

А. А. ИСМАТОВ

**ИЗОМОРФИЗМ КАТИОНОВ В МЕЛИЛИТАХ СОСТАВА  
 $X_2YZ_2O_7$**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 19 IV 1971)

Крайний член мелилитового ряда — геленит  $Ca_2SiAl_2O_7$  в природе кристаллизуется преимущественно из основных щелочных магм, богатых кальцием; он обнаружен в термально метаморфизованных карбонатных породах и среди шлаков доменных печей (<sup>1, 2</sup>). Как свидетельствуют приведенные химические анализы, в составе геленита, кроме главных компонентов —  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , почти всегда содержатся заметные количества  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $TR^{3+}$  и др. До сих пор остается, однако, неясным, какие элементы изоморфно входят в структуру геленита, а какие — в механические примеси. В связи с этим представляет интерес экспериментальное исследование пределов изоморфного вхождения катионов в основной минерал, а также выявление влияния замещений на его структурные характеристики. Кроме того, реализация в структуре геленита как изо-валентных замещений (например, двухвалентного кальция на другие щелочноземельные элементы), так и гетеровалентных (например, между двухвалентными элементами и четырехвалентным кремнием, с одной стороны, на алюминий и трехвалентные редкоземельные элементы — с другой) представляет интерес для неорганического материаловедения, так как тем самым открывается путь к синтезу многочисленных новых химических соединений и их твердых растворов.

Предметом настоящего исследования было изучение искусственных соединений и твердых растворов состава  $X_2YZ_2O_7$  (где  $X = Na, Ca, Sr, Ba, TR^{3+}$ ;  $Y = Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Si^{4+}$ ;  $Z = Si^{4+}, Al, Ga^{3+}$ ), получаемых на основе геленита за счет изо- и гетеровалентного изоморфизма и относящихся к структурному типу мелилита (<sup>3-5</sup>). Натрийсодержащие составы синтезированы кристаллизацией стекол при температуре  $1200^\circ$ , а остальные — спеканием соответствующих окислов при  $1400-1500^\circ$ . Установлено, что при этих температурах реакция между окислами в твердом состоянии протекает практически до конца в течение 4—16 час. Контроль изменения веса образцов и химический анализ показали, что во всех полученных соединениях (твердых растворах) редкоземельные элементы трехвалентны.

В табл. 1 сведены результаты по соединениям и твердым растворам, отвечающим формуле  $X_2YZ_2O_7$  с различными щелочно- и редкоземельными элементами.

Как видно из табл. 1, в ряду двойных алюминатов и галлатов кальция и стронция и редкоземельных элементов структуру геленита имеют соединения с  $TR$  от  $La$  до  $Dy$  ( $r_i = 1,04-0,88 \text{ \AA}$  по Белову и Боклю (<sup>6</sup>)). Однако синтезы двойных алюминатов с редкоземельными элементами скандиевой подгруппы успеха не имели. Так, хорошо спеченный белый образец  $CaScAl_3O_7$ , полученный закалкой после спекания при  $1400^\circ$ , состоял из трех фаз:  $CaAl_2O_4$ ,  $Sc_2O_3$  и фазы, соответствующей составу  $Sc_2O_3 \cdot 3Al_2O_3$ . Вычисленные по рентгенограмме величины  $d_\alpha$  этих соединений ( $d_\alpha = 2,95$ ;  $2,50$ ;  $2,39$ ;  $1,90$ ;  $1,51 \text{ \AA}$  для  $CaAl_2O_4$ ,  $d_\alpha = 2,83$ ;  $3,08$ ;  $4,00$ ;  $1,73$ ;  $1,95$ ;  $2,10$ ;  $1,52$ ;  $1,49 \text{ \AA}$  и др. для  $Sc_2O_3$  и  $d_\alpha = 2,62$ ;  $2,67$ ;  $2,09$ ;  $1,67$ ;  $1,65 \text{ \AA}$  для третьей фазы), а также их интенсивности хорошо согласуются с ли-

тературными данными (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>). Попытки синтеза бариевых алюминатов типа BaTRAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> при вышеуказанных условиях также оказались безуспешными. Составы BaLaAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, BaSmAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и BaScAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, обожженные при 1400 и при 1500°, состояли, по оптическим данным, из почти изотропных фаз: зерен с  $N = 1,685$  и двупреломлением 0,000—0,003, по-видимому относящихся к псевдокубической фазе BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и зерен моноалюмината редкоземельных элементов с  $N > 1,785$  (<sup>9</sup>). По всей вероятности, в геленитоподобной структуре пятичленное кольцо из Al-тетраэдров при относительно низких температурах и нормальном давлении не смогло «вместить» крупный катион

