ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИИ

УДК 549.0

ЭФФЕКТИВНОЕ ПОКРЫТИЕ ПРОСТРАНСТВА КООРДИНАЦИОННЫМИ СФЕРАМИ – ОСНОВНОЙ ПРИНЦИП СТРОЕНИЯ И КОНСТИТУЦИИ МИНЕРАЛОВ

Е.П. Макагонов

Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc, mak@mineralogy.ru

EFFECTIVE COATING OF SPACE BY COORDINATION SPHERES – THE BASIC PRINCIPLE OF STRUCTURE AND CONSTITUTION OF MINERALS

E.P. Makagonov

Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, mak@mineralogy.ru

Структуры минералов рассматриваются как эффективное покрытие пространства координационными сферами (принцип ЭПП), где каждая точка из сфер принадлежит одной или нескольким фигурам. Приводятся правила построения структур минералов по принципу ЭПП. Показано, что основная координация частиц в кристаллах минералов обусловлена этими правилами. Плотнейшие упаковки рассматриваются как частный случай. Структуры ЭПП соответствуют надгруппам минералов, которые выделяются Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации. Приводятся примеры надгрупп минералов: гранатов, апатитов, алунитов. Связь структур ЭПП с химическими частицами рассматривается через распределение по *nl*-состояниям и колебаний кристаллической решётки.

Илл. 4. Табл. 4. Библ. 20. *Ключевые слова:* минерал, кристаллическая структура.

The structures of minerals are considered as an effective coating of space by coordination spheres (ECS principle). Coating is a space, each point of which belongs to one or several shapes. The rules of construction of mineral structures are given according to ECS principle. The basic coordination of particles in crystals of minerals is caused by these rules. The densest packages are special cases. The ECS structures correspond to the supergroups of minerals according to the rules of the Commission on New Mineral Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association. The examples of supergroups of minerals (garnet, apatite, alunite) are presented. The ECS structures are linked with chemical particles via distribution by *nl*-states and crystal lattice vibrations.

Figures 4. Tables 4. References 20.

Key words: mineral, crystal structure.

Введение

В структурной иерархии природных веществ минералы относятся к самостоятельному уровню организации. Основой строения минералов служит упорядоченное множество одинаковых частиц с одинаковыми свойствами. Структурное взаимоотношение минералов с примыкающими уровнями формально определяется отношением включения

$X \in M \in G$,

где X – химические элементы, М – минералы, G – геологическая среда.

Минералы – порождение среды, состоят из её элементов, изменяются под её воздействием, но, как качественно особая организация, относительно независимы от неё и в некотором ареале имеют области самостоятельного существования. Относительная независимость структуры минералов от их химического состава подчёркивается основными категориями кристаллохимии: изоморфизмом, полиморфизмом, политипией. Независимость от среды (в определённых рамках) проявляется в том, что одни и те же структурные типы минералов образуются в разных физико-химических условиях. При этом, несмотря на метастабильность состояний, часто повторяются ряды полиморфных изменений (правило Оствальда).

Минерал оказывает влияние на среду. Вокруг него возникают концентрационные волны. Хорошо известно ориентирующее влияние минерала на мелкие блоки перед их посадкой на поверхность растущего индивида. При росте минерал выбирает из среды строительные элементы, изменяя соотношение компонентов в среде.

Определяя минерал в качестве самостоятельной единицы организации вещества, его взаимоотношение с другими уровнями дополняется соотношениями взаимодействия

$X \leftrightarrow M \leftrightarrow G.$

Левая часть соотношения характеризует взаимосвязь строения минерала с химическим составом, т.е. определяется «конституцией минералов» (Григорьев, 1966). Правая часть соотношения связывает минерал с условиями образования и существования в геологической среде и определяется «онтогенией минералов» (Григорьев, 1961). Триада: собственно минерал, конституция и онтогения, в сущности, и составляют основу предмета минералогии.

Минерал возникает, когда конденсированное вещество приобретает упорядоченное строение и, соответственно, кристалличность и телесность. За ближний порядок отвечают свойства химических элементов. При взаимодействии химических элементов возникают координационные комплексы, блоки, полимерные цепи, ленты, слои. Дальний порядок обусловлен законами коллективного взаимодействия множества одинаковых частиц.

В современных публикациях основное внимание уделяется конструированию структур из полиэдров, форма которых как бы уже задана размерами и свойствами элементов. Формально переход от частиц кристалла к его пространственной структуре осуществляется с помощью пространственных групп симметрии. Но симметрия не первична, она является признаком соответствующего расположения множества одинаковых частиц.

Полагается, что химическая связь между атомами осуществляется при взаимодействии электронных оболочек. Согласно физическим представлениям, электронная плотность каждого электрона распространяется до бесконечности, поэтому в конкретных структурах электронные облака перекрываются и заполняют всё пространство минерала. Данное обстоятельство учитывается при определении общей энергии ионных структур с учётом энергий связей атомов первой, второй и последующих координационных сфер.

Геометрический образ взаимного проникновения координационных сфер отвечает понятию «покрытие», т.е. пространству, в котором каждая его точка принадлежит хотя бы одной из фигур (Галиулин, 1984). Общий принцип строения минералов мы определили как «принцип эффективного покрытия пространства координационными сферами» – принцип ЭПП (Макагонов, 2011).

Вывод структур ЭПП

Вывод основных структур ЭПП сводится к установлению расположения центров сфер s радиуса R с помощью простейших геометрических построений. Центры сфер аппроксимируются точками. В плоскости на окружности можно расположить только шесть точек, равноудалённых от центра данной окружности и друг от друга (рис. 1а). Описывая окружности радиусом R вокруг центров новых сфер в той же плоскости, получим систему равноудалённых точек. При соединении линиями этих точек образуется сетка гексагональной симметрии, сложенная из равносторонних треугольников t_{ij} двух ориентировок t_{11} и t_{12} , где *i* – номер слоя, *j* – номер позиции треугольников в слое, отличающихся противоположным направлением вершин (рис. 16).



Точки, в которых расположены центры сфер, обозначим буквой A_1 . Нижний индекс при букве указывает на номер слоя. Точки, соответствующие расположению центров треугольников t_{11} , обозначим буквой B_1 , а центров треугольников t_{12} – буквой C_1 .

При определении положения центров таких же сфер во втором слое учтём следующее: во-первых, в гексагональной сетке, сложенной из треугольников со сторонами R, расстояние между центрами треугольников одной ориентации $(t_{11}$ либо $t_{12})$ также равно R. Во-вторых, точки, отстоящие от вершин равносторонних треугольников на расстояниях равных стороне этих треугольников, будут находиться над центрами треугольников в вершинах правильных тетраэдров.

Отсюда выводим, что центры сфер второго слоя будут располагаться в вершинах тетраэдров, расположенных над центрами треугольников с одинаково ориентированными вершинами в нижнем слое: либо над центрами t_{11} (положение B_2), либо над центрами t_{12} (положение C_2) (рис. 1в). В свою очередь, центры сфер нижнего слоя располагаются в вершинах перевёрнутых тетраэдров (в точках A_1), у которых основаниями служат треугольники из сетки верхнего слоя. Две ориентировки тетраэдров обозначим символами T_1 (вершины направлены вверх) и T_2 (вершины направлены вниз). С учётом разворотов треугольных оснований, в слоях ЭПП возможны комбинации тетраэдров T_{11} и T_{22} , T_{12} и T_{21} .

В тетраэдрических слоях можно выделить кольца, состоящие из трёх тетраэдров. При наложении колец тетраэдров T₂₂ верхнего слоя на кольца тетраэдров T₁₁ нижнего слоя между ними образуется полость в виде октаэдра – позиция «о» (рис. 1г).

Ближайшие центры сфер третьего слоя можно расположить либо над основаниями перевёрнутых тетраэдров Т₂, либо над горизонтальными гранями

Рис. 1. Структуры ЭПП:

а – фрагмент покрытия плоскости координационными сферами; б – плоская сетка из центров координационных сфер в ЭПП; в – слой тетраэдров из центров координационных сфер, г – октаэдрическая позиция внутри комбинации из шести тетраэдров.

