

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736: 549.612

Посвящается памяти Н.В. Белова

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ
В V-ИЗУМРУДЕ И V-БЕРИЛЛИЕВОМ ИНДИАЛИТЕ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАСТВОР-РАСПЛАВНОЙ СРЕДЕ

© 2011 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 11.06.2010 г. Проведено рентгеноструктурное исследование изоструктурных V-изумруда (V-Iz) и V-бериллиевого индиалита (V-BI) (общая формула $M_2^{VI} T_3^{IV} Tl_6^{IV} O_{18}$)¹, синтезированных в раствор-расплавной системе $Al_2Be_3Si_6O_{18}-Mg, Ca/F, Cl$ с примесью V_2O_5 . Показано, что в V-Iz изоморфное замещение части Al^{3+} в октаэдре на более крупные катионы V^{3+} и Mg^{2+} , небольшой доли Be^{2+} на Al^{3+} в межкольцевом тетраэдре $T2$ и внедрение щелочных ионов в пустоты R привело к увеличению средних длин связей в M -позиции, а также к увеличению параметра a элементарной ячейки при небольшом увеличении параметра c . В V-BI гетеровалентное замещение части Mg^{2+} ионом V^{3+} при сложной схеме изоморфизма во всех структурных позициях сопровождается изовалентной схемой $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$. Эти замещения вызвали некоторое уменьшение параметра c при сохранении его параметра a . Выявлено, что в V-BI тетраэдры $T1$ существенно ближе к идеальным, чем в V-Iz, тетраэдры $T2$ искажены в значительно меньшей, а M -октаэдры – в немного большей степени. Однако степень искаженности кольцевого тетраэдра $T1$ в V-BI достигла 0.9 отн. %. Это говорит о близкой склонности V-BI и Cr-BI к конгруэнтному плавлению, худшей, чем у “беспримесной” разновидности.

В природных бериллах (идеальная формула $Al_2Be_3Si_6O_{18}$) ванадий обычно не определяется из-за ничтожности его содержания в образцах различного генезиса [1]. Однако именно к наличию примеси этого химического элемента (полуколичественно: 0.1–3 мас. % [2]) за счет изоморфного замещения $Al^{3+} \rightarrow V^{3+}$ в октаэдрической позиции, а не присутствию хрома, было впервые отнесено появление изумрудной окраски у бериллов месторождения Салининха (Бразилия) [2, 3]. Специальное исследование природных изумрудов разного генезиса показало, что в Cr-изумрудах, как правило, присутствует 0.01–0.08 мас. % V_2O_5 , а в изумрудах широко известного месторождения Музо (Колумбия) обнаружено от 0.30% V_2O_5 при 0.09% Cr_2O_3 [4] до 0.64% V_2O_5 при 0.37% Cr_2O_3 [5]. В бериллы, синтезированные в гидротермальных условиях (из фторидных и хлоридных растворов),

удалось внедрить до 3.65 мас. % V_2O_5 в октаэдрическую позицию [6, 7], а посредством газотранспортных реакций при введении в исходную шихту реактива V_2O_5 – до 8.5 мас. % V_2O_5 [8]. В обоих случаях полученный берилл приобрел желто-зеленую или зеленую окраску лишь при изоморфном замещении $Al_{VI}^{3+} \rightarrow V_{VI}^{3+2}$. При введении в исходную композицию VO_2 или VO_2/V_2O_5 в газотранспортном процессе степень внедрения ванадия в берилл резко уменьшалась, цветовая насыщенность снижалась до слабо зеленой, а при использовании V_2O_5 образовывались бесцветные бериллы “...с содержанием V в кристалле 0.02 мас. %...” [8, с. 45]. В окислительных условиях раствор-расплавной системы $Al_2Be_3Si_6O_{18}-(PbO-V_2O_5)$, насыщенной ванадием, методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что в берилле “...концентрация ионов V не превышала 0.10–0.15 мас. %...” ([7], с. 100). При этом происходили замещения $Al^{3+} \rightarrow V^{2+}$,

¹ Общепринятое обозначение позиций в соединениях структурного типа берилла: M – октаэдр, $T1$ – кольцевой тетраэдр, $T2$ – межкольцевой тетраэдр, R – канал структуры; римские цифры (VI и IV) отвечают координационному числу катиона по кислороду (октаэдр и тетраэдр соответственно).

² Здесь и далее схемы изоморфизма написаны по принципу было \rightarrow стало.

