

В.Л. БОРОДИН, В.И. ЛЮТИН, В.В. ИЛЮХИН, академик Н.В. БЕЛОВ

ИЗОМОРФНЫЙ РЯД КАЛЬЦИТ – ОТАВИТ

Несмотря на неослабевающий интерес к изоморфизму в кальците, нет единого мнения о взаимных замещениях конкретных катионов. В частности, суждения об изоморфной смесимости в системе  $\text{CaCO}_3\text{--CdCO}_3$  достаточно противоречивы: в <sup>(1)</sup> указывается на ограниченную смесимость, в <sup>(2,3)</sup> – возможность, а в <sup>(4)</sup> – невозможность полного изоморфизма в системе кальцит – отавит.

Для выяснения вопроса было предпринято прямое экспериментальное исследование твердых растворов  $(\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x})\text{CO}_3$ . Первым этапом был гидротермальный синтез соединений в системе  $\text{CaCO}_3\text{--CdCO}_3$  в водных растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при температурах 230–430°C и давлении порядка 500 бар. Исследуемые образцы получены в виде кристаллов ромбоэдрического габитуса размером до 5 мм. Состав синтезированных фаз (коэффициент  $x$ ) определен по данным химического анализа.

Рентгенографическое исследование (дифрактометр ДРОН-1,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования – 0,5° в 1 мин по шкале  $2\theta$ ) показало ли-

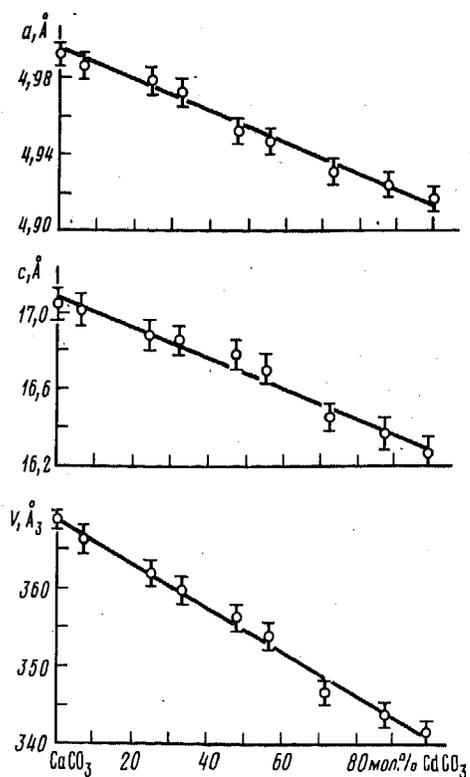
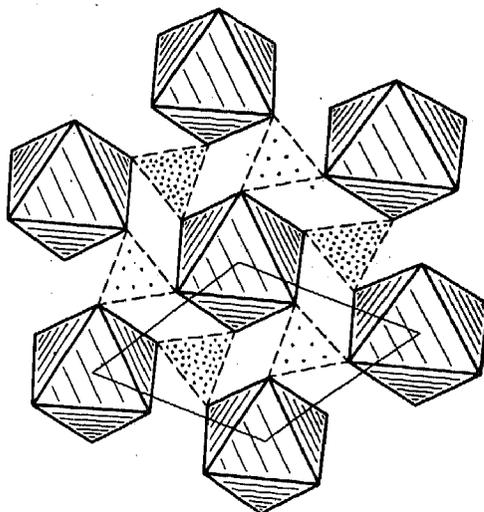


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов  $(\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x})\text{CO}_3$  от состава

Рис. 2. Слой катионных октаэдров в плоскости (0001); в центре выделенных треугольников расположены атомы углерода



Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов и анизотропные параметры тепловых колебаний

Структура	Атом	$x/a$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$
CaCO <sub>3</sub>	Ca	0	0,5	926 (9)	926 (7)
	C	0	0,25	846 (28)	846 (3)
	O	0,2572 (2)	0,25	1250 (150)	2267 (42)
(Ca <sub>0,67</sub> Cd <sub>0,33</sub> )CO <sub>3</sub>	Ca, Cd	0	0,5	960 (6)	960 (1)
	C	0	0,25	931 (40)	931 (40)
	O	0,2591 (2)	0,25	1700 (200)	2050 (60)
CdCO <sub>3</sub>	Cd	0	0,5	703 (20)	703 (2)
	C	0	0,25	730 (200)	730 (10)
	O	0,2621 (7)	0,25	700 (1000)	1090 (170)

Т а б л и ц а 1 (окончание)

Структура	Атом	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{23}$	$B_{13}$
CaCO <sub>3</sub>	Ca	60 (310)	926 (30)	0	0
	C	60 (180)	846 (24)	0	0
	O	141 (2)	2360 (290)	-428 (20)	18 (75)
(Ca <sub>0,67</sub> Cd <sub>0,33</sub> )CO <sub>3</sub>	Ca, Cd	70 (190)	960 (4)	0	0
	C	80 (120)	931 (40)	0	0
	O	142 (3)	3100 (400)	-340 (20)	-50 (110)
CdCO <sub>3</sub>	Cd	70 (590)	703 (9)	0	0
	C	60 (290)	730 (7)	0	0
	O	110 (10)	1400 (2000)	-230 (80)	-600 (600)

Примечание. Все  $u/b = 0$ ; значения  $B_{ij}$  увеличены в  $10^5$  раз.