Fig. 1. ECS structures:

a – fragment of coating of a plane by coordination spheres; δ – flat system made up of centers of coordination spheres in the ECS; B – tetrahedra layer made up of centers of coordination spheres; Γ – octahedral position inside six tetrahedra.

октаэдров – комбинации слоёв: $A_1B_2A_3$ и $A_1B_2C_3$. В первом случае координационные многогранники центров сфер среднего слоя будут гексагональными кубооктаэдрами, а во втором случае – кубическими кубооктаэдрами. Определяя положение следующих слоёв из сфер, получаем типы ЭПП: ... $A_1B_2A_3B_4A_5B_6...$ (гексагональное покрытие – Hs), $A_1B_2C_3A_4B_5C_6...$ (кубическое покрытие – Fs) или разные сочетания слоёв с позициями A, B, C – политипные покрытия Pl_s (n – количество слоёв).

Если вокруг центров s-сфер описать окружности с радиусом R/2, то получим соответствующие плотнейшие упаковки шаров (ПУ). Это даёт возможность применить все построения с использованием ПУ для вывода значительной части структур ЭПП (Белов, 1947). Как и в ПУ, в структурах ЭПП обозначим слои с кубическим окружением буквой κ , а с гексагональным окружением – буквой c.

В отличие от ЭПП, в плотнейших упаковках область покрытия сводится к точкам – контактам сфер. В ПУ мелкие атомы удерживаются в пустотах жёсткими поверхностями шаров. В структурах ЭПП формально размер дополнительных позиций ограничивается центрами основных сфер. Отношение радиусов сфер r, расположенных в позициях между основными сферами покрытия, к радиусам основных сфер R в ЭПП выше, чем соотношение радиусов «пустот» к радиусам шаров в ПУ (табл. 1). Это даёт больше вариантов размещения частиц разного размера в одинаковых позициях ЭПП. Отсюда преодолевается ограниченность правила критических значений катион-анионных радиусов Магнуса – Гольдшмидта. Кроме того, ЭПП даёт большую свободу для миграции частиц, например, при изоморфных замещениях.

Как и в плотнейших упаковках, в структурах ЭПП на одну позицию основных сфер s приходит-

Таблица 1

Отношение радиусов сфер вторичных позиций к радиусам основных сфер в структурах плотнейших упаковок и ЭПП

Table 1

Ratio of radiuses o	of spheres of second	lary positions to	the radiuses of	f main sph	eres
i	n structures of the	densest package	s and ECS		

Полиэдр	Координационное	Отношение радиусов	
	число	Плотнейшие упаковки	структуры ЭПП
Гантель	2	0.000	0.500
Треугольник	3	0.155	0.577
Тетраэдр	4	0.225	0.612
Октаэдр	6	0.414	0.707
Куб	8	0.732	0.866
Кубооктаэдр	12	1.000	1.000

ся по одной позиции T_1 , T_2 и о. В кубической ЭПП на одну сферу приходится восемь треугольных позиций t_{ij} , где i = 1, 2, 3, 4 – варианты расположения плоскостей треугольников; j = 1, 2 – варианты направления вершин треугольников в плоскостях. Ориентировка плоскостей треугольников соответствует расположению граней октаэдров.

В гексагональном ЭПП количество пространственных вариантов размещения треугольных конфигураций t_{ij} равно 14, где i – варианты расположения плоскостей треугольников (всего 7); j – варианты расположения вершин в плоскостях треугольников (всего 2). Эти варианты соответствуют ориентировке граней в системе, состоящей из двух октаэдров, соединённых одной общей гранью.

В кубическом ЭПП геометрически эквивалентно расположение центров позиций s, t_{ij} , T_1 , T_2 , o, каждое из которых соответствует положению узлов в гранецентрированной решётке Браве Fs = $\equiv Ft_{ii} \equiv FT_1 \equiv FT_2$.

В гексагональном ЭПП одинаково расположены относительно друг друга центры в каждой из позиций s, T_1 , и T_2 , слагающих решётки с трижды центрированными гексагональными ячейками, т.е. $Hs \equiv HT_1 \equiv HT_2$. Центры октаэдрических позиций сами по себе расположены по узлам гексагональной решётки Браве (символ ЭПП – Но). В комбинации октаэдрических позиций с позициями основных сфер (символ Hso) возникают две ориентировки октаэдров $o_1 = s$ и $o_2 = o$.

Решётки с позициями либо t_{11} , либо t_{12} соответствуют решётке, состоящей из основных позиций сфер, т.е. Hs = Ht₁₁ = Ht₁₂. Каждая из остальных позиций набора t_{ij} в гексагональном ЭПП слагает решётку, подобную решётке из позиций о (Но = H t_{ij}).

По представлениям ПУ более сложные структуры получаются при заполнении пустот. При описании структур с эквивалентными позициями, отмечается, что одну решётку можно совместить с другой простым смещением. Этот эффект часто упоминается при описании структур минералов. Ещё в 70-х годах XIX века П. Грот предположил, что кристаллы состоят из нескольких атомных решёток, вдвинутых друг в друга.

В ЭПП, учитывая топологическое равенство позиций и перекрытие координационных сфер, формирование структур трактуется как сложение позиций и вместо метода приобретает статус топологических правил.

Одним из результатов сложения является изменение координации центров сфер. Например, вне зависимости от свойств частиц в эквивалентных структурах $FsT_1 \equiv FsT_2 \equiv FoT_1 \equiv FoT_2$ (тип алмаза) и структурах $HsT_1 \equiv HsT_2$ (тип лонсдейлита) все полиэдры – тетраэдры. В структуре Fso \equiv FT, T, (структура из примитивных ячеек) все полиэдры – октаэдры, а в структуре $FsoT_1T_2 \equiv Is_1$ (тип α -Fe) все полиэдры – кубы. При сложении позиций t₁₁ с позициями t₁₂ образуются структуры типа графитов с треугольной координацией в первой координационной сфере. Гексагональный графит получает символ $Ht_{11}t_{12} \ (\equiv Hst_{11} \equiv Hst_{12})$. Ромбоэдрический графит имеет символ $Ft_{11}t_{12} (\equiv Fst_{11} \equiv Fst_{12})$. В структурах ЭПП допускается расположение дополнительных связывающих частиц между основными позициями – позиция d (например, кислород в каркасных силикатах, водород в структуре льда и т.п.).



Рис. 2. Характеристические позиции в структурах минералов надгруппы гранатов {X₃}[Y₂](Z₃) ϕ_{12} : а – позиции тетраэдров в объёмноцентрированной ячейке; б – центры позиций атомов X (синие кружки) и Z (жёлтые кружки); в – позиции атомов ϕ (красные кружки).

Fig. 2. Characteristic positions in structures of minerals of the garnet supergroup $\{X_3\}[Y_2](Z_3) \phi_{12}$: a – positions of tetrahedra in a body-centered cell; 6 – centers of positions of X and Z atoms (blue and yellow circles, respectively); B – position of ϕ atoms (red circles).

Буквенные индексы позиций здесь применяются для указания их расположения относительно других позиций.

Значительная часть структур минералов строится на основе объёмноцентрированной решётки Браве – тип структуры α -Fe. Кубическую объёмноцентрированную решётку можно вывести из решётки Fs деформированием либо полным заполнением в типе «Fs» характеристических позиций о, T_1 и T_2 (Fso T_1T_2 = FsoT), либо удалением узлов из центров граней в одной из гранецентрированных подрешёток в структуре типа Fso.

Данную решётку выделяем как одну из характеристических структур ЭПП – тип Is_1 , где I – обозначение объёмноцентрированного типа решётки, s_1 – позиции центров сфер в этой структуре. Узлы первой и второй координационных сфер совместно образуют ромбододекаэдр. При соединении тупых вершин ромбододекаэдра с его центром ромбододекаэдр разделяется на 4 ромбоэдра (Белов, 1947). Середины ромбоэдров расположены между вершинами и центром куба первой координационной сферы (позиция r_1). Центры позиций r_1 образуют примитивную решётку Браве. При этом $Ir_1 \equiv Fso \equiv FT_1T_2$.

