

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 548.3 : 547.21

© Д. чл. Е. Н. КОТЕЛЬНИКОВА,\* д. чл. С. К. ФИЛАТОВ,\* Н. В. ЧУКАНОВ\*\*

### ЭВЕНКИТ: СИММЕТРИЯ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ПОВЕДЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ

E. N. KOTELNIKOVA, S. K. FILATOV, N. V. CHUKANOV. EVENKITE: SYMMETRY, CHEMICAL COMPOSITION, IDENTIFICATION AND THERMAL BEHAVIOR

\* С.-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9; elena@ek7740.spb.edu

\*\* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка Московской обл.; chukanov@icp.ac.ru

A natural paraffin mineral, evenkite, was identified using X-ray powder diffraction and chromatography methods. It was revealed that evenkite is a polycrystalline orthorhombic solid solution. It consists of ten normal molecular paraffin homologues of various lengths and  $n$  numbers:  $C_nH_{2n+2}$ , with the  $n$  range from 19 to 28. The dominant  $C_{23}H_{48}$  homologue content makes about 30 %. X-ray diffraction studies at high temperatures was shown that the main stages and peculiarities of its thermal deformations and phase transitions are, in general, the same as for other rotator paraffin phases. There were distinguished five condensed states for evenkite: crystal (*cryst*), low-temperature rotator-crystal (*rot. 1*), intermediate rotator-crystal (*rot. 1 + 2*), high-temperature rotator-crystal (*rot. 2*) and liquid (*L*). Each of these states has a form of vibration-rotational molecular motion of its own. The dynamic model of structure of the rotator evenkite crystals has been confirmed by IR-spectroscopic data obtained under different temperatures.

### ВВЕДЕНИЕ

Природные углеводороды парафинового ряда  $C_nH_{2n+2}$ , как и большинство органических минералов, изучены очень слабо. В настоящее время надежно установлено примерно 40 органических минеральных видов, большинство представлено солями органических кислот; описано всего несколько углеводородов (гартит, динит, идриалит, карпатит, кратохвиллит, раваит, симонеллит, фиктелит, эвенкит), из которых только эвенкит является насыщенным. Важнейшей причиной, тормозящей развитие органической минералогии, на наш взгляд, является специфика строения, состава, фазового и агрегатного состояния природных органических соединений. Как правило, они представляют собой дисперсные механические и изоморфные смеси молекулярных кристаллических веществ и гомологов или аморфные образования, что затрудняет их идентификацию.

Природные парафины содержат обычно гомологи в диапазоне значений  $n = 17—37$  и представляют собой поликомпонентные композиции (изоморфные и механические смеси). Нами разработана методика идентификации сложных поликомпонентных парафиновых композиций с учетом многообразия их фазовых состояний (Котельникова и др., 1995, 1997; Чаженина и др., 1996; Филатов и др., 1997; Филиппова и др., 1998; Котельникова, Филатов, 1999, 2002). Методика включает в себя использование рент-

генографии, хроматографии, терморентгенографии и основывается на данных о термических деформациях, полиморфных превращениях и пределах изоморфных замещений индивидуальных парафиновых гомологов и их различных смесей известного молекулярного состава. При помощи разработанной методики диагностированы разнообразные по гомологическому составу и строению поликомпонентные парафиновые композиции геологического, биологического и технологического происхождения, а также изучены их термические деформации и фазовые переходы (Котельникова и др., 1995; Котельникова, Филатов, 2002; Котельникова и др., 2003, и др.). Особое место среди изученных нами парафиновых композиций занимает эвенкит — единственный представитель углеводородов парафинового ряда  $C_nH_{2n+2}$ , описанный как минеральный вид.

#### ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭВЕНКИТА

Эвенкит был найден и впервые описан А. В. Скропышевым (1953). В одном из береговых отложений р. Нижней Тунгуски на контакте туфовой толщи с туфowo-лавоовой он обнаружил небольшое рудное тело полиметаллического состава. Рудное тело имеет жилообразную форму; мощность колеблется от 10 до 40 см, по простиранию тело прослеживается всего на 7 м; контакты с вмещающими породами нечеткие. Минеральный состав рудного тела следующий: рудные минералы — пирит, пирротин, сфалерит, галенит, халькопирит; нерудные минералы — кальцит, халцедон, кварц. Все перечисленные минералы как бы цементируют слегка раздробленную вмещающую породу, представляющую собой мандельштейн, состоящий из темно-бурого разложенного стекла и тонких пластинок плагиоклаза. Главным рудным минералом является пирит. Нерудные минералы заполняют пространство между рудными минералами. Кальцит в виде бесформенных зерен располагается в непосредственной близости от рудных минералов. Халцедон выполняет трещины, пересекающие как рудные минералы, так и кальцит. В халцедоне наблюдаются кварцевые жеоды до 30 мм в поперечнике. Стенки жеод покрыты мелкими кристаллами прозрачного кварца, а в самих жеодах был обнаружен необычный для рудных жил минерал, который А. В. Скропышев (1953) предложил назвать эвенкитом.

Эвенкит представлен прозрачными, бесцветными или слегка желтоватыми пластинками, он имеет восковой блеск и совершенную «слидоподобную» спайность, проявляющуюся параллельно поверхности пластинок. Твердость низкая, примерно 1; удельный вес  $0.873 \text{ г/см}^3$ . Эвенкит быстро и без остатка растворяется в иммерсионных эфирных жидкостях, поэтому его показатели преломления определялись в жидкостях из масел:  $n_g \cong 1.553$ ,  $n_m \cong n_p \leq 1.504$ ,  $n_g - n_p \cong 0.050$ .

Эвенкит является органическим минералом и относится к группе углеводородов, поскольку, по данным химического анализа, в его состав входят только углерод (85.43 мас.%) и водород (14.99 мас.%). А. В. Скропышев (1953) приводит приближенную формулу эвенкита  $C_{21}H_{42}$ , которая не соответствует общей формуле углеводородов парафинового ряда  $C_nH_{2n+2}$ .

Ссылаясь на данные других исследователей, А. В. Скропышев (1953) отмечает, что похожие на эвенкит образования были найдены в разных частях земного шара: в Венгрии в глинистых породах; в Англии, в Глеморганшире, близ Мерсир-Тидвилл в карбонатных породах вместе с железными рудами; на Сицилии, близ Патерно в пузырчатых полостях базальтовой лавы у Этны, и в ряде других мест.

