

УДК 549.641.23

Харитонов В.М.

ЯКІСНИЙ МІНАЛЬНИЙ СКЛАД ІЛЬМЕНІТУ З МАГМАТИЧНИХ ТИТАНОВИХ РУД ЗА ПРАВИЛАМИ Л.ПОЛІНГА

За п'ятьма правилами Лайнуса Полінга та фактором толерантності перевірена й підтверджена з різним ступенем імовірності можливість входження до складу ільменіту кальцій-титанового, кальцій-кремнієвого, магній-кремнієвого міналів, а також кареліаніту, корунду, есколаїту, екандрюсситу, титанату нікелю, ніобату заліза, оксиду скандію та цирконатів заліза, марганцю, магнію, цинку, нікелю, кальцію.

В попередній статті [5] автор показав можливість виділення в складі ільменіту разом з конституційними міналами (ільменіт, гейкіліт, пірофаніт і гематит) додаткових – кареліаніт V_2O_3 , корунд Al_2O_3 , есколаїт Cr_2O_3 , екандрюссит $ZnTiO_3$, титанат нікелю $NiTiO_3$, ніобат заліза $Fe^{2+}NbO_3$, оксид скандію Sc_2O_3 – та ймовірних міналів: кальцій-титанового $CaTiO_3$, кальцій-кремнієвого $CaSiO_3$, магній-кремнієвого $MgSiO_3$, а також цирконатів із загальною формулою $Me^{2+}ZrO_3$, де Me^{2+} – Fe, Mn, Mg, Zn, Ni, Ca. Підґрунтям для такого припущення стала оцінка різниці іонних радіусів і міжатомних відстаней для ізоморфних пар, представлених мінералоутворювальними й домішковими хімічними елементами за 15%-м правилом В.М.Гольдшмідта та його модифікаціями В.С.Соболева і О.С.Поваренних.

Метою цієї статті є оцінка можливості виділення названих міналів за п'ятьма кристалохімічними правилами Л.Полінга.

В 1928 р. Лайнус Полінг на основі емпіричних даних вивів п'ять правил, які узагальнюють закономірності будови іонних та іонно-ковалентних структур і які виконуються для більшості кристалів [2-4].

Перше правило Л.Полінга є узагальненням попередніх правил Магнуса (1922) і Гольдшмідта (1926). У відповідності з ним, у

цілних упаковках кристалів найкрупніші катіони розташовані в кубооктаедричному координаційному поліедрі (КП), а дрібні – в трикутному; координаційні числа, відповідно, 12 і 3. Визначається це співвідношенням радіусів катіону й аніону. Для кубооктаедричного КП значення r_k / r_a близьке до 1,00, а для трикутного КП – до 0,16. Якщо ж співвідношення радіусів коливається в інтервалі 0,41-0,73, найбільш вірогідним є октаедричний КП, тобто координація катіону становить 6; в інтервалі 0,73-1,00 – кубічний КП, КЧ = 8.

Співвідношення радіусів іонів для октаедричного поліедру ілюструється геометричними розрахунками (рис. 1). В прямокутному трикутнику BAD гіпотенуза BD дорівнює:

$$2r_a + 2r_k, \quad (1)$$

катети однакові, їх довжина дорівнює $2r_a$; тоді, за теоремою Піфагора, довжину гіпотенузи можна визначити як

$$BD = \sqrt{2} \cdot 2r_a \quad (2)$$

Прирівнявши вирази (1) і (2) отримуємо рівняння:

$$2r_a + 2r_k = (\sqrt{2}) \cdot 2r_a \quad (3)$$

Поділивши обидві частини рівняння (3) на $2r_a$, отримуємо:

$$r_k / r_a = (\sqrt{2}) - 1 = 0,41.$$

Це є мінімальним значенням відношення радіусів іонів для октаедричного поліедру.

На думку автора, розрахунки оптимального співвідношення розмірів катіону й аніону для $KП = 6$ слід проводити з іншого ракурсу октаедричного поліедру. Розглянутий вище розрахунок стосується октаедричного поліедру, який складається з іонів трьох шарів – по од-

ному з верхнього й нижнього та чотирьох – із середнього. Проте в щільних упаковках обох різновидів – кубічній і гексагональній (рис. 2), октаедричний координаційний поліедр орієнтований таким чином, що він складається з двох сусідніх шарів – по три аніони з кожного. Тоді, геометричні розрахунки будуть мати вигляд (рис. 3).

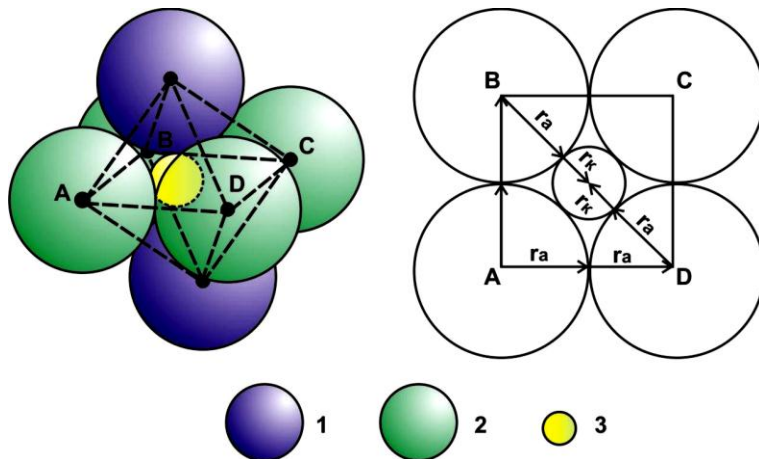


Рис. 1. Графічне виведення першого правила Л.Полінга для октаедричного координаційного поліедру.

