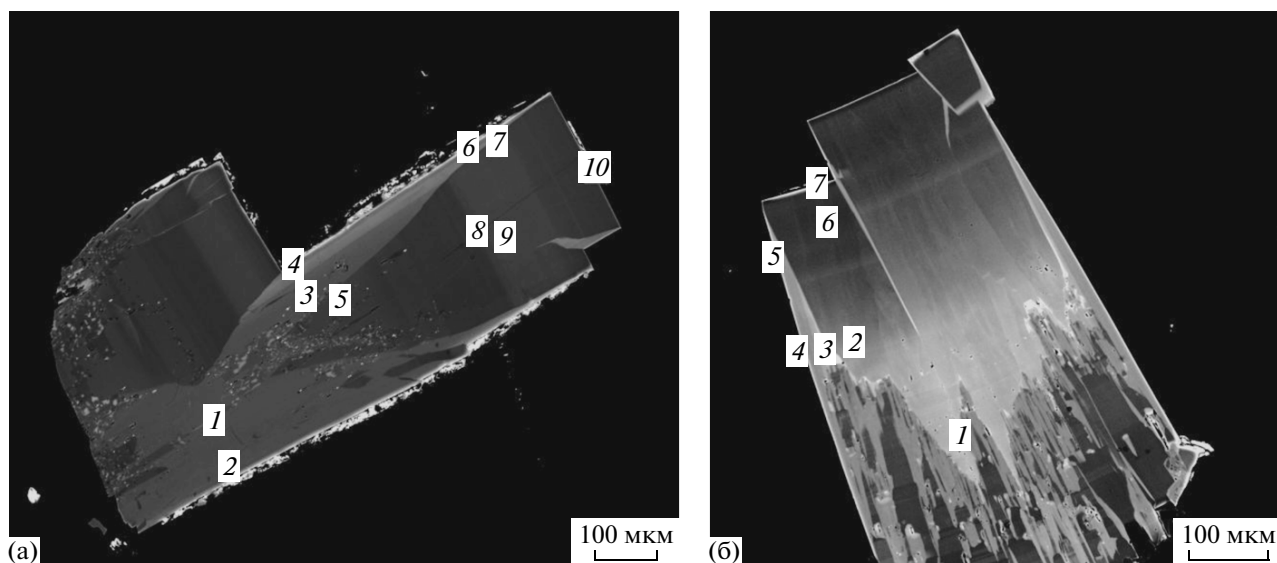


Рис. 2. Сечения секториальных образцов Cs-берилла (а) и Cs-Cr-изумруда (б) параллельно оси 6 порядка. Точки РСМА-анализа отвечают выбранным углам прямоугольников с цифрами (номера анализов).

4.15 BeO, 1.16 FeO, 3.76 Cs₂O, 0.04 Na₂O, 0.03 K₂O, $\Sigma = 99.81\%$. Этим анализам соответствуют кристаллохимические формулы $(Al_{1.73}Mg_{0.27})(Be_{2.73}\square_{0.06}Al_{0.14}Si_{6.07})O_{18} \cdot Cs_{0.12}$ и $(Mg_{1.82}Fe_{0.10}Al_{0.08})(Be_{0.98}Al_{2.17}\square_{0.03}Si_{5.82})O_{18} \cdot Cs_{0.16}Na_{0.01}$. В Cs-Cr-содержащем изумруде наиболее насыщенными цезием оказались начальные слои пирамиды роста призмы (точка анализа 3, рис. 2б), которые отвечали соотношению компонентов (мас. %): 63.762 SiO₂, 14.032 Al₂O₃, 3.148 MgO, 11.18 BeO, 3.331 Cr₂O₃, 4.355 Cs₂O, Na₂O – не обнаружен, K₂O – не обнаружен, $\Sigma = 99.81\%$. Однако среди Cs-Cr-содержащих изумрудов не удалось найти кристаллов, приемлемых для выполнения рентгеноструктурного анализа (РСА): все внешне монокристалльные образцы оказались сдвойникованными. Особенности проведения РСМА и пересчета химических анализов на кристаллохимические формулы изложены в [17]. Расчет содержаний компонентов и поправочных факторов на матричные эффекты выполнен методом РАР-коррекции с учетом концентрации C_{BeO} , полученной атомно-абсорбционным методом.