Состав и свойства эвенкита неоднократно уточнялись. В. И. Михеев (1957) приводит для образца, найденного А. В. Скропышевым, другую формулу  $C_{21}H_{48}$ , также не отвечающую общей формуле парафинов; он же впервые провел рентгенографическое изучение эвенкита и предположил для него моноклинную сингонию, несмотря на то что рентгенограмма не была проиндексирована. Эти же данные об эвенките входят в банк ICPDF (карточка 13-675), а также в минералогический справочник М. Флейшера (1990). В более ранний справочник Х. Штрунца (1962) эвенкит попал с первоначаль-

ной формулой  $C_{21}H_{42}$ , предложенной А. В. Скропышевым (1953). Позднее Х. Штрупцем и Р. Контагом (1965) эвенкит был описан как аналог нормального (цепочечного) парафина *n*-тетракозана  $C_{24}H_{50}$  и проиндцирован как моноклинный, что весьма странно для природных парафинов, обычно представляющих собой ромбические твердые растворы (Филатов, Котельникова, 1993; Чаженгина и др., 1996). Данные об эвенките, приведенные в картотеке ICPDF (карточка 28-2004) и в Минералогической энциклопедии (Минералогическая..., 1985), тоже вызывают сомнения, поскольку в обоих случаях для эвенкита приводится формула  $C_{24}H_{50}$  и указана моноклинная сингония.

Нами был исследован образец эвенкита из коллекции А. В. Скропышева; образец предоставлен Н. Г. Соколовой (Санкт-Петербургский государственный горный институт).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Идентификация эвенкита осуществлялась методами газовой хроматографии и рентгенографии, поведение эвенкита при нагревании изучалось методами терморентгенографии и инфракрасной спектроскопии.

Рентгенографирование при комнатной температуре осуществлялось на дифрактометре ДРОН-2.0, излучение  $Cu_{K\alpha}$ . Образец готовился стандартным способом из спиртовой суспензии по методике, описанной в Руководстве... (1975). Номер *n* преимущественного гомолога изоморфной смеси или номера *n* преимущественных гомологов механической смеси *n*-парафинов можно определить, исходя из величины параметра *c*. Однако из-за больших значений параметров *c* *n*-парафинов (десятки ангстрем) пики типа 00*l* располагаются в области очень малых углов скольжения  $2\theta$ , и это приводит к большой ошибке при определении величины параметра *c*. Поэтому рентгенографически номер преимущественного гомолога *n* в эвенките определялся безэталонным способом — по расстоянию ( $\Delta 2\theta$ ) между двумя первыми рефлексам типа 00*l* (002 и 004) с использованием эмпирической формулы  $c_n = (n \times 2.54 \text{ \AA}) + 3.60 \text{ \AA}$ , где  $c_0 = 2.54 \text{ \AA}$  — период одного плоского алифатического зигзага. Предлагаемая методика подробно изложена в монографии Е. Н. Котельниковой и С. К. Филатова (2002). Она была успешно опробована при идентификации многих природных и синтетических парафиновых композиций (Котельникова и др., 1995, 1997, 2003; Котельникова, Филатов, 2002, и др.).

Хроматографический анализ проводился на хромато-масс-спектрометре фирмы Hewlett Packard HP5972 с хроматографом HP5890 (аналитики Г. Л. Густалева и Ю. П. Севрюков, Институт токсикологии, Санкт-Петербург). Газовый хроматограф снабжен капиллярной кварцевой колонкой HP-5 длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм. Внутренние стенки колонки покрыты жидким слоем силиконового полимера (силоксан Si—O—CH); толщина слоя 0.25 мкм. В качестве испарителя применялся гелий, разогретый до температуры 250 °С.

Терморентгенографические исследования осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3, оснащенный высокотемпературной приставкой КРВ-1100, в атмосфере воздуха; излучение  $Cu_{K\alpha}$ . Температура измерялась ртутным термометром, подведенным к образцу через небольшое отверстие в крышке камеры. Рентгенограммы снимались от комнатной температуры до плавления вещества с шагом по температуре — десятки доли градуса. Для введения поправок в значения углов скольжения  $2\theta$  использовалась эталонная дебаеграмма эвенкита, полученная в результате предварительных исследований в комнатных условиях (ДРОН-2.0) с внутренним эталоном (германием). Расчет параметров элементарной ячейки эвенкита проводился при всех температурах исследования методом наименьших квадратов на персональном компьютере.

Исследование эвенкита методом инфракрасной спектроскопии проводилось на спектрофотометре Specord 75 IR в диапазоне длин волн 400—4000  $cm^{-1}$ . Температурная зависимость изучена в диапазоне волновых чисел 680—740  $cm^{-1}$ , при спектральной ширине щели не более 1  $cm^{-1}$ , в температурном интервале 14.7—45.5 °С с шагом по температуре от 0.2 до 2.0 °С (в среднем 0.7 °С).

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЭВЕНКИТА

Методика идентификации парафиновых композиций, основанная на сочетании методов хроматографии и рентгенографии, позволяет определить: гомологический состав смеси и характер распределения гомологов по числу атомов углерода, содержащихся в их молекулах; механическую или изоморфную природу смеси; номер  $n$  преимущественного гомолога изоморфной смеси и номера  $n$  преимущественных гомологов компонентов механической смеси; примерный разброс гомологов по номерам  $n$  в смесях разной природы; фазовое состояние и полиморфную модификацию твердого раствора.

**Хроматография.** По данным газовой хроматографии, эвенкит состоит преимущественно из нормальных парафиновых гомологов — 98.02 %; оставшиеся 1.98 % приходятся на долю изо- и циклопарафинов. Как видно на хроматограмме эвенкита, данный природный парафин представляет собой поликомпонентную (десятикомпонентную) смесь из 5 четных и 5 нечетных гомологов (четность числа  $n$ ) в диапазоне значений  $n = 19$ —28 (рис. 1). При этом распределение нормальных гомологов по числу атомов углерода, содержащихся в их молекуле (число  $n$ ), весьма близко к симметричному, а максимум распределения нормальных парафинов соответствует гомологу с  $n = 23$ . Коэффициент нечетности близок к единице:  $\text{НЧ/Ч} = 52.38/45.64 = 1.148 \approx 1.15$ . Обычно такой коэффициент нечетности свидетельствует о высокой степени преобразованности (метаморфизма) природных парафинов (Вассоевич, 1986; Баженова и др., 2000).

**Рентгенография.** На дифрактограмме эвенкита отчетливо проявилась одна система кратных рефлексов типа  $00l$  ( $l = 2, 4, 6$  и  $8$ ). Это свидетельствует о том, что эвенкит представляет собой гомогенный твердый раствор. Рефлексов типа  $00l$  проявилось сравнительно много, при этом пики  $00l$  достаточно узкие, что позволяет предположить не очень большой разброс гомологов, входящих в состав эвенкита как поликомпонентного твердого раствора. На рентгенограмме присутствуют также рефлексы  $hkl$ , в том числе  $110$  и  $200$ , характерные для двухслойной ромбической ячейки парафинов. Параметры и объем ромбической ячейки эвенкита:  $a = 7.474(1)$ ,  $b = 4.980(1)$ ,  $c = 65.85(3)$  Å и  $V = 2450(2)$  Å<sup>3</sup>; пространственная группа  $Pbcm$ ;  $Z = 4$ .

