

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ и Т. Н. ТАРХОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МИЛАРИТА

Открытый в 1869 г. в Швейцарских Альпах гексагональный миларит с первоначальной формулой $\text{KCa}_2\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_6$ снова привлек к себе внимание в 1931 г., когда было показано ⁽¹⁾, что большая часть ранее определенного глинозема является окисью бериллия, в связи с чем измененной формулой будет



Отношение $\text{Si}:\text{O} = 2:5$ характерно для пластинчатых силикатов (тальк, слюды), к которым миларит не может быть причислен по его физическим свойствам, и потому до сих пор миларит не находил себе места в классификации силикатов.

На основании обычного рентгенометрического экспериментального материала (лауэграммы, диаграммы вращения и развертки нулевых линий по трем главным осям), полученного на образце из первоначального месторождения, мы получили размеры элементарной ячейки: $a=10,43$; $c=13,85 \text{ \AA}$ ($c:a=1,325$) и пространственную группу симметрии $D_{6h}^2 = C_m^6 cc$ в согласии с прежними результатами ⁽²⁾. Принципиально неустанавливаемая из рентгеновских данных горизонтальная плоскость симметрии следует из обширной работы Ринне по фигурам травления у миларита ⁽³⁾.

Из удельного веса 2,55—2,59 вытекает число молекул указанного состава $Z=2$ в ячейке.

Более тяжелые К и Са размещаются в ней без параметров соответственно на шестерной и на тройных осях. Координаты прочих атомов и прежде всего 24 Si определены из анализа интенсивностей. Последние были сведены в диаграммы межатомных векторов (синтезы Патерсона), в проекциях вдоль трех основных осей.

По теореме Бутузова—Белова ⁽⁴⁾, требующей у гексагональных кристаллов совпадения части патерсоновских пиков более тяжелых атомов (с параметрами) с их положениями в истинной ячейке, определились координаты 24 атомов Si. Они окружают шестерную ось четырьмя шестерными кольцами с радиусом (= стороне Si—Si) 3,13 Å, почти совпадающим с радиусом Si-кольца в берилле. Положения 60 атомов О определились путем окружения каждого Si тетраэдром

Таблица 1

Координаты базисных атомов в миларите

Атомы (кратность)	x	y	z
К (2)	0	0	$\frac{1}{4}$
Са (4)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$
Be+Al (6)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
Si (24)	0,083	0,333	0,115
ОI (12)	0,09	0,35	0
ОII (24)	0,20	0,283	0
ОIII (24)	0,11	0,47	0,18

из О. Жесткие требования симметрии объединяют 4Ве и 2Аl в одну общую группу.

Координаты всех атомов уточнены расчетом интенсивностей и последующим синтезом (диаграммой) электронной плотности по Фурье — Брэггу. Они приводятся в табл. 1 (в долях осей). Независимых параметров $3 \cdot 3 + 2 \cdot 1 = 11$.

Структура иллюстрируется рис. 1 (план) и 2 (вертикальная проекция). В плане структура миларита почти повторяет структуру берилла (у обоих минералов одна и та же группа симметрии D_{6h}^3).

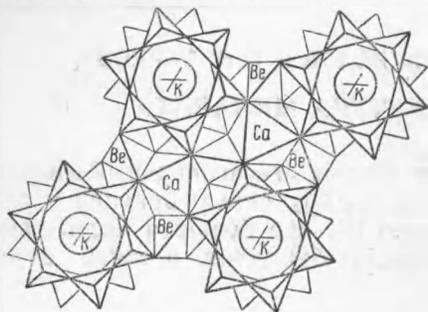


Рис. 1

В обеих (6) одинаковые шестерные кольца из Si-тетраэдров, на стыках которых располагаются: на двойных осях в берилле Ве-тетраэдры, в миларите же (Ве + Аl)-тетраэдры; на тройных осях в первом Al-октаэдры, во втором Са-октаэдры. Последнее обстоятельство увеличивает горизонтальный размер миларита по сравнению с бериллом на 11%, и указывает на лишь изоструктурность двух минералов, но не изоморфность.

Существенное различие двух структур обнаруживается из вертикальных проекций. Шестерные Si-кольца в берилле одноэтажные, в миларите они двухэтажные и получаются спариванием двух берилловых колец общими атомами О, через которые проходит зеркальная плоскость.

Существенное различие двух структур обнаруживается из вертикальных проекций. Шестерные

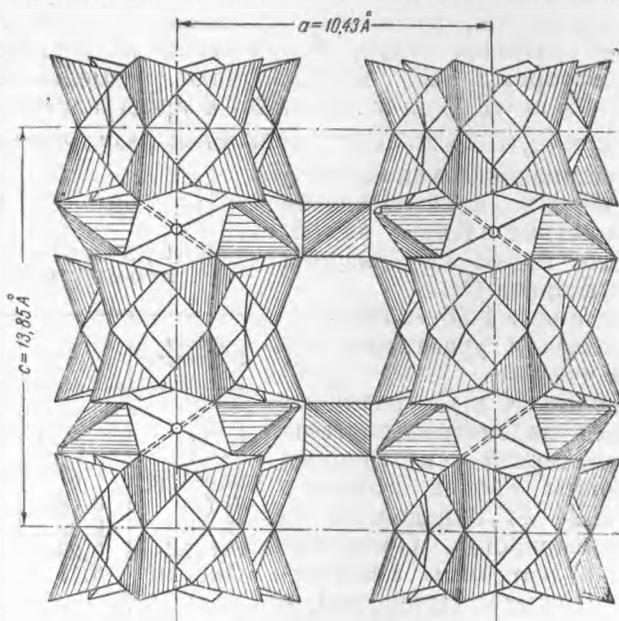
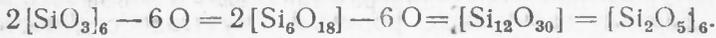


Рис. 2

В метасиликате-берилле ($\text{Si}:\text{O} = 1:3$) из 4 атомов О вокруг каждого Si два О входят в окружение двух соседних Si; в миларите же и третий О входит в окружение еще одного Si, а именно находящегося в другом этаже сдвоенного кольца.