1, 2 – іони оксогену: 1 – іон з нижнього та верхнього шарів щільної упаковки; 2 – іони з середнього шару; 3 – іони дво-, три- або чотиривалентних елементів (Fe^{2+} , Mn , Mg , Zn , Ni , Fe^{3+} , Al , Cr , V^{3+} , Sc , Ti , Si , Zr та ін.).

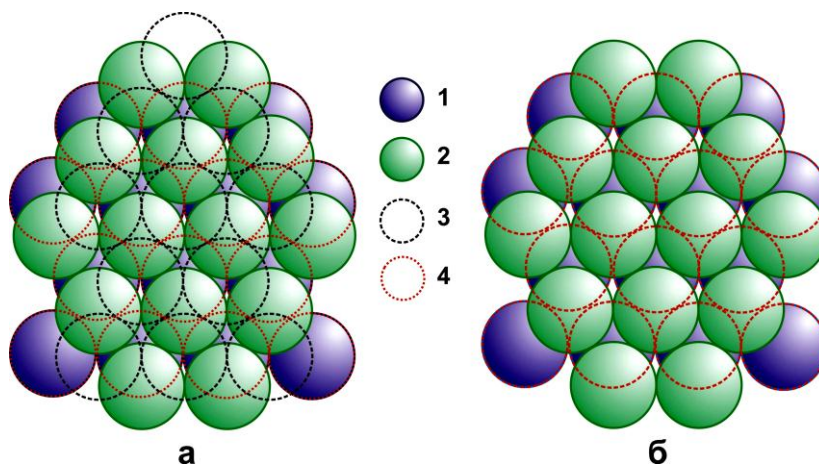


Рис. 2. Принципові схеми кубічної (а) та гексагональної (б) щільної упаковки.

1-4 – аніони: 1 – аніони першого шару (шар А); 2 – аніони другого шару (шар В); 3 – аніони третього шару (шар С – тільки для кубічної упаковки); 4 – іони шару, що повторює перший (знову шар А).

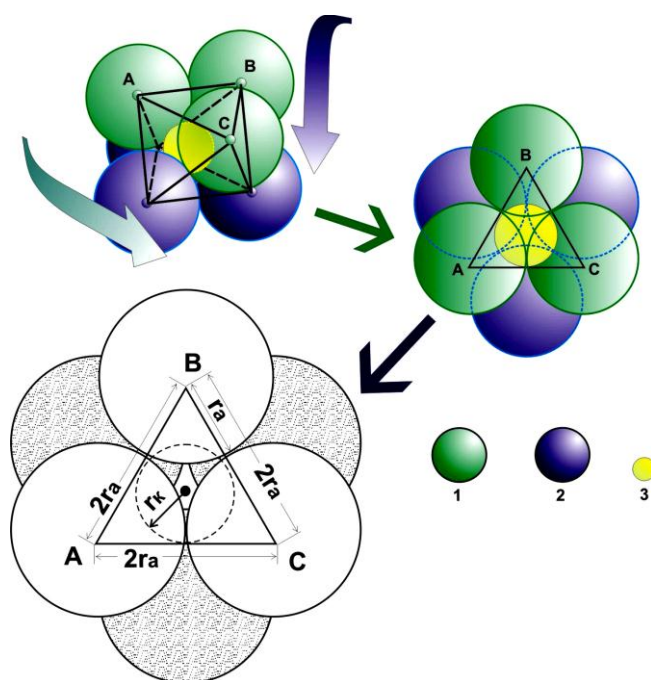


Рис. 3. Графічне виведення першого правила Л.Полінга для октаедричного координаційного поліедру, який складається з іонів двох сусідніх шарів гексагональної щільної упаковки.

1 – іон оксогену з шару В; 2 – іон оксогену з шару А; 3 – іони дво-, три- або чотиривалентних елементів (Fe^{2+} , Mn , Mg , Zn , Ni , Fe^{3+} , Al , Cr , V^{3+} , Sc , Ti , Si , Zr та ін.).

З цього ракурсу катіон розглядається як окружність з радіусом r_k вписана не в квадрат (див. рис. 1), а в трикутник ABC зі стороною $2r_a$. Тоді радіус катіона r_k буде визначатись за формулою:

$$r_k = \frac{2R_a}{2\sqrt{3}} = \frac{R_a}{\sqrt{3}}, \quad (4)$$

а відношення r_k/r_a буде дорівнювати

$$\frac{R_a}{\sqrt{3}}/R_a = 1/\sqrt{3} = 0,58$$

Розраховане значення є близьким до середньоарифметичного значення згаданого вище інтервалу для октаедричного КП: $(0,41+0,73)/2=0,57$.

В структурі ільменіту, як відомо, катіони знаходяться в октаедричній координації, тому, за першим правилом Л.Полінга, ділене значень іонних радіусів катіонів і аніону, повинно бути близьким до 0,58. Використавши дані про фі-

зичні іонні радіуси системи Р.Д.Шеннона і Ч.Т.Пруїтта, було виявлено що діапазон значень r_k/r_a для хімічних елементів, типових для складу ільменіту – Ti^{4+} , Fe^{2+} , Mg , Mn^{2+} , Fe^{3+} , становить 0,556-0,782 (табл. 1). Близькі значення показника, що розглядається, отримані для більшості хімічних елементів, які відповідають за наявність у складі ільменіту додаткових і ймовірних мінералів – Nb^{4+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} . За межі визначеного діапазону виходить значення відношення розмірів іонів Al^{3+}/O^{2-} і Si^{4+}/O^{2-} , які є меншими, а також Ca^{2+}/O^{2-} , що є вищим. До мінімального значення r_k/r_a , типового для 6-ї координації, наближається лише співвідношення розмірів кремнію і оксогену – 0,435.