Как известно, твердые растворы парафинов с  $n = 17$ —24 при низких температурах обычно кристаллизуются в ромбической модификации независимо от четности (симметрии) смешиваемых компонентов — нечетные ромбические компоненты и четные триклинные компоненты (Филатов, Котельникова, 1993; Чаженгина и др., 1996; Котельникова и др., 1997, и др.). Установлено, что если образуется твердый раствор, содержащий заметное количество примесных молекул, то он оказывается ромбическим независимо от того, смешивается ли ромбический компонент с ромбическим, ромби-

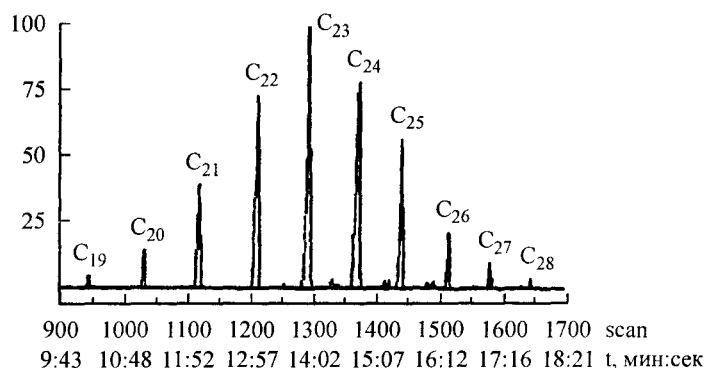


Рис. 1. Хроматограмма эвенкита.

Fig. 1. Chromatogram of evenkite.

ческий с триклинным или триклинный с триклинным. Область существования триклинных твердых растворов весьма ограничена, составляет 2—3 %, в редких случаях достигает 8 %; она расположена вблизи триклинных компонентов систем. Результаты предпринятых в последнее время исследований длинноцепочечных четных (моноклинных) *n*-парафинов с *n* = 28, 30 и 32 позволяют считать, что изоморфизм в моноклинной фазе, так же как и в триклинной фазе, весьма ограничен (менее 7 %) (Платонова и др., 2003). Этим объясняется «ромбичность» природных парафинов, содержащих в своем составе значительное количество примесных молекул. Поэтому вполне закономерен тот факт, что эвенкит кристаллизуется в ромбической (*Or*) модификации.

Профиль дифракционного максимума 110 и положение максимума 200 свидетельствуют о том, что при комнатной температуре эвенкит существует в кристаллическом состоянии (фаза *Or<sub>cryst</sub>*).

Расстояние  $\Delta 2\theta$  между рефлексами 002 и 004 соответствует гомологам с номерами *n* = 23 и 24. Если учесть то обстоятельство, что при определении номера преимущественного гомолога всегда наблюдается небольшое смещение по *n* в сторону более длинноцепочечного компонента (Филатов, Котельникова, 1993; Котельникова, Филатов, 2002, и др.), то можно считать, что преимущественным гомологом поликомпонентного твердого раствора *n*-парафинов является гомолог с *n* = 23.

Таким образом, по данным *хроматографии* и *рентгенографии*, эвенкит представляет собой поликомпонентный ромбический кристаллический твердый раствор *n*-парафинов. Поскольку преимущественным гомологом эвенкита является гомолог *n* = 23 и содержание этого гомолога (30.49 %) в смеси из 10 компонентов в три раза превышает десятую долю, можно считать справедливой для эвенкита формулу  $C_{23}H_{48}$ .

#### ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭВЕНКИТА

В основу интерпретации поведения эвенкита при нагревании положены результаты терморентгенографического изучения синтетических парафиновых гомологов с *n* = 17—24 и их разнообразных бинарных и тройных смесей в широких диапазонах гомологического состава и температуры (Филатов и др., 1993, 1997; Чаженгина и др., 1996; Котельникова и др., 1997; Филиппова и др., 1998; Котельникова, Филатов, 1999, 2002; Chazhengina e. a., 2003, и др.). Известно, что *n*-парафины являются типичными представителями ротационных кристаллов, т. е. могут существовать в ротационно-кристаллическом состоянии (Китайгородский, 1971; Doucet e. a., 1981, 1984; Denicolo, 1983; Filatov e. a., 1985, 1989, 1991; Котельникова, Филатов, 2002, и др.).

Переход *n*-парафинов в ротационно-кристаллическое состояние может быть вызван, например, нагреванием и связан с изменением формы теплового движения молекул вокруг своих осей за счет потери молекулами фиксированной ориентации в структуре.

К настоящему времени установлены следующие типы твердого фазового состояния *n*-парафинов, для каждого из которых характерна своя форма теплового колебательно-вращательного движения молекул (Филатов и др., 1993, 1997; Котельникова и др., 1997; Филиппова и др., 1998; Котельникова, Филатов, 2002; Chazhengina e. a., 2003): кристаллическое состояние (*cryst*) — характеризуется крутильными колебаниями молекул относительно эквивалентных (фиксированных) положений равновесия; низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (*rot. 1*) — характеризуется хаотически-крутильными колебаниями молекул относительно определенных, меняющихся во времени положений равновесия; промежуточное (между низко- и высокотемпературными типами) ротационно-кристаллическое состояние (*rot. 1 + 2*) — характеризуется смешанным типом теплового движения, т. е. комбинаций хаотически-крутильных колебаний одних (относительно длинных) молекул и вращения других (относительно коротких) молекул в пределах одной структуры; высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (*rot. 2*) — характеризуется свободным вращением молекул вокруг своих осей.

Ниже приводятся результаты экспериментального изучения фазовых превращений и подвижности цепочечных молекул эвенкита методами терморентгенографии и инфракрасной спектроскопии при разных температурах исследования. В соответствии с ротационной природой *n*-парафинов термические деформации и полиморфные превращения эвенкита также рассмотрены как функции теплового колебательно-вращательного движения молекул, входящих в состав эвенкита — поликомпонентного твердого раствора из молекул разной длины и четности.

**Терморентгенография.** Эксперимент показал, что эвенкит претерпевает такие же этапы термических деформаций и фазовых превращений, как и бинарные ромбические твердые растворы синтетических парафинов, состоящие из относительно коротких (*short*) и относительно длинных (*long*) молекулярных компонентов (Котельникова и др., 1997; Филатов и др., 1997; Филишова и др., 1998, и др.). Температурная зависимость параметров и объема ромбической и гексагональной ячеек эвенкита показана на рис. 2. Для удобства параметр *a* ромбической ячейки представлен в форме  $a/\sqrt{3}$ , в которой он равен параметру *a* гексагональной ячейки в случае достижения равенства между параметрами  $a/\sqrt{3} = b$ .

На начальном этапе нагревания структура эвенкита испытывает лишь небольшое термическое расширение: все параметры ромбической ячейки монотонно увеличиваются.