Ромбододекаэдр также можно разделить на 6 псевдооктаэдров с центрами в середине квадратных граней ячейки – позиция о₁ (Белов, 1947). Если соединить прямыми линиями все вершины додекаэдра с его центром, он разделяется на 24 тетраэдра (рис. 2а). На каждой грани исходного куба располагаются центры четырёх тетраэдров – позиции T₁. При соединении линиями позиций T₁ получается фёдоровский кубооктаэдр – аналог алюмо-кремниевого каркаса содалита.

В принципе ЭПП объединяются в единую систему структуры и антиструктуры, а также структуры с разными типами химической связи. Этот принцип не противоречит концепции эффективных радиусов, все варианты расчёта которых учитывают расстояния между атомами в конкретных структурах. В схему ЭПП логично вписывается координационная кристаллохимия Л. Полинга. Но при рассмотрении вопросов конституции минералов следует учитывать, что в реальных структурах координационные многогранники часто являются компромиссным продуктом между формой, задаваемой коллективным взаимодействием частиц в структуре ЭПП, и индивидуальными свойствами этих частиц.

Структуры ЭПП служат матрицей для размещения по позициям соответствующих частиц. Частицами служат отдельные химические элементы, молекулы, кластеры, фуллерены, фрагменты структур минералов и пр. Если характеристические позиции выполняются группами элементов, то часто реализуется принцип так называемой «Второй главы кристаллохимии силикатов» Н.В. Белова. По этому принципу координационные многогранники крупных катионов сопоставимы и соизмеримы с комбинацией многогранников из мелких катионов (Белов, 1976). В частности, группу [Si₂O₇]⁶⁻, состоящую из двух тетраэдров [SiO₄]²⁻, в зависимости от их разворотов можно представить либо в виде октаэдра, либо в виде тригональной призмы, состоящих из кислорода [О₆]¹²⁻ и заселённых гантельным комплексом [Si₂O]⁶⁺ Рёбра этих кислородных полиэдров соизмеримы с рёбрами кальциевых полиэдров (Белов, 1976).

Тетраэдрические анионные комплексы могут располагаться в октаэдрических позициях ЭПП (например, в структуре коэсита и полевых шпатов), т.е. реализуются не все возможные связи. Это приводит к усложнению и искажению структур, что часто затрудняет установление связей реальных структур со структурами ЭПП.

С другой стороны, неполное заполнение позиций или неполная реализация связей способствуют образованию полостей с оригинальной конфигурацией, которые могут заполняться другими атомами. Например, в эпидоте кальций вынужден размещаться в двух типах полостей с ближайшим окружением из семи и девяти атомов кислорода.

Для реальных структур, где происходит смещение атомов координационного окружения из-за большого радиуса отталкивания частицы, исследователи включают в координационную орбиту элементов вместе с частицами первой координационной сферы все или отдельные частицы второй координационной сферы. Дополнительное разнообразие в инвентарь реальных структур вносит их деформация, сопровождающаяся растяжениямисжатиями, сдвигами, дисторсионными явлениями.

Так как структуры ЭПП связаны с решётками Браве, которые характеризуют все минералы, то появляется принципиальная возможность даже сложные минералы расклассифицировать по структурам указанного принципа.

Пространство ЭПП неоднородно. Области наиболее плотного покрытия располагаются между центрами сфер, что, возможно, и предопределяет направленность наиболее устойчивых химических связей. В частности, согласно с теорией остовноэлектронной кристаллохимии, разрабатываемой В.В. Зуевым, эти области соответствуют электридам, связывающим атомные остовы в структурах минералов (Зуев, 2009).

Вторичные позиции ЭПП окружены областями с более плотным покрытием, что даёт возможность в реальных структурах удерживать в них дополнительные частицы.

Незаполненные позиции ЭПП также являются элементами структуры. Эти позиции обладают определённой плотностью покрытия и, соответственно, энергией. Отдельные подобные позиции можно сопоставить с вакансиями. Размер этих позиций зависит от термодинамических параметров. Пустые полиэдры нередко применяются для изображения структур минералов. Такие позиции обозначим как v-позиции. Крупные v-позиции облекаются координационными полиэдрами, подобно представлению Н.В. Белова о приспособлении кремнекислородных тетраэдров к мотивам из крупных атомов металлов. Наглядным примером могут служить кристаллы из фуллеренов.

Подструктуры из v-позиций часто определяют свойства минералов. Классический пример: минералы надгруппы корунда, несмотря на гексагональную плотнейшую упаковку кислорода, обладают ромбоэдрической симметрией, которая соответствует распределению пустот. Центры пустот располагаются в узлах слегка деформированной кубической гранецентрированной решётки Fs. Катионы в минералах этой группы располагаются в треугольных позициях между пустыми сферами ЭПП, образуя матрицу типа ромбоэдрического графита Ft₁₁t₁₂.

Конституционная особенность v-позиций заключается в создании путей миграции и концентрации дополнительных частиц, компенсирующих заряды основной матрицы в структуре минерала. Как известно, приращение поверхностной энергии кристаллов направлено в обратную сторону от приращения объёмной энергии, т.е в сторону уменьшения кристаллита. В v-позициях этот эффект должен приводить к стягиванию границ позиций и упрочнению структуры. В минералах надгруппы корундов атомы металла в октаэдрах смещены к v-позициям, гофрируя металлические сетки без изменения общей симметрии. Возможно, что крепость в алмазе обусловлена не только сцеплением атомов углерода в структуре FsT₁, но и дополнительным взаимодействием с тождественной v-подрешёткой FoT₂.

Примеры структур ЭПП

Типы ЭПП наиболее соответствуют естественному подразделению минералов и практически совпадают с «надгруппами» (supergroup), выделяемыми Международной Минералогической Ассоциацией (IMA) (Никель, Грайс, 1999). В последних классификациях IMA в надгруппах выделяются группы, в которые включаются минералы с одинаковым зарядом в определённой позиции. В качестве классического примера рассмотрим гранат.

В надгруппу «гранаты» включены все минералы с общей формулой $\{X_3\}[Y_2](Z_3)\phi_{12}$, изоструктурные с гранатом и независимые от того, какие химические элементы занимают структурные позиции (Grew et al, 2013). В приведённой формуле буквы X, Y и Z означают додекаэдрические, октаэдрические и тетраэдрические позиции, соответственно. Позиция ф заселена O, OH или F. В справочниках структура граната обычно описывается как сочленение различных координационных многогранников.

Катионную матрицу гранатов можно обозначить символом Is₁0.5T₁. Одна часть катионов занимает позиции узлов объёмноцентрированной кубической ячейки Браве – Іs, (катионы Y). Другая часть катионов (X и Z) заселяет половину тетраэдрических позиций Т₁, при этом отношение количеств позиций s₁ к T₁ равно 2 : 6. Центры позиций Т, располагаются на гранях ячейки по линиям, которые делят грани на два параллелограмма (рис. 2б). Такие линии, не пересекаясь, проходят через всю структуру параллельно рёбрам элементарной ячейки. Если обе позиции s₁ и T₁ занимают атомы одного сорта, то катионная матрица соответствует структуре В-вольфрама. Среди искусственных соединений имеются структуры, в которых позиции s, и T, заполнены разными атомами, например, в кристаллах CrO₃, Cr₃Si, Nb₃Sn.

В гранатах позиция s₁ соответствует формульной позиции Y. Позиции T₁ заполнены чередующимися элементами X и Z. Структура дополняется анионами позиции ϕ , которые располагаются парами на рёбрах ячейки и на линиях, соединяющих центры соседних ячеек (рис. 2в). При таком расположении оказывается, что позиции ϕ размещаются вокруг позиций s₁ по вершинам октаэдров – [Y ϕ_6], а вокруг позиций T₁ – по вершинам тетраэдров [X ϕ_4] и [Z ϕ_4]. Тетраэдры сочленяются рёбрами, формируя цепь из чередующихся полиэдров [X ϕ_4] и [Z ϕ_4]. К вершинам тетраэдров примыкают вершины октаэдров [Y ϕ_6].

Топологически позиции X и Z эквивалентны. Идеальная структура часто искажается за счёт большего размера катионов позиции X. При заполнении позиции X крупными катионами их центры смещаются, а в координационное окружение вовлекаются дополнительные элементы ф из окружающих октаэдров. В результате катионный многогранник элемента X становится комбинацией тетрагонального тетраэдра и скаленоэдра [Xф₈], который часто в литературе называют додекаэдром или томсоновским кубом с изломанными гранями.

