УДК 548. 24: 549.651.11

В.С. МЕЛЬНИКОВ

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ, пр-т Акад. Палладіна, 34
e-mail: melnikov@igmr.rel.com

ПРИНЦИП ДИССИМЕТРИЗАЦІЇ—СИМЕТРИЗАЦІЇ КЮРІ—ШУБНІКОВА В УТВОРЕННІ ТА ЕВОЛЮЦІЇ ІНВЕРСІЙНИХ ДВІЙНИКІВ ЛУЖНИХ ПОЛЬОВИХ ШПАТІВ

Структурний фазовий перехід у лужних польових шпатах (ЛПШ), утворення та еволюція двійникової структури підкоряються універсальному принципу Кюрі—Шубнікова. Інверсію санідину у мікроклін розглянуто як диссиметризацію — зниження симетрії від моноклінної (C2/m) до триклинної ($C\bar{1}$). Симетризація кристалів ЛПШ проявляється у підвищенні статистичної симетрії в результаті комплексного альбіт/перикліновогo двійникування (утворення A/P-структури).

Трансформація моноклінної твід-структури ортоклазу в мікроскопічну ґратку триклінного мікрокліну супроводжується утворенням перехідних конфігурацій — "діагональної асоціації" (D-структури) і шахової структури. Ці структури мають симетрію C2/m і є гібридними, оскільки складаються з доменів триклінної і моноклінної симетрії. Можливим первинним механізмом їх утворення є тривимірна модуляція твід-структури. Перехідна структура, позбавляючись доменів твіду, трансформується в альбіт/периклінову структуру (A/P-структура) з такою самою C2/m симетрією. Переорієнтація нестабільних периклінових доменів в альбіті знижує C2/m симетрію до симетрії Pm A-структури. Подальше зниження симетрії до $C\bar{1}$ пов'язане з утворенням монодомену. Трансформаційний ряд двійникових структур відображає поступову диссиметризацію твід-структури ортоклазу після інверсії санідину в мікроклін.

Структурний фазовий перехід другого роду в деяких мінералах має особливості, властиві широкому класу кристалів, відомих як фероїки [10]. Фероїки — це кристали, які можуть існувати в кількох орієнтаційних станах і переходити з одного стану в інший за накладанням відповідного поля (електричного, магнітного, механічного напруження). Окрему групу кристалів складають фероеластики, в яких інверсія структури відбувається за механізмом спонтанної деформації (спонтанного стрейну) [20]. Спонтанний стрейн супроводжується стрімкою зміною параметрів кристалічної ґратки. У чистому вигляді спонтанна деформація трапляється нечасто (за даними [21], тільки альбіт і Sr-анортит є істинними фероеластиками). Фазовий перехід у калієвому польовому шпаті (КПШ) має іншу, кооперативну природу. Додатковим чинником інверсії моноклінної симетрії КПШ є Si/Al-впорядкування [21, 24].

Особливість фазового переходу у фероеластиках полягає в тому, що точкова група кристала до інверсії і після інверсії співвідносяться як група і підгрупа. З цього випливає, що кристал після інверсії отримує симетрію, в якій відсутні деякі елементи симетрії, притаманні йому до інвер-сії. Зниження симетрії кристала у фазовому переході другого роду слід розглядати, як диссиметрію. Це узгоджується з визначенням такого явища О.В. Шубніковим [18]:

© В.С. МЕЛЬНИКОВ, 2008

"Под диссимметрией мы будем разуметь пониженную или расстроенную сим-метрию, характеризуемую отсутствием некоторых элементов симметрии". Запропоновано і більш строгі умови для віднесення кристала до диссиметричного — відсутність у ньому центра і площин симетрії (Л. Пастер). Диссиметричними вважають кристали, в яких єдиним елементом симетрії є парні й непарні осі симетрії. Це означає, що диссиметричний кристал не можна з'єднати із своїм дзеркальним відображенням звичайним накладенням. Отже, у диссиметричних кристалів мають бути енантіоморфні (праві й ліві) форми. Наведене вище визначення О.В. Шубнікова значно збільшує кількість диссиметричних кристалів. Енантіоморфізм кристалів треба розглядати як один із проявів диссиметрії.

З явищем диссиметрії пов'язано пониження симетрії деяких фізичних властивостей кристала відносно його точкової групи симетрії. Принцип симетризації припускає підвищення симетрії кристала або сукупності кристалів. Під терміном "сукупність кристалів" треба розуміти їх певну правильну конфігурацію, наприклад, двійникові зростання. У таких випадках підвищення симетрії "вимірюють" відносно симетрії окремого індивіда. Двійники кристалів є наочною ілюстрацією принципу симетризації. Двійники інверсії (сукупність двійникових доменів) не тільки не є винятком, але й можуть утворювати декілька конфігурацій доменів з різною симетрією.

Інверсія кристалічної структури фероеластиків виявляє зміну симетрії від вихідної до кінцевої фази за схемою: диссиметризація (інверсія) → симетризація (утворення двійникової структури) → диссиметризація (руйнація двійникової структури). Інверсійні двійники лужних польових шпатів (ЛПШ) виникають у процесі структурного фазового переходу з моноклінної (високотемпературної) модифікації у триклінну (низькотемпературну). Як результат спонтанного стрейну моноклінної ґратки утворюються двійники за альбітовим і перикліновим законами. Це єдині закони двійникування, що можливі при інверсії моноклінної структури ЛПШ. Цим пояснюється подібність двійникової структури натрієвого і калієвого різновидів ЛПШ (альбіту, анорто- клазу, мікрокліну).

Первинна двійникова структура ЛПШ не є стабільною і за певних умов трансформується в інші морфологічні форми [8, 22, 24] внаслідок збільшення розміру двійникових доменів і дисбалансу доменів різної орієнтації. Трансформація спрямована на утворення кристала з мінімальною вільною енергією Гіббса — монодомену [8]. Утворення двійників інверсії і подальше їх перетворення — це єдиний еволюційний процес, що підпорядковується принципу диссиметризації—симетризації Кюрі—Шубнікова [4, 15]. У цій статті наведено найважливіші моменти генетичної історії інверсійних двійників ЛПШ, за якими можна простежити зміну симетрії двійникової структури відповідно до вищеназваного принципу.

