

МИНЕРАЛОГИЯ

Академик А. Е. ФЕРСМАН

**К ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМУ СТРОЕНИЮ МИНЕРАЛОВ**

1. Почти 50 лет прошло с тех пор (1891 г.), как акад. Вернадский (1) выдвинул идею алюмокремневых комплексов и одновременно наметил пути для аналогичного решения строения алюмосульфатов, алюмофосфатов и т. д. Ныне эта идея редкой интуиции получила свое подтверждение в рентгенографическом изучении сначала силикатов, а в последние годы и фосфатов. Настоящий доклад развивает и дополняет положения В. И. Вернадского, высказанные им в его докладе в Академии Наук в декабре 1937 г.

2. При рассмотрении химического состава и структур 1500 минеральных видов (2) мной была составлена сводка всех известных в них ионов (около 150) и в частности комплексных анионов. Это оказалось возможным сделать как на основе кристалло-химического анализа решеток и входящих в них «островов», в смысле Вейссенберга (3), так и на основе имеющихся химических и физико-химических данных.

Среди комплексных ионов при этом бросилось в глаза обилие тетраэдрических структур, которые сведены в табл. 1.

Таблица 1

Тетраэдрические комплексные анионы (в геохимии)

$\omega$ комплексного аниона	Комплексы	$\omega$ центрального иона
$\omega = 1$	[ClO <sub>4</sub> ] [JO <sub>4</sub> ] [ReO <sub>4</sub> ]	VII
$\omega = 2$	[SO <sub>4</sub> ] [SeO <sub>4</sub> ] [TeO <sub>4</sub> ] [CrO <sub>4</sub> ] [MoO <sub>4</sub> ] [WO <sub>4</sub> ] [UO <sub>4</sub> ] [ReO <sub>4</sub> ]	VI
$\omega = 3$	[PO <sub>4</sub> ] [VO <sub>4</sub> ] [AsO <sub>4</sub> ] [SbO <sub>4</sub> ]; вероятны [NbO <sub>4</sub> ] [TaO <sub>4</sub> ]	V
$\omega = 4$	[SiO <sub>4</sub> ] [TiO <sub>4</sub> ]* [MnO <sub>4</sub> ]* [ZrO <sub>4</sub> ]* [HfO <sub>4</sub> ]* [ThO <sub>4</sub> ]* [TRIO <sub>4</sub> ]** [GeO <sub>4</sub> ] [SnO <sub>4</sub> ]	IV
$\omega = 5$	[AlO <sub>4</sub> ] [TRIO <sub>4</sub> ] [FeO <sub>4</sub> ] [TiO <sub>4</sub> ] [MnO <sub>4</sub> ] [CrO <sub>4</sub> ] [VO <sub>4</sub> ] [GaO <sub>4</sub> ]; может быть в силикатах [BO <sub>4</sub> ]	III
$\omega = 6$	[BeO <sub>4</sub> ] [FeO <sub>4</sub> ] [ZnO <sub>4</sub> ] [MgO <sub>4</sub> ]	II
$\omega = 7(?)$	Мог бы дать только Li (?)	I

Примечания к таблице:  $\omega$ —валентность иона.

\* Для Ti и аналогов возможна координация 4 лишь при более высоких температурах (Barth, Kunitz). В других условиях 8 и 6. Для В и Al имеем координацию 4 и 6. Для Nb и Ta имеем координацию 6 и 4 лишь в сочетании с другими комплексами. В комплексных анионах можно говорить о возможности замещения O через F<sup>-1</sup> и OH<sup>-1</sup>.

Отметим тетраэдрическое строение и нейтральных молекул, играющих в геохимии большую роль: SnCl<sub>4</sub>, TiF<sub>4</sub> и т. д.; даже [AlCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> построен из двух тетраэдров с общим ребром.

\*\* Под TR подразумеваем ионы группы редких земель (15 элементов).