Таблица 1

Катионы группы X <sub>2</sub>	Катионы группы YZ <sub>2</sub>	Параметры решетки			Показатели преломления		
		a, Å	c, Å	ca	N <sub>o</sub>	N <sub>e</sub>	двупреломл.
2Ca	Si·2Al	7,690	5,070	0,6590	1,669	1,658	0,011
2Sr	Si·2Al	7,831	5,276	0,6730	1,665	1,660	0,005
CaLa	3Al	7,807	5,164	0,6615	1,755	1,750	0,005
CaNd	То же	7,761	5,113	0,6588	1,757	1,753	0,004
CaSm	» »	7,740	5,090	0,6576	1,754	1,750	0,004
CaGd	» »	7,723	0,076	0,6573	1,754	1,749	0,005
CaDy	» »	7,700	5,050	0,6558	1,748	1,744	0,004
CaY	» »	7,695	5,052	0,6565	1,737	1,731	0,006
SrLa	» »	7,895	5,230	0,6624	1,754	1,750	0,004
SrNd	» »	7,846	5,184	0,6607	1,758	1,754	0,004
SrSm	» »	7,826	5,159	0,6592	1,759	1,755	0,004
SrGd	» »	7,801	5,132	0,6579	1,751	1,747	0,004
SrDy	» »	7,760	5,091	0,6561	1,749	1,745	0,004
SrY	» »	7,792	5,118	0,6568	1,738	1,734	0,004
CaLa	3Ga	7,94	5,27	0,663	1,826	1,831	0,005
SrLa	То же	8,06	5,34	0,662	1,828	1,835	0,007
SrPr	» »	8,02	5,30	0,661	1,831	1,838	0,007
SrNd	» »	8,01	5,29	0,660	1,831	1,838	0,007
SrSm	» »	7,99	5,27	0,660	1,835	1,842	0,007
SrGd	» »	7,97	5,24	0,657	1,835	1,842	0,007
SrDy	» »	7,93	5,22	0,658	1,833	1,838	0,005
BaLa	» »	8,14	5,39	0,661	1,845	1,850	0,005
BaPr	» »	8,10	5,35	0,660	1,845	1,850	0,005
BaNd	» »	8,09	5,34	0,660	1,850	1,854	0,004
CaLa	Fe·2Al	7,81	5,18	0,663	1,788	1,784	0,004
BaLa	Fe·2Ga	—	—	—	1,835	1,840	0,005

бария (ионные радиусы Ca и Ba различаются на 33%). Но все-таки приходится допустить мелилитоподобную структуру для состава BaTRAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> при высоких температурах (1600—1700°) и давлениях; например, это имело место при получении моноклинного пироксеноида CaAlSiAlO<sub>6</sub>, гипотетического при нормальных условиях (<sup>10</sup>). В случае бариевых двойных галлатов только рентгенограммы соединений BaTRGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (где TR = La — Nd) удалось проиндентифицировать аналогично рентгенограммам соединений Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> и Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (<sup>11</sup>). Замена тетраэдров (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> и (Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>8-</sup>, входящих в анионную составляющую структуры, на более крупные (например, [GaO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>) в данном случае и обеспечила (в силу, по-видимому, ожидаемой соизмеримости ребер групп [Ga<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>8-</sup> и [BaO<sub>8</sub>]<sup>14-</sup>) замену кальция на барий в геленитоподобной структуре. Но получить бариевые соединения с редкоземельными элементами иттриевой и скандиевой подгрупп при 1400—1500° не удалось, что свидетельствует о снижении устойчивости последних с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента.

Параметры элементарной ячейки синтезированных соединений монотонно снижаются с уменьшением ионного радиуса TR-компонентов. Характер этого изменения хорошо согласуется со значениями ионных радиусов

сов редкоземельных элементов, полученных Беловым и Бокием\*. Так, уменьшение ионных радиусов редкоземельных элементов (особенно цериевой подгруппы) на 0,01 Å ведет строго к снижению параметра решеток  $a$  и  $c$  на то же расстояние, т. е. на 0,01 Å. Аналогично изменяются плотности. Но для всех полученных соединений наиболее характерно постоянство отношения  $a : c$  (0,657—0,662).

Исследование кристаллооптических свойств производных геленита показывает, что во всех образцах кристаллы идентичны и имели вид полиэдрических зерен, табличек и коротких призм, характерных для меллита. Однако если кристаллы геленита и двойных алюминатов оптически отрицательны при положительном удлинении, то соответствующие галлаты имеют положительный оптический знак и отрицательное удлинение. Кроме того, при переходе от геленита к алюминатам и галлатам уменьшаются величины двупреломления.

