

Ю. А. ПЯТЕНКО

**ВТОРОЕ ПРАВИЛО ПОЛИНГА
И МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ПИРОХЛОРА**

В настоящее время минералы группы пирохлора представляют собой объект особого внимания и минералогов-исследователей, и практиков. Однако, несмотря на весьма большое число работ, посвященных собственно пирохлору и другим представителям его группы, все же существуют значительные пробелы в наших знаниях о рассматриваемом большом семействе сложных кубических окислов. Основные трудности исследования этих минералов связаны прежде всего с характерным для них метамиктным состоянием и возникают при выводе кристаллохимических формул, констатации «первичного» и «вторичного» дефицитов катионов (Бородин, Назаренко, 1957), а также при решении вопросов, связанных с ролью воды в структуре. Стандартность угловых соотношений у кубических кристаллов часто создает дополнительные препятствия при решении проблемы, обычной для метамиктных минералов: иногда невозможно определить, восстанавливается ли их первоначальная структура в результате прокаливании метамиктных образцов. Специфика состава и структуры рассматриваемых минералов делает иногда неоднозначной даже диатностику самого структурного типа. В настоящей работе сделана попытка кристаллохимической интерпретации характерных особенностей разбираемой группы сложных окислов.

В литературе известны работы (Aleshin, Roy, 1962), в которых используются геометрические принципы устойчивости структурного типа пирохлора, причем в этом случае основным является отношение величин радиусов катионов групп А и В, входящих в состав пирохлора¹ и раздельно приводимых в обобщенной формуле $A_2B_2O_6X$. Ранее нами отмечалась (Пятенко, 1961а) недостаточность такого чисто геометрического рассмотрения и одновременно было обращено внимание на существенное значение анализа условий локального баланса валентностей в структуре пирохлора, т. е. степени выполнения хорошо известного в кристаллохимии «второго правила» Полинга (Паулинг, 1947). Однако в нашей предыдущей работе «второе правило» было использовано в его классическом смысле, т. е. подразумевалось равномерное распределение валентных усилий катионов в координационных полиэдрах.

Если мы обратимся к большому числу весьма точных структурных расшифровок, выполненных в течение последних десятилетий, то при-

¹ Здесь и в дальнейшем подразумеваются все представители разбираемого структурного типа.

дем к неизбежному выводу о том, что во многих структурах пая валентности, отдаваемые катионами тем анионам, которые образуют первую координационную сферу, не могут быть равными. На это указывает частый, подчас весьма значительный перепад межатомных расстояний в пределах одного и того же координационного многогранника. В структурных работах можно также встретить важное замечание о том, что в реальных кристаллах недостаток валентных усилий, расценитанных в результате обычного применения «второго правила», компенсируется сокращением соответствующих межатомных расстояний и наоборот. Очевидно, что строгое выражение зависимости между величиной валентного усилия и значением межатомного расстояния не может быть простым. Тем не менее в основу наших дальнейших рассуждений был положен следующий исходный момент, который, правда, следует расценивать лишь как самое первое приближение: величина валентных усилий в координационных полиэдрах обратно пропорциональна квадрату расстояний катион—анион при условии практически полного насыщения валентностей катиона в пределах первой координационной сферы.

Структура пирохлора (Brandenberger, 1931) — весьма подходящий объект для ее анализа с указанной точки зрения. В результате ряда рентгенографических исследований структур типа пирохлора было установлено, что они характеризуются наличием весьма правильных октаэдров, в которых располагаются «мелкие» катионы (В-октаэдры). Поэтому мы сделаем небольшую ошибку, если предположим, что единственный параметр структуры, определяющий положение 48 атомов кислорода в ячейке пирохлора, составляет $x = \sqrt[5]{16} = 0,3125$ (пространственная группа $Fd3m$, с началом координат совмещены центры В-октаэдров). Принятый параметр x отвечает идеально правильным В-октаэдрам, в которых все шесть расстояний В—О равны $\sqrt[3]{16}a = 0,4875a$, где a — параметр решетки. Что касается восьмивершинников вокруг крупных А-катионов, то в них мы имеем два типа расстояний: шесть расстояний А—О равны $\frac{1}{16}a \sqrt{17} = 0,2577a$ и два расстояния А—Х составляют лишь $\frac{1}{8}a \sqrt{3} = 0,2165a$.