$Al^{3+} \rightarrow V^{3+}$ (в октаэдре) и $Si^{4+} \rightarrow V^{4+}$ (в тетраэдре Т1). Однако берилл здесь и при использовании других V-растворителей (собственно V_2O_5 и $Li_2O-V_2O_5$) оказался бесцветным [7, 9], что указывает на мизерность доли иона V^{3+} в этих бериллах. С другой стороны, специальные исследования показали, что "...термическое разложение V_2O_5 при температурах 700–1000°C ...протекает по реакции $V_2O_5 \leftrightarrow 2VO_2 + 1/2O_2$..." ([10], с. 126), что предполагает сосуществование в расплаве двух форм ванадия: V^{5+} и V^{4+} . Здесь упоминается альтернативная по результату работа, где утверждается, что в расплаве V_2O_5 существуют равновесия $VO_3^- + O_2^{2-} \leftrightarrow VO_4^{3-}$, $V_2O_7^{4-} + O_2^{2-} \leftrightarrow 2VO_4^{3-}$, $V_2O_5 + O_2^{2-} \leftrightarrow 2VO_3^-$ (т.е. равновесия между комплексами ванадия, где он только пентавалентен). Таким образом, на фоне этих данных по равновесиям разных V-ансамблей в расплаве V_2O_5 структура берилла, судя по [7], представляется матрицей, чутко улавливающей малые количества ванадия, имеющего валентные состояния (V^{2+}), (V^{3+}) и (V^{4+}), в расплаве, где основной формой является (V^{5+}). В существенно восстановительных условиях раствор-расплавной системы $Al_2Be_3Si_6O_{18}-Mg,Ca/F,Cl$, буферизованной стенками стальных тиглей, введение всего 3 мас.% V_2O_5 привело к образованию интенсивно окрашенных зеленых V-изумрудов (V-Iz), содержащих до 6.70 мас. % V_2O_3 , и желто-зеленых V-бериллиевых индиалитов (V-BI, идеальная формула BI – $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$), вовлекших в свой состав до 2.4 мас.% V_2O_3 [11]. Сопоставление этих концентраций со спектрами ЭПР [12] и поглощения [13] позволило показать, что практически весь введенный в систему ванадий вошел в V-Iz и V-BI по разным схемам изоморфизма (из-за различия катионов-хозяев): $Al_{VI}^{3+} \rightarrow V_{VI}^{3+}$, $Mg_{VI}^{2+} \rightarrow V_{VI}^{3+}$ (основная часть) и $Al_{VI}^{3+} \rightarrow V_{VI}^{2+}$, $Mg_{VI}^{2+} \rightarrow V_{VI}^{2+}$ (незначительная доля) соответственно. Поскольку в системе $Al_2Be_3Si_6O_{18}-Mg,Ca/F,Cl$ без хромофорных добавок формируются практически бесцветные бериллы и BI [11], понятно, что цвета V-Iz и V-BI вызваны внедрением катиона V^{3+} в M-позиции этих соединений.

Завершая этот краткий обзор, важно подчеркнуть, что до сих пор в международной базе данных по неорганическим соединениям (ICSD) отсутствуют структурные данные о положении катионов ванадия в соединениях типа берилла, несмотря на более чем сорокалетнюю историю обнаружения этого элемента в бериллах.

Восполнение этого пробела составляет основную задачу настоящей работы. В процессе исследования уточнены кристаллические структуры V-Iz и V-BI, сформировавшиеся в солевой систе-

ме $Al_2Be_3Si_6O_{18}-Mg,Ca/F,Cl$ с добавкой V_2O_5 , установлены особенности распределения атомов по позициям этих структур, описаны схемы изоморфизма и определено влияние изоморфных замещений на геометрию структурных элементов. Последнее особенно важно как продолжение работы по обоснованию структурного критерия конгруэнтности плавления веществ структурного типа берилла, предложенного в предыдущем исследовании [14].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Основные условия синтеза исследованных соединений в системе $Al_2Be_3Si_6O_{18}-Mg,Ca/F,Cl$ достаточно подробно описаны в [11, 12]. В качестве прекурсоров в этой раствор-расплавной системе использовалась смесь природного берилла состава $Al_{1.94}Fe_{0.07}Ti_{0.01}Be_{3.20}Si_{5.87}O_{18}Na_{0.04}Li_{0.07}$ с реактивами MgF_2 (осч), $CaCl_2$ ("ч", содержащим 0.1 мас.% Na и 0.05 мас.% K) и примесью 3 мас.% V_2O_5 (осч). Для выполнения поставленной цели важен отмеченный во введении тот факт, что буферирование выбранного раствора-расплава стальным тиглем приводит к восстановлению исходного V_2O_5 до валентного состояния (V^{3+}). Таким образом, обеспечивалось значительное изоморфное вхождение ванадия в обе рассматриваемые изоструктурные матрицы. Для рентгеноструктурного анализа (РСА) отбирались монокристалльные области индивидов обоих соединений, свободные от секториальности (характерной для полученных кристаллов), а для установления их химического состава – зерна этих фаз с той же цветовой насыщенностью, что и для РСА. Цветовое различие и пространственное разделение V-Iz и V-BI даже при сокристаллизации [11] (рис. 1) исключало взаимозагрязнение проб этих фаз при отборе.

Химический состав V-Iz и V-BI определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА, микрозонд JXA-5a, аналитик В.Ф. Махотко, Институт геологии СО РАН, Якутск) в сочетании с обычными методами химического анализа: 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 V-Iz (обр. 8-12, полученный в Cr-содержащем тигле из нержавеющей стали 1X18H9ТЛ) имеет состав (мас.%): 66.21 SiO_2 , 16.72 Al_2O_3 , 12.78 BeO , 2.76 V_2O_3 , 0.02 Ti_2O_3 ; 0.05 Cr_2O_3 , 1.64 MgO , 0.01 CaO , 0.11 Na_2O , 0.11 K_2O , $\Sigma = 100.41\%$, тогда как V-BI (обр. M-39, синтезированный в тигле из стали-3) – 61.32 SiO_2 , 17.62 Al_2O_3 , 4.72 BeO , 11.75 MgO , 2.03 V_2O_3 , 0.05 Cr_2O_3 , 1.86 FeO , 0.05 TiO_2 , 0.07 Na_2O , 0.03 K_2O , $\Sigma = 99.50\%$. Этим результатам отвечают кристаллохимические фор-