По последней классификации IMA среди гранатов по суммарному заряду катионов позиции Z выделено 5 групп и 3 внегрупповых минеральных вида (Grew et al., 2013). Комбинации зарядов по всем позициям позволяют представить возможности изоморфных замещений в индивидах. У минералов катоита и криолитионита в позиции ф располагаются одновалентные анионы F или OH, поэтому суммарный заряд анионов равен 12. У анритермьеита и хольтстамита 2/3 позиции ф занята кислородом, а остальная часть группой OH; суммарный заряд анионов равен 20. У остальных минералов надгруппы граната суммарный заряд анионов равен 24 (12 атомов кислорода).

В табл. 2 представлено разделение видов на подгруппы по комбинациям зарядов в катионных позициях. По сравнению с ранними классификациями, здесь группировка гранатов основана на более естественном признаке – заряде формульной позиции Z (последние цифры в суммах зарядов в первой колонке табл. 2).

В качестве примера взаимно проникающих структур ЭПП рассмотрим суперпозицию катионных подрешёток в минералах надгруппы апатита. Подкомитетом IMA в 2010 году в надгруппу апатитов включены минералы с общей формулой ^{IX}M1₂^{VII}M2₃(^{IV}ZO₄)₃X, где: M1 и M2 – возможные химические элементы Ca²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Ce³⁺, La³⁺, Y³⁺, Bi³⁺, (K⁺, Ag⁺, Al³⁺); Z – P⁵⁺, As⁵⁺, V⁵⁺, Si⁴⁺, S⁶⁺, B³⁺, (Al³⁺); X – F⁻, (OH)⁻, Cl⁻; O – анион кислорода; римские цифры – координационные числа. Сумма зарядов анионов равна 25. В настоящее время выделяется около 30 минеральных видов (табл. 3).

Описания структуры минералов этой надгруппы в литературных источниках отличаются, но все они практически основываются на комбинации катионных полиэдров. Если рассматривать структуру с позиций ЭПП, то в минералах этой надгруппы можно выделить две взаимно проникающие катионные решётки – четырехслойная и двухслойная (гексагональная). Катионы М (М1 + М2) распределены по основным позициям 4-слойного эффективного покрытия ... $A_1B_2A_3C_4$... или, иначе, *кгкг* (Pl₄s). В формуле $A_1B_2A_3C_4$ буквы означают позиции катионов в слое, а нижние индексы – номера слоёв.

Слои A_1 и A_3 (слои к) состоят из элементов M1 и заполнены не полностью, образуя сетки графитового типа с гексагональными ячейками ($t_{11}t_{12}$). Между слоями с M1 находятся слои с гексагональным окружением (*г*) – слои B_2 и C_4 . Эти слои сложены атомами M2 и совпадают с горизонтальными плоскостями симметрии. Соединив вершины гексагонов из слоя с M1 с вершинами треугольников слоя из M2, находящимися над и под пустыми гексагонами слоёв M1, получим структуру, сложенную из колонок кубооктаэдров (рис. 3а, б). Центральная часть колонок совпадает с винтовыми осями симметрии 6_3 . На этих осях внутри треугольных оснований кубооктаэдров, располагаются анионы формульной позиции X, т.е. катионы X занимают позиции A_2

Таблица 2

Номенклатура минеральных видов в надгруппе гранатов

Table 2

Nomenclature of mineral species in the garnet supergroup

Заряды катионных позиций ¹⁾ X + Y+ Z	Название минерального вида ²⁾
$(2\cdot3)+(3\cdot2)+(0\cdot3) = 6+6+0$	Катоит (katoite) Ca ₃ Al ₂ (_) ₃ (OH) ₁₂
$(1\cdot3)+(3\cdot2)+(1\cdot3) = 3+6+3$	Криолитионит (cryolithionite) $Na_3Al_2Li_3F_{12}$
$(2\cdot3)+(6\cdot2)+(3\cdot2)=6+12+6$	Яфсоанит (yafsoanite) $Ca_3Te^{6+}_2Zn_3O_{12}$
$(2\cdot3)+(3\cdot2)+(4\cdot2+0) = 6+6+8$	Анритермьеит (henritermierite) $Ca_3Mn_2^{3+}(Si_2)O_8(OH)_4$
	Хольтстамит (holtstamite) $Ca_3Al_2(Si_2_)O_8(OH)_4$
$(2\cdot3)+(5\cdot1+4\cdot1)+(3\cdot3) =$	Битиклеит (bitikleite) Ca ₃ (Sb ⁵⁺ Sn ⁴⁺)Al ₃ O ₁₂
6+9+9	Устурит (usturite) Ca ₃ (Sb ⁵⁺ Zr)Fe ³⁺ ₃ O ₁₂
	Джулуит (dzhuluite) Ca ₃ (Sb ⁵⁺ Sn ⁴⁺)Fe ³⁺ ₃ O ₁₂
$(2\cdot3)+(6\cdot0.5+4\cdot1.5)+(3\cdot3)=6+9+9$	Эльбрусит (elbrusite) $Ca_{3}(U_{0.5}^{6+}Zr_{1.5})Fe_{3}^{3+}O_{12}$
$(2\cdot3)+(4\cdot2)+(4\cdot1+3\cdot2) =$	Шорломит (schorlomite) $Ca_3Ti_2(SiFe^{3+}_2)O_{12}$
6+8+10	Керимасит (kerimasite) $Ca_3 Zr_2 (SiFe^{3+}_2)O_{12}$
	Тотурит (toturite) $Ca_{3}Sn^{4+}_{2}(SiFe^{3+}_{2})O_{12}$
	Кимзиит (kimzeyite) $Ca_3Zr_2(SiAl_2)O_{12}$
	Иринарассит (irinarassite) $Ca_3Sn_2^{4+}(SiAl_2)O_{12}$
$(2\cdot3)+(3\cdot2)+(4\cdot3) = 6+6+12$	Гранаты Пироп (pyrope) $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ Гроссуляр (grossular) $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
	Спессартин (spessartine) $Mn^{2+}{}_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12}$
	Альмандин (almandine) $Fe^{2+}_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12}$
	Эрингаит (eringaite) Ca ₃ Sc ₂ Si ₃ O ₁₂
	Голдманит (goldmanite) $Ca_3V_2^{3+}Si_3O_{12}$
	Момоиит (momoiite) $Mn^{2+}_{3}V^{3+}_{2}Si_{3}O_{12}$
	Кноррингит (knorringite) $Mg_3Cr^{3+}_2Si_3O_{12}$
	Уваровит (uvarovite) $Ca_3 Cr^{3+}_2 Si_3 O_{12}$
	Андрадит (andradite) $Ca_{3}Fe^{3+}_{2}Si_{3}O_{12}$
	Кальдерит (calderite) $Mn^{2+}{}_{3}Fe^{3+}{}_{2}Si_{3}O_{12}$
$(2\cdot3)+(4\cdot1+2\cdot1)+(4\cdot3) =$	Мейджорит (majorite) Mg ₃ (SiMg)Si ₃ O ₁₂
6+6+12	Моримотоит (morimotoite) $Ca_3(TiFe^{2+})Si_3O_{12}$
$(3 \cdot 2 + 2 \cdot 1) + (2 \cdot 2) + (4 \cdot 3) = 8 + 4 + 12$	Менцерит-(Y) menzerite-(Y) (Y ₂ Ca)Mg ₂ Si ₃ O ₁₂
$(2 \cdot 2 + 1 \cdot 1) + (2 \cdot 2) + (5 \cdot 3) = 5 + 4 + 15$	Берцелиит (berzeliite) (Ca ₂ Na)Mg ₂ As ⁵⁺ $_{3}$ O ₁₂
	Манганберцелиит (manganberzeliite) (Ca ₂ Na)Mn ²⁺ ₂ As ⁵⁺ ₃ O ₁₂
	Шеферит (schäferite) (Ca ₂ Na) $Mg_2V_{3}^{5+}O_{12}$
	Паленцонаит (palenzonaite) (Ca ₂ Na) $Mn_{2}^{2}V_{3}^{5+}O_{12}$

Примечание. Здесь и в таблицах 3 и 4. ¹⁾ – в произведениях первые сомножители – заряд катиона, вторые сомножители – их количество в позиции; ²⁾ – названия видов на русском языке даны по http://kristallov.net/granat. html. Жирным шрифтом выделены названия групп.

