

## О НОМЕНКЛАТУРНЫХ ВОПРОСАХ В ЧАСТИ СИСТЕМЫ «КОРДИЕРИТ - БЕРИЛЛИЕВЫЙ ИНДИАЛИТ - БЕРИЛЛ»

**Демина Т.В., Богданова Л.А.**

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,*

*e-mail: deminat@igc.irk.ru*

Интерес к соединениям структурной группы берилла {кордиерит (Корд,  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) - бериллиевый индиалит (БИ,  $Mg_2Al_2BeSi_6O_{18}$ ) – берилл (Б,  $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ )} определяются наличием процессов порядка-беспорядка и твердых растворов: ограниченных с разрывом смесимости и *непрерывных* с проявлением *упорядочения* видообразующих атомов [Демина и др.

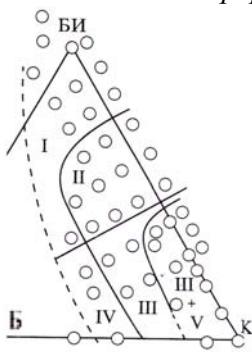


Рис. 1. Области I – IV. [Мамонтова, и др. 2006]

2002]. Фазовые взаимоотношения между рассматриваемыми соединениями в безводной системе при атмосферном давлении оцениваются по-разному. Так, [Borchert. e.a. 1970] утверждали, что между Б и индиалитом (И,  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) существуют две области твёрдых растворов с разрывом смесимости, Н.Х. Валеев [1977] показал, что смесимости между Б и Корд нет, а [Hölscher, Schreyer, 1989] выявили области сосуществования двух фаз: гексагонального  $BeMg$ -кордиерита ( $Mg_2Al_2BeSi_6O_{18}$ ) и ромбического  $Mg$ -кордиерита. Наши исследования не выявили пока в районе Б проблем в номенклатурном отношении [Демина и др, 2000]. В части же системы обогащенной магнием при варьировании составами шихт и методами синтеза (раствор/расплав, расплав, твердофазные реакции) выявлено широкое поле твердых растворов состава 0-72% по миналу Корд, 6-92% по миналу БИ, 1-49% по миналу Б.

На основании данных [Демина и др., 2003] и «правила 50%» [Никель, 1992] выделены четыре области (рис. 1): **I** - *разупорядоченных* БИ с  $\Delta^1=0.00$ ,  $2V=0^\circ$  и с интенсивными и хорошо разрешенными рефлексами на дифрактограммах, вид которых соответствует данным по гексагональному *разупорядоченному* БИ [Holzer, Schreyer, 1989]; **II** - *слабоупорядоченных* БИ с невысокой степенью ромбичности ( $0.00 < \Delta \leq 0.14$ ,  $0^\circ < 2V < 20^\circ$ ), рефлексы дифрактограмм которых по сравнению с образцами из области **I** более уширенные менее разрешенные в области  $2\theta=37-65^\circ$ ; **III** – *упорядоченных* бериллий содержащих кордиеритов (Be-Корд) с  $0.14 < \Delta < 0.26$ ,  $20^\circ < 2V < 60^\circ$  и дифрактограммами близкими к стандартной картине ромбического упорядоченного Корд., **IV** - *разупорядоченных* гексагональных Be-Корд с  $\Delta=0.00$ ,  $2V=0^\circ$ . Близость дифрактограмм образцов областей **I** и **IV** позволили ранее [Михайлов и др. 2002] объединить их в одну область - БИ. Дальнейшие исследования твердофазных реакций в части