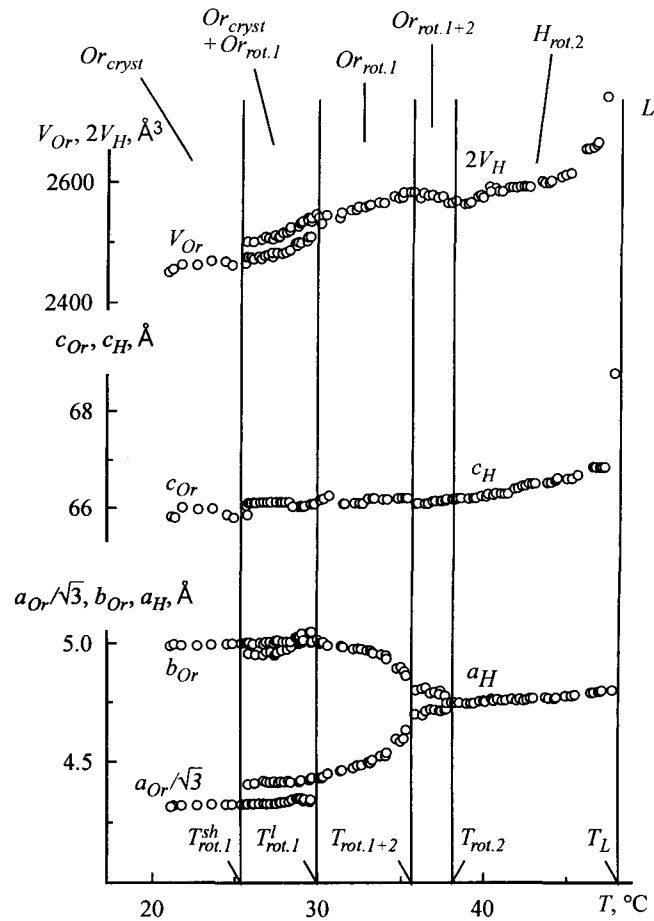


Рис. 2. Зависимость параметров и объема ромбической и гексагональной ячеек эвенкита от температуры. Обозначения фаз см. в тексте.

Fig. 2. Dependence of parameters and the volume of orthorhombic and hexagonal unit cells of evenkite on the temperature (explanation of phases — in text).

При достижении температуры  $T_{rot.1}^{sh} = 26.3$  °С, т. е. температуры начала распада твердого раствора вследствие полиморфного превращения, зафиксировано скачкообразное изменение параметров и объема  $V$  ромбической ячейки для части вещества, выделившегося в самостоятельную фазу (рис. 2). При этом в дифракционной картине эвенкита наблюдаются изменения, типичные для расплавившихся бинарных твердых растворов  $n$ -парафинов: раздваивается пик 200, уширяется пик 110, уменьшается интенсивность пиков типа 00 $l$ .

В соответствии с интерпретацией такого же скачка и таких же изменений дифракционной картины у бинарных твердых растворов (Филатов и др., 1993, 1997; Котельникова и др., 1995; Филиппова и др., 1998, и др.) можно считать, что в случае эвенкита для части вещества осуществился переход из кристаллического состояния (ромбическая фаза  $Or_{cryst}$ ) в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (ромбическая фаза  $Or_{rot.1}$ ): при достижении температуры  $T_{rot.1}^{sh}$  более короткие (легкие) молекулы переходят в режим хаотически-крутильных колебаний (состояние  $rot. 1$ ), в то время как более длинные (тяжелые) молекулы еще продолжают совершать крутильные колебания относительно фиксированных положений равновесия (состояние  $cryst$ ).

В интервале температур  $T_{rot.1}^{sh} - T_{rot.1}^i$  фазы  $Or_{rot.1}$  и  $Or_{cryst}$  существуют совместно. Двухфазная область ( $Or_{rot.1} + Or_{cryst}$ ) диагностируется по присутствию на рентгенограмме раздвоенных и уширенных рефлексов 200 и 110 (рис. 3). По мере увеличения температуры содержание фазы  $Or_{rot.1}$  нарастает, а содержание фазы  $Or_{cryst}$  уменьшается. В соответствии с этим изменяется относительная интенсивность пиков разных фаз (рис. 3). Полиморфное превращение  $Or_{cryst} \rightarrow Or_{rot.1}$  заканчивается при температуре  $T_{rot.1}^i = 29.7$  °С (рис. 2). Все молекулы, в том числе и длинноцепочечные, переходят в режим хаотически-крутильных колебаний; твердый раствор вновь гомогенизируется, но уже в фазе  $Or_{rot.1}$ .

Дальнейшее нагревание эвенкита приводит к интенсивному сближению величин параметров  $a/\sqrt{3}$  и  $b$ , однако при температуре  $T_{rot.1+2} = 35.8$  °С существенно изменяется наклон кривых их температурной зависимости — наблюдается перегиб и происходит заметное замедление сближения величин  $a/\sqrt{3}$  и  $b$  (рис. 2). Продолжая проводить аналогию с бинарными твердыми растворами, приходим к заключению: произошел фазовый переход из низкотемпературного ротационно-кристаллического состояния (ромбическая фаза  $Or_{rot.1}$ ) в промежуточное ротационно-кристаллическое состояние (ромбическая фаза  $Or_{rot.1+2}$ ). Переход в фазу  $Or_{rot.1+2}$  объясняется достижением более легкими (короткими) молекулами полного вращения при температуре  $T_{rot.1+2}$  с сохранением хаотически-крутильного характера колебаний более тяжелыми (длинными) молекулами. Комбинация из двух типов теплового движения молекул осуществляется в пределах одной структуры и реализуется в тех случаях, когда в структуре присутствуют молекулы разного сорта (напри-

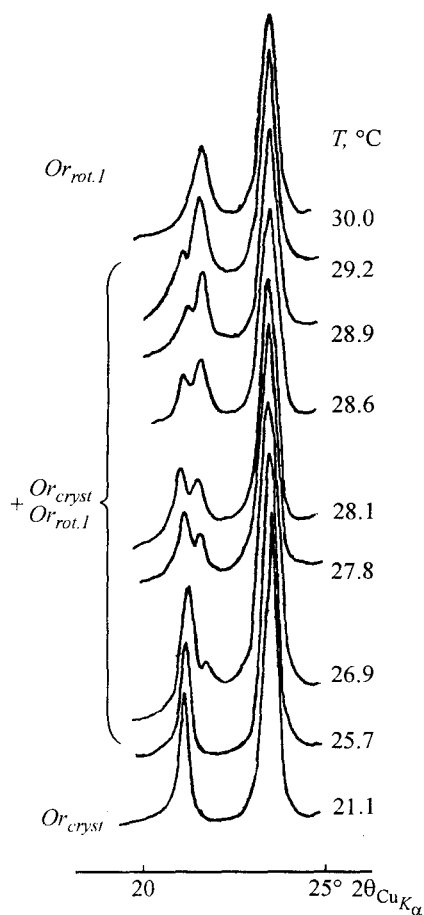


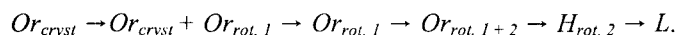
Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм эвенкита, снятые при разных температурах.