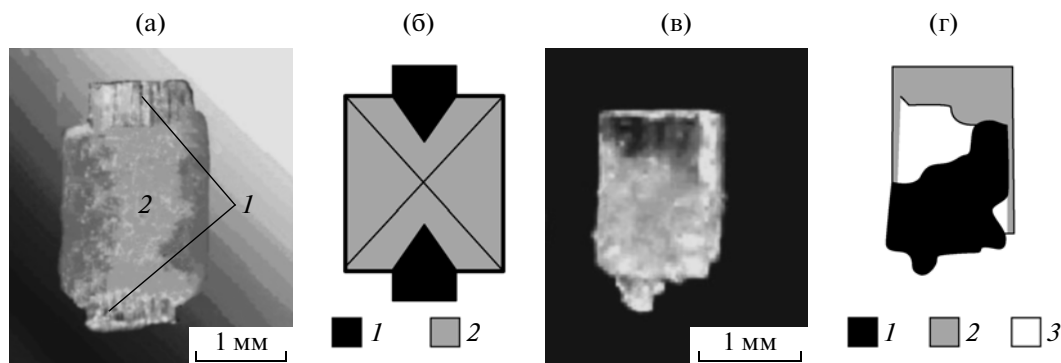


Рис. 1. Внешний вид кристаллов V-Iz (1) и V-VI (2) в образцах (8–12) (а) и (М-39) (в) и схемы типов сростков этих фаз (б) и (г) соответственно в сечениях, параллельных оси 6-го порядка; 3 – область немонафазных поликристаллических сростков (1) и (2).

мулы V-Iz: $(Al_{1.58}V_{0.20}Mg_{0.22})(Be_{2.79}Al_{0.20}□_{0.02}Si_{5.99})O_{18} \cdot Na_{0.02}K_{0.01}$ и V-VI (обр. М-39): $(Mg_{1.69}V_{0.16}Fe_{0.15})(Be_{1.09}Al_{2.00}Si_{5.91})O_{18} \cdot Na_{0.01}$. Особенности проведения РСМА и пересчета этих данных на кристаллохимические формулы изложены ранее [15]. При расчетах использовались концентрации бериллия и микропримесей, полученные методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Форма присутствия ванадия (валентность, структурная позиция) в обеих матрицах принята в соответствии с данными [12].

Массивы рефлексов для уточнения кристаллических структур V-Iz и V-VI получены на автоматическом дифрактометре Nicolett R3 (MoK $_{\alpha}$ -излучение, ω -сканирование, $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0.995$). Структуры уточнены по наборам независимых рефлексов с $F_{obs} > 4.0\sigma_F$ с помощью комплекса программ CSD [16]. Уточнение рассеивающих способностей позиций проводилось следующим образом. Сначала в позициях M и T2 задавались катионы Al $^{3+}$ и Be $^{2+}$; Mg $^{2+}$ и Be $^{2+}$ для берилла и бериллиевого индиалита 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. Если число типов атомов в позиции больше двух, то использовались смешанные кривые, и количество каждого из сортов атомов в этой позиции выбиралось по наименьшему значению R-фактора. После уточнения координат атомов, рассеивающих способностей и параметров смещения в анизотропном приближении использовалась программа DIFABS [17] для учета поглощения по форме образца. Затем усреднялись симметрично связанные рефлексы, и на последнем этапе уточнение всех параметров

проводилось по усредненному массиву. После завершения уточнения рассчитывался разностный синтез Фурье, по которому оценивалась частота синтеза уточненной структуры. Заселенности позиций рассчитывались с учетом их рассеивающих способностей, длин связей в полиэдрах, химического состава и электронейтральности кристаллохимической формулы. Параметры рентгеновского эксперимента и результаты расчетов приведены в табл. 1, координаты атомов, заселенности позиций, параметры смещения – в табл. 2, межатомные расстояния и углы – в табл. 3, длины ребер полиэдров и их отношения – в табл. 4, кристаллохимические формулы – в табл. 5.

Видно, что кристаллохимические формулы (табл. 5), полученные из данных РСМА для образцов V-Iz и V-VI (табл. 2) и рассчитанные на основе РСМА и химических анализов, близки между собой. Некоторая разница коэффициентов в формулах, полученных разными методами, – следствие различия этих методов по степени локальности и специфике отбора проб для анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ

Изоморфные замещения. Структурные данные, полученные для исследованных образцов V-Iz и V-VI, – величины параметров элементарных ячеек a и c (табл. 1, 5) и заселенности октаэдрических M-позиций (табл. 2), а также их кристаллохимические формулы, рассчитанные по РСМА и результатам химического анализа, вполне согласуются с предложенными ранее [12, 13] основными схемами изоморфного внедрения ванадия (1) и (2) в структуру типа берилла в системе $Al_2Be_3Si_6O_{18}-Mg,Ca/F,Cl$:

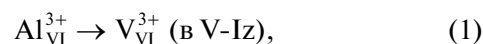
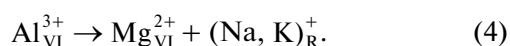
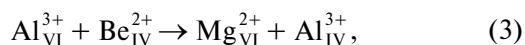


Таблица 1. Характеристика кристаллов, рентгеновского эксперимента и результатов уточнения структур

Соединение	V-Iz	V-BI
Химическая формула	$(Al_{1.64}V_{0.16}Mg_{0.20})(Be_{2.82}Al_{0.18})$ $Si_{6.00}O_{18} \cdot Na_{0.03}K_{0.01}$	$(Mg_{1.76}V_{0.14}^{3+}F_{0.10}^{2+})(Be_{1.06}Al_{1.94})$ $(Al_{0.20}Si_{5.80})O_{18} \cdot Na_{0.08}K_{0.04}$
Молекулярный вес	1091.5	1149.3
Сингония, пр.гр., Z	Гексагональная, $P6/mcc$, 2	
a , Å	9.241(2)	9.594(2)
c , Å	9.198(1)	9.279(1)
V , Å ³	680.2(3)	739.7(4)
D_x , г/см ³	2.66	2.58
Излучение; λ , Å	MoK $_{\alpha}$ -излучение; 0.71069	
μ , см ⁻¹	10.15	10.45
T , К	293	
Размер образца, мм ³	0.4 × 0.3 × 0.3	0.4 × 0.2 × 0.2
Дифрактометр	Nicolett R3	
Тип сканирования	$\omega/2\theta$	
Учет поглощения	по программе DIFABS [17]	
θ_{max} , град	45	45
Пределы h, k, l	$0 \leq h \leq 15, 0 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$	$0 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 18$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int}/c $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	4195/821, 0.016/821	4567/925, 0.014/925
Метод уточнения	МНК по F	
Весовая схема	$1/[\sigma_F^2 + 0.0004F_{abs}^2]$	
Число параметров	29	33
Учет экстинкции, коэффициент	не уточнялся	
$wR2$ по N_2	0.031	0.029
$R/$ по N_2	0.028	0.024
S	1.45	1.42
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$	-0.31/0.53	-0.30/0.51
Программа	ICSD [18]	

Кроме того, легко выявляются сопутствующие изоморфные замещения.

Так, в V-Iz состава $(Al_{1.64}V_{0.16}Mg_{0.20})(Be_{2.82}Al_{0.18})Si_{6.00}O_{18} \cdot Na_{0.03}K_{0.01}$ установлено замещение 18% катиона-хозяина октаэдров Al_{VI}^{3+} ($r = 0.53$ Å) на более крупные V_{VI}^{3+} ($r = 0.64$ Å; в 8% позиций) и Mg_{VI}^{2+} ($r = 0.72$ Å). Гетеровалентное замещение $Al_{VI}^{3+} \rightarrow Mg_{VI}^{2+}$ (в 10% октаэдров) сопровождается изменением составов $T2$ и R . В итоге реализовались изоморфные замещения, которые (при некотором округлении коэффициентов в формуле) сводятся к простым схемам:



Судя по объему замещений, основную роль катионов-компенсаторов недостающего заряда в M -октаэдрах (из-за замещения $Al_{VI}^{3+} \rightarrow Mg_{VI}^{2+}$) здесь играют не однозарядные Na_R^+ и K_R^+ , а катионы Al_{IV}^{3+} , располагающиеся в том же M - T -слое структуры. В совокупности все эти изменения вполне ожидаемо вызвали в V-Iz рост параметра a до 9.241 Å (по сравнению с 9.212 Å в берилле идеального состава [18]), увеличение длины связи M -O с 1.903 до 1.918 Å при практически неизменных межатомных расстояниях $T1$ -O и $T2$ -O и небольшой рост параметра c с 9.187 до 9.198 Å (табл. 5).

Следует отметить, что достигнутый в V-Iz уровень внедрения V^{3+} по схеме (1) далеко не предельный. Так, среди кристаллов V-изумрудов, сформировавшихся в опыте 8–12, ранее [20] был обнаружен зональный кристалл, заключитель-

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

Соединение	Позиция	x/a	y/b	z/c	q	Заселенность**	$U_{iso/eq}^* \times 100 \text{ \AA}^2$
V-Iz	<i>M</i>	1/3	2/3	1/4	4	0.82Al + 0.1Mg + 0.08V	0.43(1)
V-BI	<i>M</i>	1/3	2/3	1/4	4	0.88Mg + 0.07V + 0.05Fe	1.33(1)
V-Iz	<i>T1</i>	0.38662(3)	0.11596(3)	0	12	1.0Si	0.36(1)
V-BI	<i>T1</i>	0.37438(3)	0.10656(3)	0	12	0.97Si + 0.03Al	0.71(1)
V-Iz	<i>T2</i>	1/2	0	1/4	6	0.94Be + 0.06Al	0.71(3)
V-BI	<i>T2</i>	1/2	0	1/4	6	0.65Al + 0.35Be	0.75(1)
V-Iz	<i>O1</i>	0.3095(1)	0.2365(1)	0	12	1.	1.01(2)
V-BI	<i>O1</i>	0.3039(1)	0.22733(9)	0	12	1.	1.51(2)
V-Iz	<i>O2</i>	0.49767(7)	0.14511(7)	0.14506(6)	24	1.	0.71(1)
V-BI	<i>O2</i>	0.48361(7)	0.13594(7)	0.14278(6)	24	1.	1.13(1)
V-Iz	<i>R</i>	0	0	0.0	2	0.03Na	6.6(33)
V-BI	<i>R</i>	0	0	0.0		0.08Na	2.5(3)
V-Iz	<i>R</i>	0	0	1/4	2	0.01K	5.6(52)
V-BI	<i>R</i>	0	0	1/4		0.03K	4.3(6)