Фазовий перехід $C\,2/m \rightarrow C\bar{1}$ як диссиметризатор структури ЛПШ. За високої температури ЛПШ має структуру моноклінної симетрії $C\,2/m$. Із зниженням температури відбувається інверсія в структуру з триклінною симетрією — $C\bar{1}$. Цей перехід супроводжується спонтанною деформацією ґратки (стрейну), що фіксується у стрімкій зміні параметрів решітки. Існує суттєва різниця у механізмі інверсії $C\,2/m \rightarrow C\bar{1}$ у ЛПШ, збагачених на натрій (альбіт, анортоклаз) і калій (санідин). У першому випадку цей перехід має зсувну (мартенситову) природу, у другому він контролюється дифузійним процесом Al/Si-впорядкування. Втім контролюючим фактором інверсії є іонний радіус M-катіонів (Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba), які займають у каркасній структурі ЛПШ великі порожнини з координацією [12]. Саме різниця у розмірі іонних радіусів Na і K обумовлює відмінність механізмів інверсії натрієвого і калієвого ЛПШ.

За високої температури розподіл алюмінію і кремнію в моноклінній структурі ЛПШ повністю не впорядкований. Такий стан зберігається в умовах переходу моноальбіту в триклінний високій альбіт, але перехід санідину в мікроклін відбувається лише після часткового Al/Si-впорядкування. Температура інверсії моноальбіту близько 920 °С і лінійно знижується в анортоклазі із зростанням вмісту калію (вплив *M*-катіону). Моноклінна структура моноальбіту і анортоклазу завжди переходить в триклінну (не загартовується). Температура інверсії санідину набагато нижча (450—500 °С), і він може бути загартований за швидкого охолодження.

Загальним для інверсії $C2/m \rightarrow C\bar{1}$ є втрата двох елементів симетрії — осі другого порядку (2) і площини симетрії (*m*). Очевидно, що результатом інверсії є диссиметрія кристала ЛПШ, а диссиметризатором — структурний фазовий перехід. В альбіт-анортоклазовій серії він здійснюється внаслідок суто спонтанного стрейну, в санідині відбувається кооперативний процес — стрейн плюс упорядкування.

Утворення двійникової структури. Незалежно від механізму інверсії ЛПШ у триклінну модифікацію наслідком інверсії є утворення полісинтетичних двійників. Зауважимо, що під час спонтанного стрейну моноклінної структури з однаковою ймовірністю утворюються чотири типи триклінних доменів, які мають різну орієнтацію відносно осей вихідної моноклінної ґратки. Суміжні домени утворюють альбітовий або периклиновий двійник (*A*- і *P*-двійники), а сукупність альбітових і периклінових доменів — двійникову структуру. Симет-рія інверсійної двійникової структури відрізняється від триклінної симетрії окремого домену. Загальною особливістю двійників інверсії є те, що вони повністю розміщені в об'ємі первинної фази. Структурна особливість полягає в тому, що двійники інверсії мають ті самі елементи симетрії, які були в кристалі до інверсії. Така своєрідна "псевдоморфоза" має принципову відмінність від альбіт-периклінових двійникових зростків, які відомі для плагіоклазу, альбіту, іноді анортоклазу. Ця відмінність проявляється у закономірному взаємозв'язку між елементами симетрії *A*- і *P*-двійників інверсійного походження. Цей зв'язок можна сформулювати як правило Ф. Лавеса [5]: двійникова вісь [010] периклінових двійників завжди перпендикулярна до двійникової площини (010) альбітових двійників. Інакше — вісь $\boldsymbol{b}^*$ альбітового двійника збігається з віссю $\boldsymbol{b}$ периклінового двійника, а вісь $\boldsymbol{a}^*$ периклінового двійника збігається з віссю $\boldsymbol{a}$ альбітового. Оскільки така конфігурація альбітових і периклінових двійників не могла виникнути в процесі росту кристала, Ф. Лавес розглядав її як доказ інверсійної природи ґратчастого мікрокліну.

Відсутність енантіоморфізму інверсійних двійників ЛПШ. В описі двійників, зокрема полісинтетичних двійників польових шпатів, часто вживають термінологію, яку застосовують в описі енантіоморфних кристалів — "правий" і "лівий" індивіди. Формально це некоректно, оскільки триклінні індивіди альбітового і периклінового двійників містять центр симетрії, а тому не можуть створювати енантіоморфну пару. Втім поділ на правий і лівий індивіди є природним, якщо центросиметричні індивіди пов'язані один з одним площиною симетрії або подвійною віссю. За розташування двох індивідів за законами двійникування вони формально розрізняються за знаком енантіоморфізму (правий і лівий). Компоненти двійників можна розфарбувати в чор-ний і білий колір, виявляючи у двійнику двокольорову симетрію.

Симетрія двійникової структури ЛПШ. Найчастіше двійники польових шпатів досліджують під поляризаційним мікроскопом. У перерізі шліфа полісинтетичні альбітові і периклінові двійники є двовимірними (плоскими) об'єктами,

симетрію яких описують 17 плоскими групами симетрії [17]. Проте для демонстрації принципу Кюрі—Шубнікова бажано показати еволюцію симетрії тривимірного об'єкта — постінверсійного доменного кристала. Необхідно розрізняти симетрію окремого домену (двійникового індивіда) і симетрію певної конфігурації доменів (двійникової структури). Для фероеластиків існує чітка закономірність — після інверсії двійникові домени утворюють структуру, в якій зберігаються елементи симетрії вихідної фази. Цю закономір-ність ілюструє зв'язок між групами симетрії високотемпературної і низькотемпературної фази, які співвідносяться як група і підгрупа. Геометричні особ-ливості двійників інверсії проявляються у такому: а) це виключно двійники зростання; б) двійники є полісинтетичними; в) двійники утворюються за кількома законами. Зауважимо, що групи симетрії двійників проростання і зростання відрізняються. Вивід усіх можливих груп симетрії двійників проростання здійснив В.А. Мокієвський [9] на основі 58 двокольорових груп симетрії О.В. Шубнікова [18]. Для триклінних кристалів з симетрією $\bar{1}$ точковою групою симетрії двійника проростання є $2'/m'$. Для двійників зростання центросиметричних кристалів можливими групами будуть m' і $2'$. У польових шпатах групі m' відповідає двійник за альбітовим законом, групі $2'$ — за перикліновим. Геометричний вивід двійників зростання і проростання польових шпатів наведено у публікації [2]. Зауважимо, що групи симетрії двійників триклінних кристалів з центром симетрії описують симетрію двійників (тобто двійникової пари!) зростання (m', $2'$) і проростання ($2'/m'$).