Fig. 3. Fragments of the X-ray powder evenkite diffraction patterns fixed under different temperatures.

мер, разной длины). Поэтому неудивительно, что в случае эвенкита (поликомпонентного твердого раствора) промежуточное ротационно-кристаллическое состояние проявилось весьма отчетливо и в сравнительно широком интервале температур 35.8—37.7 °С (рис. 2).

Завершением твердофазовых превращений эвенкита является достижение всеми молекулами свободного вращения при температуре  $T_{rot.2} = 37.7$  °С. При этой температуре достигается равенство между параметрами  $a/\sqrt{3}$  и  $b$ , что соответствует переходу твердого раствора из промежуточного ротационно-кристаллического состояния (ромбическая фаза  $Or_{rot.1+2}$ ) в высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (гексагональная фаза  $H_{rot.2}$ ) (рис. 2). Эвенкит существует в фазе  $H_{rot.2}$  (рис. 2) в весьма широком температурном интервале 37.7—48.8 °С. Дальнейшее нагревание приводит к плавлению вещества ( $T_L = 48.8$  °С).

Таким образом, фазовые превращения эвенкита осуществляются в той же последовательности, что и фазовые превращения ромбических бинарных твердых растворов *n*-парафинов:



Следует отметить, что температурные интервалы области распада гомогенного твердого раствора в процессе его полиморфного превращения из кристаллического состояния в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (двухфазная область  $Or_{cryst} + Or_{rot.1}$ ) и области существования твердого раствора в промежуточном ротационно-кристаллическом состоянии (фаза  $Or_{rot.1+2}$ ) значительно шире, чем температурные интервалы соответствующих областей у изученных ранее бинарных твердых растворов. В этих особенностях термических превращений эвенкита раскрывается гомологическое разнообразие эвенкита как поликомпонентного твердого раствора, а также содержится яркое подтверждение справедливости выделения еще одного — промежуточного — ротационно-кристаллического состояния *n*-парафинов ( $rot.1 + 2$ ) и представлений о нем как о состоянии, в котором реализуется смешанный тип теплового движения молекул (крутильные колебания и вращение) в пределах одной структуры (Филатов и др., 1997; Котельникова, Филатов, 2002).

**Инфракрасная спектроскопия.** Обзорный ИК-спектр эвенкита, снятый при температуре 30 °С, соответствует ромбической модификации *n*-парафина (Loginov e. a., 1979). Температурная зависимость ИК-спектров изучена в области маятниковых колебаний (rocking vibrations) групп  $CH_2$  (диапазон волновых чисел 680—740  $cm^{-1}$ ) в температурном интервале 14.7—45.5 °С. Получено 42 ИК-спектра; шаг по температуре в наиболее протяженном температурном интервале исследования (19.8—41.1 °С) составлял 0.2—1.1 °С, а в двух узких интервалах (14.7—19.8 и 41.1—45.5 °С) составлял 2.0—2.5 °С. На рис. 4 приведено шесть наиболее характерных ИК-спектров эвенкита, снятые при разных температурах 22.4 (*a*), 29.0 (*b*), 30.0 (*в*), 32.0 (*г*), 33.9 (*д*) и 45.5 (*e*) °С.

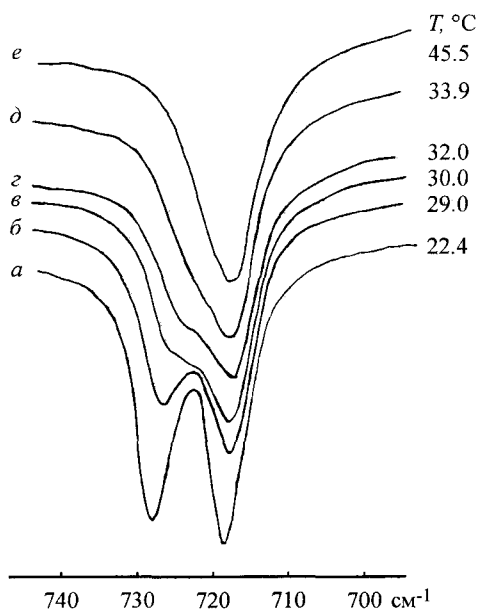


Рис. 4. Инфракрасные спектры эвенкита в области 680—740  $cm^{-1}$ , снятые при температурах (°С): 22.4 (*a*), 29.0 (*b*), 30.0 (*в*), 32.0 (*г*), 33.9 (*д*) и 45.5 (*e*).

Fig. 4. IR spectra of evenkite in the 680—740  $cm^{-1}$  range, fixed under temperatures (°C): 22.4 (*a*), 29.0 (*b*), 30.0 (*в*), 32.0 (*г*), 33.9 (*д*) и 45.5 (*e*).



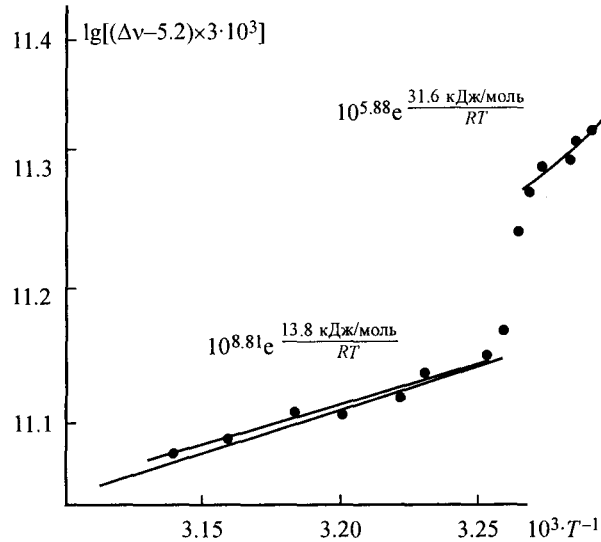


Рис. 5. Зависимость величины  $\lg[(\Delta\nu-5.2) \times 3 \cdot 10^3]$  от температуры ( $10^3 \times T^{-1}$ ) по данным ИК-спектроскопии эвенкита. Пояснения в тексте.

Fig. 5. Dependence of the  $\lg[(\Delta\nu-5.2) \cdot 3 \cdot 10^3]$  value on temperature ( $10 \cdot T^{-1}$ ) according to the IR-spectroscopy of evenkite (explanation in text).

