

Н. Ю. ИКОРНИКОВА

**ПРИМЕСИ В БРУКИТЕ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 26 I 1948)

В статье (2) было указано, что желтая окраска брукита распределяется по кристаллу равномерно и характеризуется ионами окисного железа. Зеленая окраска распределяется только по пирамидам роста  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 021 \rangle$  и обуславливается ионами закисного железа.

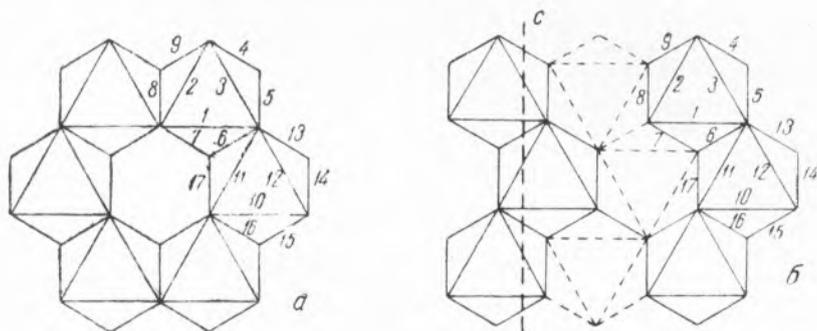


Рис. 1. а — проекция структуры гематита на (0001); б — проекция структуры брукита на (100)

Кроме того, нами было установлено (3) различие твердости (на вдавливание) в разно окрашенных участках кристалла. В зеленых пирамидах роста твердость увеличивается по мере увеличения интенсивности зеленой окраски, что является косвенным указанием на образование в этих пирамидах роста твердого раствора. Полный рентгено-спектральный анализ спектроскопических примесей желтого и зеленого участков брукита дан в (4). Поэтому, зная химические составы разных окрасок брукита, можно сделать предположение о тех химических соединениях, которые создают физические различия в разных пирамидах роста этого минерала.

Желтую окраску можно считать обязанной соединению  $Fe_2O_3$ . Плоскость (0001) гематита (рис. 1, а) представляет плоскость гексагональной плотнейшей упаковки, в которой структурные октаэдры расположены шестерными кольцами. Кольца гематита, так же как и цепочки брукита (рис. 1, б) в разных слоях (0001) и (100), сдвинуты друг относительно друга. Таким образом, рисунки плоскостей гексагональной плотнейшей упаковки гематита и двуслойной гексагональной плотнейшей упаковки брукита сходственны (ср. рис. 1, а и 1, б). Размеры соответственных ребер гематита и брукита приведены в табл. 1.

Таблица 1

№№ ребер на рис. 1	Длины ребер октаэдров в Å		Разность длин ребер в % к длине большого ребра	№№ ребер на рис. 1	Длины ребер октаэдров в Å		Разность длин ребер в % к длине большого ребра
	гематит	брукит			гематит	брукит	
1	3,31	2,74	17,0	10	2,55	2,74	7,0
2	3,31	2,83	14,4	11	2,55	3,01	15,3
3	3,31	3,01	9,0	12	2,55	2,84	9,9
4	2,76	2,51	8,9	13	2,93	3,00	2,2
5	2,93	2,73	6,7	14	2,76	2,82	2,0
6	2,76	2,51	8,9	15	2,93	2,87	2,0
7	2,93	2,87	2,0	16	2,76	2,51	8,9
8	2,76	2,82	2,0	17	2,93	2,73	6,7
9	2,93	3,00	2,2				

Из табл. 1 видно, что разности длин ребер чаще всего равны 2, 7, 9% и не превышают 17%. В пользу предположения о закономерном срастании брукита с соединением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  говорит еще одно обстоятельство.

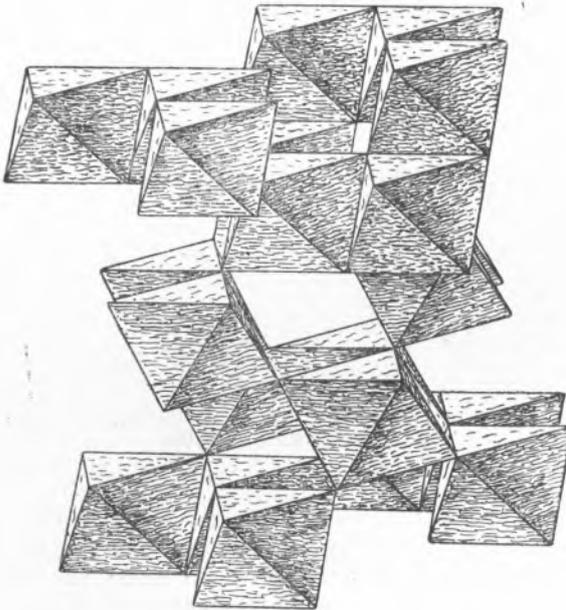


Рис. 2. Аксонометрическая проекция структуры брукита по Н. В. Белову (?); [100] направлено вверх

ство. Облик кристаллов природного брукита отличается резким преобладанием формы {100}. Это отчасти объясняется тем, что (100) является плоскостью плотнейшей упаковки; однако отчасти развитие формы {100} может быть обязано тому, что соединение трехвалентного железа нарастает на кристалл преимущественно по этой грани и тем самым уменьшает ее скорость роста.