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

**Погрешность не хуже 0.01.

Таблица 3. Длины связей катион–кислород (Å) и углы (град) в изученных структурах

Структурная характеристика	V-Iz	V-BI
<i>M</i> –O2 × 6	1.918(2)	2.082(2)
∠O2– <i>M</i> –O2 × 6	96.90(7)	99.06(7)
∠O2– <i>M</i> –O2 × 3	90.33(7)	86.14(7)
∠O2– <i>M</i> –O2 × 3	76.51(6)	76.05(6)
среднее	90.16	90.08
<i>T1</i> –O1	1.594(2)	1.607(2)
–O1	1.597(2)	1.612(2)
–O2 × 2	1.622(2)	1.624(2)
среднее	1.609	1.617
∠O1– <i>T1</i> –O1	108.44(9)	109.3(1)
∠O1– <i>T1</i> –O2 × 2	108.26(9)	109.1(1)
∠O1– <i>T1</i> –O2 × 2	110.54(9)	110.3(1)
∠O2– <i>T1</i> –O2	110.73(9)	109.1(1)
среднее	109.46	109.46
∠ <i>T1</i> –O1– <i>T1</i>	168.4(1)	169.3(1)
<i>T2</i> –O2 × 4	1.661(2)	1.709(2)
∠O2– <i>T2</i> –O2 × 2	91.3(1)	97.3(1)
∠O2– <i>T2</i> –O2 × 2	109.0(1)	108.8(1)
∠O2– <i>T2</i> –O2 × 2	130.8(1)	123.5(1)
среднее	110.3	109.8
Na–O1 × 6	2.300(2)	2.626(2)
K–O1 × 12	3.463(2)	3.504(2)

ным слоям которого отвечала формула $(Al_{1.28}V_{0.49}^{3+}Mg_{0.20}Cr_{0.03}^{3+})(Be_{2.77}Al_{0.20}\square_{0.02}Si_{6.01})O_{18} \cdot Na_{0.02}K_{0.01}$. Этот состав рассчитан по РСМА, дополненному химическим анализом (мас.%): 65.68 SiO₂, 13.68 Al₂O₃, 12.50 BeO, 6.67 V₂O₃, 0.02 Ti₂O₃, 0.43 Cr₂O₃, 1.43 MgO, 0.02 CaO, 0.11 Na₂O, 0.11 K₂O, $\Sigma = 100.65\%$). Таким образом, продемонстрировано достижение изоморфного замещения Al_{VI}³⁺ только катионами V³⁺ почти на 25%. Отметим, что в этом образце кроме небольшого числа катионов, объединенных схемой (4), существенно большее количество катионов оказалось связано схемами (5) и (6):



Отсюда, в частности, видно, что Cr (элемент, неконтролируемо поступивший в среду из Cr-содержащих тиглей – нержавеющей стали) вовлечен матрицей V-Iz при своем росте лишь в незначительном количестве (всего 0.03 форм. ед.), несмотря на насыщенность среды синтеза хромом. Факт примечателен, поскольку при отсутствии ванадия в шихте Cr-изумруд встраивает в свою структуру на 1.5 порядка больше хрома (0.52 форм. ед., [14]). Это указывает на значительно большую предрасположенность октаэдрической *M*-позиции берилла к вовлечению V³⁺, чем Cr³⁺, при совместном присутствии этих катионов в расплаве.

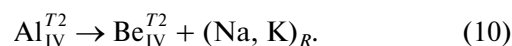
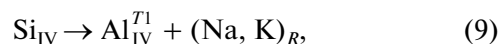
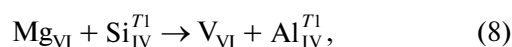
В кристалле V-BI (обр. М-39), исследованном РСА, замещение части видообразующего катиона

Таблица 4. Отношения длин ребер полиэдров в изученных структурах

V-Iz		V-VI	
Тетраэдр T1		Тетраэдр T1	
ребро	длина, Å	ребро	длина, Å
O1–O1	2.589(2)	O1–O1	2.626(2)
O1–O2	2.608(2)	O1–O2	2.648(2)
O1–O2	2.643(2)	O1–O2	2.636(2)
O2–O2	2.668(2)	O2–O2	2.650(2)
(O–O) _{max} /(O–O) _{min} = 1.030		(O–O) _{max} /(O–O) _{min} = 1.009	
Тетраэдр T2		Тетраэдр T2	
O2–O2	2.375(2)	O2–O2	2.565(2)
O2–O2	2.703(2)	O2–O2	2.779(2)
O2–O2	3.020(2)	O2–O2	3.010(2)
(O–O) _{max} /(O–O) _{min} = 1.271		(O–O) _{max} /(O–O) _{min} = 1.173	
Октаэдр M		Октаэдр M	
O2–O2	2.375(2)	O2–O2	2.565(2)
O2–O2	2.720(2)	O2–O2	2.843(2)
O2–O2	2.871(2)	O2–O2	3.168(2)
(O–O) _{max} /(O–O) _{min} = 1.209		(O–O) _{max} /(O–O) _{min} = 1.235	