Результаты рентгенографического изучения образцов в ряду  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{CaTRAl}_3\text{O}_7$  свидетельствуют о том, что для систем с редкоземельными элементами цериевой и иттриевой подгрупп характерно образование непрерывных твердых растворов во всем интервале концентраций. Это определяется близостью ионных радиусов  $\text{Ca}^{2+}$  (1,04 Å) и  $\text{TR}^{3+}$  (1,04—0,88 Å), а также идентичностью эффективных размеров комплексных анионов  $r_a[\text{SiO}_4]^{4-} = 2,40$  Å и  $r_a[\text{AlO}_4] = 2,51$  Å и энталпий их образования  $\Delta H_{298}^0(\text{SiO}_4)^{4-} = 308$  ккал/г-ион и  $\Delta H_{298}^0(\text{AlO}_4) =$  ккал/г-ион<sup>(12)</sup>. В случае редкоземельных элементов подгруппы скандия однофазная меллитовая область существует только со стороны геленита. Это и отсутствие предполагаемой крайней меллитовой  $\text{CaScAl}_3\text{O}_7$ -фазы, по-видимому, связаны с термодинамической неустойчивостью редкоземельного алюмината при условиях синтеза образцов. Для системы  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaTRGa}_3\text{O}_7$  характерно образование непрерывных твердых растворов только от La до Nd, а в случае галлата Gd образование твердых растворов геленита прерывается при 37,5 мол. %  $\text{BaGdGa}_3\text{O}_7$ .

Нами также изучены изоморфизм в однотипных парах  $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7 - \text{CaYAl}_3\text{O}_7$  и  $\text{CaLaGa}_3\text{O}_7 - \text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ . В исследованных парах характеры связей La—O и Y—O, Ca—O и Ba—O близки, однако разница в радиусах взаимозаменяемых ионов составляет 7% в случае редкоземельных элементов и 33% — для щелочноземельных элементов, и тогда правило Гольдшмидта<sup>(13)</sup> исключает широкую смесимость в соединениях этих элементов. Экспериментальные данные говорят, однако, об обратном. Причину этого противоречия следует искать не в размерах взаимозаменяемых ионов, а в разности параметров тетрагональной решетки компонентов изученных систем. Действительно, эти параметры значительно меньше, чем у отдельных ионов кальция и бария. Поэтому изоморфизм пары Ca—Ba, ограниченный в окислах, становится непрерывным в изученных двойных галлатах.

На вопрос о том, возможно ли замещение типа  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{TR}^{3+}$  с дефицитом катионов группы X, полученные нами результаты дают отрицательный ответ. По данным рентгенографического и микроскопического анализов, образцы после спекания были не однофазными. Так, образец состава  $\text{Ca}_{1,5}\text{Y}_{0,33}\text{SiAl}_2\text{O}_7$  после спекания при 1400° в течение 8 час. состоял из меллитовой фазы с  $N_0 = 1,695$  и  $N_c = 1,685$  и параметрами  $a = 7,70 \pm 0,01$  и  $c = 5,08 \pm 0,01$  Å, что соответствует нормальному твердому раствору состава  $\sim 60$  мол.  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 40$  мол.  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$ <sup>(14)</sup>, из стеклофазы с  $N < 1,660$  и из изотропной фазы с  $N = 1,630$  и со следующими значениями  $d_\alpha$ : 2,69; 1,93; 1,60 Å. Последние, наряду с изотропностью, бесцветностью и зерновым габитусом (размеры зерен от  $3 \times 3$  до  $5 \times 5$  м), свидетельст-

\* Исключение составляют лишь параметры элементарных ячеек иттриевых соединений, которые очень сходны с таковыми соединений диспрозия. Поэтому вероятно, что в исследованных соединениях параметры иттрия (ионный радиус, координационное число и др.) подобны таковым диспрозия.

вуют о принадлежности изотропных кристаллов к  $\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ -подобной фазе<sup>(15)</sup>. Такие же результаты дают исследование продукта синтеза состава  $\text{Ca}_{1,5}\text{La}_{0,33}\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . Хотя рентгенограммы его казались однофазными, но микроскопическое исследование выявило наличие, кроме основной меллилитовой фазы (размеры кристаллов  $10 \times 20, 20 \times 20 \mu$ ,  $N_0 = 1,695$  и  $N_c = 1,689$ , параметры  $a = 7,71$  и  $c = 5,09 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ), также стеклофазы ( $N < 1,660$ ) и почти изотропных кристаллов ( $N \simeq 1,750$ ); количество последних оказалось значительно меньше, чем у иттриевого аналога. Следует подчеркнуть, что ожидать образования твердых растворов II рода с дефектной решеткой при более высоких температурах трудно, так как  $\text{Ca}_{1,5}\text{La}_{0,33}\text{SiAl}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ca}_{1,5}\text{Y}_{0,33}\text{SiAl}_2\text{O}_7$  уже при  $1450\text{--}1500^\circ$  плавится, образуя прозрачную стекломассу.