Рентгеноструктурное исследование. Для РСА отбирались монокристалльные области из пинакоидов индивидов обоих соединений, свободные от секториальности и зональности (ясно видимых на рис. 2), а также двойникования. Наборы экспериментальных интенсивностей для исследования кристаллических структур образцов получены на монокристалльном автоматическом рентгеновском дифрактометре Nicolet P3/R3, MoK α -излучение ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), графитовый монохроматор, ω -сканирование, скорость съемки 3–30 град/мин (образец Cs-обогащенного В1), и на дифрактометре STOE STADI 4 с регистрацией на

IMAGE PLATE (образец Cs-Mg-содержащего берилла). Характеристика кристаллов, рентгеновского эксперимента, параметров элементарной ячейки и некоторые другие данные приведены в табл. 1. При расчетах использовался комплекс программ CSD [24]. При уточнении заселенностей позиций на первом этапе в позициях M, T1 и T2 задавались катионы Mg²⁺ или Al³⁺, Si⁴⁺ и Al³⁺ или Be²⁺ (для Cs-разновидности В1 или Cs-Mg-содержащего берилла соответственно). Рассеивающая способность этих позиций уточнялась по массиву рефлексов с $\sin\theta/\lambda < 0.5$. Тип атомов в каждой позиции корректировался по результатам уточнения и данным химического анализа. Если в уточняемой позиции предполагались два типа атомов, то программа позволяла уточнять их количество напрямую, но если число типов атомов в позиции более двух, то использовались смешанные кривые, и количество каждого из сортов атомов в этой позиции выбиралось по наименьшему значению R-фактора. После уточнения координат атомов, заселенностей позиций и параметров смещения в анизотропном приближении использовалась программа DIFABS [25] для учета поглощения по форме образца. Затем усреднялись симметрично-связанные рефлексы, и на последнем этапе проводилось уточнение всех параметров по усредненному массиву. На заключительном этапе рассчитывался разностный синтез Фурье, по которому оценивалось отсутствие значимых максимумов на остаточном фурье-синтезе уточненной структуры.

Результаты расчетов, координаты атомов, заселенности позиций, параметры смещения представлены в табл. 1 и 2, межатомные расстояния – в табл. 3, длины ребер полиэдров и их отношения –

Таблица 1. Характеристика кристаллов, рентгеновского эксперимента и результатов уточнения структур Cs-разновидностей соединений типа берилла

Соединение	Cs–Mg–берилл	Cs–ВI
Химическая формула	$(\text{Al}_{1.68}\text{Mg}_{0.31}\text{Fe}_{0.01})$ $(\text{Be}_{2.68}\text{Si}_{0.02}\text{Al}_{0.26}\square_{0.04})\text{Si}_{6.00}\text{O}_{18} \cdot \text{Cs}_{0.07}$	$(\text{Mg}_{1.90}\text{Fe}_{0.10})(\text{Be}_{1.02}\text{Al}_{1.98})$ $(\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{5.82})\text{O}_{18} \cdot \text{Na}_{0.02}\text{Cs}_{0.16}$
<i>M</i>	1102.05	1184.849
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Гексагональная, <i>P6/mcc</i> , 2	
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	9.2359(9), 9.204(1)	9.598(3), 9.284(3)
<i>V</i> , Å ³	680.0(1)	740.5(7)
<i>D_x</i> , г/см ³	2.70	2.66
Излучение; λ, Å	MoK _α , 0.71069	
μ, см ⁻¹	10.60	13.58
<i>T</i> , К	293	
Размер образца, мм ³	0.45 × 0.3 × 0.25	0.2 × 0.2 × 0.35
Дифрактометр	STOE STADI 4	Nicolett R3
Тип сканирования	Image plate	ω/2θ
Учет поглощения; <i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	по программе DIFABS [19]	
θ _{max} , град	29.5	40.0
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 10	0 ≤ <i>h</i> ≤ 15, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R_{int}</i> / <i>c I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	6375/331 0.005/299	3493/811 0.036/597
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>	
Весовая схема	1/[σ _F ² + 0.0001 <i>F</i> _{obs} ²]	1/[σ _F ² + 0.0008 <i>F</i> _{obs} ²]
Число параметров	28	30
<i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.019	0.038
<i>R</i> ₁ по <i>N</i> ₂	0.018	0.034
<i>S</i>	2.08	1.07
Δρ _{min} /Δρ _{max}	0.30/−0.13	0.43/−0.27
Программа	CSD [18]	