нейную зависимость параметров элементарной ячейки от состава твердых растворов (рис. 1). Это можно считать свидетельством полной изоморфной смешимости катионов в системе CaCO<sub>3</sub>-CdCO<sub>3</sub>. Для выяснения характера изоморфного замещения в ряду кальцит - отавит был проведен рентгеноструктурный анализ как конечных членов ряда, так и промежуточного соединения (Ca<sub>0,67</sub>Cd<sub>0,33</sub>)CO<sub>3</sub>.

Структура кальцита, установленная В.Л. Брэггом еще в 1914 г. (5), позднее неоднократно уточнялась (6, 7). Структура редкого природного отавита монокристаллическими методами не исследована и была принята подобной кальциту на основании порошковой рентгенограммы (8).

Экспериментальный материал для структурной расшифровки (автоматический дифрактометр "Синтекс Р1", MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\theta$ -2 $\theta$ -метод с переменной скоростью сканирования 6-24° в 1 мин, сферические образцы) составил: а) для CaCO<sub>3</sub> ( $r = 0,11$  мм) 357 независимых ненулевых  $F^2(hkl)$ ,  $(\sin \theta)/\lambda \leq 1,08$ ; б) для (Ca<sub>0,67</sub>Cd<sub>0,33</sub>)CO<sub>3</sub> ( $r = 0,10$  мм) 344  $F^2(hkl)$ ,  $(\sin \theta)/\lambda \leq 1,08$  и в) для CdCO<sub>3</sub> ( $r = 0,10$  мм) 210  $F^2(hkl)$ ,  $(\sin \theta)/\lambda \leq 0,90$ . Уточне-

Таблица 2

Геометрические характеристики кристаллических структур ряда кальцит — отавит ( $R\bar{3}c$ , гексагональный аспект)

Характеристики	$\text{CaCO}_3$	$(\text{Ca}_{0,67}\text{Cd}_{0,33})\text{CO}_3$	$\text{CdCO}_3$
Параметры решетки, Å			
$a$	4,994 (2)	4,968 (2)	4,923 (3)
$c$	17,081 (5)	16,826 (5)	16,287 (6)
Расстояния, Å			
M—O	2,362 (2)	2,336 (2)	2,288 (2)
S—O	1,285 (1)	1,287 (1)	1,291 (1)
$\text{O}_1-\text{O}_2$	3,262 (2)	3,236 (2)	3,189 (2)
$\text{O}_1-\text{O}_6$	3,414 (2)	3,370 (2)	3,280 (2)
Углы, градус			
$\text{O}_1\text{MO}_2$	87,40 (5)	87,68 (5)	88,39 (5)
$\text{O}_1\text{MO}_6$	92,60 (6)	92,32 (6)	91,61 (6)
$\text{O}_1\text{MO}_3$	180,00 (6)	180,00 (6)	180,00 (6)

Примечание. M—Ca, Cd.

ние м.н.к. проводили на ЭВМ М-220М в полноматричном изотропном приближении с учетом поглощения, анизотропии тепловых колебаний атомов и вторичной экстинкции ( $^{\circ}$ ) до  $R = 0,019$  ( $\text{CaCO}_3$ ),  $R = 0,015$  ( $(\text{Ca}_{0,67}\text{Cd}_{0,33})\text{CO}_3$ ) и  $R = 0,026$  ( $\text{CdCO}_3$ ).

Согласно рентгеноструктурным данным, у двух последних образцов полностью повторена структура кальцита (рис. 2). Координаты базисных атомов, основные межатомные расстояния и углы приведены в табл. 1 и 2.

Достаточно закономерное изменение геометрических характеристик, а также низкий фактор расходимости структуры смешанного Ca—Cd-карбоната позволяют говорить о совершенном изоморфизме в ряду кальцит — отавит и статистическом замещении кальция кадмием. При увеличении содержания кадмия в твердом растворе октаэдрическое окружение лигандами приближается к идеальному, что можно связать с несколько меньшим ионным радиусом кадмия ( $r_{\text{Cd}} = 0,95 \text{ \AA}$ ) по сравнению с кальцием ( $r_{\text{Ca}} = 1,00 \text{ \AA}$ ).

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтеза минерального сырья  
Александров Владимирской обл.

Поступило  
22 XII 1978

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Академии наук СССР  
Москва

## ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Vegard, J. Mat. Naturv. Klasse, № 2, 6 (1947). <sup>2</sup> K. Rahnema, T. Sahama, Geochemistry, Chicago, 1950. <sup>3</sup> Е.З. Бурьянова, Б.К. Касатов, Н.П. Трифонов, Зап. Всесоюзн. минералогич. общ-ва, т. 98, № 3, 308 (1969). <sup>4</sup> Е.С. Макаров, Изоморфизм атомов в кристаллах. М., "Атомиздат", 1973. <sup>5</sup> W.L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London, A, v. 89, 486 (1914). <sup>6</sup> R.L. Sass, R. Videl, Y. Donohue, Acta crystallogr., v. 10, № 9, 567 (1957). <sup>7</sup> H.W. Chessin, C. Hamilton, B. Post, ibid., v. 18, № 4, 689 (1965). <sup>8</sup> P. Ramdohr, H. Strunz, Zbl. Mineral. Geol. u. Paläontol. A, № 5, 97 (1941). <sup>9</sup> Л.А. Мурадян, Автоматизация исследований атомной структуры кристаллов дифракционными методами, в. 3, М., 1974.