Помимо рассмотренных явлений изоморфизма  $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{TR}^{3+} + \text{Al}(\text{Ga}, \text{Fe})^{2+}$  и  $3\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{TR}^{3+}$  в меллилитах возможно замещение типа  $\text{Ca}(\text{Sr})^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$ . Полученные нами данные по системе  $\text{Sr}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  демонстрируют ограниченные твердые растворы со структурой меллилита, причем предельная концентрация  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  в твердом растворе при  $1100\text{--}1200^\circ$  составляет  $17,5 \pm 2,5 \text{ вес. \%}$  (т. е. полученная фаза соответствует формуле  $\text{Sr}_{1,65}\text{Na}_{0,35}\text{Al}_{1,65}\text{Si}_{1,35}\text{O}_7$ ). Причину ограниченности изоморфизма в этом ряду при наших условиях синтеза следует искать только в существенном различии характера связи компонентов (координационное число Sr в  $\text{Sr}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$  равно 8, а натрия в  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  равно 5).

В заключение отметим некоторые химико-минералогические аспекты выполненного исследования:

1. Совершенный гетеровалентный изоморфизм типа  $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{TR}^{3+} + \text{Al}(\text{Ga}, \text{Fe})$ , приводящий к переходу от алюмосиликата к чистым алюминатам, галлатам и железистым галлатам, позволяет ожидать присутствие в меллилитовых породах хотя бы некоторого количества галлия и редкоземельных элементов и ставить вопрос о существовании природных аналогов.

2. Обнаруженный в системе  $\text{Sr}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  изоморфизм подтверждает допускающуюся многими авторами — при пересчетах химических анализов минералов данной группы — реальность замещения  $\text{Sr}(\text{Ca})^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$ . Ограниченностью этого изоморфизма объясняется пониженное содержание натрия в природных силикатах группы меллилита.

3. Результаты настоящей работы показывают, что явления изо- и гетеровалентных замещений могут быть использованы для синтеза неорганических материалов с регулируемыми свойствами при сохранении у кристаллов общего структурного мотива.

В заключение выражаю сердечную благодарность проф. В. Б. Алесковскому за просмотр рукописи и за весьма ценные советы.

Ташкентский политехнический институт

Поступило  
19 IV 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. J. Neuvonen, Bull. Commis. Geol. Finlande, № 168, 13 (1955). <sup>2</sup> В. В. Лавин, Н. Н. Курцева, Д. Н. Князева, Зап. Всесоюз. минералогич. общ., II сер., 90, в. 6, 727 (1961). <sup>3</sup> Н. А. Торопов, В. А. Исмаев, А. А. Колесова, ДАН, 180, № 5, 1126 (1968). <sup>4</sup> Н. А. Торопов, А. А. Исмаев, ДАН, 183, № 3, 609 (1968). <sup>5</sup> А. А. Исмаев, ЖСХ, 9, № 6, 1099 (1968). <sup>6</sup> Г. Б. Бойи, Кристаллохимия, М., 1960, стр. 164. <sup>7</sup> Н. А. Торопов, В. А. Васильева, ДАН, 152, № 6, 1379 (1963). <sup>8</sup> А. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М., 1961, стр. 480. <sup>9</sup> Н. А. Торопов, В. П. Барзановский и др., Диаграммы состояния силикатных систем, Справочник, 1, «Наука», 1969, стр. 223. <sup>10</sup> J. F. Nauss, Am. Mineralogist, 51, № 9—10, 1524 (1966). <sup>11</sup> В. Е. Wargren, Zs. Kristallogr., 74, 131 (1930). <sup>12</sup> Р. Г. Гребенчиков, Автореф. докторской диссертации, Институт химии силикатов АН СССР, Л., 1967. <sup>13</sup> В. М. Гольдшидт, Кристаллохимия, Л., 1937. <sup>14</sup> Н. А. Торопов, А. А. Исмаев и др., Неорганические материалы, 5, № 7, 1313 (1969). <sup>15</sup> А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптические свойства искусственных минералов, М., 1967, стр. 100.