Таблица 2. Координаты атомов, кратности (*q*), заселенности позиций и параметры смещения в изученных структурах

Образец	Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>q</i>	Заселенность*	<i>U</i> ^{**} _{изо/эquiv} × 100 Å ⁻²
Cs–ВI	M	1/3	2/3	1/4	4	0.95Mg + 0.05Fe	1.30(3)
Cs–бер		1/3	2/3	1/4	4	0.840Al + 0.155Mg + 0.005Fe	0.43(2)
Cs–ВI	T1	0.37456(7)	0.10642(7)	0	12	0.97Si + 0.03Al	0.64(2)
Cs–бер		0.38677(5)	0.11641(5)	0	12	1.0Si	0.33(1)
Cs–ВI	T2	1/2	0	1/4	6	0.66Al + 0.34Be	0.70(3)
Cs–бер		1/2	0	1/4	6	0.893Be + 0.087Al + 0.007Si	0.65(5)
Cs–ВI	O1	0.3032(2)	0.2270(2)	0	12	1.	1.45(6)
Cs–бер		0.3093(2)	0.2365(2)	0	12	1.	0.89(4)
Cs–ВI	O2	0.4832(1)	0.1355(1)	0.1430(1)	24	1.	1.03(4)
Cs–бер		0.4976 (1)	0.1456(1)	0.1450(1)	24	1.	0.60(3)
Cs–ВI	Na	0	0	0.0	2	0.02Na	4.8(5)
Cs–ВI	Cs	0	0	1/4	2	0.16Cs	3.09(8)
Cs–бер	Cs	0	0	1/4	2	0.067Cs	2.03(8)

* Погрешность заселенности позиций не хуже 0.01.

** $U_{\text{эquiv}} = 1/3[U_{11}a^{*2}a^2 + \dots + 2U_{23}b^*c^*bc\cos\alpha]$.

Таблица 3. Межатомные расстояния в изученных структурах

Характеристика	Образец	
	Cs-VI	Cs-Mg-берилл
Связь, кратность	Длина, Å	
M-O2 × 6	2.085(3)	1.916(1)
T1-O1	1.611(3)	1.592(2)
-O1	1.613(4)	1.598(2)
-O2 × 2	1.623(3)	1.621(1)
среднее	1.617	1.608
T2-O2 × 4	1.707(3)	1.665(1)
Na-O1 × 6	2.622(3)	
Cs, K-O1 × 12	3.501(3)	3.462(1)

Примечание. В структуре Cs-VI расстояние Na-Cs = 2.320(3) Å.

в табл. 4, кристаллохимические формулы и показатели деформации полиэдров структуры – в табл. 5. Структурные данные по образцам Cs-Mg-берилла и Cs-бериллиевого индиалита депонированы в банке данных неорганических структур ICSD (Карлсруэ, Германия) под № 424615 и № 424614 соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные о составе и структурных характеристиках Cs-Mg-содержащего берилла и Cs-обогащенного VI позволяют сделать ряд важных выводов.