Ситуація змінюється, якщо двійники полісинтетичні. Автори [16] відзначають, що полісинтетичні двійники треба розглядати як системи з елементами нескінченної симетрії. Для опису нескінченної послідовності двійникових індивідів застосовують двокольорові групи симетрії стрижнів [9]. Якщо припустити, що двійникові індивіди мають однакову товщину d і орієнтовані нормально до осі стрижня, то вздовж осі виникає трансляція з періодом $t = 2d$. Якщо двійник альбітовий, віссю стрижня буде напрямок [010], а нормально до осі з інтервалом $t/2$ розміщуватимуться площини m'. З віссю трансляції збігається гвинтова вісь другого порядку. Така двійникова структура має симетрію стрижневої групи $[010]/1/m'$. Аналогічно, у нескінченній послідовності перикліновых двійників віссю стрижня буде нормаль до площини ромбічного перерізу ($h0l$). Нормально до осі стрижня з інтервалом $t/2$ розміщуються двійникові осі $2'$ перикліновых двійників. Стрижнева група симетрії перикліновго двійника буде $[h0l]/1/2'$ (з віссю стрижня збігається вісь 1). Таким чином, група симетрії конфігурації триклінних доменів, які утворюють полісинтетичний двійник за альбітовим або перикліновим законом, містить елементи симетрії моноклінної групи.

За природою інверсійні двійники ЛПШ є не лише полісинтетичними, а й комплексними. Двійниковий комплекс складається з блоків альбітових і пери- клінових полісинтетичних двійників, у яких двійникові індивіди (домени) зв'язані площинами симетрії (m') і двійниковими осями ($2'$). У реальному кристалі альбітові і периклінові блоки розміщені статистично. Для визначення симет-рії такої системи можна запропонувати примітивну модель, елементами якої є блоки альбітових і перикліновых двійників. Для спрощення візьмемо блоки у формі кубів, а в кожний куб помістимо тільки два домени (один двійник). Для кожного блока доцільно вибрати найближчу координацію [4] і [8] відповідно для плоскої і просторової групи. Такий вибір ґрунтується на припущеннях: а) імовірності утворення доменів у різній орієнтації (*A*- і *P*-двійників) у будь-якій точці кристала є однаковими, а тому однакові їх кількості;б) швидкості росту доменів з різною орієнтацією є однаковими, а

тому однакові їх розміри. Ці припущення мають силу принаймні на перший момент після інверсії моноклінної структури.

Конфігурація блоків, яка відповідає таким умовам, має структуру шахової дошки (рис. 1). Кожен блок містить елемент симетрії двійника — *m* (*A*-двійник) і 2 (*P*-двійник). Плоска група такої конфігурації буде *p*4*mm*. Враховуючи, що у моноклінній комірці польового шпату $a \neq b$, замість квадратів доцільно взяти прямокутники. Для такої моделі плоска група симетрії буде нижча за *p*2*mm*.

Для побудови тривимірної моделі впорядкованої альбіт-периклінової структури квадрати треба замінити на куби і поміняти координацію [4] на [8] для кожного "куба-двійника". Така модель матиме просторову групу *Fm*3*m*. Для наближення її до реальної необхідна певна корекція форми двійників. Враховуючи, що у моноклінному польовому шпаті $a \neq b \neq c$, як елемент моделі можна вибрати ромбічну призму (*mmm*), але враховуючи косокутність елементарної комірки польового шпату ($\beta \approx 116°$) доцільніше вибрати моноклінну призму (2/*m*). Тоді для моделі комплексного альбіт-периклінового двійника отримаємо симетрію 2/*m*. Питається, наскільки правомірна така апроксимація? Зауважимо, що альбітові і периклінові двійники в цій моделі мають моноклінну симетрію — *m* і 2 відповідно. У разі заміни кожного двійника модельним поліедром такої самої симетрії ми не змінюємо загальну симетрію 2/*m* комплексного двійника.

Реальна двійникова структура ЛПШ помітно відрізняється від представленої моделі. Процес утворення доменної структури у сегнетоеластиках має стохастичний характер і в результуючій двійниковій структурі завжди є елемент невпорядкованості. Невпорядкованість виявляється в тому, що розміри і кількість доменів, які складають *A*- і *P*-блоки, змінюються у певних, іноді значних межах. Крім того, орієнтація площин зростання альбітових і периклінових двійників суттєво різна: в альбітових двійниках це (010), у периклінових — (*h*0*l*), точніше ромбічний переріз. Більше того, на відміну від альбітових, площина зростання периклінових двійників не є фіксованою. Її орієнтація залежить від кутових параметрів ґратки: $\mathrm{tg}\,\sigma = \cos\alpha^* \cdot \mathrm{tg}\,\gamma$ (σ — кут ромбічного перерізу, α^* і γ — кути оберненої і прямої ґратки відповідно). Оскільки кутові і лінійні параметри ЛПШ залежать від складу і температури, орієнтація площини зростання *P*-двійників постійно змінюється зі зниженням температури. Можна припустити, що відхилення двійникової структури від ідеальної конфігурації доменів нівелюється внаслідок субмікроскопічного розміру інверсійного двійникування. На реальність вибраної моделі вказують такі факти, як моноклінна (дифракційна та оптична) симетрія ортоклазу і анортоклазу. Коли двійникова структура представлена в однакових частках альбітовими і пери-кліновими доменами, виникає конфігурація, відома як *M*-структура. Взаємна орієнтація двійникових доменів у *M*-структурі відповідає правилу Лавеса. Це дає можливість прийняти для комплексної альбіт-периклінової двійникової структури сумарну симетрію $2'/m'$. Оскільки таку симетрію мають двійники проростання ЛПШ, постінверсійний кристал ЛПШ можна розглядати як комплексний двійник проростання, "індивідами" якого є блоки полісинтетичних альбітових і периклінових двійників. Це узгоджується з визначенням орто-клазу як "блок-кристала" з монокліною оптикою [7].