Notes. Here and in tables 3 and 4. ¹⁾ the first and second co-factors are the cation charge and the cation numbers in position, respectively. ²⁾ The species names in Russian are given according to http://kristallov.net/granat.html. Group names are typed in bold.

Таблица 3

Заполнение позиций в минералах надгруппы апатита

Table 3

Заряды катионных позиций ¹⁾ М1 + М2 + Т	Минеральный вид ²⁾
Силикаты, обычно с части	чно упорядоченными катионами М1 и М2, группа бритолита
$(3\cdot2)+(3\cdot3)+(4\cdot1+3\cdot2) = 6+9+10$	Тритомит-(Y), tritomite-(Y) Се. (SiO, BO,), (OH,O)
$\frac{(32)+(33)+(4+32)}{(2+2)+(3+3)+(4+3)} =$	$r = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)$
= 4+9+12	Sphronur (V) britholite (V) Ca V (SiO) OH
- + / / 12	$\Phi_{\text{Tenformereq}}$ (Co) fluerbritholite (Co) Co Co (SiO) E
	Φ TOPOPUTOJIUT-(CC), HUOTOTIUTOTIC-(CC) Ca ₂ CC ₃ (SIO ₄) ₃ T Φ TOPOPUTOJIUT-(CC), HUOTOTIUTOTIC-(CC) Ca ₂ CC ₃ (SIO ₄) ₃ T
(2,2)+[2,(2,y)+2,y)]+	$(1) Ca_2 (1) Ca_2 (1) Ca_3 (1) Ca_4 ($
$[4 \cdot x + 5 \cdot (3 - x)] = 4 + (6 + x) + (15 - x)$	Фторкальциобритолит (fluorcalciobritholite) (Ca,REE) $_{5}$ (SiO $_{4}$,PO $_{4}$) $_{3}$ F
Одинаковый	катион в положениях M1 и M2, группа апатита
$(2\cdot 2)+(2\cdot 3)+(5\cdot 3) =$	Фторапатит (fluorapatite), apatite-(CaF) Ca ₂ Ca ₂ (PO ₂) ₂ F
4+6+15	Хлорапатит (chlorapatite), apatite-(CaCl) Ca ₂ Ca ₂ (PO ₂) ₂ Cl
	Хлорадатит-M (chlorapatite-M) Ca Ca (PO) Cl
	Гипроксиланатит (hydroxylanatite) anatite-(CaOH) Ca Ca (PO) OH
	Further construction (hydroxylapatite_M) and the (CaOH) $Ca_2Ca_3(Ca_{4/3})$ OH
	Anthoneut (alforsite) Ba Ba (PO) Cl
	CTD0H2JEUL6UL (stronadelphite) Sr. Sr (PO) F
	Пироморфит (pyromorphite) Ph Ph (PO) Cl
	$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n} \sum_{j=1}^$
	$Cbaoni (svaonc) Ca_2 Ca_3 (AsO_4)_3^{T}$
	Турнори (turneautene) $Ca_2Ca_3(AsO_4)_3$ СГ Шилагбана или (tarheautene) $Ca_2Ca_3(AsO_4)_3$ СГ
	\square джоноаумит (Jonnbaumile) Ca ₂ Ca ₃ (AsO ₄) ₃ OH
	Джоноаумит-м (jonnbaumite-м), ферморит (fermorite) Ca2Ca3(AsO4)3OH
	Миметит (mimetite) $Pb_2Pb_3(AsO_4)_3Cl$
	MUMETUT-M (mimetute-W), KJUHOMUMETUT (cinomimetute) $PD_2PD_3(ASO_4)_3CI$
	Ванадинит (vanadinite) $Pb_2Pb_3(VO_4)_3CI$
Различные ка	атионы в положениях М1 и М2, группа гедифана
$(2\cdot 2)+(2\cdot 3)+(5\cdot 3) =$	Гедифан (hedyphane) Ca ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₃ Cl
4+6+15	Фосфогедифан (phosphohedyphane) Ca ₂ Pb ₃ (PO ₄) ₃ Cl
	Фторфосфогедифан, фосфогедифан-(F), Ca ₂ Pb ₃ (PO ₄) ₃ F
	(fluorphosphohedyphane), phosphohedyphane-(F) $Ca_2Pb_3(PO_4)_3F$
Разделено на положения	M1 и M1', содержащие различные катионы, группа беловита
$(2\cdot 2)+(2\cdot 3)+(5\cdot 3) =$	Фторкафит (fluorcaphite) SrCaCa ₃ (PO ₄) ₃ F
4+6+15	Фторстрофит (fluorstrophite), apatite-(SrOH) SrCaSr ₃ (PO ₄) ₃ F
$[(1 \cdot 0.5 + 3 \cdot 0.25 + 2 \cdot 0.25) +$	Лелонеит (deloneite) deloneite-(Ce) (Na REE Ca)(Ca REE)
$(2 \cdot 0.75 + 3 \cdot 0.25)] + [2 \cdot 1.5 + (2 \cdot 1 + 1)]$	Sr. (CaNa, REE,)(PO.), F. (OH),
$0.25+3\cdot 0.25) + (5\cdot 3) = 4+6+15$	-1.5 - 1.0 - 0.25 - 0.25 - 0.5
$(1 \cdot 1 + 3 \cdot 1) + (2 \cdot 3) + (5 \cdot 3) =$	Беловит-(Ce), belovite-(Ce) NaCeSr ₃ (PO ₄) ₃ F
4+6+15	Беловит-(La), belovite-(La) NaLaSr ₃ (PO ₄) ₃ F
	Кваннерсвит-(Ce), kuannersuite-(Ce) NaCeBa ₃ (PO ₄) ₃ $F_{0.5}$ Cl _{0.5}
Сульфатосиликаты с идеа	льным отношением $(SiO_4)^4 : (SO_4)^{2^2} = 1:1$, группа эллестадита
	Гидроксилэллестадит (hydroxylellestadite), ellestadite-(OH)
	$Ca_2Ca_3(SiO_4)_{1.5}(SO_4)_{1.5}OH$ (утверждённая IMA $Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3(OH)_2$
$(2\cdot 2)+(2\cdot 3)+(4\cdot 1.5+6\cdot 1.5) = 4+6+15$	Φ торэллестадит (nuoreliestadite), ellestadite-(F) Ca ₂ Ca ₃ (SiO ₄) _{1.5} (SO ₄) _{1.5} F
	(утвержденная IMA (Ca ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₄) ₃ (SO ₄) ₃ F ₂)
	Эллестадит-(U), enestadue-(U) $Ca_2Ca_3(SIO_4)_{1.5}(SO_4)_{1.5}$
	WATXEDDAY T (mailleddielle) $PO_2PO_3(SIO_4)_{1.5}(SO_4)_{1.5}(SIO_4)$
	(утвержденная путА $Po_{10}(SIO_4)_3(SO_4)_3(SO_2)$
$(2\cdot 2)+(1\cdot 3)+(6\cdot 3) = 4+3+18$	Чезанит (cesanite) $Ca_2Na_3(SO_4)_3$ OH
$(1\cdot 2)+(2\cdot 2+1\cdot 1)+(6\cdot 3) = 2+5+18$	Караколит (caracolite) $Na_2(Pb_2Na)(SO_4)_3Cl$
$(1\cdot 2)+(1\cdot 2+3\cdot 1)+(6\cdot 3)=2+5+18$	Эолосит (aiolosite) Na ₂ (Na ₂ Bi)(SO ₄) ₃ Cl

Positions of cations in minerals of the apatite supergroup

МИНЕРАЛОГИЯ № 4 2015



Рис. 3. Проекции фрагментов структуры минералов надгруппы апатита ^{IX}M1₂^{VII}M2₃(^{IV}ZO₄)₃X на плоскость (0001) (параметр *с* ячейки принят за 100 единиц):

а – слой кубооктаэдров из атомов М (1 – М1 на высоте 25, 2 – М2 на высоте 0, 3 – М2 на высоте 50, 4 – атомы Х); б – колонки кубооктаэдров из атомов М (1 – М1, 2 – М2); в – октаэдрический слой из атомов Z (1 – на высоте +25, 2 – на высоте – 25); г – слой из тетраэдров [ZO₄] (1 – Z на высоте 25, 2 – О на высоте 25, 3 – О на высоте 44, 4 – на высоте 6). Серый ромб – проекция ячейки.

