

И. П. АНИКИН

О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ВТОРОГО РОДА  
В СТРУКТУРЕ ФЛОГОПИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 3 IV 1970)

Изучение коэффициента термического расширения (к.т.р.) искусственной слюды  $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$  (фторфлогопит) <sup>(1)</sup> показало, что к.т.р. по осям *a* и *b* имеет излом при температуре  $290 \pm 30^\circ$ . Выше этой температу-

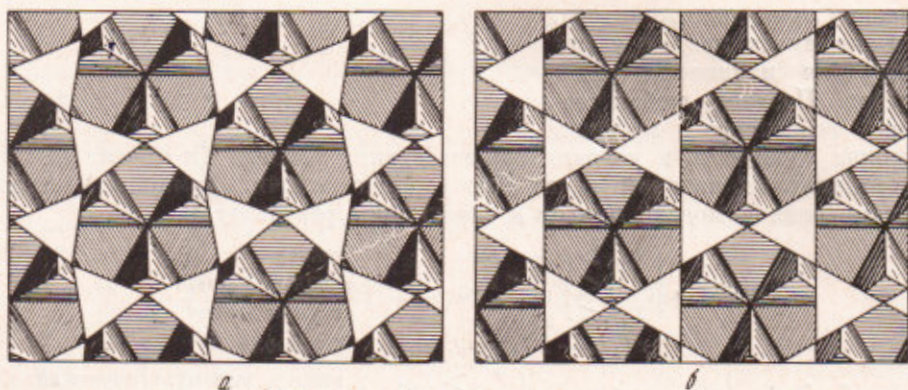


Рис. 1. Проекция части структуры флогопита на плоскость (001): *a* — до фазового перехода; *b* — выше температуры фазового перехода

ры он уменьшается. По оси *c* таких изменений не отмечено. Эллипсоид средних значений к.т.р. ( $\bar{\alpha}$ ) представлен в следующем виде:

$$\bar{\alpha}_{20-290^\circ} = (9,6C_{13}^2 + 12C_{23}^2 + 17C_{33}^2) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1},$$

$$\bar{\alpha}_{290-800^\circ} = (4,0C_{13}^2 + 9,9C_{23}^2 + 17C_{33}^2) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}.$$

Авторы <sup>(1)</sup> отмечают, что причина такого поведения к.т.р. в настоящее время не выяснена.

Однако данному явлению можно дать объяснение, исходя из геометрии структуры слюды. Перелом в температурном ходе к.т.р. указывает на наличие фазового перехода второго рода. Такие переходы часто связаны с незначительными изменениями в структуре. Отсутствие же перелома к.т.р. по оси *c* говорит о существовании таких изменений только в плоскости осей *a* и *b* (001). Суть фазового перехода в данном случае заключается в том, что тригональная сетка, образованная алюмокремнекислородными тетраэдрами <sup>(2)</sup> (рис. 1*a*), переходит при нагревании в гексагональную (рис. 1*b*).

Для доказательства этого рассмотрим фрагмент проекции структуры флогопита на плоскость (001) (рис. 2). Сплошными линиями показаны Mg-октаэдр и сопряженные с ним кремнекислородные тетраэдры (*ABC*) при комнатной температуре. Угол поворота  $\varphi$  тетраэдра около вертикальной оси определяется соотношением размеров октаэдра и тетраэдра в указанной проекции <sup>(3, 4)</sup>. У флогопита и биотита этот угол  $2-10^\circ$ , а у мусковита, где Al-октаэдр меньше магниевого,  $12-15^\circ$  <sup>(3, 5, 6)</sup>.

При нагревании Mg-октаэдр расширяется и занимает положение, указанное пунктиром. Чтобы прийти в соответствие с расширившимся октаэдром, тетраэдрам достаточно только повернуться около своих высот к основанию с одновременным перемещением центров из  $O$  в  $O'$ . При определенной температуре размеры октаэдра станут такими, что проекция высоты тетраэдра на основание ( $O'A'$ ) точно совпадает с  $b/6$  ( $\varphi = 0$ ). С этого момента тетраэдры образуют гексагональную сетку.

Данное соображение находится в соответствии с тем, что октаэдрический слой в слюдах является определяющим и контролирует параметры решетки (<sup>4</sup>, <sup>6</sup>), а тетраэдры стремятся занять такое положение, чтобы связи Si—O—Si соседних тетраэдров лежали в одной плоскости (<sup>7</sup>).

Как только тетраэдрический слой пришел в соответствие с октаэдрическим, тетраэдры лишились возможности поворачиваться. При дальнейшем нагревании они, образуя как бы «напряженную, жесткую» сетку, оказывают дополнительное сопротивление термическому расширению, и к.т.р. становится меньше.