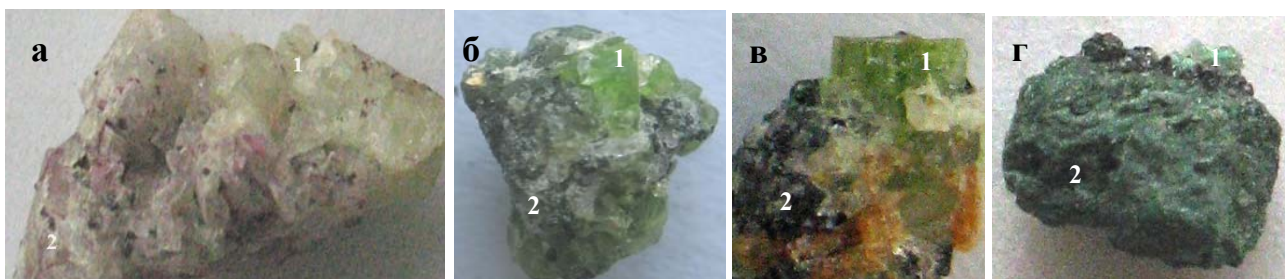


Рис.2. Одновершинные индивиды (1), зародившиеся в приповерхностном слое мелкозернистой (2) силикатной зоны слитков с содержанием BeO в исходной шихте: 3% (а), 6% (б), 10% (в) и 15% (г).

<sup>1</sup> $\Delta$  – характеризует степень упорядочения структуры [Myashiro, 1957]

системы «80%Корд + 20%Б» позволили выделить [Мамонтова, и др. 2006] область III+V, где совместно формируются Корд и Ве-Корд. *Задача:* уточнить эволюцию фазовых переходов БИ, Ве-Корд и Корд в части системы «Корд - БИ - Б», обогащенной магнием при их получении раствор-расплавным методом

**Методика исследования.** Исследуемые соединения получены в раствор-расплаве методом снижения температуры состава (Корд+MgF<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>), в который сверх 100% Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> добавляли ВеО (1.5, 3, 6, 10, или 15%) и 2%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Демина, Михайлов, 1993]. Рентгеноструктурное исследование проводилось на рентгеновском дифрактометре BRUKER «ADVANCE» (CuK<sub>α</sub>-излучение). В

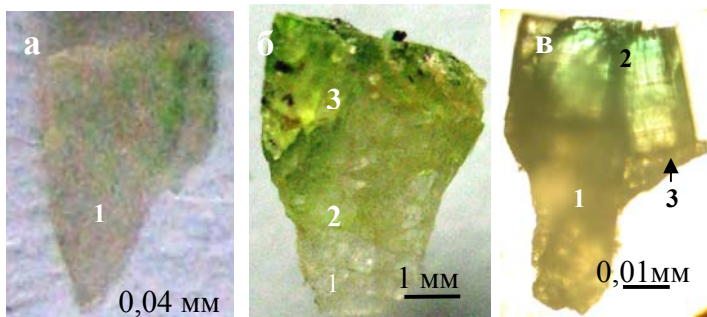


Рис.3. Одновершинники проб содержащие ВеО в шихте 6 (а, б) и 15% (в): а – И; б - зональный индивид: 1 –И, бесцветный, 2 – Ве-Корд; 3 – БИ; в - 1 – Корд (?); 2 - БИ; 3 – резкая граница между Корд и БИ.

районе дифрактограммы 2Θ=29-30° проявления И, БИ или Ве-Корд фиксировались по соответствующему монопику, а Корд по характерному расщепленному пику. Величина Δ оценивалась по методике [Афонины и др., 1974]. Кристаллооптические исследования выполнены на поляризационных микроскопах МИН-8 и Альтами ПОЛАР-1.

**Результаты.** В исследованной системе проявилась ликвация, обеспечившая наличие двух жидкостей (силикатной и фторидной), что предопределило образование зональных слитков. В верхней рыхлой зоне сосредоточился почти весь селлаит (MgF<sub>2</sub>) и гидрофилит (CaCl<sub>2</sub>), а в нижней плотной мелкозернистой зоне «подложке» (рис.2) – основная часть Si, Al и Ве. Фазовый ее состав зависит от содержания ВеО в шихте (табл.): по мере увеличения ее количества в пробах происходит постепенная смена И(Δ= 0.00) → И(Δ= 0.15) → фаза И-Ве-Корд(Δ= 0.01-0.04) + БИ(Δ=0.01) → Корд (Δ=0.10)+БИ(Δ=0.00) + БИ(Δ=0.00) + Корд(?). Фаза И-Ве-К по углу 2Θ является промежуточной между И и Ве-Корд (рис. 4). В пробе 402 (Табл) фаза Корд зафиксирована только