Отримане значення є більш близьким до розрахованих значень показника r_k/r_a за фізичними радіусами хімічних елементів (табл. 1). Особливо наближені значення для титану, дво- і тривалентного заліза у низькоспіновому стані.

Для оцінки можливості існування в структурі ільменіту октаедричного поліедру, заселеного катіонами, автор використав фактор морфологічного наближення f_{m-n} , який математично розраховувався за формулою $(r_{\kappa}/r_a - 0,58)/0,58 * 100$; у випадку коли r_{κ}/r_a менше за

0,58, розрахунок проводився за формулою $(0,58 - r_{\kappa}/r_a)/r_{\kappa}/r_a * 100$. Значення f_{m-n} для ільменіт-, гейкіліт-, пірофаніт- і гематит-утворювальних хімічних елементів, найчастіше не перевищують 20%, виключенням є залізо і марганець у високоспіновому стані.

Таблиця 1.

Фізичні іонні радіуси за Р.Д.Шенноном і Ч.Т.Пруїттом [3] хімічних елементів, присутніх у складі ільменіту та значення фактору морфологічного наближення до ідеальної геометрії октаедричного КП

Хімічні елементи	$r_{\kappa}, \text{Å}$	$r_a, \text{Å}$	r_{κ}/r_a	f_{m-n}
Ti ⁴⁺	0,75	1,24	0,605	4,31
Fe ²⁺	0,75 _{нс}	1,24	0,605	4,31
	0,92 _{вс}	1,24	0,742	27,93
Mg	0,86	1,24	0,694	19,66
Mn ²⁺	0,81 _{нс}	1,24	0,653	12,59
	0,97 _{вс}	1,24	0,782	34,83
Fe ³⁺	0,69 _{нс}	1,24	0,556	4,32
	0,79 _{вс}	1,24	0,637	9,83
Nb ⁴⁺	0,82	1,24	0,661	13,97
Ni ²⁺	0,83	1,24	0,669	15,34
Zn ²⁺	0,88	1,24	0,710	22,41
Al ³⁺	0,67	1,24	0,540	7,41
Cr ³⁺	0,76	1,24	0,613	5,69
V ³⁺	0,78	1,24	0,629	8,45
Sc ³⁺	0,89	1,24	0,718	23,79
Si ⁴⁺	0,54	1,24	0,435	33,33
Ca ²⁺	1,14	1,24	0,919	58,45
Zr ⁴⁺	0,86	1,24	0,694	19,66

r_{κ} і r_a – радіуси катіону та аніону; *нс* – низькоспіновий стан; *вс* – високоспіновий стан; f_{m-n} – фактор морфологічного наближення, розрахований за формулою $(r_{\kappa}/r_a - 0,58)/0,58 * 100$; за умови, якщо r_{κ}/r_a менше 0,58, розрахунок проводився за формулою $(0,58 - r_{\kappa}/r_a)/r_{\kappa}/r_a * 100$.

Автор пропонує наступну градацію:

$f_{m-n} < 20\%$ – октаедричний поліедр у структурі ільменіту легко утворюється;

$20\% < f_{m-n} < 30\%$ – октаедричний поліедр може утворюватись;

$f_{m-n} > 30\%$ – утворення октаедричних поліедрів ускладнене.

Оцінивши, таким чином, можливість утворення октаедричних поліедрів з оксогену і хімічних елементів – катіонів додаткових і ймовірних міналів, автор виявив, що більшість з них можуть утворюватись. Лише для двох поліедрів (SiO₆ і CaO₆) значення f_{m-n} перевищує 30%.

Структура ільменіту описується загальною формулою ABO₃, де А і В катіони. Для сполук такого складу, вірогідно, слід враховувати усереднений вплив значень радіусів катіонів на співвідношення r_{κ}/r_a , тобто використовувати формулу:

$$\frac{\bar{r}_k}{r_a} \quad (5)$$

де $\bar{r}_k = \frac{(r_k^A + r_k^B)}{2}$ – середньоарифметичне значень іонних радіусів катіонів А і В; r_a – значення іонного радіусу аніону.

Розрахунки для елементів, утворюючих конституційні мінерали ільменіту, показали, що співільне відношення розміру титану і низькоспінового заліза до розміру оксигену становить 0,605, для пари титан-високоспінове залізо – 0,673 (табл. 2).

Таблиця 2.

Відношення середньоарифметичного значення радіусів катіонів до радіусу аніону, які складають основні, додаткові та ймовірні мінерали ільменіту, фактор морфологічного наближення до ідеальної геометрії октаедричного КП і фактор толерантності