В приведенной таблице бросается в глаза ее закономерность и точное соблюдение правил валентности как центрального катиона, так и самого комплекса; под вопросом только комплексные анионы с валентностью 7, слишком слабые энергетически и следовательно с слишком большими центральными катионами, а также анионы ниобия, тантала и частично бора. Всего можно насчитать около 50 комплексных кислородных анионов, построенных по тетраэдрическому типу, что составляет свыше 75% от известных нам в природе анионов (4,5,6,7).

Координационное число этих структур 4, что не исключает для ряда приведенных атомов и других координационных чисел.

Наравне с тетраэдрическими анионами большую роль в геохимии играют весьма устойчивые анионы октаэдрического типа (координация 6) и плоские треугольники:  $[\text{NO}_3]^{-1}$ ,  $[\text{CO}_3]^{-2}$  и  $[\text{BO}_3]^{-3}$ ; гораздо меньше значения имеют пирамидальные комплексы, например  $[\text{NH}_4]^{+1}$ .

Наблюдается два способа, которыми сочетаются между собой приведенные выше анионы: I) Сочетания однородных тетраэдров в цепи, ленты, листы и вязи с постепенным уменьшением числа свободных валентностей, что наиболее типично для силикатов. II) Сочетания разнородных тетраэдров, причем, как правило, основные тетраэдры замещаются тетраэдрами других ионов преимущественно с выигрышем энергии.

Наиболее обычные сочетания приведены в примечании\*.

3. Приведенная на стр. 451 табл. 2 показывает, что центральные ионы тетраэдров могут обладать весьма различной валентностью, причем наибольшей устойчивостью в тетраэдрах обладают ионы размером 0.3—0.4 Å. Ионы меньших размеров дают плоские треугольники с координационным числом 3. Ионы большие—от 0.4 до 0.7 Å—лишь при известных условиях дают тетраэдры с координационным числом 4 (обычно лишь при более высоких температурах); обычная окрасченность этих комплексов в ряде соединений (например Ti, Sn) указывает на значительно меньшую их устойчивость.

Условно тетраэдрический ион можно приравнять к ионам шаровым, рассматривая радиус шара равным диаметру кислорода + радиус центрального иона с учетом явлений поляризации. Исходя из анализа фактически наблюдаемых расстояний между кислородом и центральным катионом в тетраэдрах, мы получим величину  $R$  комплексного аниона, которая оказывается в общем колеблющейся около 3 Å с отклонением  $\pm 0.5$  Å. Этим объясняется взаимная замещаемость с геометрической точки зрения этих тетраэдров в решетках. Однако величины звёзов указывают, что энергетически эти ионы далеко неравноценны, чем и обуславливается большая или меньшая способность их взаимного замещения.

Энергетически самыми слабыми и следовательно наиболее кислотными являются ионы  $[\text{JO}_4]^{-1}$  и  $[\text{ClO}_4]^{-1}$ . Наоборот, наиболее сильными, но зато или с очень слабо выраженной кислотностью или даже с амфотерными свойствами, являются ионы  $[\text{BeO}_4]$  и т. д.

\* Я рассматриваю сочетания лишь тетраэдрических анионов и оставляю их сочетания с плоскими ионами  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{CO}_3]$ , имеющими тоже большое значение в геохимии:

1)  $[\text{SiO}_4]$ —присоединение тетраэдров (при высоких температурах) с Ti, Zr, Th, TR, Ge, Sn четверной валентности; более обычно—B, Al, TR, Fe, Ti, Mn, Cr, V трехвалентных, что энергетически выгодно и приводит к сохранению в вязях одной свободной валентности; очень редки сочетания с тетраэдрами с P, Sb, S, As или Nb и Ta. 2) Для  $[\text{PO}_4]$  и его аналогов имеем обычные сочетания с тетраэдрами Al, Fe<sup>+++</sup>, U. 3) Для  $[\text{NbO}_4]$  и  $[\text{TaO}_4]$  характерны сочетания с  $[\text{TiO}_4]$  и  $[\text{TRIO}_4]$ . 4) Для  $[\text{SO}_4]$ —сочетания с  $\text{Al}^{+++}\text{O}_4$  и  $\text{Fe}^{+++}\text{O}_4$ . 5) Особую группу представляют сложные сочетания ионов  $[\text{CrO}_4]$  с  $[\text{JO}_4]$  или  $[\text{MoO}_4]$  с  $[\text{WO}_4]$  и др.