Изоморфные замещения. Впервые экспериментально доказано, что структура VI более предрасположена к изоморфному вовлечению Cs (до 0.16 форм. ед.), чем берилл (до 0.07 форм. ед.), по-

Таблица 4. Длины связей O-O и их отношения в полиэдрах в изученных структурах

Длина связи	Образец	
	Cs-VI	Cs-берилл
	Длина, Å	
	тетраэдр T1	
O1-O1	2.622(4)	2.586(3)
O1-O2 × 2	2.635(3)	2.608(2)
O1-O2 × 2	2.652(4)	2.641(2)
O2-O2	2.653(3)	2.670(2)
(O-O) _{max} /(O-O) _{min}	1.012	1.032
	тетраэдр T2	
O2-O2 × 2	2.565(4)	2.380(2)
O2-O2 × 2	2.776(3)	2.712(2)
O2-O2 × 2	3.004(3)	3.026(2)
(O-O) _{max} /(O-O) _{min}	1.171	1.271
	Октаэдр M	
O2-O2 × 6	2.565(4)	2.380(2)
O2-O2 × 3	2.845(3)	2.715(2)
O2-O2 × 3	3.176(4)	2.865(2)
(O-O) _{max} /(O-O) _{min}	1.238	1.204

скольку Cs-Mg-содержащий берилл и Cs-разновидность VI (табл. 5) образовались в одном и том же тигле (слиток M-63) из одного раствора-расплава. Отметим, что эта предрасположенность коррелирует с большими размерами элементарной ячейки VI по отношению к бериллу. Установлена разница отклика структур этих соединений на изменение их состава, вызванного внедрением Cs. Так, в Cs-Mg-содержащем берилле длины M-O- и T2-O-связей увеличились до 1.916 и 1.665 Å

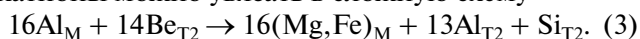
Таблица 5. Кристаллохимические формулы и значения показателей деформации (δ) всех типов полиэдров в соединениях со структурой берилла

Соединение	Состав	Отн. %			Литература
		δ ^{T1}	δ ^{T2}	δ ^M	
Берилл	Al ₂ Be ₃ Si ₆ O ₁₈	2.7	28	20	[7]
Cr-Mg-изумруд	(Al _{1.18} Cr _{0.52} Mg _{0.30})(Be _{2.70} Al _{0.30})Si _{6.0} O ₁₈	2.4	26	21	[7]
V-Mg-изумруд	(Al _{1.64} Mg _{0.20} V _{0.16})(Be _{2.82} Al _{0.18})Si _{6.00} O ₁₈ · Na _{0.03} K _{0.01}	3.0	27	21	[8]
Cs-Mg-берилл	(Al _{1.68} Mg _{0.31} Fe _{0.01})(Be _{2.68} Si _{0.02} Al _{0.260.04})Si _{6.00} O ₁₈ · Cs _{0.07}	3.2	27	20	настоящая работа
VI	Mg ₂ (Be _{0.98} Al _{2.02})(Al _{0.29} Si _{5.71})O ₁₈	0.6	17	23	[7]
Cr-VI	(Mg _{1.68} Cr _{0.16} ²⁺ Cr _{0.03} ³⁺ Ti _{0.01} ³⁺ Al _{0.13})(Be _{1.05} Al _{1.95})(Al _{0.30} Si _{5.70})O ₁₈ · Na _{0.09} K _{0.05}	0.8	18	24	[7]
V-Fe-VI	(Mg _{1.76} V _{0.14} ³⁺ Fe _{0.10} ²⁺)(Be _{1.06} Al _{1.94})(Al _{0.20} Si _{5.80})O ₁₈ · Na _{0.08} K _{0.04}	0.9	17	24	[8]
Cs-VI	(Mg _{1.90} Fe _{0.10})(Be _{1.02} Al _{1.98})(Al _{0.18} Si _{5.82})O ₁₈ · Cs _{0.16} Na _{0.02}	1.2	17	24	настоящая работа