Мінерали	Формули	$\bar{r}_k = \frac{(r_k^+ + r_k^-)}{2}$	f_{m-n}	Значення толеранс-фактора
ільменіт	$Fe^{2+}_{nc}TiO_3$	0,605	4,31	0,71
	$Fe^{2+}_{vc}TiO_3$	0,673	16,03	0,77
гейкіліт	$MgTiO_3$	0,649	11,90	0,75
пірофаніт	$Mn^{2+}_{nc}TiO_3$	0,629	8,45	0,73
	$Mn^{2+}_{vc}TiO_4$	0,694	19,66	0,79
гематит	$Fe^{3+}_{nc}Fe^{3+}_{nc}O_3$	0,556	4,32	0,71
	$Fe^{3+}_{vc}Fe^{3+}_{vc}O_3$	0,637	9,83	0,71
	$Fe^{3+}_{nc}Fe^{3+}_{vc}O_3$	0,597	2,93	0,75
	$Fe^{3+}_{vc}Fe^{3+}_{nc}O_4$	0,597	2,93	0,67
кареліаніт	V_2O_3	0,629	8,45	0,71
корунд	Al_2O_3	0,54	7,41	0,71
есколаїт	Cr_2O_3	0,613	5,69	0,71
екандрюссит	$ZnTiO_3$	0,657	13,28	0,71
титанат нікелю	$NiTiO_3$	0,637	9,83	0,74
ніобат заліза	$Fe^{2+}_{nc}NbO_3$	0,633	9,14	0,69
	$Fe^{2+}_{vc}NbO_4$	0,702	21,03	0,74
оксид скандію	Sc_2O_3	0,718	23,79	0,71
Ca-Ti-мінал	$CaTiO_3$	0,762	31,38	0,85
Ca-Si-мінал	$CaSiO_3$	0,677	16,72	0,95
Mg-Si-мінал	$MgSiO_3$	0,565	2,65	0,84
цирконати (MeZrO ₃)	$Fe^{2+}_{nc}ZrO_3$	0,649	11,90	0,67
	$Fe^{2+}_{vc}ZrO_3$	0,718	23,79	0,73
	$MgZrO_3$	0,694	19,66	0,71
	$Mn^{2+}_{nc}ZrO_3$	0,673	16,03	0,69
	$Mn^{2+}_{vc}ZrO_3$	0,738	27,24	0,75
	$NiZrO_3$	0,681	17,41	0,70
	$ZnZrO_3$	0,702	21,03	0,72
	$CaZrO_3$	0,806	38,97	0,80

Фактор морфологічного наближення становить, відповідно, 4,13 і 16,03%. Для основних мінералів цей показник коливається від 2,93 (гематитовий мінал з тривалентним залізом у різноспіновому стані) до 19,66% (пірофанітовий з високоспіновим манганом). Отже, можемо зробити висновок, що октаедричні поліедри в структурі оксидів типу ільменіту, можуть легко утворюватись, оскільки фактор морфологічного наближення не перевищуватиме при цьому 20%.

Серед додаткових і ймовірних мінералів з двома типами катіонів легко можуть утворю-

вати октаедричний КП і, відповідно, входити до структури ільменіту за першим правилом Л.Полінга кареліаніт, корунд, есколаїт, екандрюссит, титанат нікелю, ніобат низькоспінового заліза, Ca-Si-мінал, Mg-Si-мінал, цирконати низькоспінового двовалентного заліза, нікелю, магнію та низькоспінового двовалентного мангану.

Ніобат з високоспіновим залізом, оксид скандію, цирконати заліза та мангану у високоспіновому стані, а також цирконат цинку можуть утворювати ільменітоподібні КП. Це підтверджують відомості про існування та до-

слідження деяких з них, наприклад, титанату цинку [1]. Двом із імовірних міналів – титанату та цирконату кальцію за показником f_{m-n} утворити типовий для ільменіту КП складно.

Перше правило Л.Полінга дуже часто розглядають разом з толеранс-фактором (або фактором толерантності) В.М.Гольдшмідта, який є класичним прикладом прогнозу існування структурного типу за відношенням радіусів катіонів і аніону в кристалах типу ABX_3 , де X – аніон.

В більшості підручників з кристалохімії фактор толерантності ілюструють на структурі перовськіту. Його ідеальна структура має кубічну комірку, в якій атоми А розташовані в кутах (КЧ=12), В – в центрі (КЧ=6), а X – в центрі граней. Оскільки комірка має форму кубу, то відстань А-Х повинна бути в $\sqrt{2}$ разів більшою в порівнянні з В-Х, тобто

$$r_A + r_X = \sqrt{2} \cdot (r_B + r_X) \quad (6)$$

Оскільки більшість перовськітів не кубічні, В.М.Гольдшмідт до формули (5) додав коефіцієнт t , який назвав фактором толерантності, тобто пристосованості:

$$r_A + r_X = t\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X) \quad (7)$$

Тоді з формули (6) толеранс-фактор визначається за формулою

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (8)$$

Структура перовськіту утворюється за умови, якщо значення t коливається в межах 0,90-1,06 (розрахунки за значеннями класичних іонних радіусів). Для мінералів групи ільменіту (гейкіліт, пірофаніт і власне ільменіт) фактор толерантності коливається в межах 0,76-0,79. Тобто, зменшення значення фактору обумовлює необхідність виникнення структури ільменіту [4]. В табл. 2 наведені значення толеранс-фактору, розраховані автором з використанням даних про іонні радіуси хімічних елементів за системою Р.Д.Шеннона і Ч.Т.Пруїтта для трикомпонентних оксидів (ABX_3) – основних, додаткових і ймовірних

міналів зі структурою ільменіту (координаційна формула – 6:6:4). Розрахунки також були проведені для міналів – простих оксидів з формулою A_2X_3 , взявши до уваги, що її можна представити у вигляді AAX_3 і прийняти за специфічний варіант структури ABX_3 . Особливої уваги заслуговує гематит. Завдяки можливості існування його іонів у високоспіновому та низькоспіновому стані, його структурну формулу можна представити чотирма варіантами. Перші два, коли іони заліза в структурі гематиту мають однаковий спіновий стан, інші два – коли в структурі присутні іони в різному спіновому стані, тобто структурна формула буде ABX_3 . Один з цих варіантів – коли в позиції А буде розташований іон високоспінового заліза, а в позиції В – низькоспінового, інший варіант – коли навпаки.