Особенное морфологическое значение имеет та примесь, которая обуславливает зеленую секторную окраску  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 021 \rangle$ . Имея в виду анализ примесей этих пирамид роста (4), интересно сопоставление структур брукита и колумбита (5). Эти структуры чрезвычайно близки и отличаются только типами плотнейших упаковок. Раз-

ница заключается в том, что одна из них построена по типу четырехслойной топазовой плотнейшей упаковки (гк гк гк <sup>(1)</sup>), а другая — по типу гексагональной плотнейшей упаковки (г г г г г) (рис. 2 и 3). Мотивы заполнения структурных октаэдров в структурах обоих минералов аналогичны. И в том и в другом случае в каждом слое (параллельно [100]) чередуются зигзагообразные цепочки пустых и заполненных октаэдров. Отличие заключается в том, что в этих решетках в некоторых соответственных слоях октаэдры разно ориентированы, а цепочки сдвинуты друг относительно друга.

В табл. 2 дано сравнение размеров параметров решетки и величин октаэдров обоих минералов.

Таблица 2

	Параметры решетки			Длины ребер октаэдров в Å			Катионы	Ионный радиус
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	от	до	средн.		
Брукит . . . . .	9,16	5,43	5,13	2,508	3,012	2,78	Ti <sup>4</sup>	+0,64
Колумбит . . . . .	14,233	5,730	5,082	{ 2,61 2,10	{ 3,20 3,22	{ 2,87 3,00	Cb <sup>4</sup> Fe <sup>2</sup>	+0,68 +0,82

Параметры *a* в бруките и колумбите отличаются друг от друга: в одну элементарную ячейку (вдоль *a*) входит 4 слоя плотнейшей упаковки, а в другую — 6 слоев (ср. рис. 2 и 3).

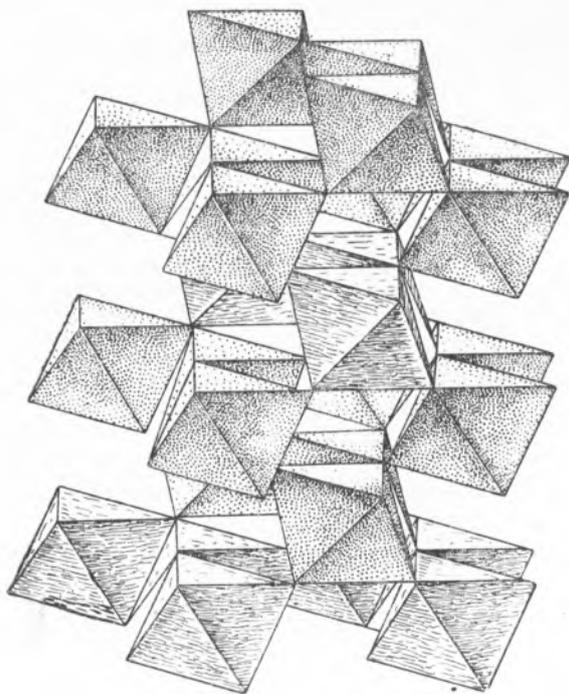


Рис. 3. Аксонометрическая проекция структуры колумбита по Н. В. Белову <sup>(1)</sup>; [100] направлено вверх

Принято считать, что секториальное строение кристалла связано с аномальным изоморфизмом, аналогичным явлению эпитаксии. Согласно

этому взгляду, у кристаллов хозяина и вещества примеси должны быть структурно сходственные плоские сетки.

С другой стороны, согласно Н. В. Белову, одно вещество может входить в решетку другого в виде твердого раствора, если оба вещества незначительно отличаются друг от друга по структуре и, следовательно, величинами энергии решетки. При этом вещество, которое в свободном состоянии кристаллизуется в своей решетке, внедряясь в виде твердого раствора, может принять структуру кристалла хозяина.

Так как из сказанного видно, что структуры обоих минералов довольно близки, то можно предположить, что колумбит, входящий в брукит в виде зеленой примеси, принимает решетку последнего. Близость параметров  $b$  и  $c$  обуславливает возможность срастания минералов по граням зоны [100]. Следует уяснить, почему соединение происходит по (001) и (021). Из сравнения ионных радиусов следует, что изоморфное соединение легче происходит при замещении титана колумбием. Катионы железа с большим трудом входят в октаэдры решетки брукита на место титана. Поэтому при образовании твердого раствора примеси должны выбирать наиболее удобные направления структуры.

Как уже было указано, в обеих структурах имеются сходные зигзагообразные цепочки, лежащие в плоскости (100) и вытягивающиеся вдоль [001]. При срастании обоих минералов по (001) структурные цепочки, построенные близко изоморфными катионами, могут продолжать друг друга.

Перпендикулярно (021) в структуре колумбита тянутся довольно частые сплошные колумбиевые слои, а в структуре брукита — сходные с ними слои титана. Расположение и рисунки слоев колумбия и титана в обеих структурах близки, благодаря чему при срастании минералов по (021) легче произойдет перестройка решетки одного из них.

Приношу благодарность за консультацию по тонкой структуре минералов чл.-корр. АН СССР Н. В. Белову.

Институт кристаллографии  
Академии Наук СССР

Поступило  
6 I 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, изд. АН СССР, 1947. <sup>2</sup> Н. Ю. Икорникова, ДАН, 59, № 8 (1948). <sup>3</sup> Н. Ю. Икорникова, ДАН, 59, № 7 (1948). <sup>4</sup> W. Arnold, Z. Krist., 7, 355 (1929) <sup>5</sup> I. H. Sturdivandt, *ibid.*, 75, 88 (1930).