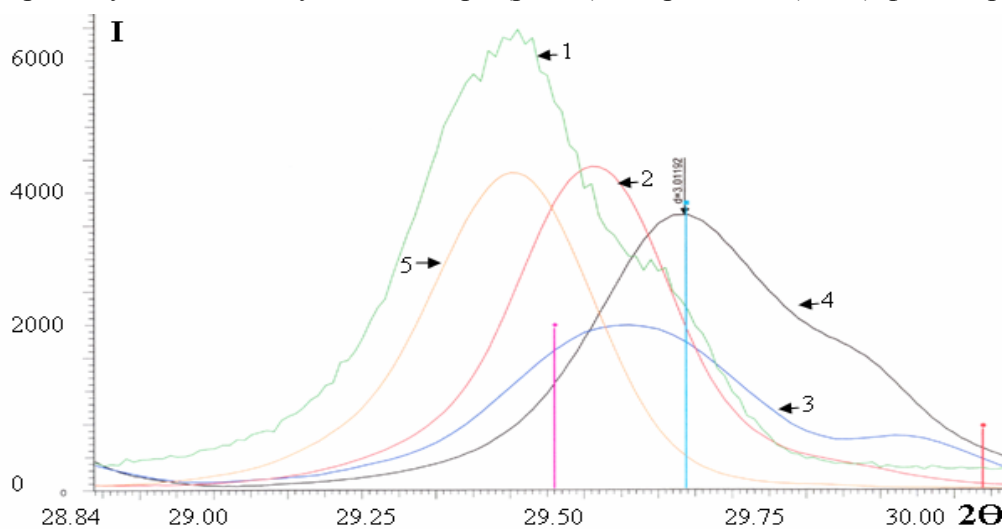


Рис.4. Рефлексы Корд (1), И (2), И-Ве-Корд (3), Ве-Корд (4), полученных р/р методом

визуально (рис. 3в), из-за малых размеров зерен (до 1мм) и незначительного их присутствия.

Подтверждение наличия Корд в пробе 402 задача будущих работ. В качестве примесных фаз присутствуют селлаит, норбергит и хризоберилл. Характерно, что огранка у кристаллов силикатной зоны

практически отсутствует. Между верхней и нижней зонами выявлен *продуктивный* слой, где сформировались ограненные кристаллы БИ. Развивается БИ в виде одновершинных индивидов и

двухвершинных (полногранных) кристаллов, которые разобщены пространственно между собой. Одновершинные сформировались в нижней, а полногранные в верхней более поздней части продуктивной зоны. Одновершинные индивиды имеют клиновидный облик (Рис.3) и формируются поэтапно. Первые – в приповерхностном слое силикатной зоны и некоторое время (до достижения поверхности силикатного слоя) растут совместно с ней, затем, проникая в продуктивную зону слитка, приобретают огранку (Рис.2а). Эти индивиды обычно серые или бесцветные. Более поздние образования отличаются от первых зональной окраской (рис. 3б-в), у основания – она серая на заключительных этапах роста – болотно или изумрудно зеленая.

Таблица. Смена фазового состава в зональных пробах.

| Зоны роста | № пробы/ВеО%; Δ |                   |                                  |                      |        |
|------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|----------------------|--------|
|            | 400/1,5         | 326/3             | 327/6                            | 328/10               | 402/15 |
| 4          | И, 0.14; БИ     | Ве-Корд, 0.12; БИ | БИ, 0.17-0.30                    | БИ, 0.00             | Б      |
| 3          | И, 0.00         | И, 0.15-0.19      | БИ, 0.00-0.09                    | БИ, 0.00             | БИ     |
| 2          | И, 0.00         | И, 0.10-0.14      | Ве-Корд, 0.09-0,18               | БИ, 0.00             |        |
| 1          | И, 0.00         | И, 0.19           | Ве-Корд, 0.00-0.03               | БИ, 0.00             | БИ     |
| Под-ложка  | И, 0.00         | И, 0.15           | И - Ве-Корд, 0.01-0.04; БИ, 0.01 | Корд, 0.10; БИ, 0.00 | БИ; К  |