Таким чином, було встановлено, що для власне ільменіту значення t -фактору становлять 0,71 і 0,77, залежно від стану заліза в його складі – низькоспінового або високоспінового. Для основних міналів значення t коливається в межах 0,67-0,79. Для всіх додаткових міналів значення толеранс-фактору потрапляють саме в цей діапазон.

Серед імовірних міналів до вказаного інтервалу значень толеранс-фактору наближені цирконати двовалентних металів, за виключенням цирконату кальцію. Для нього та ще трьох міналів – кальцій-титанового, кальцій-кремнієвого та магній-кремнієвого – значення фактору t виходять за межі інтервалу, встановленого для основних міналів, і коливаються в діапазоні 0,80-0,95. В зв'язку з цим, автор розрахував значення толеранс-фактору для цих міналів, взявши до уваги координаційну формулу перовськітової структури – 12:6:6. Значення фізичних іонних радіусів кальцію, титану, кремнію, цирконію і оксогену були взяті відповідно до КЧ, тобто радіус кальцію для дванадцятої координації, а радіуси всіх інших – для шестерної. Отримані значення t для Са-Ті, Са-Si і Са-Zr міналів склали, відповідно, 0,97, 1,08 і 0,92. Для магній-кремнієвого міналу значення фактору t не було розраховане, оскільки в системі Р.Д.Шеннона і Ч.Т.Пруїтта відсутні відомості про фізичний іонний радіус магнію в дванадцятій координації.

Отже, кальцій-титановий, кальцій-кремнієвий, кальцій-цирконієвий і, вірогідно, магній-кремнієвий мінали зі структурою перовськіту мають значення толеранс-фактору, більш близькі до 1,0. Якщо ж вони матимуть структуру ільменіту, то значення фактору t буде проміжним між ідеальними ільменітом і перовськітом.

Таким чином, більшість запропонованих автором міналів можуть приймати структуру ільменіту і, відповідно, можуть входити до його складу. Останні чотири розглянуті мінали мають більшу схильність до утворення структури перовськіту, але їх входження до складу ільменіту також можливе, якщо взяти до уваги наступні припущення:

– присутність у ільменітовій структурі перовськітових фрагментів;

– часткова деформація структури ільменіту, обумовлена суттєвою різницею розмірів окремих фрагментів.

А.О.Новікова [2] наголошує, що, незважаючи на використання толеранс-фактору для опису структури ільменіту, наприклад, у роботі К.Ч.Лі, Р.Хонга та Ч.Тіана, цей показник є менш вагомим підґрунтям, оскільки лише структура перовськітів є тим унікальним випадком трикомпонентної сполуки, в якій співвідношення між довжинами двох типів зв'язків однозначно задається симетрією. В структурах інших типів є змінні координати позицій або змінні співвідношення між параметрами ґратки, що дозволяє забезпечувати нормальні довжини зв'язків в широкому діапазоні іонних радіусів катіонів. Наприклад, в гексагональній структурі ільменіту або α - NaFeO_2 , змінюючи співвідношення c/a , формально можна розташувати між шарами аніонів катіони різного розміру – від дрібних до крупних.

Автор цієї статті погоджується, що використання однакового підходу для опису перовськітової та ільменітової структури, незважаючи на те, що вони представлені трикомпонентними сполуками, вимагає більш широкого тлумачення фактору толерантності. Цьому буде присвячена одна з наступних статей.

Друге правило Л.Полінга вимагає для стабільності структури локального балансу

валентностей, тобто сума валентних зусиль (відношення валентності атома до його координаційного числа) всіх найближчих сусідів центрального атома повинна дорівнювати або бути приблизно рівною його власній валентності. За цим правилом заповнення сусідніх позицій з відхиленням від локального балансу більш ніж на 10-20% є дуже ускладненим.

Математично 2-е правило записують так:

$$z^- = \sum_i v_i = \sum_i \frac{z^+}{KЧ_i}, \quad (9)$$

де v_i – валентне зусилля i -катіону, яке дорівнює відношенню його заряду z^+ до координаційного числа $KЧ$; z^- – валентність аніону.

Для багатьох простих і деяких складних структур це правило виконується точно. Особливо коли утворюються правильні КП, в яких всі відстані від центру до вершин рівні.

Координаційна формула ільменіту, як було показано вище, має вигляд 6:6:4 (ABO_3). Тобто, катіони в позиціях А і В мають шестерну координацію, а оксоген – четверну. Отже, навколо його атома розташовані два атоми титану і два атоми заліза. Тоді за формулою (9) валентність оксогену дорівнює: $z^- = 2 \cdot (2/6) + 2 \cdot (4/6) = 2/3 + 4/3 = 6/3 = 2$. Для інших основних міналів друге правило Л.Полінга теж виконується:

1) для гейкіліту й пірофаніту розрахунки аналогічні наведеним для ільменіту;

2) для гематиту (Fe_2O_3), формулу якого можна представити як FeFeO_3 , координаційна формула аналогічна ільменітовій (6:6:4), тоді $z^- = 2 \cdot (3/6) + 2 \cdot (3/6) = 4 \cdot 1/2 = 2$ – теж відповідає валентності оксогену.

В зв'язку з тим, що у запропонованих додаткових і ймовірних міналів валентності катіонів аналогічні ільменіту або гематиту, друге правило Л.Полінга для них теж повністю виконується, тобто їх входження до структури ільменіту не буде її руйнувати.