Fig. 3. Projections of fragments of structure of minerals of the apatite supergroup $({}^{IX}M1_2 {}^{VII}M2_3 ({}^{IV}ZO_4)_3X$ on plane (0001) (parameter c is accepted as 100 units):

a – cuboctahedral layer made up of M atoms (1 - M1 at height of 25, 2 – M2 at height of 0, 3 – M2 at height of 50, 4 – X atoms); 6 – cuboctahedral columns made up of M atoms (1 - M1, 2 - M2); B – cuboctahedral layer made up of Z atoms (1 - at height of +25, 2 - at height of -25); Γ – tetrahedral layer [ZO₄] (1 - Z at height of 25, 2 – O at height of 25, 3 – O at height of 44, 4 – O at height of 6). Gray rhomb, cell projection.

и A_4 внутри слоёв с B_2 и C_4 , состоящих из катионов M1, и сами по себе формируют гексагональную решётку Браве H6/mmm (символ ЭПП – Но).

Катионы позиции Z располагаются в слоях среди катионов M2 и в отдельности формируют гексагональное покрытие ...C₂ B₄..., символ ЭПП – Hs (рис. 3в). Вокруг каждой позиции Z в вершинах тетраэдров располагаются атомы кислорода (рис. 3г). По два кислорода каждого тетраэдра располагаются на вертикальном ребре, приближённым к осям симметрии 6₃. Два других аниона находятся на концах горизонтальных рёбер в одной плоскости с катионами Z. Здесь связи Z–O направлены в сторону позиции M1.

Таким образом, особенностью структуры типа апатита является взаимное проникновение основных позиций: 4-слойного покрытия катионов М и 2-слойного гексагонального покрытия групп [ZO₄]. Современная тенденция описания структур только сочленением координационных многогранников часто затрудняет установление общих закономерностей в строении минералов. Примером могут служить структуры минералов надгруппы алунита. Минералы этой надгруппы описываются общей кристаллохимической формулой $RM_3[TO_4]_2D_6$, где $R - K^+$, Na^+ , $(NH_4)^+$, Ag^+ , Pb^{2+} , Tl^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , $(H_3O)^+$, Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Bi^{3+} , Th^{4+} ; $M - Al^{3+}$, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} ; $T - S^{6+}$, P^{5+} , As^{5+} ; $O - O^{2-}$, $(OH)^-$; $D - (OH)^-$.

Обычно структуры минералов алунитового типа представляют в виде слоёв октаэдров [MO₆]. Октаэдры удлинены по одной из осей четвёртого порядка и сочленяются вершинами в кольца из трёх и шести полиэдров. Длинные оси октаэдров в тройных кольцах наклонены к центру колец, и их концы опираются на основания тетраэдров [TO₄] сосед-



Рис. 4. Сетки атомов в структуре минералов надгруппы алунита RM₃[TO₄]₂D₆:

а – сетка из атомов О; б – катионные многогранники атомов R (жёлтые) и Т (красные) между двумя сетками из атомов О (голубые); в – полиэдр, образованный присоединением к октаэдру из атомов О атомов из соседних слоев D, г – сетка из анионов D; д – распределение катионов М (чёрные кружки) между слоями анионов D. Зеленый шестиугольник – проекция элементарной ячейки на плоскость (0001).

Fig. 4. Systems of atoms in structure of minerals of the alunite supergroup $RM_3[TO_4]_2D_6$:

a – system of O atoms; δ – cationic polyhedra of R (yellow) and T (red) atoms between two systems of O atoms (blue); B – polyhedron formed as a result of attachment of particles from adjacent D layers to octahedron made up of O atoms; r – system of D anions; μ – distribution of M cations (black circles) between the layers of D anions. Green hexagon, cell projection on plane (0001).

него слоя. Противоположные концы этих осей соединяются с вершинами шести тетраэдров другого соседнего слоя. Изолированные тетраэдры в слоях располагаются попеременно вершинами вверх и вниз в направлении, параллельном оси *с* кристаллов. Крупные полости среди тетраэдров занимают атомы R в 12-кратной координации.

Из этих представлений непонятны причины образования оригинальной конструкции с наклонёнными октаэдрами. Их можно установить при рассмотрении структуры с позиций ЭПП. Основу структуры минералов алунитового типа можно представить как 12-слойное покрытие анионов О и D с чередованием слоёв $A_1B_2A_3C_4B_5C_6B_7A_8C_9A_{10}C_{11}B_{12}$ или, с учётом гексагонального и кубического окружения слоёв, *ггккггккггкк* (символ ЭПП – Pl₁,s).

Пачки слоёв *гг* и *кк* отличаются наполнением. Гексагональные слои сложены элементами формульной позиции О, а кубические слои – элементами формульной позиции D. Частицы О в каждом слое образуют обычную для ЭПП гексагональную сетку из треугольников (рис. 4а). Между О-слоями 1/4 часть октаэдрических позиций занимают атомы формульной позиции R. К вершинам каждой заполненной октаэдрической позиции примыкают тетраэдры [TO₄] в двух ориентациях (T₁ и T₂), сшивая изолированные октаэдры с тетраэдрами в единый слой (рис. 4б).

Октаэдры сильно сплющены по оси *с* (L₃). Так как в позициях R располагаются крупные частицы, то их координацию обычно дополняют атомами из позиции D. Если прибавить к сплющенному октаэдру сверху и снизу по три атома D из соседних слоёв и соединить все позиции новыми линиями, то получившийся многогранник будет представлять 12-вершинник с 20 треугольными гранями – комбинацию тригонального скаленоэдра, ромбоэдра и пинакоида (рис. 4в). Из-за треугольных граней Н.В. Белов (1947) сравнил эту форму с сильно искажённым икосаэдром.

Анионы D (OH⁻) в пачке слоёв кк занимают 3/4 части основных позиций покрытия, формируя сетки, состоящие из шестиугольников и треугольников (рис. 4г). В каждом узле сетки сходятся противоположными вершинами по два шестиугольника и два треугольника (символ Шлэфли 3636).

Макагонов Е.П.