Проведенные расчеты подтверждают сказанное. Примем следующие обозначения (рис. 2):  $b_0 = 6 EO$  — параметр решетки при комнатной температуре,  $b = 6 AO$  — при температуре фазового перехода,  $r = OA = O'A'$  — радиус основания тетраэдра,  $l$  — сторона основания тетраэдра. Тогда

$$\cos \varphi = EO / AO = b_0 / 6r = b_0 / 2\sqrt{3}l. \quad (1)$$

После поворота тетраэдров  $r = b/6$  и

$$\cos \varphi = b_0 / b. \quad (2)$$

Полученные формулы (1), (2) соответствуют приведенным в (<sup>2</sup>, <sup>4</sup>), но выведены проще. Зная к.т.р. и температуру фазового перехода, определим  $\varphi$  фторфлогопита. Примем  $b_0 = 9,188$  (<sup>8</sup>),  $a_0 = 12 \cdot 10^{-6}$  и  $t = 270^\circ$  (от  $20$  до  $290^\circ$ ) (<sup>1</sup>).

$$b = b_0(1 + \alpha_0 t) = 9,188(1 + 12 \cdot 270 \cdot 10^{-6}) = 9,218 \dots, \quad (3)$$

$$\cos \varphi = 9,188 / 9,218 = 0,9967, \quad \varphi = 4^\circ 40'.$$

Точность определения  $\alpha_0$  составляет  $\pm 15\%$ , а температуры перехода  $\pm 30^\circ$ , поэтому  $\varphi = 4^\circ 40' \pm 40'$ .

Анализ формул (1), (2), (3) и проведенные расчеты показывают, что при малых углах ( $\varphi < 10^\circ$ ) небольшая ошибка в определении  $l$  приводит к значительному изменению  $\varphi$ . Так, для  $b_0 = 9,188$  при  $l = 2,66$   $\varphi = 4^\circ 17'$ , а при  $l = 2,67$   $\varphi = 6^\circ 35'$ . Точность определения  $b_0$  практически не влияет на величину  $\varphi$ , а ошибки определения к.т.р. и температуры перехода влияют на  $\varphi$  в значительно меньшей степени, чем ошибки в определении  $l$ . Отсюда следует, что, зная к.т.р. и температуру перехода, можно достаточно точно определять  $\varphi$  и  $l$ .

Так, полагая для фторфлогопита  $\varphi = 4^\circ 40'$ ,  $b_0 = 9,188$ , получим  $l = 2,663$ . Эта величина должна соответствовать среднему расстоянию

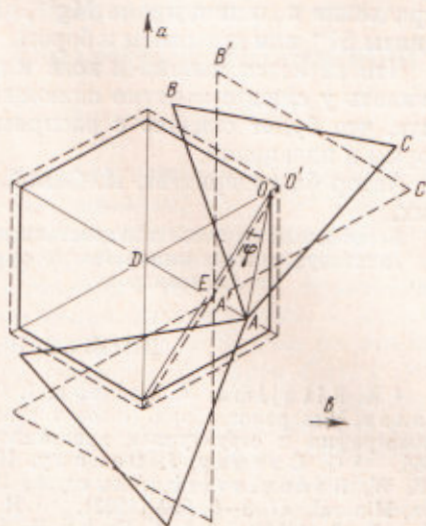


Рис. 2. Схема изменений, происходящих в структуре флогопита в плоскости (001) при нагревании

между кислородами оснований тетраэдров с учетом существующих замещений Si — Al.

На основании полученных данных можно предположить, что меньшие средние значения к.т.р. в плоскости (001) будут наблюдаться у слюд с относительно большими октаэдрами и малыми тетраэдрами, где выдерживается соотношение  $r = b/6$ . Такими могут быть слюды, у которых октаэдрические позиции, кроме  $Mg^{2+}$ , заняты  $Fe^{2+}$ , а тетраэдрические целиком заняты  $Si^{4+}$  или кремнием и бором.

Что касается излома в ходе к.т.р. по оси  $c$ , то его, вероятно, можно ожидать у слюд с заметно сплюснутыми октаэдрами, например, у мусковита, что будет связано с распрямлением октаэдров и приближением их формы к идеальной.

Автор благодарит М. И. Самойловича за обсуждение полученных данных.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтеза минерального сырья  
г. Александров

Поступило  
25 III 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Kitajima, N. Daimon, J. Chem. Soc. Japan, 79, 9, 1977 (1969). <sup>2</sup> Н. В. Белов, Минералог. сборн. Львовск. геол. общ., 3, 29 (1949). <sup>3</sup> Б. Б. Звягин, Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов, «Наука», М., 1964. <sup>4</sup> G. Donnay, J. Donnay, H. Takeda, Acta cryst., 17, 11, 1374 (1964). <sup>5</sup> E. W. Radoslovich, Acta cryst., 13, 10, 919 (1960). <sup>6</sup> E. W. Radoslovich, Am. Mineral., 47, 5—6, 599 (1962). <sup>7</sup> Н. В. Белов, Минералог. сборн. Львовск. геол. общ., 5, 13 (1951). <sup>8</sup> J. A. Kohn, R. A. Hatch, Am. Mineral., 40, 1—2, 10 (1955).