

Е. П. Макагонов

ТРОЙНИКИ ДВОЙНИКОВ ПЕРОВСКИТА И ЧЕТВЕРНИКИ ХЁГБОМИТА ИЗ КОПЕЙ ШИШИМСКО-НАЗЯМСКИХ ГОР ЮЖНОГО УРАЛА

E. P. Makagonov

THE TRILLING OF PEROVSKITE TWINS AND THE FOURLINGS OF HOGBOMITE FROM PITS OF SHISHIMSKO-NAZYAMSKIE MOUNTAINS OF THE SOUTH URALS

Original growthes of perovskite and hogbomite from pits of Shishimsko-Nazyamskie mountains in the South Urals, which formation is caused by polymorphic transformation (perovskite) and structural ordering (hogbomite) under change of thermodynamic conditions of their forming are described.

При изменении термодинамических условий образования часть монокристаллов трансформируется в поликристаллы вследствие полиморфного превращения или образования упорядоченных структур. Формирующиеся при этом сложные сростания часто обнаруживают закономерное строение. При дальнейшем разрастании блочной матрицы возникают сростки типа n-m-ников (n, m = 1, 2, 3,...). Таким примером могут служить сростки перовскита и хегбомита из копей Шишимско-Назымских гор Южного Урала. Материал для исследования предоставлен Ю. С. Кобяшевым.

Обычная форма нахождения перовскита в природе — сложные двойниковые сростки, по внешнему виду относящиеся к кубической сингонии. А. В. Аракчеевой и Д. Ю. Пущаровским для перовскитов из Перовскитовой копи установлена ромбическая (псевдокубическая) сингония с параметрами ячейки $a_0 = 5.3796$, $b_0 = 5.444$, $c_0 = 7.6401$; группа симметрии Pbnm [2]. Ромбическую ячейку перовскита можно получить из кубической ячейки сжатием кубической структуры в направлении [110] на 0.015 % и в направлении [100] на 0.0073 %. Выбор ромбической ячейки из сжатой кубической производится по условию: $a_0 \sim \sqrt{2}a_0'$, $b_0 \sim \sqrt{2}a_0'$, $c_0 \sim 2a_0'$, где a_0' — параметр кубической ячейки.

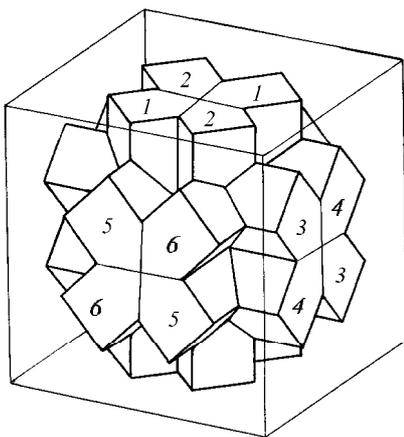


Рис. 1. Тройник двойников перовскита.

Сжатием кубической ячейки перпендикулярно граням формы {110} можно получить 6 ориентировок ромбических ячеек, которые совместно можно представить в виде тройника двойников. Такой сросток показан на рис. 1, на котором индивиды ромбической сингонии ограничены плоскостями основных пинакоидов. Символ группы цветной симметрии сростка $(4^{(2,4)}/m^{(1,2)})3^{(3)}2^{(1,2)}/m^{(1,2)}(6)^{(6)}$. В этой записи цифры в надстрочных индексах у элементов симметрии означают количество индивидов (цветов), совмещающихся этими элементами симметрии, а общее количество индивидов (цветов) в сростке указывается над скобкой в конце символа [3]. Кроме двух законов двойникования индивиды в таком сростке связаны

тройниковыми и четверниковыми законами (табл. 1).

Наблюдаемые природные прорастания перовскита представляют собой доменные образования с ориентировкой доменов, отвечающих указанным направлениям. Внешне сростки выглядят как кристаллы кубической сингонии: кубы, октаэдры, ромбододекаэдры, тетрагексаэдры и комбинации этих форм (рис. 2, a).