При температуре ниже  $30^\circ\text{C}$  в области маятниковых колебаний наблюдается хорошо разрешенный дублет из двух фойгтовских компонент (рис. 4, а, б), отвечающий двум неэквивалентным молекулам в элементарной ячейке; выше этой температуры — асимметричный синглет, ширина которого (величина  $\Delta\nu$ ) сильно зависит от температуры (рис. 4, в, д). Важно отметить, что последний синглет не может быть представлен как суперпозиция малого числа простых фойгтовских контуров.

По данным терморентгенографии, при температуре  $29.7^\circ\text{C}$  заканчивается полиморфное превращение эвенкита из кристаллического состояния (фаза  $Or_{cryst}$ ) в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (фаза  $Or_{rot.1}$ ) (рис. 2). Отсюда следует, что данные терморентгенографии и инфракрасной спектроскопии весьма удовлетворительно согласуются между собой, особенно если принять во внимание то, что предыдущий по температуре ИК-спектр был получен при  $29.0^\circ\text{C}$  (рис. 4, б).

Зависимость величины  $\Delta\nu$  от температуры ( $T$  К) в координатах  $[\lg(\Delta\nu-\Delta\nu_0), T^{-1}]$  показана на рис. 5. Величина  $\Delta\nu$  — это ширина полосы на половине высоты, а  $\Delta\nu_0$  — часть ширины, равная  $5.2\text{ см}^{-1}$ , не зависящая от температуры (Чуканов, 1991). Температурная зависимость величины  $\Delta\nu$  в этих координатах характеризуется двумя линейными участками, из чего следует, что главный вклад в зависимость ширины линии от температуры вносит реориентация, происходящая с преодолением энергетического барьера (Golovina e. a., 2002). Из наклонов этих участков можно определить энергетические барьеры реориентации (вращения):  $31.6$  и  $13.8$  кДж/моль при  $30$ — $33$  и  $34$ — $45.5^\circ\text{C}$  соответственно.

В интервале температур  $33$ — $34^\circ\text{C}$  (рис. 5) скачком изменяется величина барьера вращения, что может указывать на смену механизма реориентации, т. е. на фазовый переход. Аномально низкие (на несколько порядков ниже частоты колебаний) предэкспоненциальные (pre-exponential) множители соответствуют, очевидно, не локальным, а кооперативным (с одновременным участием многих степеней свободы) процессам с характерными временами порядка  $10^{-6}$  и  $10^{-9}$  с соответственно.

Полоса маятниковых колебаний при температуре выше  $34^\circ\text{C}$  представляет собой асимметричную полосу, а не суперпозицию нескольких. Это согласуется с тем, что после перехода эвенкита в промежуточное ротационно-кристаллическое состояние

(ромбическая фаза  $Or_{rot. 1+2}$ ) при температуре 35.8 °С (данные терморентгенографии) тепловые движения молекул разной длины осуществляются в пределах одной структуры, но различаются по форме — хаотически-крутильные колебания одних молекул и вращение других молекул (Котельникова и др., 1997; Филатов и др., 1997).

Переход эвенкита в высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (гексагональная фаза  $H_{rot. 2}$ ), по данным терморентгенографии, осуществляется плавно без скачка объема и других параметров. В соответствии с этим полоса маятниковых колебаний постепенно приобретает симметричный вид (рис. 4, *e*). Аналогичные результаты нами были получены при сравнительном изучении методами инфракрасной спектроскопии и терморентгенографии некоторых бинарных твердых растворов *n*-парафинов (Dančuk e. a., 2002; Puchkovska e. a., 2002).

Таким образом, привлечение инфракрасной спектроскопии позволило оценить энергетические барьеры колебательно-вращательного теплового движения молекул в различных температурных интервалах, соответствующих, по данным терморентгенографии, разным типам твердых фазовых состояний эвенкита.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы выявляет стремительно нарастающий интерес к парафинам как к типичным и самым распространенным в природе представителям ротационных кристаллов, как к важнейшим компонентам нефтей и нефтепродуктов, как к соединениям, участвующим во многих геологических, биологических и технологических процессах, как к объектам, на основе которых создаются разнообразные композиционные материалы. Тем большее сожаление вызывает факт отсутствия сколько-нибудь надежных сведений о кристаллохимии и минералогии природных углеводородов парафинового ряда. В этом отношении весьма показательна приведенная здесь история изучения эвенкита.

Для систематического изучения природных парафинов, представляющих собой поликомпонентные твердые растворы или смеси твердых растворов из гомологов разной длины и строения, нами прежде всего была разработана методика идентификации таких сложных парафиновых композиций (Котельникова, Филатов, 2002). В этой связи необходимо еще раз подчеркнуть, что в основу диагностики поликомпонентных парафиновых композиций и интерпретации их фазовых превращений во всем температурном интервале существования в природе легли результаты экспериментального кристаллохимического изучения синтетических нормальных парафинов и их разнообразных смесей известного молекулярного состава в различных твердых фазовых состояниях: кристаллическом (*cryst*), низкотемпературном ротационно-кристаллическом (*rot. 1*), промежуточном ротационно-кристаллическом (*rot. 1 + 2*) и высокотемпературном ротационно-кристаллическом (*rot. 2*). В данной работе были продемонстрированы возможности предлагаемой методики на примере экспериментального изучения эвенкита — единственного парафина, признанного как минеральный вид в справочной литературе. Кратко перечислим основные результаты.

По данным рентгенографии и хроматографии, эвенкит представляет собой поликомпонентный твердый раствор из десяти молекулярных парафиновых гомологов разной длины и четности (строения) в диапазоне значений  $n = 19—28$ . При комнатной температуре эвенкит существует в кристаллической ромбической фазе  $Or_{cryst}$ . Весьма значительное относительное содержание (около 30 %) преимущественного гомолога ( $n = 23$ ) явилось основанием для написания формулы эвенкита в виде  $C_{23}H_{48}$ . Трудности в определении соотношения углерода и водорода у такого сложного по гомологическому составу твердого раствора, каким оказался эвенкит, явились, на наш взгляд, основной причиной неверной записи химической формулы этого минерала  $C_{21}H_{42}$  (Скропышев, 1953),  $C_{21}H_{48}$  (Михеев, 1957) и  $C_{24}H_{50}$  (Штрунц, Контаг, 1965). Все три формулы не отражают преобладающего содержания гомолога с  $n = 23$ , к тому же две первые формулы еще и не отвечают общей формуле парафина

$C_nH_{2n+2}$ , выполняющейся в любых изоморфных смесях *n*-парафинов. Напомним также, что все перечисленные авторы неверно определили полиморфную модификацию эвенкита — моноклинную вместо ромбической; нами установлено, что ромбическая модификация присуща подавляющему большинству природных *n*-парафинов (Филатов, Котельникова, 1993; Чаженгина и др., 1996; Котельникова и др., 1997; Котельникова, Филатов, 2002, и др.).

