



Polymorph transformations and number symmetry of crystallographic classes of polymorphs

Полиморфни трансформации и числа на симетрия на кристалографските класове на полиморфите

Alexander Vlahov
Александър Влахов

Geological Institute, Bulgarian Academy of Science, 1113 Sofia, Bulgaria; E-mail: a_vlahov@geology.bas.bg

Key words: polymorphs, polymorph transformations, Number Symmetry of Crystallographic Classes.

Данните за същността и видовете на полиморфизма са обобщени от Урусов (1987). С въвеждането на числата на симетрия на кристалографските класове (NSCC) става възможно характеризирането на полиморфните преходи с отчитането на промените на тези числа за отделните модификации. NSCC на всеки кристалографски клас се формира, като сборът от ритмите на всички оси се сумира с броя на равнините, като при наличие на център на симетрия към полученото число се прибавя 1 (Влахов, 2010). Изследвани са 106 минерала (Костов, 1993; www.webmineral.com), отговарящи на критериите: 1) Да са утвърдени като минерални видове от IMA; 2) Полиморфните преходи да не се придружават от силно изразен изоморфизъм. Природните вещества и броят на полиморфите им са: 1) C – 4; 2) As – 3; 3) S – 2; 4) NiAs₂ – 3; 5) FeS₂ – 2; 6) CuFe₂S₃ – 2; 7) ZnS – 2; 8) Ag₂S – 2; 9) AgFe₂S₃ – 2; 10) HgS – 3; 11) AsS – 2; 12) AlOOH – 2; 13) Al(OH)₃ – 3; 14) FeOOH – 3; 15) Fe₂O₃ – 2; 16) CrOOH – 3; 17) MnOOH – 3; 18) MnO₂ – 2; 19) TiO₂ – 3; 20) PbO – 2; 21) PbO₂ – 2; 22) As₂O₃ – 2; 23) Sb₂O₃ – 2; 24) TeO₂ – 2; 25) (NH₄)₂SiF₆ – 2; 26) Cu₂Cl(OH)₃ – 3; 27) PbCl(OH) – 2; 28) SiO₂ – 6; 29) KAlSi₃O₈ – 4; 30) KAlSiO₄ – 2; 31) Mg₂Si₂O₆ – 2; 32) Al₂SiO₅ – 3; 33) Ca₂Al₃Si₃O₁₂(OH) – 2; 34) Mg₂SiO₄ – 3; 35) Ca₅(AsO₃OH)₂(AsO)₄·9H₂O – 2; 36) Zn₂(As)₄OH – 2; 37) Zn₃(PO)₄·4H₂O – 2; 38) Bi(VO)₄ – 3; 39) Cu₂V₂O₇ – 2; 40) FeSO₄(OH)·2H₂O – 2; 41) CaCO₃ – 3; 42) BaCa(CO₃)₂ – 3.

Разгледани са 94 теоретично възможни полиморфни прехода между 106-те полиморфни минерала на изброените 42 природни вещества. Използването на NSCC позволява характеризирането на полиморфните трансформации като: 1) интересен полиморфизъм: полиморфите кристализират в различни сингонии – 78 (82,97%) случая; 2) интеркласов полиморфизъм: полимор-

фите кристализират в една сингония, но в различни класове – 2 (2,13%) случая; 3) интракласов полиморфизъм: полиморфите кристализират в един кристалографски клас, но в различни пространствени групи – 12 (12,77%) случая; 4) криптополиморфизъм: структурните трансформации при полиморфните преходи не водят до промяна на пространствената група – 2 (2,13%) случая.

С малки изключения полиморфните интерсистемни преходи се осъществяват с промяна на NSCC. Изключенията се дължат на някои класове от различни сингонии с еднакви NSCC. Предишни изследвания показват, че над 83% от полиморфите кристализират в холоедричните класове на различните сингонии, имащи стойности на NSCC съответно 1, 4, 10, 13, 18, 26 и 46 (Влахов, 2010). Полиморфните интерсистемни преходи се осъществяват главно със смяната на посочените числа едно с друго. Затова изключенията са малко. Полиморфните интеркласови преходи в рамките на една сингония стават със задължителна промяна на NSCC, а при интракласовите и криптополиморфните преобразувания на структурите се запазват същите NSCC. Установените факти представляват добра база за съпоставяне на стойностите на NSCC с плътността, твърдостта и условията на генезис на полиморфните минерали.

От 78-те интересен системни прехода само за 72 са известни стойностите на NSCC. При 5 от тях (6,94%) не се установява закономерна връзка между NSCC и пресметнатата плътност на минерала – D_{calc} (g/cm³). Права корелационна зависимост между тези характеристики се наблюдава в 26 (36,11%) случая на интересен системни преобразувания. Най-добре проявена е обратната корелационна връзка между NSCC и D_{calc} (g/cm³), установена при 41 (35,94%) от интересен системните полиморфни преходи.

По един случай на права и обратна корелационна връзка между NSCC и D_{calc} (g/cm^3) се установяват при интеркласовите преходи.

За интракласовия полиморфизъм (12 случая) и криктополиморфизма (2 случая) се установяват само незакономерни корелационни връзки между NSCC и D_{calc} (g/cm^3), защото стойностите на NSCC не се променят.

Липсата на закономерна връзка между NSCC и D_{calc} (g/cm^3) се установява когато: интерсистемните преходи се осъществяват при сходни PT условия (C: лонсдейлит–диамант; CuFe_2S_3 : кубанит–изокубанит и др.). При интракласовите полиморфни трансформации се променя главно температурата и рядко налягането или други характеристики (NiAs₂: рамелсбергит–парармелсбергит; AgFe_2S_3 : щернбергит–аргентопирит и др.). При криктополиморфизма най-често се променя само температурата или налягането (C: графит–лонсдейлит; KAlSi_3O_8 : ортоклаз–санидин).

При интерсистемните полиморфни трансформации права корелационна връзка между NSCC и D_{calc} (g/cm^3) най-често се установява, когато преходите се извършват в подчертано ендеогенни условия (магматизъм, контактен метаморфизъм и във високите степени на регионалния метаморфизъм): C: графит–диамант; $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$: клиноцоизит–цоизит и др.

Най-често срещаната обратна корелация между стойностите на NSCC и D_{calc} (g/cm^3) е характерна, за интерсистемните преходи при промяна на температурата или налягането в ендеогенни условия, като един от тези фактори е водещ (KAlSi_3O_8 : микроклин–ортоклаз, микроклин–санидин, микроклин–кокчетавит, ортоклаз–кокчетавит, санидин–кокчетавит; Al_2SiO_5 : кианит–силиманит, кианит–андалузит и др.). Обратната корелационна зависимост е типична и за тези трансформации, осъществяващи се от средно- и нискотемпературни процеси в приповърхностна обстановка или на повърхността, където водещ фактор е промяната на температурата или стойностите на Eh и pH (Ag_2S : акантит–аргентит; PbO: литаргит–масикот; PbO₂: скрутиниит–платнерит; As₂O₃: клаудетит–арсенолит; CaCO₃: арагонит–калцит и др.).

Като цяло твърдостта на полиморфите нараства с плътността им, но се срещат и изключения.

Литература

- Влахов, А. 2010. Обща характеристика на полиморфните минерали. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 71, 1–3, 123–132.
Костов, И. 1993. *Минералогия*. С., Техника, 734 с.
Урусов, В. С. 1987. *Теоретическая кристаллохимия*. М., ИМУ, 275 с.
www.webmineral.com