Анализ одновершинников показал, что зарождение и смена фаз зависит от содержания ВеО в шихте (Табл.). Увеличение количества ВеО в среде обеспечивает смену фаз: И(Δ=0.00) → И(Δ=0.14-0.19) → Ве-Корд (Δ=0.10-0.12) → БИ (Δ=0.00) → БИ (Δ=0.17) → БИ (Δ=0.00). Количество

Корд или его разновидностей находится в обратной зависимости от доли ВеО в шихте: при 1,5-6% ВеО количество И и Ве-Корд порядка 15-20%, а в пробах с 10% – 3-5%, а с 15% – знаки. Полногранные кристаллы, полученные из составов с ВеО от 1,5 до 10%, описаны ранее [Демина, Михайлов 2000], где показано пирамидально-зональное строение их индивидов, смена состава от соединения близкого к Корд до БИ через промежуточные твердые растворы. Для индивидов, сформированных в среде содержащей 15% ВеО, характерны удлиненные гексагональные призмы, а их анатомия и смена состава подобна ранее описанным образцам.

**Обсуждение.** Соединения со структурой Б в исследованной системе сформировались спонтанно (полногранные кристаллы) и на затравку (одновершинники). Фазовый состав

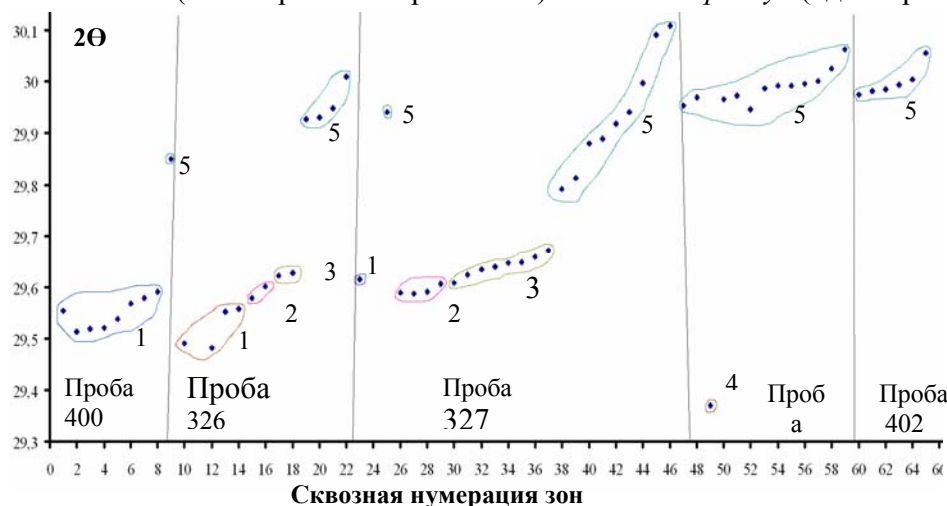


Рис. 5. Области формирования исследуемых фаз в зависимости от количества ВеО в среде

начальных этапов формирования одновершинных индивидов меняется (Рис. 4): в пробах 400, 326 и 327 от И через переходные композиции И-Ве-К и Ве-Корд к БИ, в пробах 328 и 402 Корд и БИ формируются без переходных фаз. Итак, в части системы «Корд - БИ - Б», обогащенной магнием, кроме БИ сформировались

четыре структурные разновидности кордиерита, что расширяет взгляд [Hölscher, Schreyer, 1989] на фазовый состав этой области. Выявленный набор фаз свидетельствует о наличии соотношений Ве, Al и Si, способствующих появлению наряду со слабо упорядоченными БИ и Ве-Корд, безбериллиевых