Симетрія складної двійникової структури. Специфічна шахова структура (ШС) є проміжним продуктом перетворення субмікроскопічної твід-структури ортоклазу у ґратчастий мікроклін [8]. Вона реалізується на різній шкалі спостереження, переважно у мікрокліні. В електронному мікроскопі її спостерігали в анортоклазі [22]. У поляризаційному мікроскопі видно, що ШС складається з доменів триклінної симетрії, "вкраплених" у шаховому порядку у моноклінний твід (рис. 2). Триклінні домени характеризуються альбітовою орієн-

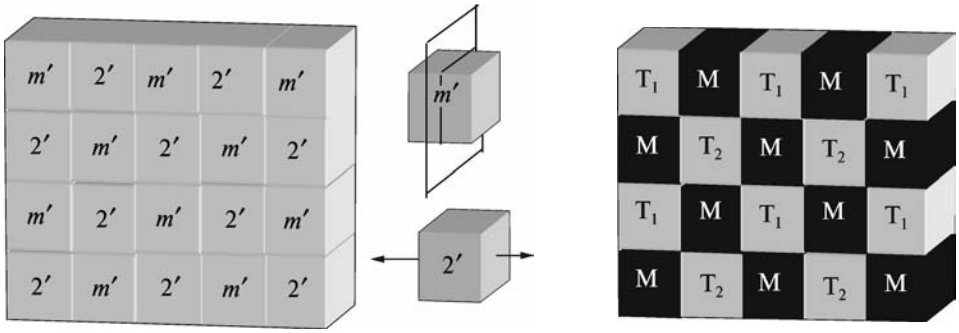

Рис. 1. Модель комплексного двійника ортоклазу, що складається з альбітових (*m′*) і периклінових (2′) двійникових доменів.

Площини симетрії *m′* альбітових двійників орієнтовані вертикально і нормально до площини рисунку, осі симетрії 2′ периклінових двійників лежать у площині рисунку і орієнтовані горизонтально

Рис. 2. Найпростіша модель шахової структури (ШС). Домени розміщені на площині (001). Структура складається з моноклінних (*M*) і триклінних (*T*) доменів у пропорції 1:2. Ліві (T_1) і праві (T_2) домени створюють координацію [4] моноклінному домену (*M*). Така сама координація притаманна триклінним доменам. Кожен триклінний домен межує тільки з моноклінними доменами і навпаки

тацією, але не має принципового заперечення утворенню ШС з доменами в іншій орієнтації. Якщо не враховувати хіральність триклінних доменів, а псевдомоноклінний твід розглядати як фон, симетрія шахової структури у зрізі, паралельному (001), відповідає плоскій "квадратній" групі *p*4*mm*. Оскільки в ШС існують праві й ліві домени з приблизно прямокутною геометрією (кут $\alpha \approx \approx 90°$), симетрія знижується до плоскої групи *pmm*. Зазначимо, що фізично ШС складається із доменів трьох типів — чорних і білих триклінних (T_1 і T_2) і сірих моноклінних (*M*). Тому для опису симетрії різних варіантів ШС необхідно залучати групи трикольорової симетрії.

Як випливає з рис. 2, у ШС існують ряди, які складені з триклінних (чорних і білих) і моноклінних (сірих) доменів: …T_1—M— T_1—M— T_1—M— T_1—M—… і … — T_2—M—T_2—M—T_2—M—T_2—M—…. Ці ряди орієнтовані вздовж напрямків [100] і [010] і зміщені один відносно другого на 1/2 трансляції послідовності. Розростання триклінних доменів за рахунок моноклінних перетворює ШС на морфологічно пластинчасту структуру, що складається тільки з триклінних доменів в альбітовій орієнтації. Залежно від напрямку, в якому відбувається трансформація твіду, результуюча структура складається з доменів, видовжених у напрямку [100] або [010]. Симетрія перерізу такої пластинчатої структури не залежить від напрямку доменів. Вона відповідає плоскій групі *pm*, а симетрія тривимірної конфігурації — просторовій групі *Pm*. Збудувати тривимірну модель ШС набагато складніше, оскільки важко відтворити форму триклінних доменів у просторі. Можна припустити, що триклінні домени ШС мають форму, подібну до елементарного паралелепіпеда триклінної системи, але безмежно витягнуті вздовж осі *c*. Розмістивши такі паралелепіпеди на ребрах і в центрі моноклінної ґратки *C*2/*m*, отримаємо конфігурацію доменів з такою самою симетрією.

Уявити просторову конфігурацію доменів у ШС допоможуть такі спостереження:

а) виразна ШС спостерігається тільки в перерізі, паралельному площині (001);

б) ШС спостерігається у кількох паралельних (001) розрізах одного кристала;

в) у розрізі по (010) ШС не спостерігається;

г) в розрізі (100) альбітові домени видовжені у напрямку осі *c* і розділені твідом по площині (010);

д) у розрізі по (010) видовжені приблизно по осі *c* триклінні домени утворюють з твідом нечітку межу приблизно по (100).

Можливість тривимірної конфігурації доменів за мотивом ШС підтверджується тим, що ШС іноді спостерігається в перерізі мікрокліну, близькому до (100). Оскільки в такій площині перикліновi двійники не виявляються, можна стверджувати, що така структура складається цілком з альбітових доменів. Проте невідомо, чи утворюють ці домени безперервний тривимірний каркас.

Як правило, масштаб ШС повільно змінюється в межах одного кристала — грубі клітки поступово замінюються на менші. Симетрію такої нетривіальної структури можна характеризувати як симетрію подібності [11, 17, 18]. Іншим прикладом такої симетрії є двійникова структура альбіту. Як показують ЕМ спостереження [12] і теоретичні розрахунки [28], у клиноподібних пертитах товщина двійникових доменів альбіту прогресивно зменшується з наближенням до кінця клину.