Таблица 4

Номенклатура минеральных видов в надгруппе алуниты

Table 4

Nomenclature of mineral species of the alunite supergroup

Названия минералов ²⁾
Алунит (alunite) $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Натроалунит (natroalunite) $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Натроалунит-2R (natroalunite-2R) $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ярозит (jarosite) KFe ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Натроярозит (natrojarosite) NaFe ⁵¹ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Аргеноярози (argentojatosne) Адге $_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6}$ Доралшарит (dorallcharite) TIFe ³⁺ $_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6}$
Аммониоалунит (ammonioalunite) $NH_4Al_3(SO_4)_2(OH)_6$
Аммониоярозит (ammoniojarosite) $NH_4Fe^{3+}_{3}(SO_4)_2(OH)_6$
Гидроксонийярозит (hydroniumjarosite) $(H_3O)Fe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$ Шлоссмахерит (schlossmacherite) $(H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$
Хуанит (huangite) $Ca_{0.5}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$
Вальтиерит (walthierite) $Ba_{0.5}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$
Плюмбоярозит (plumbojarosite) $Pb_{0.5}Fe^{3/3}(SO_4)_2(OH)_6$
Биверит-(Cu) (beaverite-(Cu)) PbCu ²⁺ $Pes^{-1}_{2}(SO_{4})_{2}(OH)_{6}$
Биверит-(Σ n) (beavenue-(Σ n)) Po($Pe_2\Sigma$ n)(SO ₄) ₂ (On) ₆ Осарилзаваит (osarizawaite) CuPbAl (SO) (OH)
$\frac{1}{2}$ Вулхаузит (woodhouseite) CaAl.(SO.)(PO.)(OH).
Гинсдалит (hinsdalite) PbAl,(SO ₄)(PO ₄)(OH) ₆
Коркит (corkite) $PbFe^{3+}(SO_4)(PO_4)(OH)_6$
Сванбергит (svanbergite) SrAl ₃ (SO ₄)(PO ₄)(OH) ₆
Бёданит (beudantite) $PbFe^{3+}_{3}(AsO_{4})(SO_{4})(OH)_{6}$
Вейлерит (weilerite) BaAl ₃ (SO ₄)(AsO ₄)(OH) ₆
Галлобёданит (gallobeudantite) PbGa ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆ Илали рация (hidalgaita) PbA1 (SO ₄)(AsO ₄)(OH)
$\Delta \mu_{a}$
Φ Topencur-(Ce) (norencire-(Ce)) CeAr ₃ (IO_4 / ₂ (OII) ₆ Φ Topencur-(La) (florencire-(La)) LaAl (PO) (OH)
Флоренсит-(Nd) (florencite-(Nd)) NdAl (PO.). (OH).
Флоренсит-(Sm) (florencite-(Sm)) (Sm,Nd)Al ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₆
Вейландит (waylandite) BiAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆
Заирит (zairite) $BiFe^{3+}_{3}(PO_{4})_{2}(OH)_{6}$
Арсенофлоренсит-(Ce) (arsenoflorencite-(Ce)) $CeAl_3(AsO_4)_2(OH)_6$
Арсенофлоренсит-(La) (arsenoflorencite-(La)) LaAl ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₆
Гроликит-(Ce) (graulichite-(Ce)) CeFe ^{$+3$} (AsO ₄) ₂ (OH) ₆ Кеммлицит (kemmlitzite) SrAl (AsO)(PO)(OH)
Эйлеттерсит (eylettersite) Th $_{3}(E \cup _{4})(E \cup _{4})(E \cup _{6})$
Плюмбогуммит (plumbogummite) PbAl ₃ (PO ₃ OH)(OH) ₄
Гоясит (goyazite) SrAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆
Горсейит (gorceixite) BaAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆
Крандаллит (crandallite) CaAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆
Кинтореит (kintoreite) $PbFe^{3+}_{3}(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$
Бенауит (benauite) SrFe ³⁺ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆ Сириникацият (enringerealita) ReV^{3+} (PO)(PO OH)(OH)
$\frac{1}{2} C_{1} C_$
Арсеногорсеиит (arsenogorceixile) $BaAi_3(AsO_3OH)AsO_4(OH)_6$ Apcenoroscut (arsenogovazite) $SrA1$ (AsO)(AsO OH)(OH)
Арсенокрандаллит (arsenocrandallite) CaAl,(AsO,)(AsO,OH)(OH),

Окончание таблицы 4

Заряды катионных позиций ¹⁾ R + M + T	Названия минералов ²⁾
	Филипсборнит (philipsbornite) PbAl ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆
	Дюссерит (dussertite) BaFe ³⁺ ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆
	Сегнитит (segnitite) PbFe ³⁺ ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆

Примечание. ¹⁾ – в произведениях первые сомножители – заряд катиона, вторые сомножители – их количество в позиции. ²⁾ – названия видов на русском языке даны по http://kristallov.net/alunite_supergroup.html. Жирным шрифтом выделены минералы, имена которых используются в названиях групп. Пунктирной линией отделены химические классы по составу тетраэдрической позиции.

Из-за незаполненной 1/4 части позиций D каждая октаэдрическая позиция между слоями с анионами D лишена двух противоположных вершин, поэтому вместо трёх квадратных сечений у каждого октаэдра остаётся одно. В центрах этих квадратов и располагаются атомы M (рис. 4д). Соответственно, сетки из атомов M подобны сеткам из анионов D. В практике четверную координацию M в комплексе $[M(OH)_4]$ увеличивают до шести, присоединяя дополнительные атомы O из соседних слоёв и, в итоге, получают косо стоящие октаэдры, удлинённые по оси *c*.

На примере минералов надгруппы алунита удобно показать соотношение химического состава и структуры. По классификации IMA надгруппа алунита включает четыре группы минералов по заполнению тетраэдрических позиций [TO₄]: группа алунита (SO₄); группа бёданита (AsO₄)(SO₄) и (SO₄) (PO₄); группа дюссерита (AsO₃OH)(AsO₄) и (AsO₄) и группа плюмбогуммита (PO₄) и (PO₄)(PO₃OH).

По комбинациям зарядов в характеристических позициях известные минеральные виды можно распределить по 9 подгруппам (табл. 4).

Исходя из особенностей строения, а именно пачка слоёв *кк* с формулой $R(TO_4)$ перемежается с пачкой слоёв *гг* с формулой M_3D_6 , общая кристаллохимическая формула минералов надгруппы алунита должна записываться как $[R(TO_4)_2] \cdot [M_3D_6]$. Формальная валентность слоёв M_3D_6 кратна 3+ при катионах M^{3+} и анионах D⁻. Замена трёхвалентного катиона на двухвалентный в этих слоях возможна только частично, так как полная замена приведёт к нейтрализации заряда отдельных слоёв и разрушению структуры.

Изоморфная ёмкость позиций R и T в надгруппе алунитов определяется отношением формальных валентностей V заселяющих их частиц (V_T и V_R) с условием $V_R = (13 - 2V_T)$, а для гидратированных разностей с условием $V_R = (12 - 2V_T)$. Для крупных катионов R максимальная валентность ограничива-

МИНЕРАЛОГИЯ № 4 2015

ется значением 3+. При целочисленных значениях валентности V_R от 1+ до 3+ возможны комбинации тетраэдрических частиц T_2^{6+} , T_2^{6+} , T_2^{5+} . Присутствие тетраэдрических катионов с валентностью 4+ (например, Si⁴⁺) возможно только в ограниченном количестве в разностях с сульфат-ионами (комбинация $T^{6+}+T^{4+}$) или в сильно гидратированных и дефектных структурах фосфатов и арсенатов (комбинация $T^{5+}+T^{4+}$).

Связь принципа ЭПП с конкретными структурами определяется дополнительными принципами: кратного выполнения пространства (соответствующего закону кратных отношений Дальтона) и гомологии. Под последней понимается изменение структуры при её деформации, заключающейся в смещении конкретных частиц из теоретических позиций (сдвиги, растяжения-сжатия, замещения, перераспределение электронных связей). Гомология позволяет установить сходство структур, пути их преобразования при изменении внешних условий. В настоящее время полностью разработано учение о гомологии только для аффинных преобразований кристаллов (Макагонов, 2002).

К конституционным законам можно отнести правила, по которым происходит смена структур в гомологических сериях. Например, гомологический ряд пироксены–амфиболы–джимтомпсониты–...–слюды описывается аналитическим выражением Дж. Томпсона $M_{3n+1}T_{4n}O_{10n+2}D_{2n-2}$, где прописные буквы означают позиции: М – октаздрические, Т – тетраздрические, О вместе с D – основные ЭПП (ПУ); n = 1, 2, 3, ..., ∞ – структурный фактор, показывающий количество цепочек в лентах тетраздров.

Помимо структурной и классификационной характеристики, такие ряды имеют и генетическое значение. В частности, у минералов в подобном петрологическом ряду количество кислорода О не изменяется, так как он образует плотнейшую упаковку. Не изменяется также количество заполненных тетраэдрических позиций, число которых по отношению к кислороду составляет 1/3. Количество катионов металлов по отношению к анионам кислорода определяется выражением (3 + 1/n)/12, из которого следует, что при усложнении структуры (возрастания числа n) количество металла уменьшается. Параллельно увеличивается содержание водорода, входящего в формульную позицию D. Количество водорода по отношению к кислороду рассчитывается по формуле (1 - 1/n)/6, где n = 1, 2, 3, ... Вхождение в позицию D атомов фтора и хлора дополнительно сопровождается выносом того же количества кислорода.

Для биопироболов, представляющих комбинации членов упомянутого гомологического ряда, относительное количество металла составляет

$$(3+m/\sum_{i=1}^{m}n_i)/12,$$

а количество D-атомов,

$$(1-m/\sum_{i=1}^{m}n_i)/6,$$

где *m* – число комбинируемых разновидностей из гомологического ряда.

Приведённый пример показывает, что основная роль при формировании этого ряда минералов принадлежит металлам и анионам, дополняющим или замещающим кислород. Приоритетную структурообразующую роль кремний и близкие к нему элементы исполняют в каркасных структурах.