И и Корд. Отметим, что области формирования разновидностей Корд при содержании ВеО в шихте 1,5-6% постепенно сдвигаются от  $29.48^\circ$  в область угла  $2\Theta = 29.37^\circ$ , а при высоком (10-15%) – резко перемещается в область *низких* углов  $2\Theta = 29.37^\circ$ , а формирование БИ сдвигается в области углов  $2\Theta$   $29.85-29.01^\circ$  к  $29.987-30.062^\circ$ . На графике четко виден разрыв смесимости между БИ и областями развития разновидностей кордиерита. Это вполне согласуется с [Borchert. e.a. 1970] и нашими данными [Михайлов, 2002]. Однако, характер разрыва неоднозначен для исследованных соединений, он резко проявился в пробе 328 при формировании Корд, в остальных (400, 326 и 327) же отмечаются твердые растворы как на основе Ве-Корд, так и БИ, которые уменьшают расстояние между областями развития этих фаз. Для уточнения границ разрыва в области III+V (рис. 1) необходимо знание состава выявленных фаз, поэтому решение данной проблемы дело последующей работы.

**Выводы.** В части системы «Корд - БИ - Б», обогащенной магнием: 1) выявлены *четыре* структурные разновидности Корд; 2) показано, что разрыв смесимости между БИ и Корд (И) более резкий, чем между БИ и областями развития Ве-Корд; 3) установлен сдвиг областей формирования исследуемых фаз в зависимости от повышения (1.5→15%) содержания ВеО в исходных составах – разновидности Корд от  $2\Theta = 29.48 \rightarrow 29.37^\circ \rightarrow$  резко в область низких углов  $29.37^\circ$ , а БИ с  $2\Theta = 29.85-29.01^\circ \rightarrow$  в области углов  $29.987-30.062^\circ$ .

### Литература

Афони́на Г.Г., Безделкин В.В., Бобр-Сергеев А.А., Богданова Л.А. Количественное определение степени упорядоченности кордиеритов рентгеновским методом. // Ежегодник 1973. – Новосибирск: Наука, 1973. С. 315.

Валеев Н.Х. // Синтез, строение и некоторые свойства щелочноземельных берилловых стекол, Дис... канд. хим.н., 1977, Свердловск. – 212 с.

Демина Т.В., Михайлов М.А. Формирование соединений со структурой берилла при твердофазном взаимодействии и в некоторых расплавных средах / Эксперимент в минералогии. – Черногоровка: ИЭМ РАН. 1993, с. 154-189.

Демина Т.В., Михайлов М.А. Гексагональные соединения со структурой берилла: связь оптических аномалий с анатомией кристаллов // ЗВМО. 2000. № 5. С. 81-89.

Демина Т.В., Михайлов М.А. О факторах, определяющих упорядоченность соединений со структурой берилла // Тр. Междунар. симп. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах . ОМА–2002. ч. I. Сочи, сентябрь 2002 г. с.73-77.

Демина Т.В., Михайлов М.А., Печерская С.Г. Характер изменения структуры и физических свойств – основа для решения номенклатурных проблем // Тез. докл. III нац. Кристаллохимической конф. Черногоровка, 2003. С. 63

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Богданова Л.А., Демина Т.В. Разрыв смесимости между кордиеритом и его Ве-содержащими структурными аналогами - следствие упорядочения Si, Al и Ве // Известия РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70. №4. С. 595-597.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А. Упорядоченность и номенклатурные проблемы в структурном типе берилла // Тр. Междунар. симп. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах . О М А – 2002. ч. II. Сочи, сентябрь 2002 г. С. 22-24.

Никель Е.Х. Твердые растворы в номенклатуре минералов // ЗВМО. 1992. №4. С. 89.

Borchert W., Gugel E., Petzenhauer I. Untersuchungen im System Beryll-Indialith // N. Jb. Mineral. Mh., 1970. P. 385-388.

Holscher A., Schreyer W. A new synthetic hexagonal BeMg-cordierite,  $Mg_2[Al_2BeSi_6O_{18}]$ , and its relationship to Mg-cordierite // Eur. J. Miner. 1989. V. 1. P. 21-37.

Myashiro A. Cordierite-indialite relations. // Am. J. Sci. 1957. V. 255. № 1. P. 43-82.