Діагональна структура (в англомовній літературі — діагональна асоціація) є ще одним прикладом складного двійникування КПШ. За визначенням, домени діагональної структури (*D*-структури) мають орієнтацію, проміжну між альбітовою і перикліновою [26]. Зрозуміло, що площиною зростання доменів *D*-структури є ірраціональна площина. Орієнтація цієї площини відносно *A*- і *P*-доменів не завжди є під кутом 45 ° (що власне і створює "діагональність"). Мобільна позиція індивідів *D*-структури, ірраціональний характер композиційної площини підказує, що така структура є проміжною стадією трансформації твід-ортоклазу. Структурну природу *D*-структури можна пояснити на основі концепції так званих модульованих структур [29, 30]. Модульована структура в ортоклазі має періодичність $\boldsymbol{t}$ [010] = 8 $\boldsymbol{b}$ і $\boldsymbol{t}$ [010] = 14*b* в анортоклазі. Такі структури можна розглядати як альбітові протодвійники з розміром доменів d_A = = 4*d* (010) ≈ 5,2 нм і d_A = 7*d* (010) ≈ 9,0 нм відповідно для ортоклазу і анорто-клазу. В останньому зафіксована також модуляція вздовж осі $\boldsymbol{c}^*$, яку розглядають як протодвійник за перикліновим законом [30]. Ці факти узгоджуються з концепцією існування ортогональних пружних хвиль, які виникають у твід-кристалі після інверсії [8]. Відповідно, такому уявленню для утворення *D*-структури в КПШ необхідна модуляція, проміжна між модуляціями для перикліновогo ($\boldsymbol{t}$ [100] = *h*$\boldsymbol{a}$) і альбітового ($\boldsymbol{t}$ [010] = *k*$\boldsymbol{b}$) двійників. Оскільки осі $\boldsymbol{a}$ і $\boldsymbol{b}$ утворюють з віссю $\boldsymbol{c}$ кут ~116° і ~90° відповідно, площина зростання (*hkl*) доменів *D*-структури нахилена до осі $\boldsymbol{c}$ під деяким проміжним кутом. Модуляція, яка необхідна для генерації *D*-доменів у напрямку [*hkl*], має періодичність $\boldsymbol{t}$ [*hkl*] = = *p*$\boldsymbol{a}$ + *q*$\boldsymbol{b}$ + *r*$\boldsymbol{c}$, де [*hkl*] — нормаль до площини зростання *D*-доменів; *p*, *q*, *r* — цілі числа.

Важливим є зв'язок ШС і *D*-структури. Оптичні і рентгенівські дослідження монокристалів криптоґратчастих криптопертитів виявили, що кристали з ШС завжди показують на рентгенограмі коливання рефлекси *D*-структури. У статті [27] запропонована модель утворення *D*-структури (рис. 3). Головними елементами схеми є блоки тонкоґратчастої структури (по суті, аналог твіду) і домени D_1 і D_2, які створюють діагональну асоціацію. Оскільки орієнтація доменів є проміжною між альбітовою і перикліновою, пара доменів D_1 і D_2 не зв'язана ні площиною симетрії *m*, ні віссю другого порядку 2. Враховуючи, що розміщення доменів D_1 і D_2 аналогічне розміщенню ШС на рис. 2, симетрія діагональної асоціації буде така сама — *C* 2/*m*.

Схема, запропонована в [27], припускає, що першою була створена *A*/*P*-структура. Це не відповідає критерію зниження енергії через спрощення двійникової структури. Оскільки домени D_1 і D_2 мають різну хіральність, така модель в принципі не відрізняється від ШС. Імовірнішим є припущення, що *D*-структу-

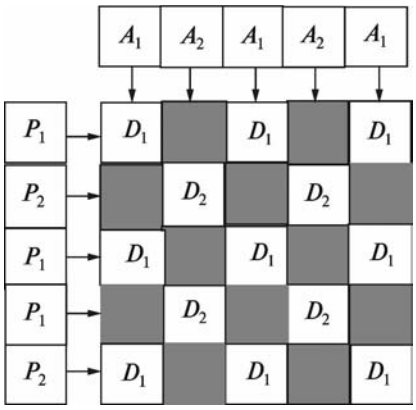

Рис. 3. Модель, яка показує, як виникає діагональна асоціація [27].
Домени D_1 і D_2 утворюються на перетині альбітових (A_1 і A_2) і периклінових (P_1 і P_2) двійників. Сірі клітини — домени з найтоншим двійникуванням (аналоги твіду на рис. 2)

ра утворюється із твіду (подібно ШС) і може бути трансформована в *M*-структуру, якщо твід замінити *D*-доменами, а далі їх перевести в *A*- і *P*-домени. Такий шлях здається енергетично коректнішим.

Розмір доменів і статистична симетрія інверсійних двійників. Статистична однорідність двійникової структури забезпечується високою щільністю двійникових доменів. Висока щільність досягається тільки у випадку їх субмікроскопічного розміру, наприклад у твід-структурі. Товщина доменів твід-структури не перевищує десятків елементарних комірок. Реально твід складається з субмікроскопічних ділянок, в яких триклінні домени певної орієнтації об'єднані в групи з декількох десятків і більше оди-ниць — двійникові кластери. Взаємна орієнтація альбітових і периклінових кластерів підпорядковується правилу Лавеса. Таким чином, твід — це комплексна двійникова структура, в якій двійникування, по-перше, є полісинтетичним (багаторазовим) і, по-друге, здійснюється за двома різними законами. Симетрію комплексної інверсійної структури ЛПШ визначаємо за такими факторами: а) середнім розміром двійникових доменів; б) середнім розміром двійникових кластерів; в) співвідношенням правих і лівих двійників у кожному кластері; г) співвідношенням кластерів з різним законом двійникування; д) за способом їх розміщення. Останнє треба розуміти як ступінь однорідності двійникової структури. Електронна мікроскопія показує, що двійникові кластери розподілені випадково. Тому $2/m$ симетрія твід--структури, яка передбачена вище, є статистичною. Це підкріплюється тим, що оптична і дифракційна симетрія ортоклазу є найвища моноклінна ($2/m$).

З оптики відомо, що роздільна здатність оптичних приладів (зокрема рентгенівських) залежить від довжини хвилі випромінювання, яке застосовують для отримання зображення. Якщо, наприклад, відстань між сусідніми доменами порівнянна з довжиною застосованої електромагнітної хвилі, ці домени не спостерігаються як різні об'єкти [1]. Рентгенівська дифракція від кристала, домени якого мають розмір декількох елементарних комірок ($d \approx 5$—10 нм), показує симетрію, вищу за симетрію окремого домену. Так само залежить від розміру двійникових доменів оптична симетрія. У 1876 р. F. Mallard висунув припущення, що моноклінний ортоклаз складається із триклінного мікрокліну, здвійникованого на субмікроскопічній шкалі [23]. В подальшому цю гіпотезу підтвердив Ф. Лавес у рентгенівському дослідженні ортоклазу [5, 6]. Таким чином, статистична моноклінна симетрія двійникової структури ЛПШ виявляється тільки у разі, якщо розмір двійникових доменів порівнянний з довжиною хвилі випромінювання, за допомогою якого визначають симетрію. Оскільки різниця у довжині хвилі світла і рентгенівських променів є суттєвою, оптично моноклінний кристал не завжди буде моноклінним за рентгенівською дифракцією.