По данным терморентгенографии, эвенкит является типичным представителем природных ротационных кристаллов, так как подобно бинарным твердым растворам синтетических *n*-парафинов может существовать не только в кристаллическом состоянии, но и в трех ротационно-кристаллических состояниях. Каждому из выделенных твердых фазовых состояний эвенкита присуща своя форма теплового колебательно-вращательного движения молекул. Динамическую модель строения ротационных кристаллов подтвердили данные инфракрасной спектроскопии эвенкита. При этом было установлено, что температурные интервалы различных фазовых состояний эвенкита характеризуются разными энергетическими барьерами реориентации молекул и соответствуют не локальным, а кооперативным процессам с одновременным проявлением многих степеней свободы.

Таким образом, названием «эвенкит» объединены четыре полиморфные модификации *n*-парафина с установленными гомологическим составом и преимущественным гомологом: кристаллическая ромбическая  $Or_{cryst}$ , низкотемпературная ромбическая ротационно-кристаллическая  $Or_{rot. 1}$ , промежуточная ромбическая ротационно-кристаллическая  $Or_{rot. 1+2}$  и высокотемпературная гексагональная ротационно-кристаллическая  $H_{rot. 2}$ . Каждая из этих модификаций устойчива в определенном температурном интервале, что позволяет (по аналогии с известными минералами-полиморфами) обозначить их как  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -модификации соответственно.

Примечательно, что температурный интервал существования эвенкита, включающий его твердофазовые преобразования, соответствует суточным и сезонным колебаниям температуры земной поверхности. Поэтому результаты «высокотемпературной» кристаллохимии эвенкита и многих других углеводородов парафинового ряда могут характеризовать природные процессы. И вообще, кристаллохимия очень легкоплавких веществ, т. е. их фазовое состояние, термические превращения и изменения пределов твердых растворов, представляют собой по существу минералогию этих веществ. Так, эвенкит является ромбической кристаллической фазой зимой и по ночам, к летнему полудню он может перейти в ротационно-кристаллическое состояние *rot. 1* (26—30 °С — двухфазная область), затем в состоянии *rot. 1 + 2* (36 °С) и *rot. 2* (38 °С), а в знойный полдень может расплавиться (48 °С).

На примере парафинов можно изучать особенности проявления в природе одного из наименее изученных фазовых состояний вещества — ротационно-кристаллического состояния. Можно надеяться, что полученные результаты будут содействовать развитию органической минералогии, так как могут быть использованы для изучения и поиска новых минеральных видов среди природных углеводородов парафинового ряда, а также среди многих других природных органических молекулярных веществ.

Авторы благодарят Н. Г. Соколову за предоставление образца эвенкита, В. В. Романову и И. В. Филиппову — за участие в проведении некоторых экспериментов и помощь в подготовке статьи к публикации.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 03-05-65146) и программы «Университеты России» (проект № УР-09.034).

#### Список литературы

- Баженова О. К., Бурлин Ю. К., Соколов Б. А., Хаин В. Е. Геология и геохимия нефти и газа. М.: МГУ, 2000. 384 с.  
Вассоевич И. Б. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. М.: Наука, 1986. 368 с.  
Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.

Котельникова Е. Н., Осадчая Л. М., Туманова С. Ю., Платонова Н. В., Филатов С. К. Изучение n-парафинов специализированных мембран мозга. Успехи функциональной нейрхимии / Под ред. А. В. Арутюняна. СПб.: СПбГУ, 2003. С. 207—213.

Котельникова Е. Н., Филатов С. К. Кристаллохимия парафинов. СПб.: Изд-во Журнал «Нева», 2002. 352 с.

Котельникова Е. Н., Филатов С. К. Диаграммы состояния бинарных систем n-парафинов в связи с их преобразованием в природе // ЗВМО. 1999. № 1. С. 102—117.

Котельникова Е. Н., Филиппова И. В., Филатов С. К. Особенности высокотемпературной кристаллохимии нормальных парафинов с четным числом атомов углерода // Журн. структ. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 790—798.

Котельникова Е. Н., Филиппова И. В., Филатов С. К. Кристаллохимия ротационных веществ (на примере парафинов) // ЗВМО. 1997. № 4. С. 7—29.

Котельникова Е. Н., Чаженгина С. Ю., Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия и минералогия парафинов. Геология. Т. 2. М.: МГУ, 1995. С. 169—175.

Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея, перевод под ред. А. Г. Булаха и В. Г. Кривошечева. Л.: Недра, 1985. 512 с.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 868 с.

Платонова Н. В., Котельникова Е. Н., Филатов С. К., Леонтьева Е. М., Пучковская Г. А. Сравнительная кристаллохимическая характеристика короткоцепочечных и длинноцепочечных n-парафинов по данным рентгенографии и терморентгенографии // Рентгенография и кристаллохимия минералов. Матер. XV Межд. сов. СПб.: СПбГУ, 2003. С. 249—252.

Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. 399 с.

Скропышев А. В. О парафине из полиметаллической жилы // Докл. АН СССР. 1953. Т. 88. № 4. С. 717—719.

Филатов С. К., Котельникова Е. Н. Изучение пределов изоморфных замещений молекул нормальных парафинов при разных температурах // Журн. структ. химии. 1993. Т. 34. № 4. С. 117—127.

Филатов С. К., Котельникова Е. Н., Филиппова И. В. Новый смешанный тип ротационно-кристаллического состояния вещества на примере парафинов // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 4. С. 665—669.

Филатов С. К., Котельникова Е. Н., Чаженгина С. Ю. Новый фазовый переход I рода и новые полиморфные модификации парафинов // Докл. РАН. 1993. Т. 330. № 5. С. 605—608.

Филиппова И. В., Котельникова Е. Н., Чаженгина С. Ю., Филатов С. К. Типы ротационно-кристаллического состояния твердых растворов парафинов // Журн. структ. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 380—394.

Флейшер М. Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 204 с.

Чаженгина С. Ю., Котельникова Е. Н., Филатов С. К. Твердые растворы нормальных парафинов // Журн. структ. химии. 1996. Т. 37. № 4. С. 783—792.

Чуканов Н. В. Колебательная динамика и инфракрасная спектроскопия молекулярных систем с нарушением регулярности строения. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Черноголовка. ИХФ РАН. 1991. 221 с.

Штрунц Х. Минералогические таблицы. М.: ГНТИ литературы по горному делу, 1962. 532 с.

Chazhengina S. Yu., Kotelnikova E. N., Filippova I. V., Filatov S. K. Phase transitions of n-alkanes as rotator crystals // The Journal of Molecular Structure. 2003. Vol. 647. P. 243—257.

Danchuk V. D., Kravchuk A. R., Makarenko S. R., Puchkovska G. A., Chazhengina S. Yu., Kotelnikova E. N. Temperature study of resonance intermolecular interactions in the aliphatic crystals using spectra of IR-absorption // Proceedings of The International Society for Optical Engineering (SPIE). 2002. Vol. 4938. P. 185—189.