Mg^{2+} в октаэдре на более мелкий V_{VI}^{3+} компенсировалось вхождением более крупного (чем катион-хозяин) Fe_{VI}^{2+} ($r = 0.77$ Å). Присутствие этого катиона железа – следствие неконтролируемого поступления Fe^0 в среду из стальных тиглей и частичного преобразования $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$. Изовалентное замещение 5% магния в V-VI по схеме (7) ($Mg_{VI}^{2+} \rightarrow Fe_{VI}^{2+}$) легко выявляется по заселенности M-позиции (табл. 2) и по кристаллохимической формуле этого образца (табл. 5). Характер основной схемы изоморфизма (8), заданный гетеровалентным вытеснением 7% Mg_{VI}^{2+} катионом V_{VI}^{3+} , вызвал значительные (тоже гетеровалентные,

компенсирующие избыточный заряд в октаэдрах) замещения во всех остальных структурных позициях V-VI с изменением и расширением перечня ее участников (по сравнению с V-Iz):



Изоморфные замещения практически не изменили параметр a и величину $M-O$, длина связи $T2-O$ незначительно уменьшилась (табл. 5) – из-за замещения 3% Al_{IV}^{3+} ($r = 0.39$ Å) на Be_{IV}^{2+} ($r = 0.27$ Å). Отметим, что при этом катион Na^+ в V-VI располагается на оси 6-го порядка на уровне кольца Si_6O_{18} ($z/c = 0$), тогда как катион K^+ – в плоскости сетки $T2-M$ ($z/c = 1/4$), как в V-Iz (табл. 2), т.е. так же, как в Cr-Iz и Cr-VI [14].

Следует подчеркнуть, что структура VI может проявить и большую емкость на V, чем в образце M-39. Это было обнаружено при изучении закономерностей проявления эффекта грани в соединении со структурой берилла в рассматриваемой раствор-расплавной системе [21]. В слитке 8–12 был найден сокристаллизующийся с V-Iz зональный V-VI (рис. 1а, 1б), заключительные слои которого в секторе роста пинакоида имели состав (мас.%): 61.75 SiO_2 , 17.52 Al_2O_3 , 11.45 MgO , 4.72 BeO , 2.74 V_2O_3 , 0.05 TiO_2 , 0.05 Cr_2O_3 , 2.03 FeO , 0.07 Na_2O , 0.03 K_2O , $\Sigma = 100.41\%$, отвечающий формуле $(Mg_{1.63}V_{0.21}^{3+}Fe_{0.16}^{2+})(Be_{1.09}Al_{1.91})(Al_{0.07}\square_{0.02}Si_{5.91})O_{18} \cdot Na_{0.01}$. Таким образом, в V-VI (обр. 8–12) было достигнуто изоморфное замещение Mg_{VI}^{2+} катионами V^{3+} на 10.5%, т.е. в 1.5 раза выше, чем в образце M-39. Как следует из формулы, в V-VI (обр. 8–12) существенно изменилось соотношение между теми же элементами изоморфных замещений, что и в V-VI (обр. M-39). Анализ кристаллохимической формулы позволяет предположить, что кроме схем (7) и (8) реализовалась сложная схема (11):

Таблица 5. Состав, параметры элементарной ячейки (Å) и средние длины связи (Å) в полиэдрах разновидностей берилла и бериллиевого индиалита

Соединение	Формула	a	c	$M-O$	$T1-O$	$T2-O$
V-Iz [настоящая работа]	$(Al_{1.64}V_{0.16}Mg_{0.20})(Be_{2.82}Al_{0.18})Si_{6.00}O_{18} \cdot Na_{0.03}K_{0.01}$	9.241	9.198	1.918	1.609	1.661
V-VI [настоящая работа]	$(Mg_{1.76}V_{0.14}^{3+}Fe_{0.10}^{2+})(Be_{1.06}Al_{1.94})(Al_{0.20}Si_{5.80})O_{18} \cdot Na_{0.08}K_{0.04}$	9.594	9.279	2.082	1.617	1.709
Берилл [18]	$Al_2Be_3Si_6O_{18}$	9.212	9.187	1.903	1.607	1.660
БИ [19]	$(Mg_2)(Be_{0.98}Al_{2.02})(Si_{5.71}Al_{0.29})O_{18}$	9.591	9.295	2.082	1.625	1.714
Cr-Iz [14]	$(Al_{1.18}Cr_{0.52}Mg_{0.30})(Be_{2.70}Al_{0.30})Si_{6.00}O_{18}$	9.280	9.199	1.938	1.608	1.665
Cr-VI [14]	$(Mg_{1.68}Cr_{0.15}Ti_{0.01}Al_{0.14})(Be_{1.04}Al_{1.96})(Si_{5.64}Al_{0.36})O_{18} \cdot Na_{0.09}K_{0.05}$	9.606	9.279	2.082	1.619	1.711