Неврівноваженість двійникової системи і монодоменізація. Фазовий перехід сегнетоеластичного кристала у знижену симетрію відбувається в

ізотропному тепловому полі [3]. Тому середній розмір лівих і правих доменів однаковий і, відповідно, однакові загальні об'єми правих і лівих доменів. (Зауважимо, що число правих доменів завжди дорівнює числу лівих.) Таку сукупність доменів називають урівноваженою [7], або збалансованою. Іноді вживають термін "симетрична" система [21]. Збалансована система виникає одразу після інверсії і складається із субмікроскопічних доменів. Симетрія макрокристала, складеного із субмікроскопічних доменів, дорівнює симетрії кристала до інверсії [3]. Ортоклаз є збалансованою сукупністю великої кількості субмікроскопічних доменів, а тому симетрія твід-кристала за своєю природою є статистичною. Дифракційна симетрія субмікроскопічного двійника (криптодвійника) є вищою за симетрію окремого домену. Рентгенограма мікрокліну, здвійникованого на оптичній шкалі, показує окремо рефлекси альбітового і периклінового двійників. Зі зменшенням розміру доменів рефлекси від триклінних доменів мікрокліну збігаються в один рефлекс моноклінного ортоклазу. Оптична симетрія кристала, який складається з системи доменів, є результатом додавання оптичних індикатрис усіх доменів кристала. Оскільки субмікроскопічна система двійникових доменів кристалів будь-якої симетрії може мати тільки одну з двох оптичних груп симетрії $2/m$ або mmm [7], оптична симетрія збалансованої системи триклінних доменів є моноклінна $2/m$. В ортоклазі сумарна оптична індикатриса орієнтована відповідно осям моноклінного кристала, а в мікрокліні (без двійників) помітно відхиляється від них. У ґратчастому мікрокліні з доменами, меншими за довжину хвилі світла, сумарна оптична індикатриса приймає проміжну орієнтацію. Ступінь відхилення оптичної індикатриси від моноклінної орієнтації є мірою неурівноваженості двійникової системи [7]. Враховуючи наявність у реальному кристалі доменних кластерів, можна стверджувати, що оптична симетрія комплексного інверсійного двійника ЛПШ визначається збалансованістю альбітових і периклінових кластерів, а в межах кожного кластера — збалансованістю доменів різної хіральності.

Як показують спостереження на природних кристалах ЛПШ, баланс правих і лівих доменів порушується [7, 13, 21]. Це означає, що середній розмір правих і лівих доменів відрізняється. Нерівноваженість двійникової системи зростає із збільшенням різниці між об'ємами цих доменів. Зрозуміло, що перевага однієї хіральної системи двійників понижує псевдомоноклінну симетрію криптодвійника до істинної триклінної. Екстремальною буде ситуація, коли кристал представлений одним доменом. Монодоменні, тобто позбавлені двійників мікрокліни, трапляються досить часто. Класичним прикладом є монодоменний мікроклін "Таймир 11", детально вивчений А.С. Марфуніним [7].

Ступінь відхилення від моноклінної симетрії (або наближення до триклінної) можна визначити за оптичною (Δ_o) або рентгенівською (Δ_p) триклінністю [7]. А.С. Марфунін [7] і пізніше М.К. Крамаренко [13] дійшли висновку, що для серії ЛПШ з однаковим ступенем впорядкованості рентгенівська триклінність залежить тільки від врівноваженості (збалансованості) субрентгенівських двійникових доменів, а оптична триклінність відображає до того ж врівноваженість доменів оптичного діапазону. Зазначимо, що це не зовсім так, оскільки триклінність ЛПШ залежить також від "триклінної" Si/Al-впорядкованості ($\Delta t_1 = t_1o - t_1m$). Таким чином, ортоклази ($\Delta_p = 0$) є прикладом збалансованої системи субрентгенівських доменів, а мікрокліни ($\Delta_p > 0$) — незбалансованої. Максимальну неврівноваженість слід очікувати у максимально впорядкованому мікрокліні, в якому $\Delta t_1 = 1$ і $\Delta_p = 1$. Двійникова структура такого кристала складається із суб- і мікроскопічних доменів розміром $d >> \lambda_p$. На оптичній шкалі ($d \leq \lambda_o$) залежно від дисбалансу "оптичних" доменів мікрокліни з $\Delta_p = 1$ можуть виявляти неврівноваженість $\Delta_o < 1$.

Дисбаланс доменів різної хіральності є наслідком процесу переорієнтації [24, 25]. Дійсно, оскільки сумарний об'єм доменів дорівнює об'єму кристала, то за будь-якої трансформації двійникової структури він залишається незмінним. Нові домени можуть виникнути тільки за рахунок старих, збільшивши свій розмір. Збільшення доменів може відбуватись за двома трендами: а) однаковою мірою збільшуються домени різної хіральності; б) збільшується розмір доменів тільки однієї хіральності.

У першому варіанті сумарні об'єми правих і лівих доменів не змінюються і дисбалансу немає. Така система доменів є врівноваженою незалежно від середнього розміру доменів. Проте симетрія такої системи залежить від розміру доменів. Теоретичні розрахунки показали [14], що симетрія постінверсійної доменної системи знижується до симетрії домену, якщо розмір доменів перевищує довжину хвилі рентгенівського випромінювання. Це означає, що у випадку збалансованої системи "субрентгенівських" доменів її симетрія буде вищою за симетрію окремого домену.

У другому варіанті збільшує розміри (відповідно об'єм) тільки одна система доменів. Коли переважають домени однієї орієнтації, симетрія системи знижується незалежно від їхнього розміру. "Триклінізація" ЛПШ, спричинена дисбалансом доменів, спостерігається на будь-якій шкалі, рентгенівській ($\Delta_p > 0$) чи оптичній ($\Delta_o > 0$). Втім через велику різницю у довжині хвилі цих випромінювань зв'язок між рентгенівською і оптичною триклінністю не є простим.