На Перовскитовой копи в одном из расколотых кубов обнажилось ядро в виде ромбододекаэдра с подчиненными гранями куба и октаэдра, т. е. основная смена форм во времени от ранних стадий к поздним $\{110\} + \{111\} + \{100\} \rightarrow \{100\}$. Но отмечается и обратная смена форм [2].

Кроме обычных сростков встречаются и относительно крупные прорастания, имеющие ромбический габитус [2]. При сопоставлении со сростками кубической сингонии их можно представить как ромбододекаэдры в комбинации с гранями октаэдра и резко подчиненными гранями куба; сростки вытянуты по оси четвертого порядка и сжаты перпендикулярно ей по оси второго порядка (рис. 2, б). Сростки осложнены гранями тетрагексаэдров {230}, {340}, реже {450} и других.

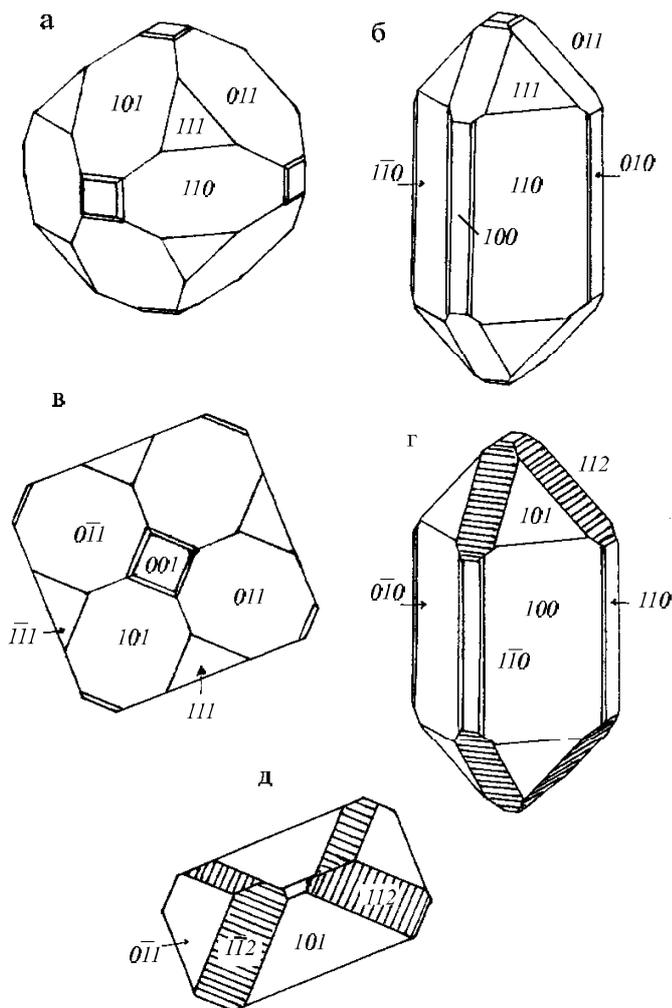


Рис. 2. Прорастания кристаллов перовскита: а, в — кубического облика, б, г, д — ромбического облика: а — в — символы граней в кубической установке, г—д — символы граней в ромбической установке

Практически на всех гранях отмечается несколько систем перекрещивающихся штриховок, отвечающих двойниковым границам, но на гранях пинакоидов $\{100\}_{OR}$ и $\{010\}_{OR}$ (в псевдоромбической установке) наиболее хорошо выражена штриховка, параллельная удлинению сростка. На гранях формы $\{112\}_{OR}$, которая в псевдокубической установке как и первые две формы относится к форме $\{110\}$, более грубая штриховка проходит перпендикулярно удлинению сростка. Подобные формы сростков возникли, по-видимому, при доминирующем разрастании двойника по плоскостям ромбической призмы $\{110\}_{OR}$.