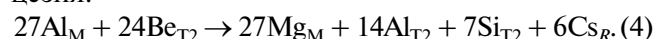
соответственно, как и оба параметра элементарной ячейки ($a = 9.2359$, $c = 9.204$ Å) по сравнению с бериллом идеального состава ($M-O = 1.903$, $T_2-O = 1.660$ Å, $a = 9.212$, $c = 9.187$ Å [6]). При внедрении Cs в структуру VI длина $M-O$ -связи (2.085 Å) практически не изменилась, а расстояние T_2-O (1.707 Å) даже уменьшилось по сравнению с беспримесным VI ($M-O = 2.082$, $T_2-O = 1.714$ Å [6]). Соответственно параметр a элементарной ячейки Cs-обогащенного VI увеличился незначительно, а c — уменьшился ($a = 9.598$, $c = 9.284$ Å) по сравнению с беспримесным VI ($a = 9.591$, $c = 9.295$ Å).

Исходя из заселенности структурных позиций (табл. 2) и формул, выведенных на этой основе (табл. 5), ясно видна разница между схемами изоморфного внедрения Cs в изучаемые два вещества, несмотря на изоструктурность последних. Так, наличие вакансий в тетраэдрических позициях синтезированного Cs-Mg-содержащего берилла ($Al_{1.68}Mg_{0.31}Fe_{0.01}(Be_{2.68}Si_{0.02}Al_{0.26}\square_{0.04})Si_{6.00}O_{18} \cdot Cs_{0.07}$ предполагает реализацию “вакансионной” схемы (2):

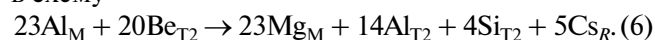
$Be_{T_2} \rightarrow 2Cs_R^+ + \square_{T_2}$, по которой *весь* присутствующий в соединении цезий внедрился в него изоморфно. Оставшиеся за пределами этой схемы катионы можно увязать в сложную схему



Хотя из ранее рассчитанного по РСМА состава последних слоев пинакоида Cs-Mg-содержащего берилла ($Al_{1.73}Mg_{0.27}(Be_{2.73}\square_{0.06}Al_{0.14}Si_{6.07})O_{18} \cdot Cs_{0.12}$ предполагается, что за пределами схемы (2) в замещениях участвует другой ансамбль катионов (4), в том числе половина внедрившихся атомов цезия:



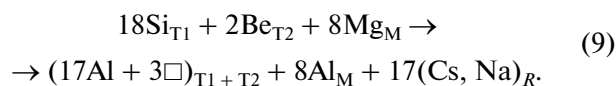
Видно, что качественный состав участников замещений в схемах (3) и (4) почти одинаков, но соотношение катионов в них различается. Подобное наблюдается и в Cs-Cr-содержащем изумруде (образец М-11), где в наиболее насыщенном цезием первом слое призымы (точка анализа 3, рис. 26) состава ($Al_{1.30}Mg_{0.45}Cr_{0.25}(Be_{2.56}\square_{0.08}Al_{0.28}Si_{6.08})O_{18} \cdot Cs_{0.18}$ кроме “вакансионной” схемы (2) и добавившейся (из-за присутствия хрома) изовалентной схемы (5): $Al_M^{3+} \rightarrow Cr_M^{3+}$ — остальные катионы укладываются в схему



В Cs-обогащенном VI состава ($Mg_{1.90}Fe_{0.10}(Be_{1.02}Al_{1.98})(Al_{0.18}Si_{5.82})O_{18} \cdot Cs_{0.16}Na_{0.02}$ по данным РСА (табл. 5) изоморфными соотношениями связаны катионы в других позициях и в ином наборе, нежели в Cs-содержащем берилле. Так, кроме изовалентной схемы $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ (7) в VI реализуется довольно сложное гетеровалентное замещение (8), вовлекающее в себя весь цезий этого соединения без образования вакансий в тетраэдрическом каркасе соединения:

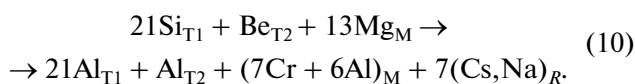


Судя по составу Cs-обогащенного VI (образец М-63), ($Mg_{1.82}Fe_{0.10}Al_{0.08}(Be_{0.98}Al_{2.17}\square_{0.03}Si_{5.82})O_{18} \cdot Cs_{0.16}Na_{0.01}$, рассчитанному по РСМА и спектрофотометрическим данным, предполагается более сложная схема замещений



Одна из причин разницы схем (8) и (9) — различие использованных методов, имеющих свои погрешности, по степени локальности (при РСА число элементарных ячеек, вовлеченных в анализ, примерно в 10^4 раз больше, чем при РСМА, где в создании аналитического сигнала участвует область диаметром порядка 10 мкм [26]). Однако можно предположить, что если в Cs-обогащенном VI и возникают вакансии, то их число, видимо, будет явно меньше требуемого для схемы типа (2) (“вакансионной”).

Схожая ситуация проявилась и в Cs-Cr-обогащенном VI, обнаруженном в одном из обогащенных цезием слитков (№ 41, [3]), полученных в тиглях из нержавеющей стали, содержащей Cr. Состав одного из кристаллов Cs-Cr-разновидности VI (по данным РСМА и атомно-абсорбционной спектрофотометрии) отвечал соотношению (мас. %): 57.64 SiO_2 , 22.34 Al_2O_3 , 12.04 MgO , 4.15 BeO , 1.78 Cr_2O_3 , 2.70 Cs_2O , 0.15 Na_2O , 0.03 K_2O , $\Sigma = 100.83\%$, что соответствует ($Mg_{1.74}Cr_{0.14}Al_{0.12}(Be_{0.98}Al_{2.02})(Al_{0.41}Si_{5.59})O_{18} \cdot Cs_{0.11}Na_{0.03}$. Судя по коэффициентам в формуле, здесь реализовалась схема (10), схожая со схемой (9) по участникам, но отличающаяся наличием гетеровалентного замещения $Mg^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ в октаэдрической М-позиции:



Видно, что замещения по схеме (10) не предполагают образования вакансий в тетраэдрическом каркасе структуры VI.

Таким образом, различие реакций изоструктурных соединений (берилла и VI) на внедрение цезия подтверждено и рентгеноструктурно, и кристаллохимическими формулами образцов, не исследованных этим методом: Cs-Cr-содержащего изумруда и Cs-Cr-обогащенного VI.

В заключение отметим, что большие коэффициенты в схемах изоморфизма исследованных образцов, вероятно, имеют генетические причины, являясь следствием “...метастабильной природы вовлечения ... элементов в кристалл” [27, с. 468] в условиях превышения скорости роста кристалла над скоростью диффузии атомов, характерного для процесса образования секториальных кристаллов [28]. В этих условиях увеличивается “ко-

оперативность” изоморфного замещения, когда электронейтральность в каждом нарастающем слое достигается совокупностью строительных модулей, составы которых несколько варьируют относительно *метастабильного* набора компонентов [29], отвечающего *поверхностному* двумерному твердому раствору [30].

Деформации кристаллической решетки. Из табл. 4 и 5 следует, что Cs-обогащенный VI является разновидностью этого соединения с наиболее искаженным кольцевым тетраэдром T1 среди известных к настоящему времени. Причем степень деформации T1 этого соединения ($\delta^{T1} = 1.2$ отн. %), как следует из схем (8) и (9), является следствием сложных гетеровалентных замещений, вызванных именно внедрением Cs в R-позицию, а не замещения части Si (катиона-хозяина тетраэдра T1) на Al. Последнее прямо следует из сопоставления δ^{T1} Cs-VI с величиной δ^{T1} беспримесного VI (табл. 5), где при той же степени замещения $Al_{T1} \rightarrow Si_{T1}$ значение δ^{T1} минимально (0.6 отн. %). Отсюда также видно, что значительно пониженные величины δ^{T2} VI (17–18 отн. %) по отношению к таковым для бериллов (26–28 отн. %) являются ненадежным критерием снижения общей напряженности структуры VI, поскольку δ^{T2} для известных инконгруэнтно плавящихся индиалитов (гексагональных полиморфных разновидностей кордиерита) имеют примерно те же величины, что и для VI: 16–21 отн. %. Кроме того, отметим *максимальную* (из исследованных образцов) искаженность T1-тетраэдра Cs-Mg-содержащего берилла ($\delta^{T1} = 3.2$ отн. %). Таким образом, очевиден факт, что внедрение Cs^+ в каналы обоих исследованных соединений (берилла и VI) наиболее сильно по сравнению с катионами Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} , Cs^+ [6, 7, настоящая работа] искажает кольцевой тетраэдр T1 при сохранении степеней искаженности остальных типов полиэдров (T2 и M).