Для гранітоїдів УЩ М.К. Крамаренко [13] виділив три групи КПШ: 1) $\Delta_o = \Delta_p = 1$; 2) $\Delta_o < \Delta_p = 0{,}3–0{,}7$; 3) $\Delta_o > \Delta_p = 0$. Перше співвідношення характеризує монодоменний кристал або кристал, складений з мікроскопічних доменів. Кожен з доменів є максимально впорядкованим, і рентгенівська триклінність досягає максимального значення, тобто дорівнює триклінності, породженій впорядкованістю структури ($\Delta_p = t_1o - t_1m$). Друге і третє співвідношення засвідчують, що оптична триклінність не залежить від рентгенівської. Це можна тлумачити так, що загальна система двійникових доменів складається з двох підсистем — субмікроскопічної і субрентгенівської. Дисбаланс доменів у кожній підсистемі може бути різним і оцінений своїм параметром триклінності. Оптична система доменів може бути більш ($\Delta_o > \Delta_p$) або менш ($\Delta_o < \Delta_p$) врівноваженою, ніж рентгенівська. Перша ситуація реалізується у проміжних мікроклінах, де $\Delta_p \leq (t_1o - t_1m) < 1$, а субмікроскопічна система доменів неврівноважена. Друга ситуація часто спостерігається в анортоклазах. Альбіт анортоклаз-мікропертиту Азовського родовища [26] досить часто є оптично моноклінним ($\Delta_o = 0$), але рентгенограми показують максимальну впорядкованість ($\Delta_p = 1$). Така структура складається тільки з субмікроскопічних доменів. Випадок, коли псевдомоноклінна система субрентгенівських доменів ($\Delta_p = 0$) показує оптичну триклінність, що не дорівнює нулю, потребує детального аналізу.

Враховуючи попередні висновки, можна припустити, що знову спостерігаємо дві доменні системи. Одна з них є твідом (субрентгенівські домени), інша реалізується на субмікроскопічному діапазоні. Прикладом такої системи є ШС, яка на 33 % складається з моноклінного твіду і на 66 % — з правих і лівих триклінних доменів. Розмір останніх коливається від суб- до мікроскопічного. В ідеальній ШС об'єм лівих і правих доменів однаковий. Абсолютна врівноваженість системи обумовлює $\Delta_o = 0$. Як показують оптичні дослідження, ідеальна геометрія ШС ніколи не зберігається — завжди переважає правий (лівий) тип доменів. Дисбаланс доменів спричиняє зростання оптичної триклінності. Таким чином, причина невідповідності вимірювань оптичної і рентгенівської триклінності полягає не лише у різній розмірній шкалі

спостереження, а й у складній залежності рентгенівської триклінності від розміру доменів і впорядкованості структури ЛПШ.

Поширеність у природі неврівноважених мікроклінів з $\Delta_p \approx 1$ є свідченням еволюції двійникової структури в напрямку максимального дисбалансу доменів. Кінцевий продукт трансформації первинної двійникової структури ЛПШ — кристал з мінімальним числом двійників або зовсім їх позбавлений (монодомен). Триклінна симетрія такого кристала є мінімальною у ланцюжку перетворень постінверсійної структури ЛПШ.

Еволюція двійникової структури як відображення диссиметризації. Твід-структура, яка виникла після інверсії, не залишається незміненою. Раніше було показано, що структури з більшим розміром доменів і іншою їх конфігурацією утворюються на "субстраті" субмікроскопічної твід-структури [8]. Є два важливі моменти в еволюції двійників інверсії:

а) комплексне двійникування замінюється простішими конфігураціями доменів;

б) кінцевим результатом еволюції є монодомен (нездвійникований кристал).

Еволюційну послідовність двійникових структур можна представити у вигляді двох рядів: твід → *D*-структура → *M*-структура → *A*-структура → монодомен (на субмікроскопічній шкалі) і твід → ШС → *A*/*P*-структура → *A*-структура → монодомен (на мікроскопчній шкалі). Трансформація твід-структури в монодомен супроводжується зміною симетрії у послідовності *C* 2/*m* (ШС, *A*/*P*-структура) → *Pm* (*A*-структура) → $C\bar{1}$ (монодомен). Враховуючи розміри двійникових доменів, *M*-структуру можна вважати субмікроскопічним аналогом *A*/*P*-структури, а *D*-структуру — аналогом мікроскопічної ШС. *D*-структура і ШС є проміжними конфігураціями, оскільки "містять" твід. На перехідний, тимчасовий характер *D*-структури вказують такі факти:

а) *D*-структура часто співіснує з моноклінним твідом;

б) *D*-структура характерна для криптопертитів, які містять криптоґратчасту калієву фазу;

в) натрієва фаза, яка співіснує з *D*-структурою, виявляє регулярну надструктуру, тобто є модульованою.

Можна припустити, що утворення діагональної асоціації відбувається вже на першому етапі трансформації твіду. Ймовірно, що спочатку виникає нанорозмірна модульована структура, яка потім трансформується у доменну струк-туру більшого розміру. Проте внаслідок шахового розподілу доменів сумарна симетрія двійникової структури не змінюється.