Третє правило Л.Полінга полягає у зниженні стійкості кристалічних структур за наявності спільних ребер, а особливо спільних граней у координаційних полідрах, що їх складають. Правило базується на тому геометричному факті, що відстань між катіонами, які розташовані в центрах сусідніх КП, буде різ-

ною в залежності, чи мають вони спільні вершини, або ребра, або площини. Найменша відстань буде, коли спільними є грані поліедрів, найбільша – за умови спільності вершин. Наприклад, якщо для октаедричних поліедрів зі спільними вершинами відстань між катіонами прийняти за одиницю, то для поліедрів зі спільними ребрами й гранями відстань зменшиться і становитиме, відповідно, 0,71 і 0,58. Для тетраедричних поліедрів значення міжкатіонної відстані, відповідно, будуть 1,00, 0,53 і 0,33. Очевидно, що за умови такого зближення катіони будуть відштовхувати один одного і такі структури будуть нестабільними. Ілюстрацією 3-го правила є SiO_4 -тетраедри, які поєднуються один з одним у більшості структур силікатів лише вершинами.

Проте, з третього правила Л.Полінга існують виключення. Наприклад, політипні модифікації двооксиду титану – рутил (рис. 4), брукіт і анатаз. В їх структурах TiO_6 -октаедри

мають, відповідно два, три та чотири спільних ребра. Ще одне виключення – корунд (рис. 5). В його структурі октаедри AlO_6 поєднуються ребрами в кільця (шість в одному кільці), внаслідок чого виникає гексагональний візерунок плоскої сітки. Сусідні сітки мають пари граньов'язаних октаедрів, що обумовлює виникнення зигзагоподібних ланцюгів, витягнутих вздовж осі c . Наведені приклади показують, що в структурі мінералу можуть існувати координаційні поліедри зі спільними ребрами або гранями, але в такому випадку КП зазнають такої деформації, спричиняє максимальну відстань між катіонами. Здійснюється це за рахунок зменшення довжини спільних ребер. Наприклад, довжина ребра правильного кисневого октаедру в структурі більшості оксидів коливається в межах 2,7-2,9 Å, а в структурі корунду довжина ребер октаедрів, що мають спільні грані, становить 2,5 Å.

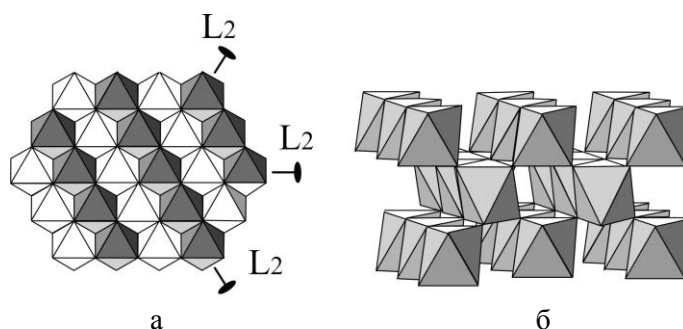


Рис. 4. Структура рутилу: а – шар гексагональної щільної упаковки, складеної з октаедричних порожнин; різні відтінки сірого – заселені титаном порожнини (вони витягнуті вдовж осі другого порядку); б – шаховий порядок заселених октаедричних поліедрів.

Оскільки ільменіт і корунд мають подібну структуру, а всі запропоновані автором додаткові та ймовірні мінали ізоструктурні з ними, третє правило Л.Полінга не виключає можливості їх входження до мінального складу ільменіту.

Четверте правило Полінга – високовалентні та невеликі катіони намагаються не мати спільних аніонів. Тобто, якщо в структурі існують декілька видів катіонів, то катіони з малими координаційними числами і більш високим зарядом схильні до упаковки, в якій їх

координаційні поліедри мали б найменшу кількість спільних вершин.

В структурі ільменіту та міналів, що розглядаються як можливі в його складі, присутні катіони лише трьох варіантів валентності – дво-, три- та чотиривалентні. Всі катіони мають однакову (шестерну) координацію. Отже, четверте правило Полінга не заперечує входження додаткових і ймовірних міналів до структури ільменіту. По-перше, $\text{КЧ}=6$ є не зовсім малою координацією – менше за неї є $\text{КЧ}=4$ та $\text{КЧ}=3$. По-друге, координаційні полі-

едри міналів з тривалентними катіонами (що є не дуже високою валентністю) заселені катіонами одного виду. По-третє, у випадку збільшення валентності (присутність у структурі чотиривалентних катіонів), вони мають спільні аніони лише в одній площині – паралельно

осям a і b , тобто в межах одного шару щільної упаковки, а між шарами (вздовж осі c) – високовалентні катіони не мають спільних аніонів, оскільки шари з чотиривалентними катіонами підстеляються й перекриваються шарами з двовалентними.