Дальний порядок характеризуется правильным окружением частиц и трансляцией. Для выделения упорядоченных (правильных) систем из всего множества точек эвклидова пространства достаточно, чтобы эти совокупности удовлетворяли аксиомам дискретности, покрытия и локального равенства в (R-r)-системе точек, введённой Делоне (Галиулин, 1984). По аксиоме дискретности, расстояние между любыми точками совокупности больше некоторого фиксированного отрезка длины г. В аксиоме покрытия принимается, что расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки совокупности меньше некоторого фиксированного отрезка R. Согласно аксиоме локального равенства каждая точка системы Делоне равно окружена в сфере радиусом 10R, т.е. 5 диаметров (Галиулин, 1984).

Кроме правильности окружения, дальний порядок определяется трансляцией. При аксиоматическом представлении трансляционного вектора логически минимальным условием его выделения в трансляционном ряду является окружение этого вектора минимум двумя такими же векторами с каждой стороны, т.е. его можно выделить в ряду из 5 векторов. Применительно к решётке кристалла критерии правильности и трансляционности означают, что минимальный размер трёхмерного зародыша имеет не менее 5³ кристаллических ячеек (Макагонов, 2009). С этого объёма количество внутренних узлов в решётках Браве преобладает над количеством узлов на поверхности кристаллита, т.е. по сути выделенный размер является и физической границей.

Конституцию минералов обычно принято определять через электронные свойства химических элементов (Годовиков, 1979; Григорьев, 1966; Зуев, 2009). Суммирование и анализ литературных данных позволяет выделить основные тенденции в изменении свойств элементов и их роль в структурообразовании. По химическим свойствам атомы подразделяются на группы, соответствующие внешним оболочкам. Наиболее полный порядок последовательного заполнения внешних электронных оболочек атомов (при n > 5) по В.Н. Клечковскому в целом отвечает смене квантовых nl-состояний: ns - (n-2)f - (n-1)d - np (Клечковский, 1968; Макагонов, 2008).

По физическим данным общая картина распределения плотности *l*-состояний электронов изменяется от полной сферической (для *s*-состояния) до двухлепестковой (для *p*-состояния), проходя через многолепестковые (*f*- и *d*-состояния). С этой закономерностью коррелируется уменьшение слева направо средних радиусов свободных атомов и изовалентных ионов с одинаковым координационным окружением.

Из-за анизотропии электронного пространства, для соединений элементов, находящихся в правой верхней части периодической системы элементов Менделеева, характерны направленные ковалентные связи с низкой координацией. По мере радиального продвижения в стороны от этой части периодической системы возрастает роль ненаправленных металлических связей. В той же закономерности от правого верхнего угла системы намечается тенденция увеличения координационных чисел элементов в соединениях. Ионная связь характерна для соединений элементов первых и последних групп периодической системы («изотропных» элементов с «анизотропными»). Электроотрицательность элементов уменьшается по мере металлизации химических связей.

При снижении температуры в периодической системе химических элементов отмечают тенден-

цию расширения области направленных (ковалентных) связей. Более отчётливо проявляются индивидуальные особенности атомов разных сортов и анизотропия связей. По-видимому, с этим связан эффект искажения координационных полиэдров и изменение симметрии в структурах минералов.

Преобразование структур минералов при возрастании давления обычно подобно изменениям при снижении температуры (Бокий, 1971; Поваренных, 1966; Патнис, Мак-Коннелл, 1983; и др.). При росте давления повышается уплотнение электронных оболочек атомов, приводящее к изометризации энергетического пространства и росту координационных чисел.

В физике твёрдого тела поведение частиц в минералах рассматривается через колебания кристаллической решётки. При высокой температуре основная роль отводится тепловым колебаниям частиц около средних положений с амплитудой, не превышающей параметры решётки. С учётом разнонаправленных колебаний, поведение частиц геометрически можно сопоставить с движением атомов по эллипсоидам, т.е. фигурами предельной симметрии – аффинных гомологов сфер. Отсюда принцип ЭПП можно распространить на более общий случай, заменив координационные сферы координационными эллипсоидами. Структуру кристаллов, состоящую из эллипсоидальных частиц, изображал ещё У.Х. Волластон. Аффинная геометрия подобных структур описывается 1840 группами гомологии (Нардов, 1970; Макагонов, 2002; Макагонов Е., Макагонов П., 2002).

При относительно высокой температуре тепловые колебания частиц, близких по физико-химическим свойствам, становятся неразличимы и взаимозаменяемы. Конституционный вклад собственно частиц наиболее заметен ниже так называемой температуры Дебая. Волнообразный характер колебаний начинается с возникновения трансляции, а дискретность пространства придаёт им квантованность. Колебание кристаллической решётки сопоставляется с поведением фотонов. Кванты этих колебаний названы фононами, а связь электронов с фононами – фонон-электронной. Характер фонон-электронных колебаний, сопоставимый с распространением звуковых волн, чувствителен не только к изменениям химических связей, но и к различным дефектам. Звуковые волны обладают давлением и могут быть ответственными за смещение частиц, а при множестве одинаковых частиц приводить к консервативной самоорганизации - образованию соответствующей кристаллической структуры ЭПП.

По аналогии со звуковыми волнами следует предположить, что каждый сорт частиц имеет свой набор частотно-амплитудных характеристик, складывающийся в собственную пространственную структуру стоячих волн. Например, структура шпинели $MgAl_2O_8$ раскладывается на гранецентрированную упаковку кислорода, на структуру алмазного типа из атомов магния и на структуру из алюминия, которая подобна распределению кислорода в структуре кристобалита.

Заключение

В целом структура минерального уровня организации определяется: надгруппами минералов – топологическими типами ЭПП; группами минералов, соответствующих распределению формальной валентности по характеристическим позициям; видами минералов – распределением конкретных химических элементов и их локальных соединений по данным позициям.

В пределах минеральных индивидов химический состав может изменяться в зависимости от среды, в которой он образовался и рос, от соотношения объёмной и поверхностной энергий, от внутренних и внешних напряжений, от совершенства структуры и т.п. Строение минеральных индивидов, наряду со структурами ЭПП и конституцией, определяется кинетикой процесса формирования и изменения, зависящей в значительной мере от внешних условий.

Литература

Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: АН СССР, 1947. 238 с.

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

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

Брегг У., Кларинбулл Г.Д. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.

Галиулин Р.В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 136 с.

Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука, 1979. 184 с.

Григорьев Д.П. Онтогения минералов. Львов: изд-во Львовск. ун-та, 1961. 284 с.

Григорьев Д.П. Основы конституции минералов. М.: Недра, 1966. 76 с.

Зуев В.В. Остовно-электронная кристаллохимия и свойства минералов. СПб.: Наука, 2009. 270 с.

Клечковский В.М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения (n + 1)-групп. М.: Атомиздат, 1968. 431 с.

Макагонов Е.П. Симметрия сростков минеральных индивидов. М.: Наука, 1991. 195 с.

Макагонов Е.П. Аффинная гомология кристаллов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. 140 с.

Макагонов Е.П. О правилах заполнения оболочек атомов и ядер химических элементов // Уральский минералогический сборник, № 15. Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2008. С. 3–8.

Макагонов Е.П. Распределение структур минералов, основанных на принципе эффективного покрытия пространства взаимопроникающими сферами, в геологических объектах // Минералогия Урала-2011. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 68–73. Макагонов Е.П., Макагонов П.Е. Кристаллографические системы асимметричных частиц, низшая категория // Уральский минералогический сборник № 12. Миасс: ИМин УрО РАН. 2002. С. 122–133.

Нардов В.В. Кристаллографические системы фигур и пространственные группы гомологии // Идеи Е.С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л.: Наука, 1970. С. 65–74.

Никель Е.Х., Грайс Д.Д. КНМНМ ММА: правила и руководства по номенклатуре минералов, 1998 // Зап. РМО. 1999. Ч. 128. Вып. 2. С. 51–65.

Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов. М.: Мир, 1983. 304 с.

Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. 548 с.

Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Halenius U. IMA Report. Nomenclature of the garnet supergroup // American Mineralogist. 2013. V. 98. P. 785–811.

Поступила в редакцию 30 сентября 2015 г.