Таким образом, в А-полиэдрах наблюдается значительный перепад в величинах межатомных расстояний, что указывает на неравномерность распределения валентных усилий между А-катионами и окружающими их анионами. Распределение этих усилий в отношении, обратном пропорциональному квадрату расстояний, дает $p_1(6) = 0,1132w_A$ и $p_2(2) = 0,1604w_A$, где p_1 и p_2 — величины усилий А-катионов, приходящихся соответственно на анионы 48- и 8-кратных комплексов (w_A — валентность катионов группы А). В структуре пирохлора каждый из 48 атомов кислорода принадлежит одновременно двум октаэдрам и двум восьмивершинникам, а каждый Х — четырем восьмивершинникам (и не связан с В-октаэдрами). Итак, на каждом атоме Х сходится $4p_2 = 0,6416w_A$ положительных усилий. Обозначив через w_X валентность анионов Х, имеем $w_X = 0,6416w_A$, откуда $w_A = \frac{w_X}{0,6416}$. Запишем далее условие баланса валентностей для каждого из 48 атомов кислорода, не забывая о равенстве всех расстояний В—О: $2 \cdot \frac{w_B}{6} + 2 \cdot 0,1132w_A = 2$. Подставив в последнее уравнение выражение для w_A , получим $w_B = 6 - 1,059w_X$. В результате значения валентностей w_A и w_B выражены через вели-

¹ Х — атомы второго, беспараметрического анионного комплекса $8(b) : \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}$ структуры пирохлора. Расстояние А—Х в любом случае зависит только от параметра решетки.

чину w_x . При $w_x = 1$ получаем: $w_A = 1,56$, $w_B = 4,94$, величине $w_x = 2$ соответствуют $w_A = 3,12$, $w_B = 3,88$. С учетом этого итога записываем следующие формулы: $A_2^{+1,56}B_2^{+4,94}O_6(OH, F)$ и $A_2^{+3,12}B_2^{+3,88}O_6O$ и предполагаем, что они должны отвечать наиболее типичным и устойчивым представителям разбираемого структурного типа (при соблюдении геометрических критериев устойчивости).

Сопоставим полученные результаты с имеющимся фактическим материалом. Прежде всего обращаемся к тем представителям типа пирохлора, которые не содержат одновалентных анионов, — истинным соединениям, образующимся при пиросинтезе: $A_2B_2O_7$. Так как в этом случае значения идеальных валентностей w_A и w_B весьма близки к величинам 3^+ и 4^+ соответственно, рассмотрим те соединения, которые содержат катионы лишь двух химических элементов. Действительно, в литературе (Roth, 1956) мы находим многочисленные примеры бесспорной принадлежности соединений типа $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ к структурному типу пирохлора, например: $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$, $Tr_2Ti_2O_7$ (где TR — элементы от Sm до Lu). Здесь же следует отметить, что, с другой стороны, даже при благоприятном соотношении величин ионных радиусов для соединений $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ структурный тип пирохлора нехарактерен (Пятенко, 1961а). Для последних этот факт сейчас можно объяснить слишком низким значением w_A : 2 против идеального 3,12.

Для минералов наибольший интерес представляют природные соединения типа пирохлора, которые обычно кристаллизуются в условиях значительных концентраций летучих компонентов F и H_2O . Если одновременно учесть также стремление атомов к кристаллографической упорядоченности, то, по мнению автора, в природе должна существовать тенденция к образованию таких структур, в которых анионные положения X недефектны и нацело заполнены одновалентными анионами F(OH). Вывод о стабилизирующей роли одновалентных ионов в структуре пирохлора был сделан ранее (Пятенко, 1961а). Выше показано, что в этом случае для устойчивой структуры должно выполняться требование $w_B = 4,94 \approx 5$. Значение w_A (1,56) далеко от целочисленного и не может быть округлено. Поэтому мы приходим к заключению о том, что в недефектной структуре OH(F)-пирохлора группа А обязательно должна быть представлена катионами по крайней мере двух химических элементов, один из которых — с единичной валентностью.