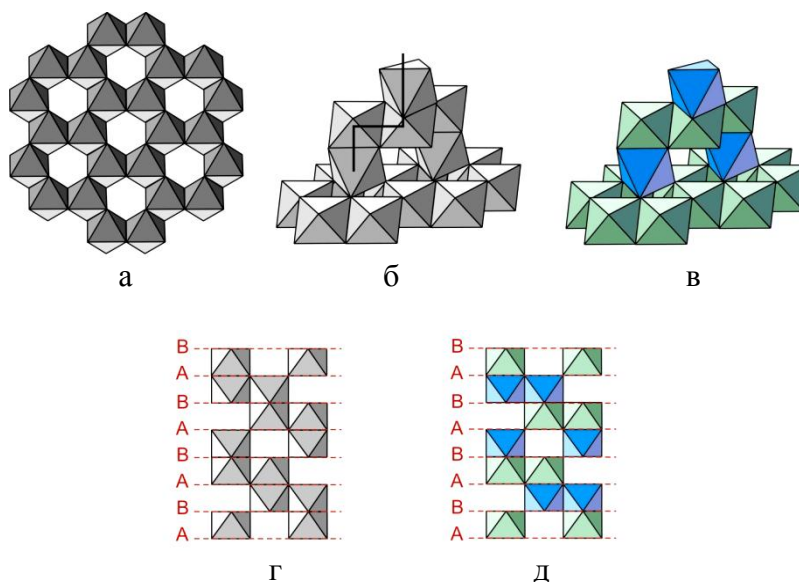


Рис. 5. Структура корунду (а, б, в) та ільменіту (в, д): а – будова шару, складеного заселеними октаедричними порожнинами; б, в – зигзагоподібні колонки октаедричних поліедрів з іонами алюмінію (б) та титану й заліза (в) в середині; г, д – схема заповнення октаедричних порожнин щільної гексагональної упаковки в структурі корунду (г) та ільменіту (д).

Поліедри: сірі – AlO_6 -октаедри; зелені – FeO_6 -октаедри; сині – TiO_6 -октаедри; А і В – шари іонів оксигену в щільній гексагональній упаковці.

П'яте правило Л.Полінга – число різних за конструкцією структурних фрагментів (КП) намагається досягнути мінімуму.

З наведеної вище інформації (1-е правило і толеранс-фактор) виходить, що більшість запропонованих додаткових і ймовірних міналів у складі ільменіту можуть утворювати октаедричні поліедри та ільменітову структуру. Відповідно, всі вони можуть входити до складу ільменіту, не порушуючи п'ятого правила Л.Полінга. Тобто, загальна структура буде складатись лише з одного типу координаційних поліедрів. Виключенням можуть стати Ca-Ti-, Ca-Si-, Mg-Si- і Ca-Zr-мінали, за умови що вони будуть входити до структури ільменіту як фрагменти з перовськітовою будовою. В

цьому випадку загальна структура буде мати два типи КП – октаедр і кубооктаедр.

Незважаючи на те, що п'яте правило багатьма дослідниками сприймається більше як загальна тенденція, виконання його додає аргументації при вирішенні питання про можливість входження до складу ільменіту того чи іншого міналу.

Висновки

Перше та п'яте правила Л.Полінга виконуються для більшості міналів; ускладненим буде входження до структури ільменіту титанату й цирконату кальцію, а також цирконату високоспінового марганцю. Значення толеранс-фактору підтверджують можливість легкого

входження до складу ільменіту більшості запропонованих додаткових та ймовірних міналів, за виключенням кальцій-титанового, кальцій-кремнієвого, магній-кремнієвого та кальцій-цирконієвого. Друге, третє і четверте правила виконуються без виключень.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. **Голдин Б.А., Рябков Ю.И., Ситников П.А. и др.** Синтез титанатов со структурой ильменита // Известия Коми научного центра Уральского отделения РАН.– 2011.– Вып. 4 (8).– С. 29-34.

Goldin B.A., Ryabkov Yu.I., Sitnikov P.A., et al. Synthesis of titanates with ilmenite structure // Review of Komi Science Center, Ural Branch RAS.– 2011.– V. 4 (8).– P. 29-34.

2. **Новикова А.А.** Объемные соотношения в морфотропных рядах сложных оксидов / Автореферат диссертации ... кандидата химических наук // Ростов-на-Дону: Изд.

Южного федерального университета.– 2014.– 24 с.

Novikova A.A. Volume relationships in morphotropic series of complex oxides. Abstract of dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences // Rostov-on-Don: Publishing house of the Southern federal university.– 2014.– 24 p.

3. **Павлишин В.І.** Основи кристалохімії мінералів // Київ: Вид. Київського національного університету, 1998.– 320 с.

Pavlyshyn V.I. Basics of crystal chemistry of minerals // Kyiv: Publishing house of Kyiv national university, 1998.– 320 p.

4. **Урусов В.С., Еремин Н.Н.** Кристаллохимия // Москва: Изд. Московского университета, 2005.– Ч. 2.– 125 с.

Urusov V.S., Eremin N.N. Crystal chemistry // Moscow: Publishing House of Moscow University, 2005.– Part 2.– 125 p.

ХАРИТОНОВ В.М. Якісний мінальний склад ільменіту з магматичних титанових руд за правилами Л.Полінга.

Резюме. В 1928 році Лайнус Полінг на основі емпіричних даних вивів п'ять правил, які узагальнюють закономірності будови іонних та іонно-ковалентних структур, і які виконуються для більшості кристалів. Перевірка можливості існування в складі ільменіту інших міналів крім гейкіліту, пірофаніту і гематиту, показує, що перше і п'яте правила, а також значення толеранс-фактору підтверджують легке входження більшості додаткових і ймовірних міналів. Виключення становлять – кальцій-титановий, кальцій-кремнієвий, магній-кремнієвий і кальцій-цирконієвий мінали. Друге, третє і четверте правила Л.Полінга виконуються без виключень.

Ключові слова: титанові руди, ільменіт, мінальний склад, правила Л.Полінга, толеранс-фактор

ХАРИТОНОВ В.Н. Качественный миальный состав ильменита из магматических титановых руд по правилам Л.Полинга.