Оригинальные сростки формируются при доминирующем разрастании четверников. Эти сростки образуют трехмерную ортогональную крестовину с двумя основными гранными формами куба [5]: выпуклым кубом (куб № 1) и кубом с входящими двугранными участками на месте ребер (куб № 5). Грани ромбических призм (или тетрагексаэдров в псевдокубической установке) образуют в углах квадратных граней входящие углы (рис. 3), а в целом, гранную форму —

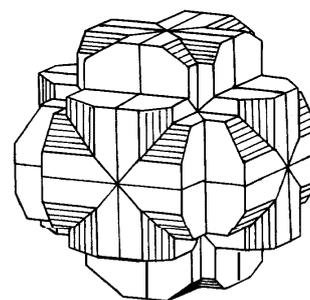


Рис. 3. Тройник двойников перовскита симметрии $(4^{(2,4)}/m^{(1,2)} 3^{(3)} 2^{(1,2)}/m^{(1,2)})^{(6)}$

тетрагексаэдр с вогнутыми двугранными участками на месте ребер (тетрагексаэдр № 7 по И. И. Шафрановскому [5]). Подобные формы наблюдаются в двойниках пирита, называемых «железный крест», благодаря чему Н. И. Кокшаров в свое время относил перовскит к дидодекаэдрическому виду кубической сингонии.

Переход кубической модификации в ромбическую у перовскита экспериментально пока не доказан, но по аналогии с известными экспериментальными данными для перовскитов близкого состава можно предположить, что тройники четверников образовались при снижении температуры и переходе, вследствие этого, из кубической в ромбическую модификацию.

Таблица

Элементарные законы связи индивидов в тройнике двойников перовскита

Название закона	Кристаллографические элементы связи		Индивиды, связанные элементарными законами в сростке на рис. 1	Цветная симметрия элементарного сростка
	Ромбическая установка	Псевдокубическая установка		
Двойник	(110)	(100)	1—2, 3—4, 5—6	$(4^{(2)}/m2^{(2)}/m^{(2)}2^{(1,2)}/m^{(1,2)})^{(2)}$
Двойник	(112)	(101)	1—3, 1—4, 1—5, 1—6, 2—3, 2—4, 2—5, 2—6, 3—5, 3—6, 4—5, 4—6	$(2^{(2)}/m^{(2)})^{(2)}$
Тройник	[011]	[111]	1—3—5, 1—3—6, 1—4—5, 1—4—6, 2—3—5, 2—3—6, 2—4—5, 2—4—6	$(\bar{3}^{(3)}2^{(2)}m^{(2)})^{(3)}$
Четверник	[110]	[100]	1—3—2—4, 1—5—2—6, 3—6—4—5	$(4^{(4)}/m^{(2)}2^{(2)}/m^{(2)}2^{(1,2)}/m^{(1,2)})^{(4)}$

Такие переходы известны у веществ с перовскитовой структурой: ферритов, хроматов, алюминатов и, в частности, у титаната бария $BaTiO_3$, который при температуре выше 120 °С имеет кубическую ячейку. В интервале 120—10 °С его ячейка тетрагональная, а ниже переходит в ромбическую модификацию.

У разновидности перовскита с повышенным содержанием редких земель — кнопита — В. А. Франк-Каменецким и И. Весе-ловским установлена тетрагональная сингония. Для него так же характерны сростки октаэдрического и кубооктаэдрического габитуса.

В Николай-Максимильяновской копи Шишимско-Назямских гор наблюдаются эффектные четверники хегбомита, образованные проращением четырех ромбоэдрических кристаллов. Симметрия четверников $(4^{(4)}/m^{(2)}\bar{3}^{(1,3)}2^{(1,2)}/m^{(1,2)})^{(4)}$ (рис. 4). Размер до двух сантиметров. Основная простая форма — курносый октаэдр, образованный гранями ромбоэдров с полярными координатами, по отношению к индивидам, $\rho 71.5^\circ$. Грани пинакоидов образуют псевдооктаэдр, углы между гранями 70.53°. Такая идеальная постройка заставляет предполагать участие внешней причины при формировании сростка.

Хегбомит в коях нарастает на минерал из группы шпинелей, по составу промежуточный между собственно шпинелью и ганитом (аутомолит). Химический состав хегбомита отличается от состава этой шпинели присутствием TiO_2 [4]. Структуры шпинели и хегбомита весьма близки. У хегбомита определено 5 политипных модификаций. Причем, они встречаются даже у одного и того же образца.