Таблица 2

Таблица главных комплексных анионов тетраэдрического типа

	Комплексн. анионы			Центр. катионы		Цветность в геохимии	Примечание
	$-w$	$R$	$VEK$	$+w$	$R$		
JO <sub>4</sub>	1	3.55(?)	0.14	7	?	Светложелтов.	
ClO <sub>4</sub>	1	2.36(?)	0.21	7	?	Бесцветный	
SO <sub>4</sub>	2	2.95	0.35	6	0.34	Бесцветный	Сильный хромофор
CrO <sub>4</sub>	2	3.00	0.35	6	0.3—0.4	Яркожелтый	
MoO <sub>4</sub>	2	3.45	0.30	6	?	Светлозелено- вато-желтый	
WO <sub>4</sub>	2	3.52	~0.30	6	0.68	Буро-желтый	»       »
UO <sub>4</sub>	2	—	—	6	?	Желто-зеле- ный	
PO <sub>4</sub>	3	3.00	0.50	5	0.35	Бесцветный	Слабая поляризация
AsO <sub>4</sub>	3	2.95	0.50	5	0.3—0.4	»	
VO <sub>4</sub>	3	?	?	5	0.40	Желто-оран- жевый	
SiO <sub>4</sub>	4	2.90	0.70	4	0.39	Бесцветный	Расст. Si—O колебл. между 1.58—1.64 Å
AlO <sub>4</sub>	5	3.15	0.80	3	0.57	Бесцветный	В силикатах и фос- фатах
FeO <sub>4</sub>	5	3.25	0.80	3	0.67	Яблочно-зеле- ный	
BO <sub>4</sub>	5	?	?	3	0.20	Бесцветный	Слабая поляризация примесей
BeO <sub>4</sub>	6	2.96	1.00	2	0.34	Бесцветный	Слабая поляризация примесей
[MgO <sub>4</sub> ]	6	3.40	0.90	2	0.78	»	

Примечание: Вэки даны с округлением до второго знака;  $R$  катионов в обычной координации 6; для перевода в координацию 4 необходимо уменьшение в среднем на 6%.

Повышение pH природных геохимических процессов облегчает возникновение тетраэдрических комплексных анионов.

4. Наравне с кислородными анионами известен ряд сульфанионов тетраэдрического типа, в которых играет роль более сильно поляризуемый ион  $S^{2-}$ . Ионы еще более сильной поляризации Se и Te препятствуют образованию комплексных анионов и дают простые селениды и теллуриды. В качестве центральных катионов мы имеем в этом случае  $As^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Bi^{+3}$ , радиусы которых нам неизвестны. Из тетраэдрических ионов мало обычны нижеследующие комплексные сульфанионы:  $[AsS_4]^{-3}$  и  $[SbS_4]^{-3}$  с  $As^{+5}$  и  $Sb^{+5}$  в центре; более важны:  $[SnS_4]$ ,  $[GeS_4]^{-4}$ ,  $[FeS_4]^{-4}$ .

Исходя из анализа физических свойств, радиусы этих комплексов должны быть около 2.8—3 Å, их вэки порядка 0.6—0.7, что указывает на слабокислотные свойства и низкую твердость соединений (2—3 по шкале Мооса).

5. С хроматической точки зрения тетраэдрические анионы (8) должны считаться весьма устойчивыми; и действительно, в сочетании с шаровыми катионами они в общем дают бесцветные или слабо окрашенные соединения. Эта устойчивость тетраэдрического строения по отношению к внеш-

ним полям особенно видна из сравнения цвета простых катионов и соответственных комплексных анионов ( $\text{Fe}^{+3}$  бурый и  $[\text{Fe}^{++}\text{O}_4]^{-5}$  зелено-желтый). Сильно окрашенными хромофорами в геохимии являются только тетраэдры с центральными ионами элементов промежуточного типа (с незаполненными внутренними оболочками) (9, 10).