Резюме. В 1928 году Лайнус Полинг на основании эмпирических данных вывел пять правил, обобщающих закономерности строения ионных и ионно-ковалентных структур, и которые выполняются для большинства кристаллов. Проверка возможности вхождения в состав ильменита других миалов кроме гейкилита, пирофанита и гематита показывает, что первое и пятое правила, а также значения толеранс-фактора подтверждают легкое вхождение большинства дополнительных и вероятных миалов. Исключения составляют — кальций-титановый, кальций-кремниевый, магний-кремниевый и кальций-циркониевый миалы. Второе, третье и четвертое правила Л.Полинга выполняются без исключений.

Ключевые слова: титановые руды, ильменит, минеральный состав, правила Л.Полинга, толеранс-фактор

KHARYTONOV V.M. Qualitative mineral composition of ilmenite from magmatic titanium ores in accordance with the rules of L.Poling.

Summary. The 1st rule of L.Poling states that the octahedral coordination polyhedra (OCP), that are typical for ilmenite structure, have cation radius relation to the radius of the anion (r_k/r_a) in the range of 0.41-0.73. Basing on geometric calculations, the author proposes to admit the value of this parameter to be equal 0.58. For chemical elements, representing the main minerals of ilmenite (Ti^{4+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) the value of r_k/r_a is in the range of 0.556-0.782. The values obtained for the elements that represent the majority of the additional and probable minerals – Nb^{4+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} are close to it. The values of the ratio of the radii Al^{3+}/O^{2-} and Si^{4+}/O^{2-} (lower of the interval) and Ca^{2+}/O^{2-} (up of the interval) are outside the interval.

To assess the probability of the presence of OCP in ilmenite the author has proposed to apply the factor of the morphological approach ($fm-n$), calculated using the formula $(r_k/r_a - 0.58)/0.58 \cdot 100$. If r_k/r_a was less than 0.58, the formula $((0.58 - r_k/r_a)/(r_k/r_a)) \cdot 100$ was used. $fm-n$ values for ilmenite, geikielite, pyrophanite and hematite forming elements do not exceed 20%, except for Fe^{2+} high spin and Mn^{2+} high spin. Provided $fm-n$ is $<20\%$ – OCP in ilmenite structure is easily formed; at $20\% < fm-n < 30\%$ – OCP is possible to be formed; when $fm-n$ is $>30\%$ – OCP formation is complicated. It was found that most of the considered chemical elements may form OCP, with the exception of two polyhedra – SiO_6 and CaO_6 – formation of which is difficult.

The author also fulfilled the definition of $fm-n$ taking into account the arithmetic mean value of the radii of the cations, as the ilmenite structure is described by the formula ABO_3 , where A and B are cations. As a result, it turned out that all major minerals are characterized by $fm-n$ value not exceeding 20%. Ilmenite structure can easily include the following additional and probable minerals V_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , $ZnTiO_3$, $NiTiO_3$, Fe^{2+} low-spin NbO_3 , $CaSiO_3$, $MgSiO_3$, Fe^{2+} low-spin ZrO_3 , $MgZrO_3$, Mn^{2+} low-spin ZrO_3 , $NiZrO_3$. Minerals Fe^{2+} high-spin NbO_4 , Sc_2O_3 , Fe^{2+} high-spin ZrO_3 , Mn^{2+} high-spin ZrO_3 , $ZnZrO_3$ can form OCP. Formation of two probable minerals typical for OCP ilmenite such as titanate and calcium zirconate is difficult by value $fm-n$.

The 1st rule of L.Poling is often treated together with t -factor (tolerance factor). Its value for the main minerals varies between 0.67-0.79. The values of this index also fall into this range for all the additional and most probable minerals. For minerals $CaZrO_3$, $CaSiO_3$, $CaTiO_3$, $MgSiO_3$ values of t -factor are above the upper limit of the interval.

The 2nd L.Poling rule requires local balance of valences for the stability of the structure. For additional and probable minerals this rule is generally followed fully because their cations valences are similar to ones of the main minerals of ilmenite.

The 3rd rule of L.Poling postulates a decrease in crystalline structures resistance given that there are common edges and faces in coordination polyhedrons forming them. Since ilmenite has a stable structure in case of common edges and faces of OCP, and all of the proposed additional and probable minerals have a similar structure to it, the third rule does not exclude the possibility of their becoming a part of ilmenite as minerals.

The 4th rule of L.Poling reads as follows: highly valent and medium-sized cations do not tend to have common anions. Two-, three-, and tetravalent cations are present in the structure of ilmenite and the considered minerals. They all have the same coordination. The fourth rule of L.Poling does not exclude the occurrence of additional and probable minerals in the ilmenite structure because: 1) the coordination number equal 6 is not a very small coordination; 2) for the minerals with trivalent cations coordination polyhedra are populated with cations of one type; 3) tetravalent cations have common anions in a single plane.

The 5th L. Poling rule states that the number of structural coordination polyhedra of various designs tends to a minimum. Most of the proposed minals in the composition of ilmenite can form OCP and ilmenite structure, that is why it will consist of only one type of coordination polyhedra.

Thus, the test on the possibility of entering other minals into ilmenite except geikielite, pyrophanite and hematite shows that the first and the fifth rules, as well as the values of t-factor confirm an easy comprisal of most of additional and probable minals in its composition. The exception is calcium-titanium, calcium-silicon, magnesium-silicon, and calcium-zirconium minals. The second, third and fourth rules of L. Poling are fulfilled without exception.

Key words: titanium ore, ilmenite, minals, rules of L. Poling, tolerance factor.

*Надійшла до редакції 24 березня 2016 р.
Представив до публікації професор Б.І.Пирогов.*