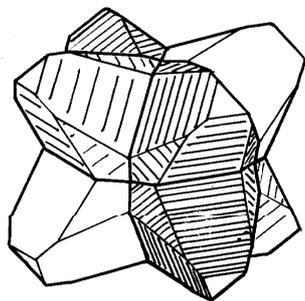


Рис. 4. Четверник хегбомита симметрии $(4^{(4)}/m^{(2)}\bar{3}^{(1,3)}2^{(1,2)}/m^{(1,2)})^{(4)}$

Политипные модификации отличаются периодом повторяемости вдоль оси c , кратном $\sim 4.66 \square$, т. е. величине, равной $1/3$ диагонали куба или $\sqrt{3}/3 a_0$ шпинели. Параметр a_0 шпинели равен $8.08 \square$. Параметр a_0 хегбомита $\sim 5.72 \square$ для всех политипных модификаций и практически

равняется половине короткой диагонали ячейки шпинели или, иначе, $\sqrt{2}/2 a_0$ шпинели.

При периоде повторяемости вдоль оси c , кратном трем, хегбомит имеет ромбоэдрическую симметрию, при остальных — гексагональную. Полиморфная модификация $3R$ в сущности отвечает кубической структуре шпинели.

Основная масса хегбомита сформировалась после образования шпинели — наблюдается в виде каемок вокруг шпинели, но в корневых частях часто отмечается блочный агрегат, состоящий из шпинели и хегбомита, который и служил затравкой при формировании четверников хегбомита. По-видимому, первичная кубическая шпинелиевая матрица с неупорядоченным распределением катионов Ti при снижении температуры перешла в упорядоченное состояние, образовав ритмические сверхструктуры по октаэдрическим направлениям, т. е. структуры хегбомита. Для ганита $ZnAl_2O_4$ свойственна нормальная структура шпинели, т. е. 8 тетраэдрических пустот элементарной ячейки заполнены двухвалентными катионами Mg , Zn , Fe^{2+} (группа А), а 16 октаэдрических пустот заполнены трехвалентными катионами Al , Fe^{3+} , Ti^{4+} (группа В). Титан характерен для шпинелей с обращенной структурой, в которых 8 атомов группы В находятся в тетраэдрических позициях, а в октаэдрических позициях находятся 8 атомов группы А и 8 атомов группы В, при этом распределение их беспорядочное. В частности, это относится к шпинели состава Zn_2TiO_4 . Шпинели с обращенной структурой в определенных условиях могут становиться упорядоченными. Переход от неупорядоченного к упорядоченному расположению катионов возможен лишь как фазовый переход первого порядка. При этом возникают участки рутилоподобной структуры, которые, как считал академик Н. В. Белов [1], и приводят к возникновению сверхпериодичности, т. е. к хегбомитовым структурам.

В кристаллографическом отношении сложные сростки перовскита и хегбомита представляют собой следствия аффинного искажения структуры: переход из группы симметрии $m\bar{3}m$ ячейки перовскита в группу гомологии $4^e3^h m$ и группы симметрии шпинели $m\bar{3}m$ в группу гомологии $4^h3^h m$ [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 96-05-65786).

Литература

1. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. 103. Хегбомиты — Ti -гексагональные шпинели // Минерал. сб. Львовск. ун-та, 1964. № 18, в. 4. С. 371 — 376.
2. Гекимянц В. М., Попов В. А., Пуцаровский Д. Ю., Спиридонов Э. М. Новые данные о перовските родингитовой ассоциации минеральных копей Юго-Западного Урала // Уральская летняя минералогическая школа-96. Материалы Всеросс. научн. конференции студентов, аспирантов, научных сотрудников и преподавателей вузов, Екатеринбург: УГГГА, 1996. С. 155—160.
3. Макагонов Е. П. Симметрия сростков минеральных индивидов. М.: Наука, 1991. 195 с.
4. Молева В. А., Мясников В. С. О хегбомите и его разновидности цинкхегбомите // Докл. АН СССР, 1952. Т. 83, № 5. С. 733—736.
5. Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. М.: Госгеолтехиздат, 1961, 332 с.