Висновки. Зі зниженням температури структура високотемпературних модифікацій ЛПШ (моноальбіту, анортоклазу, санідину) виявляється нестабільною. Це спричиняє перехід в іншу фазу та інверсію моноклінної (*C* 2/*m*) симетрії у триклінну ($C\bar{1}$), що є безперечним проявом диссиметрії високотемпературної модифікації ЛПШ. Після інверсії кристал розпадається на систему доменів, які взаємно орієнтовані за альбітовим і перикліновим законом двійникування. Незважаючи на те що симетрія індивідуального домену ($C\bar{1}$) нижча за симетрію кристала до інверсії (*C* 2/*m*), симетрія всієї сукупності доменів залишається моноклінною (*C* 2/*m*). Це необхідно розглядати як прояв симетризації постінверсійного кристала. Постінверсійна твід-структура з часом трансформується в інші морфологічні форми, які є перехідними до монодомену. Успадковані від моноклінного кристала двійникові структури з високою симетрією (*C* 2/*m*) замінюються на менш симетричні структури (*Pm*) і далі на монодомен ($C\bar{1}$). Це знову є проявом диссиметризації, але вже складної доменної системи комплексного двійника. Таким чином, зміна симетрії перехідних структур від моноклінного до триклінного кристала ЛПШ цілком відповідає принципу диссиметризації—симетризації Кюрі—Шубнікова.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. — М.: Наука, 1975. — 855 с.
2. *Вовк П.К., Шафрановский И.И., Мокиевский В.А.* Элементарный вывод и модельная характеристика полевошпатовых двойников // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1966. — № 20, вып. 1. — С. 9—15.
3. *Желудев И.С.* Симметрия и ее приложения. — М.: Атомиздат, 1976. — 286 с.
4. *Копцик В.А.* Принципы симметризации—диссимметризации Шубникова—Кюри для составных физических систем // Проблемы современной кристаллографии. — М.: Наука, 1975. — 407 с.
5. *Лавес Ф.* Решетка и двойникование полевых шпатов // Полевые шпаты. — М.: Изд-во иностр. лит, 1952. — 402 с.
6. *Лавес Ф.* Фазовые отношения щелочных полевых шпатов // Полевые шпаты. Т. 2. — М., 1956. — 366 с.
7. *Марфунин А.С.* Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 272 с.
8. *Мельников В.С.* Трансформация твид-структуры ортоклаза в решетчатый микроклин // Минерал. журн. — 2005. — № 2. — С. 9—31.
9. *Мокиевский В.А.* Группы симметрии двойников // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. — Л. : Наука, 1967. — С. 115—123.
10. *Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Д.* Новые направления в химии твердого тела — Новосибирск: Наука, 1990. — 519 с.
11. *Современная* кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна. — М.: Наука, 1979. — Т. 1. — 383 с.
12. *Уилейм К., Браун У.Л., Ганде М.* Физические аспекты распада природных щелочных полевых шпатов // Электронная микроскопия в минералогии — М.: Мир, 1979. — 541 с.
13. *Усенко И.С., Рокачук Т.А., Крамаренко Н.К. и др.* Щелочные полевые шпаты гранитоидов Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1980. — 194 с.
14. *Устинов А.И., Олиховская Л.А.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей Y-1-2-3-$O_{7-\delta}$ кристаллами с двойниковой структурой // Металлофизика. — 1991. — **13**, № 10. — С. 41—48.
15. *Шафрановский И.И.* Явления симметризации—диссимметризации на кристаллах минералов // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1979. — Ч. 118, вып. 6. — С. 646.
16. *Шафрановский И.И., Мокиевский В.А., Афанасьев И.И.* Элементы бесконечной симметрии на двойниках // Там же. — 1965. — Ч. 94, вып. 5.
17. *Шубников А.В., Копцик В.А.* Симметрия в науке и искусстве. — М.: Наука, 1972. — 339 с.
18. *Шубников А.В.* Избранные труды по кристаллографии. — М.:Наука, 1975. — 552 с.
19. *Carpenter M.A., Salje E.K.H., Graeme-Barber A.* Spontaneous strain as determinant of thermodynamics properties for phase transions in minerals // Eur. J. Mineral. — 1998. — **10**. — P. 621—691.
20. *Carpenter M.A., Salje E.K.H.* Elastic anomalies in minerals due to structural phase transions // Ibid. — 1998. — 10. — P. 693—812.
21. *Gray N.H., Anderson J.B.* Polysynthetic Feldspar Twin- Width Distributions: Models for Inversion Twinning // Mathem. Geology. — 1980. — **12**, N 3. — P. 267—277.
22. *Mac Laren A.C.* Defects and microstructures in feldspars // Chem. Phys. of Solids and their surfaces. — 1978. — 7. — P. 1—30.
23. *Mallard F.* Explications des phenomenes optiques anomaux, qui presentent un grand nombre de substaces cristallisees // Ann. des mines. — 1876. — **10**. — 157 ff.
24. *Melnikov V.S.* Evolution of twin structure of alkali feldspars. I. Feldspar enriched with potassium // Mineral. J. (Ukraine). — 2001. — **23**, N 5/6. — P. 47—63.
25. *Melnikov V.S.* Evolution of twin structure of alkali evolution of twin structure of alkali feldspars. II. Feldspars enriched with sodium // Ibid. — 2003. — **25**, N 1. — P. 20—35.
26. *Smith J.* Feldspars minerals. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer,

1974. — V. 1. — 627 p.; V. 2. — 690 p.
27. *Smith K.L., Mc Laren A.C.* TEM investigation of a microcline from a nepheline syenite // Phys. and Chem. Miner. — 1983. — 10. — P. 69—76.
28. *Willaime C., Gandais M.* Study of exsolution in alkali feldspars. Calculation of elastic stresses inducing periodic twins // Phys. stat. solid. — 1972. — **9**. — P. 529—539.
29. *Xu H., Veblen D.R., Luo G.* A new commensurate modulated structure in orthoclase // A. Cryst. — 1995. — **A51**. — P. 53—60.
30. *Xu H., Veblen D.R., Zhang Y.* Structural modulation and phase transition in a Na-rich alkali feldspars // Amer. Mineral. — 1995. — **80**. — P. 897—906.

Надійшла 28.07.2008

V.S. Mel`nykov

DISSYMMETRIZATION-SYMMETRIZATION PRINCIPLE
OF CURIE-SHUBNIKOV IN FORMATION AND EVOLUTION
OF THE INVERSION TWINS OF ALKALINE FELDSPARS

The structural phase transition in alkali feldspars (AFS), the formation and evolution of the twin structure are submitted to universal Curie-Shubnikov principle. The inversion of the sanidine into microcline may be treated as "dissymmetrization" — the lowering of monoclinic symmetry C2/m to triclinic one $C\bar{1}$. The symmetrization of the AFS crystal shows itself as the increase of the statistical symmetry as a result of the albite/pericline complex twinning (an A/P-structure formation).

The transformation of the orthoclase monoclinic tweed-structure to microscopical cross-hatched microcline is accompanied by formation of the transitional domain structures — "diagonal association" and chess-board structure. The transitional structures are hybrid configurations because they include domains with triclinic and monoclinic symmetries. Their symmetry is C2/m. A possible original mechanism of these structures formation is 3D modulation of the tweed structure. When the tweed-domains disappear the transitional structure is transformed into A/P-structure, which symmetry is also C2/m. The re-orientation of the unstable pericline domains to albite one and the following A-structure formation lowers the symmetry from C2/m to Pm. A subsequent symmetry lowering to $C\bar{1}$ is due to monodomain formation. The transformation series of the twin structures reflects a sequential dissymmetrization of the orthoclase tweed-structure after sanidine/microcline inversion.