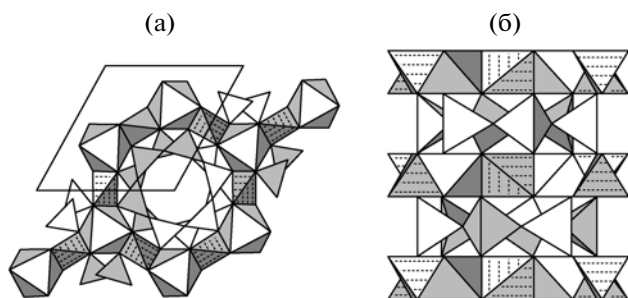
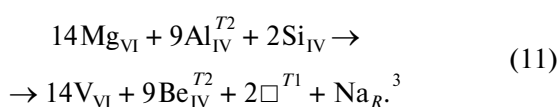


Рис. 2. Фрагменты структуры типа берилла: а – проекция структуры на плоскость (0001), б – проекция структуры на плоскость, параллельную оси 6-го порядка [14].



Деформации кристаллической структуры. Известно, что плоская крупноячеистая *M-T*-сетка в соединениях структурного типа берилла состоит из чередующихся *M*-октаэдров и *T2*-тетраэдров, каждый из которых жестко сопрягается с соседними полиэдрами по двум противоположным ребрам (рис. 2). Углы O2-M-O2 , опирающиеся на ребра O2-O2 , общие для *M*- и *T2*-полиэдров, не меняются, тогда как шесть углов, лежащие в плоскости (0001) этого соединения, увеличиваются (табл. 3). При этом горизонтальные ребра октаэдра *M* и тетраэдра *T2* растянуты в плоскости (0001), а наклонные – сжаты и имеют либо наименьшие (общие для *M*- и *T2*-полиэдров), либо промежуточные значения (табл. 4). Это приводит к увеличению параметра *a* бериллов, но почти не сказывается на параметре *c* (табл. 5). Степень искаженности полиэдров оценивается по отношению длин их ребер, наиболее различающихся по размерам, $\delta = (\text{O-O})_{\text{max}}/(\text{O-O})_{\text{min}}$ (табл. 4).

Берилл идеального состава $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ [18] характеризуется значительной искаженностью сопрягающихся по ребру *M*- и *T2*-полиэдров – $\delta = 1.204$ и 1.28 (т.е. 20 и 28% соответственно) при относительно слабой деформированности кольцевых тетраэдров *T1*: $\delta_{\text{T1}} = 1.027$ (~2.7%) [14].

В *V-Iz* изоморфные замещения привели к незначительному (по сравнению с идеальным бериллом) увеличению искажения *M*-полиэдра $\delta_{\text{M}} = 1.209$ (~21%) при слабом уменьшении значения показателя δ_{T2} ($1.271 \sim 27\%$) и малом влиянии на отклонение от идеальности *T1*: $\delta_{\text{T1}} = 1.030 \sim 3.0\%$.

Как подчеркивалось ранее [14], структурной особенностью синтезированного «беспримесно-

го» расплавленного *VI* и раствор-расплавленного *Cr-VI* является почти идеальная форма кольцевого тетраэдра *T1* ($\delta_{\text{T1}} = 0.6$ и 0.8% соответственно) при значительно меньшей (по сравнению с бериллом) искаженности тетраэдра *T2* ($\delta_{\text{T2}} = 17\%$ для обеих разновидностей) и несколько повышенной деформации октаэдра ($\delta_{\text{M}} \sim 24$ и 23% соответственно). Судя по отношениям длин ребер полиэдров в *V-VI* (табл. 4), рассматриваемые показатели: $\delta_{\text{T1}} = 0.9$, $\delta_{\text{T2}} = 17$, $\delta_{\text{M}} = 23.5\%$ – близки к этим величинам в *Cr-VI*.

Поскольку искаженность кольцевого тетраэдра предложена как структурная основа для суждения о склонности соединения структурного типа берилла к конгруэнтному плавлению [14], можно сделать вывод, что *V-VI* примерно в той же степени склонен к такому типу плавления, что и *Cr-VI*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с помощью рентгеноструктурного исследования определены основные структурные характеристики *V*-изумруда и *V*-бериллиевого индиалита, сформировавшихся в раствор-расплавной системе $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{-Mg,Ca/F,Cl}$ в существенно восстановительных условиях при буферизирующем влиянии стальных тиглей. На основе данных о заселенности структурных позиций выявлено, что если изоморфное внедрение ванадия в берилл происходит по простой схеме $\text{Al}_{\text{VI}}^{3+} \rightarrow \text{V}_{\text{VI}}^{3+}$, то $\text{Mg}_{\text{VI}}^{2+}$, замещая часть катиона-хозяина $\text{Al}_{\text{VI}}^{3+}$, вынуждает структуру к замещению части $\text{Be}_{\text{IV}}^{2+}$ на $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$ в межкольцевом тетраэдре *T2* и к вовлечению щелочных ионов в пустоты структуры по схемам изоморфизма $\text{Al}_{\text{VI}}^{3+} + \text{Be}_{\text{IV}}^{2+} \rightarrow \text{Mg}_{\text{VI}}^{2+} + \text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$ и $\text{Al}_{\text{VI}}^{3+} \rightarrow \text{Mg}_{\text{VI}}^{2+} + (\text{Na}, \text{K})_{\text{R}}^3$. Установлено, что эти замещения в совокупности приводят к увеличению средних длин связей в позиции *M* и в основном к увеличению параметра *a* при небольшом росте параметра *c* берилла.