Положение щелочных катионов в структурном типе берилла. Проведенное в настоящей работе исследование позволило дополнить картину расположения компонентов в *безводных* берилле и VI [6, 7], описанную во введении. Установлено (табл. 1), что Cs расположился и в Cs-Mg-содержащем берилле, и в Cs-обогащенном VI на уровне M-T2-слоя (в позиции 2a, по терминологии [11]), т.е. в центре так называемых 24-вершинников каналов структур этих соединений (рис. 1в), с координатами (0, 0, 1/4). Кроме того, цезий значительно более предпочтителен для вовлечения в структуры рассматриваемых веществ, чем калий, претендующий на ту же позицию 2a, поскольку Cs-Mg-содержащий берилл и Cs-разновидность VI синтезированы в присутствии примерно такого же количества неконтролируемой примеси калия в растворе-расплаве, что и Cr- и V-разновидности этих соединений [6, 7]. При этом Na зафик-

сирован в Cs-обогащенном VI также внутри колец Si_6O_{18} (в позиции 2b), как и в Cr- и V-разновидностях, хотя в Cs-Mg-содержащем берилле не проявился в количестве, достаточном для определения использованными методами анализа.

О характере плавления Cs-VI. Для проблемы конгруэнтности плавления VI особенно важными оказались следствия сопоставительного анализа показателей деформации δ кольцевых тетраэдров T1 синтезированных к настоящему времени разновидностей этого соединения. Так, величина $\delta^{T1} = 1.2$ отн. % Cs-обогащенного VI свидетельствует о максимальной деформации кольцевого тетраэдра T1 этого соединения по отношению к беспримесному, Cr- и V-Fe-разновидностям VI (0.6, 0.8 и 0.9 отн. % соответственно, табл. 5). Поскольку значение искажения δ^{T1} Cs-содержащего VI совпадает с нижним пределом величины этого показателя в известных инконгруэнтно плавящихся индиалитах (1.2–2.2 отн. %, [6]), можно предположить, что внедрение Cs приведет VI к инконгруэнтности плавления. Поэтому для сохранения конгруэнтности плавления VI необходимо стерилизовать среду образования этого соединения относительно катионов, входящих в канал его структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определены основные структурные характеристики Cs-Mg-содержащего берилла и Cs-обогащенного VI, сформировавшихся в раствор-расплавной системе $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ -Mg, Ca/F, Cl при введении в нее цезия. Обнаружено, что последний компонент внедряется в *безводные* соединения (берилл и VI) в одну и ту же структурную позицию (2a): в канал на уровне межкольцевого M-T2-слоя. При этом катионы Na^+ входят внутрь кольца Si_6O_{18} (в позицию 2b), как и в Cr- и V-разновидностях, полученных в *безводных* условиях. Экспериментально выявлено, что структура VI более изоморфна по отношению к Cs, чем берилл. С помощью РСА обнаружено, что если изоморфное внедрение Cs в *безводные* бериллы происходит по простой “вакансионной” схеме $Be_{T2} \rightarrow 2(Cs^+)_R + \square_{T2}$, то в Cs-обогащенном VI реализуется довольно сложное гетеровалентное замещение, вовлекающее в себя весь цезий соединения: $9Si_{T1} + Al_{T2} \rightarrow 9Al_{T1} + Be_{T2} + 9(Cs, Na)_R$. Установлено, что увеличение средних длин связей в позиции M и T2 структуры Cs-Mg-содержащего берилла приводит к увеличению его параметров *a* и *c* (по сравнению с бериллом идеального состава), тогда как слабое увеличение длины связи M-O и уменьшение T2-O в Cs-обогащенном VI вызвали незначительное увеличение параметра *a* и понижение параметра *c*. На основе значения искажения δ^{T1} Cs-разновидности VI пред-