Этот вывод также соответствует тому факту, что состав устойчивых (неметамиктных) представителей группы пирохлора обычно близок к идеальному $NaCaNb_2O_6F$. В этом случае атомы Na и Ca, размещаясь статистически по А-положениям структуры, эквивалентны гипотетическому катиону с $w_A = 1,5$. С другой стороны, и это важно, в природе не встречены минералы, отвечающие, например, составу Ca_2NbTiO_6F , несмотря на явную тенденцию атомов Nb(Ta) и Ti к изоморфизму. Здесь мы не можем сослаться на недостаток «строительного материала»: кристаллизации минералов группы пирохлора в природных условиях сопутствуют, как правило, значительные концентрации Ca и Ti. Исходя из идеального значения $w_A = 1,56$ (и $w_B = 4,94$) для рассматриваемых пирохлоров, мы имеем возможность записать вариант формулы того представителя группы, который идеально отвечает условиям локального баланса валентностей:



Очевидно, что в последней формуле Nb может быть целиком заменен на изовалентный ему Ta. Минералогу нетрудно увидеть, что состав, выраженный последней формулой, очень близок к составу «классического» неметамиктного пирохлора-микролита.

Из изложенного следует, что для представителей рассматриваемой группы значение $w_A \approx 1,5$ должно быть близким к минимальному. Хорошо известно, что в результате химического анализа метамиктных пироксенов часто фиксируется значительная дефектность в группе А, приводящая к формулам типа $A_{2-x}B_2O_6X$. Для этих минералов по формуле $\bar{w}_A = \frac{1}{2} \sum q_A w_A$ (q_A и w_A — количества и соответственно валентности катионов, включаемых в группу А итоговой формулы с $B=2$) можно определить «среднюю» валентность \bar{w}_A . Если $\bar{w}_A < 1,5$, то вслед за предположением о существовании дометамиктной структуры типа пироксена должен следовать обоснованный вывод о «вторичном» дефиците, т. е. о выносе части катионов группы А в период метамиктного существования минерала. В этом случае при прокаливании образца мала вероятность получения однофазного продукта типа пироксена. Если же при дефектности в группе А $\bar{w}_A \geq 1,5$, то первоначальный структурный тип пироксена вероятен. Возможность образования типа пироксена даже при значительной А-дефектности (но с $\bar{w}_A \geq 1,5!$) подтверждается и существованием метамиктных минералов такого типа, и синтетическими продуктами: $Sb^{3+}Sb^{5+}O_6OH$, $BiTa_2O_6F$ (Dihlstrom, Westgren, 1937), $Pb_{1,5}Nb_2O_6O_{0,5}$ (Roth, 1959). К этим структурно охарактеризованным соединениям можно прибавить еще и предполагаемое: $Ca_{1,5}Nb_2O_6OH$. Очевидно, что тенденция к образованию дефектных пироксенов возникает при недостатке атомов Na и избытке более высоковалентных TR, U, Ca. По-видимому, образование дефектности в группе А связано также с меньшими энергетическими потерями, чем в случае неизбежных компенсационных замещений в других частях структуры: $Nb(Ta) \rightarrow Ti$ и $OH(F) \rightarrow O$.

Подобные замещения приводят к гетеровалентному изоморфизму атомов в трех (из четырех) кристаллографических комплексах структуры. В связи с изложенным нельзя не отметить, что формальное введение понов оксония H_3O^+ взамен недостающих до стехиометрии катионов (Сергеев, 1961) следует считать необоснованным. Справедливость последнего замечания усиливается еще и тем, что при вхождении понов H_3O^+ в структуру расстояния $H_3O^+—OH(F)$ оказались бы недопустимо короткими: при параметре решетки $a = 10,50 \text{ \AA}$ они составили бы всего $2,27 \text{ \AA}$. Это намного меньше наблюдаемых в кристаллах расстояний даже при наличии водородных связей¹. Отметим, наконец, что если тем или иным методом ионы оксония обнаружены в метамиктном образце, то нет никаких оснований считать их обязательным атрибутом первоначальной структуры. Хорошо известно, что вторичные изменения состава метамиктных минералов могут быть весьма существенными.

Очевидно, что найденные количественные соотношения могут относиться лишь к тем структурам, для которых тип пироксена установлен вполне надежно, и совершенно неприменимы к другим производным от «исходной» структуры $CaF_2—CeO_2$. Эти производные могут быть и упорядоченными, и неупорядоченными (Пятенко, 1961б), причем структура пироксена является лишь одним из их многочисленных представителей. Неупорядоченные структуры, часто ошибочно относимые к типу пироксена, нередко образуются при прокаливании и кубических, и некубических метамиктных минералов.