В *V-VI* реализуются другие схемы изоморфизма. Так, наряду с изовалентным замещением $\text{Mg}_{\text{VI}}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_{\text{VI}}^{2+}$ осуществляется схема, вызванная гетеровалентным замещением двухвалентного магния на трехвалентный ванадий: $\text{Mg}_{\text{VI}} + \text{Si}_{\text{IV}}^{\text{T1}} \rightarrow \text{V}_{\text{VI}} + \text{Al}_{\text{IV}}^{\text{T1}}$, а также $\text{Si}_{\text{IV}} \rightarrow \text{Al}_{\text{IV}}^{\text{T1}} + (\text{Na}, \text{K})_{\text{R}}$ и $\text{Al}_{\text{IV}}^{\text{T2}} \rightarrow \text{Be}_{\text{IV}}^{\text{T2}} + (\text{Na}, \text{K})_{\text{R}}$ или (при большем обогащении ванадием) $\text{Mg}_{\text{VI}} + \text{Si}_{\text{IV}}^{\text{T1}} \rightarrow \text{V}_{\text{VI}} + \text{Al}_{\text{IV}}^{\text{T1}}$ и $14\text{Mg}_{\text{VI}} + 2\text{Al}_{\text{IV}}^{\text{T2}} + 2\text{Si}_{\text{IV}} \rightarrow 14\text{V}_{\text{VI}} + 9\text{Be}_{\text{IV}} + 2\text{O}_{\text{VI}}^{\text{T1}} + \text{Na}_{\text{R}}$. Изоморфные замещения практически не

³ Некоторое неравенство зарядов в разных частях схемы – следствие погрешности анализа.

изменили параметр a и величину $M-O$ в $V-VI$, длина связи $T2-O$ уменьшилась незначительно.

Установлено, что в $V-VI$ кольцевые тетраэдры $T1$ в существенно большей степени приближаются к идеальным, а остальные полиэдры искажены: $T2$ – в меньшей, M – в большей степени, чем в V -изумрудах. Из сравнения величин искажения $T1$ $V-VI$ ($\delta_{T1} = (O-O)_{\max}^{T1} / (O-O)_{\min}^{T1} = 0.9$ отн.%) и $Cr-VI$ ($\delta_{T1} = 0.8$ отн.%) сделан вывод: $V-VI$ примерно в той же степени склонен к конгруэнтному плавлению, что и $Cr-VI$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косалс Д.А., Рылов Г.М. // Минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири / Под ред. Соболева В.С. Новосибирск: Изд-во ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1977. С. 134.
2. Wood D.L., Nassau K. // Am. Mineral. 1968. V. 53. № 5–6. P. 777.
3. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наук. думка, 1976. 264 с.
4. Гавриленко Е.В., Дашевская Д.М. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1998. № 1. С. 47.
5. Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P.F. // Am. Mineral. 1988. V. 73. P. 826.
6. Лебедев А.С., Кляхин В.А., Солнцев В.П. // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов / Под ред. Соболева Н.В. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. С. 75.
7. Солнцев В.П. // Тр. ин-та геологии и геофизики СО АН СССР / Под ред. Годовикова А.А. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. Вып. 499. С. 92.
8. Родионов А.Я., Солнцев В.П., Вейс Н.С. // Минералообразование в эндогенных процессах / Под ред. Соболева Н.В. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1987. С. 41.
9. Linares R.C., Ballman A.A., Van Uitert L.G. // J. Appl. Phys. 1970. V. 33. P. 3209.
10. Букин Г.В. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1991. Т. 19. С. 121.
11. Mikhailov M.A. // J. Crystal Growth. 2005. V. 275. № 1–2. P. 867.
12. Солнцев В.П., Демина Т.В., Михайлов М.А. // Рентгенография и молекулярная спектроскопия минералов / Под ред. Архипенко Д.К. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985. С. 121.
13. Таран М.Н., Платонов А.Н., Михайлов М.А., Демина Т.В. // Конституция и свойства минералов / Под ред. Поваренных А.С. Киев: Наук. думка, 1979. Вып. 13. С. 41.
14. Михайлов М.А., Рождественская И.В., Баннова И.И. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 231.
15. Демина Т.В., Михайлов М.А. // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2000. № 2. С. 97.
16. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Pecharski V.K. et al. Collect. Abstr. XII Europ. Cryst. Meeting. Moscow, 1989. V. 3. P. 155.
17. Wolker N., Stuart D. // Acta Cryst. 1983. V. 39. P. 158.
18. ICSD. Collection code: 70106.
19. Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Михайлов М.А. и др. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 3. С. 454.
20. Михайлов М.А. Кристаллизация и кристаллохимические особенности соединений со структурой берилла в системе берилл– MgF_2 – $CaCl_2$. Дис... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, 1984.
21. Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю. // Геология и геофизика. 2007. № 11. С. 1189.