полагается, что внедрение Cs приводит это соединение к инконгруэнтному характеру плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miller R.P., Mercer R.A.* // Mineral. Mag. 1965. V. 35. P. 250.
2. Минералы. Справочник. Т. 3 / Под ред. Чухрова Ф.В. М.: Наука, 1981. Вып. 2. С. 83.
3. *Михайлов М.А.* Дис. “Кристаллизация и кристаллохимические особенности соединений со структурой берилла в системе берилл– MgF_2 – $CaCl_2$ ”. канд. геол.-мин. наук. Новосибирск. Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, 1984.
4. *Демина Т.В.* Дис. “Состав, строение и физические свойства кристаллов синтезированного кордиерита” канд. геол.-мин. наук. Новосибирск. Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, 1980.
5. *Михайлов М.А., Демина Т.В., Смолин Ю.И. и др.* // Тр. Междунар. конф. “Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов” / Под ред. Бахтина А.И. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1997. С. 207.
6. *Михайлов М.А., Рождественская И.В., Баннова И.И. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 231.
7. *Михайлов М.А., Рождественская И.В., Баннова И.И.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1094.
8. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. P. 925.
9. *Бакакин В.В., Белов Н.В.* // Геохимия. 1962. № 5. С. 420.
10. *Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P.F.* // Am. Mineral. 1988. V. 73. P. 826.
11. *Hawthorne F.C., Černý P.* // Can. Mineral. 1977. V. 15. P. 414.
12. *Armbruster T.* // Am. Mineral. 1986. V. 71. P. 746.
13. *Евдокимова О.А., Белоконева Е.А., Цирельсон В.Г., Урусов В.С.* // Геохимия. 1988. № 5. С. 677.
14. *Якубович О.В., Масса В., Пеков И.В. и др.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 6. С. 1049.
15. *Якубович О.В., Пеков И.В., Стил Я.М. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 432.
16. *Косалс Д.А. Рылов Г.М.* // Минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. 1977. С. 134.
17. *Демина Т.В., Михайлов М.А.* // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2000. № 2. С. 97.
18. *Гинзбург А.И.* // Тр. Минерал. музея. 1955. Вып. 7. С. 56.
19. *Франк-Каменецкий В.А.* Природа структурных примесей и включений в минералах. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1964. 239 с
20. *Lauri V.M., Simmons W.B., Rossman G.R. et al.* // Gem. Gemmol. Wint. 2003. P. 284.
21. *Evans H.T., Mrose M.E.* // Geol. Soc. Am. Special. Paper 101. Abstr. 1966. P. 63.
22. *Schaller W.T., Stevens R.E., Jahns R.H.* // Am. Mineral. 1962. V. 47. № 5-6. P. 682.
23. *Mikhailov M.A.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. № 1–2. P. 867.
24. *Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. et al.* // Collect. Abstr. XII Europ. Cryst. Meeting. Moscow. 1989. V. 3. P. 155.
25. *Wolker N., Stuart D.* // Acta Cryst. 1983. V. 39. P. 158.
26. *Рид С.* Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 423 с.
27. *Dowty E.* // Am. Mineral. 1976. V. 61. № 5–6. P. 460.
28. *Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю.* // Геология и геофизика. 2007. № 11. С. 1189.
29. *Петровский В.А.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 1. С. 170.
30. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / Под ред. Чернова А.А. и др.: М.: Наука, 1980.