Основные критерии для отнесения кристаллов к структурному типу пироксена — установление для них группы $Fd\bar{3}m$ и параметра решетки a , колеблющегося в пределах $10,0—10,6 \text{ \AA}$. В дополнение к табулирован-

¹ Такие расстояния в минералах редки, например в карбонатах, в CO_3 -треугольниках — жестких группировках с очень сильными ковалентными связями, что для структуры пироксена практически исключено.

ным в справочниках типам запрещенных рефлексов, заметим, что специфика расположения атомов в структуре пироклора делает невозможными также те отражения hkl , у которых два индекса кратны 4, а третий — только 2 (например, 442). Известно, что упорядоченное распределение катионов А и В в структуре пироклора приводит к удвоению ребра его ячейки по сравнению с «исходной» ячейкой CeO_2 . Единственным дифракционным критерием этого удвоения и одновременно — самого структурного типа является присутствие на рентгенограммах, иногда очень слабых, сверхструктурных отражений с нечетными индексами. Интенсивность этих отражений зависит в первую очередь от разности величин рассеивающей способности катионов групп А и В структуры. Если эта разность мала, то отражения с нечетными hkl могут оказаться незарегистрированными, и мы сталкиваемся с дилеммой: имеем ли мы дело со структурой пироклора или с другой (неупорядоченной) производной от структуры флюорита. Составим отношение

$$Q = \frac{\left| \sum z_A q_A - \sum z_B q_B \right|}{\sum z_A q_A + \sum z_B q_B},$$

где q — по-прежнему количества отдельных катионов в стандартной формуле минерала, а z — порядковые номера соответствующих элементов в периодической системе. Опыт показал, что в случае структур типа пироклора при фотографическом способе регистрации интенсивностей и обычных экспозициях линии с нечетными hkl уверенно фиксируются на рентгенограмме порошка при величине $Q > 0,20$. Поэтому если при $Q > 0,20$ сверхструктурные отражения не наблюдаются, то это можно считать вполне надежным отрицанием структуры пироклора и указанием на другую, неупорядоченную производную. Если же $Q < 0,20$, то следует предпринять попытку вскрыть неопределенность каким-либо другим способом. Так, например, основываясь на том, что в разбираемой структуре группа В представляет собой весьма устойчивую часть кристаллической постройки, можно воспользоваться методом Хейя (Hey, 1939) и определить общее число катионов этой группы, содержащееся в элементарной ячейке. Если сумма близка к 16, то это будет весомым подтверждением структуры пироклора, так как данное число — идеальное число В-катионов, содержащихся в ячейке рассматриваемого структурного типа. В случае неупорядоченных структур общее количество «мелких» катионов в ячейке неопределенно и может варьировать в широких пределах.

ЛИТЕРАТУРА

- Бородин Л. С., Назаренко И. И. Химический состав пироклора и изоморфные замещения в молекуле $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$. — Геохимия, 1957, № 4.
- Паулинг Л. Природа химической связи. М.—Л., 1947.
- Пятенко Ю. А. О нормальных и дефектных структурах типа пироклора. — Ж. структ. химии, 1961а, 2, № 5.
- Пятенко Ю. А. О структурах, производных от кубического типа $\text{CaF}_2\text{—CeO}_2$. — Ж. структ. химии, 1961б, 2, № 6.
- Сергеев А. С. Оксониевый пироклор из фенитов Кольского полуострова. — Записки Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 4.
- Aleshin E., Roy R. Crystal chemistry of pyrochlore. — J. Amer. Ceram. Soc., 1962, 45, N 1.
- Brandenberger E. Die Kristallstruktur von Koppit. — Z. Kristallogr., 1931, 76.
- Dihlstrom K., Westgren A. Über den Bau des sogenannten Antimontetroxydes und der damit isomorphen Verbindung $\text{BiTa}_2\text{O}_6\text{F}$. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1937, 235, N 1/2, 153—160.
- Hey M. H. On the presentation of chemical analyses of minerals. — Mineral. Mag., 1939, 25, N 166.
- Roth R. S. Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions. — J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, N 1.
- Roth R. S. Phase equilibrium relations in the binary system lead oxide-niobium pentoxide. — J. Res. Nat. Bur. Standards, 1959, 62, N 1, 27—38.