Сочетание тетраэдров сульфанионов при сильной поляризуемости серы ведет к полуметаллическим решеткам.

6. Указанная в табл. 2 последовательность имеет не только геометрическое и энергетическое значение, но и отвечает геохимической последовательности кристаллизации в земной коре, а именно (снизу вверх):

Постепенное падение валентности комплексного аниона. Увеличение его радиуса и соответственно понижение радиуса катиона внутренней сферы.

Уменьшение энергии ионов в решетке, выпадание их в порядке по убывающим степеням энергии. Усиление нечетных валентностей и усиление кислотности.

Процесс магматической кристаллизации начинается с выделения геометрических островов с магнием и закисью железа. За кремневыми тетраэдрами в чистом виде следуют их сочетания с тетраэдрами валентности 5, особенно с трехвалентным алюминием, марганцем и железом, что приводит к образованию устойчивой связи с одновалентными или двухвалентными шаровыми катионами.

За силикатами следуют в пегматитовом процессе фосфаты с валентностью 3; их кристаллизация наравне с тетраэдрами сульфатов продолжается и в область гипергенных процессов.

К геофазе *K* мы относим начало кристаллизации тетраэдров с валентностью 2 (за исключением гораздо более ранней кристаллизации  $[\text{WO}_4]$ ) и наконец в конечных условиях гипергенных процессов (в пустынях) преобладают низшие валентности комплексов и в особенности нечетные: 1, 3, 2; в крайних условиях повышенного кислородного потенциала и крайних величин рН к соединениям с координационным числом 4 присоединяются сочетания с координационным числом 3 ( $\text{CO}_3$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{NO}_3$  и т. д.), также редкие минералы сочетаний  $[\text{JO}_4]$ ,  $[\text{ClO}_4]$ ,  $[\text{SO}_4]$ ,  $[\text{CrO}_4]$ .

7. Мы видим из сказанного, что в основном земная кора построена из тетраэдров кислородных комплексных анионов и соответственных сульфанионов. Это не только кислородная упаковка плотнейшего характера (11), но и упаковка, в основном подчиненная тетраэдрическому координационному числу 4. Главную энергетическую роль играют не объемистые ионы кислорода, а те многовалентные небольшие катионы с сильными электрическими полями, которые лежат в центрах тетраэдров. Около 85% по весу земной коры принадлежит решеткам этого типа.

Поступило  
5 II 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Вернадский, ДАН, XVIII, № 4—5 (1938). <sup>2</sup> В. И. Вернадский и С. М. Курбатов, Земные силикаты и алюмосиликаты и их аналоги, стр. 1—72 (1937). <sup>3</sup> K. Weissenberg, ZS. f. Physik, XXXIV, 433—452 (1925). <sup>4</sup> А. Е. Ферсман, Геохимия, III, стр. 126—129 (1937). <sup>5</sup> W. L. Bragg, Structure of Silic. (1930). <sup>6</sup> Н. Berman, Amer. Mineral., XXII, 391—408 (1937). <sup>7</sup> V. M. Goldschmidt, Fortschr. d. Mineralogie, XV, 123—128 (1931); W. H. Zachariasen, Phys. Rev., XXXVII, 6, 775 (1931); О. Гассель—Н. В. Белов, Кристаллохимия, 50, 56 и др. (1936); А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии (перевод), стр. 55, 369—371, 436 (1936); P. Niggli, ZS. f. Kristal., 75, 253 (1930); E. Herlinger, ИМЕН. Серия геолог., № 1, 107—137 (1937). <sup>8</sup> K. F. Herzfeld, Gittertheorie d. festen Körper (1928). <sup>9</sup> А. Е. Ферсман, Цвета минералов, стр. 1—15 (1937). <sup>10</sup> А. Е. Ферсман, Геохимия, III, 442—443 (1937). <sup>11</sup> V. M. Goldschmidt, Neues Jahrb. f. Min., LXII (A), 1119—1130 (1928).