Denicolo I., Doucet J., Craievich A. F. X-ray study of the rotator phase of paraffins (III): Ewen-numbered paraffins  $C_{18}H_{38}$ ,  $C_{20}H_{42}$ ,  $C_{22}H_{46}$ ,  $C_{24}H_{50}$  and  $C_{26}H_{54}$  // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. N 3. P. 1465—1469.

Doucet J., Denicolo I., Craievich A. F. X-ray study of the rotator phase of the od-numbered paraffins  $C_{17}H_{36}$ ,  $C_{19}H_{40}$  and  $C_{21}H_{44}$  // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. N 10. P. 5125—5127.

Doucet J., Dianoux A. J. Rotational diffusion in the rotator phase of n-alkanes // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. N 11. P. 5043—5045.

Filatov S. K., Kotelnikova E. N., Alexandrova E. A. High temperature crystal chemistry of normal odd paraffins // Zs. Krist. 1985. Bd 172. S. 35—43.

Filatov S. K., Kotelnikova E. N., Golynskaya O. A. Limits of isomorphic substitution of  $C_nH_{2n+2}$  chains in paraffins as a function of temperature // Zs. Krist. 1989. Bd 188. S. 161—167.

Filatov S. K., Kotelnikova E. N., Rastorgueva I. E. On the dynamic and static nature of «rotary» crystals: examples from normal paraffins // Zs. Krist. 1991. Bd 194. S. 253—260.

Golovina N. I., Raevskii A. V., Fedorov B. S., Trofimova R. F., Chukanov N. V., Vozchikova S. A., Shilov G. V., Tarasov V. P., Erofeev L. N., Atovmyan L. O. Experimental study of structural-energetic changes in molecules and crystals of 2, 2-dinitropropan-1,3-diol caused by temperature variations // J. Solid State Chem. 2001. N 157. P. 296—308.

ICPDF. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data. Sections 1—49, 1999. Swarthmore, Pennsylvania, USA.

Loginov A. P., Kozyrenko V. N., Mikhailov I. D., Chukanov N. V., Kumpanenko I. V. Generalized coupled oscillation model for defect polymers. 1. Calculation of frequency breaches of n-paraffins, fatty acids and glymes // Chem. Phys. **1979**. Vol. 32. N 2. P. 187—196.

Puchkovska G. A., Makarenko S. P., Danchuk V. D., Kravchuk A. R., Baran J., Kotelnikova E. H., Filatov S. K. Dynamics of molecules and phase transitions in the crystals of pure and binary mixtures of n-paraffins // The Journal of Molecular Structure. **2002**. Vol. 614. P. 159—166.

Strunz H., Contag R. Evenkit, Flagstaffit, Idrialin und Refekit // Neues Jahrb. Miner. Monatsh. **1965**. N 1. S. 19—25.

Поступила в редакцию  
25 февраля 2004 г.

УДК 548.54 + 532.785 : 549.742.111 + 549.454.2.057

ЗВМО, № 3, 2004 г.  
Zapiski VMO, N 3, 2004

© Д. чл. Е. В. КИРЬЯНОВА, \* д. чл. А. Э. ГЛИКИН, \* В. А. ФРАНКЕ\*\*

## МОРФОЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС ФЛЮОРИТА, ЗАМЕЩАЮЩЕГО КАЛЬЦИТ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

E. V. KIRYANOVA, A. E. GLIKIN, W. A. FRANKE. MORPHOLOGY AND GENESIS OF FLUORITE  
REPLACING CALCITE IN MODELED SYSTEMS

\* Кафедра кристаллографии Санкт-Петербургского университета,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9. E-mail: elena@ag2460.spb.edu  
\*\* Свободный университет Берлина. E-mail: wfranke@chemie.fu-berlin.de

Metasomatic reactions of  $\text{CaCO}_3$  crystals with aqueous solutions of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{KBF}_4$  (20, 75, 135, 175, 190 °C; pH 0—10) were investigated in connection with modeling of metasomatic mineral origin and with the idea of a protection of marble monuments by mineral covers. Both the reactions are of a volume-deficit nature. Thus loos box-like pseudomorphs are formed (vicinal pseudomorphs in the system with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and blear or face-blear ones in the system with  $\text{KBF}_4$ ). Rhombododecahedron {110} is the leading form in the system with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (acidic and alkaline media at 75—135 °C) but cube {100} is the leading form in the system with  $\text{KBF}_4$ . The stability of these faces is caused by specific adsorption of impurities on  $\text{CaF}_2$  faces as follows:  $\text{CaF}_2^{110} \setminus \text{NaF}^{110} \setminus \text{Na}_2\text{SiF}_6^{\text{001}}$ ,  $\text{CaF}_2^{110} \setminus \text{NaF}^{110} \setminus \text{Na}_2\text{SiF}_6^{010}$ ,  $\text{CaF}_2^{100} \setminus \text{KF}^{100} \setminus \text{KBF}_4^{100}$ ,  $\text{CaF}_2^{110} \setminus \text{KF}^{110} \setminus \text{KBF}_4^{100}$ ,  $\text{CaF}_2^{110} \setminus \text{KF}^{110} \setminus \text{KBF}_4^{001}$ . Such reactions are of a metasomatic nature due to the dissolution of a surface layer and the formation of a film by a bonding and other reacting components into insoluble compounds. Therefore the nature of the film porosity can be discussed in terms of the replacement product assortment and the principal factors causing the product shape and structure, which were investigated recently (Glikin, Sinai, 1991). Principles determining the localization of replacement products relatively to the crystal and the volume effect of the replacement reaction are important for the problem. Obviously, the porosity of a protective film is less and its bonding to a substrate is stronger when the products precipitate closer to the substrate and their volume is the same or larger than the dissolved part of the substrate. That appears to be the general search principle for a suitable reaction boron-fluoride. Already Kostov (1968) supposed the formation of fluorite by the reaction of calcite with hydrothermal fluids containing HF,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  or salts of hydrofluoric. Some of us recently tried to produce weathering protective layers on marble by the reaction with  $\text{MgSiF}_6$  and  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$  solutions (Franke, 1994), but a complete impenetrability could not be realized. Another attempt was more successful, an invisible very low concentration of silver and malachite resulted on the surface of marble by the treatment with appropriate solutions of AgF and  $\text{CuSiF}_6$ . Such poisoned surfaces delay considerably biodeterioration by algae and fungi.

Мы исследовали метасоматические реакции кальцита с растворами силикофторида натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и борофторида калия  $\text{KBF}_4$ , заключающиеся в растворении поверхностного слоя кальцита и осаждении флюорита. В частности, высказывалось предположение о формировании флюорита при воздействии на карбонатные породы гексафторкремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , которая образуется при взаимодействии с HF из эндогенного флюида с богатыми кремнеземом породами (Костов, 1971).