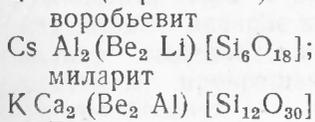
Формула кремнекислородного радикала у миларита получается спариванием (конденсацией) двух берилловых радикалов за счет обобщения 6 атомов О и выброса такого же числа О:



Подобно тому как „пиросиликатный“ радикал $[\text{Si}_2\text{O}_7] = 2[\text{SiO}_4] - \text{O}$ называют диорто-силикатным, так и миларитовый радикал $[\text{Si}_2\text{O}_5] = 2[\text{SiO}_3] - \text{O}$ удобно называть диметасиликатным.

До сих пор отношениям 2:5 характеризовались радикалы пластинчатых силикатов $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$, где они бесконечны в 2 измерениях; основной особенностью диметасиликатного радикала $[\text{Si}_2\text{O}_5]_6$ является его конечность, приближающая его к орто- и диорторадикалам.

Другой особенностью миларита, отраженной уже в плане структуры, является присутствие между кольцами щелочных атомов К в положениях, аналогичных положениям К между кольчатыми Si-сетками в слюдах. Такое расположение возможно в миларите, поскольку в нем все атомы О (за исключением тех, которые связывают верхний этаж кольца с нижним) вынесены на наружную плоскость кольца, что невозможно в берилле, и потому в последнем между кольцами могут находиться лишь самые крупные щелочные катионы цезия (воробьевит):



Если учитывать этажи между кольцами, то структура берилла будет двухэтажной, структура же миларита трехэтажной, чему отвечает отношение осей с, в точности равное $\frac{3}{2}$ (1,51).

Все межатомные расстояния в миларите: Si—O (1,58—1,61 Å), также Be—O (1,65 Å), Ca—O (2,42 Å) и K—O (3,04 Å), согласуются с аналогичными в других силикатах. Для трех сортов О суммы валентных усилий

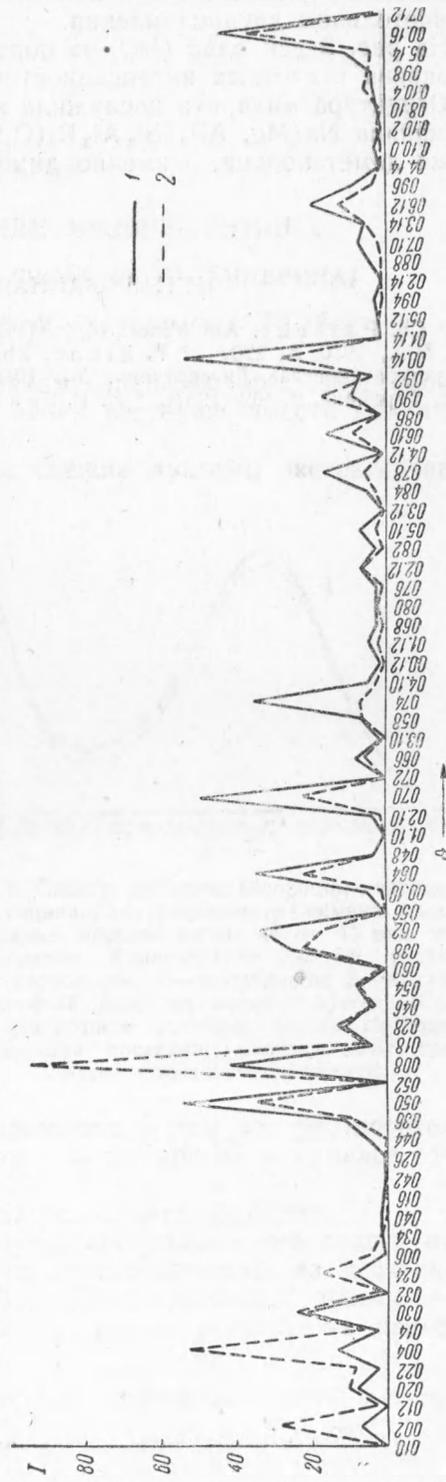


Рис. 3. 1 — опытные интенсивности, 2 — вычисленные

равны $2; 2 - \frac{1}{12}; 2 + \frac{1}{12}$, в хорошем соответствии со вторым правилом Паулинга.

Из структуры вытекают основные физические особенности миларита: подобные бериллу габитусные формы и отсутствие спайности, далее пониженный удельный вес и показатель преломления при значительном отрицательном двупреломлении.

На рис. 3 дан один $(hk0)$ -из подтверждающих структуру графиков сравнения расчетных интенсивностей с опытными.

Структура миларита послужила ключом к расшифровке структуры турмалина $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Al})_6[\text{Si}_6\text{Al}_3\text{B}_3(\text{O}, \text{OH})_{30}]$, основой которой являются также диметакольца, а именно диметабороалюмосиликатные ⁽⁶⁾.

Поступило
25 VIII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ch. Palache, Am. Miner., 16, 409 (1931). ² V. Gossner u. F. Musgnug, Zbl. Min., 1930, A, 220. ³ F. Rinne, Zbl. Min., 1927, A, 1. ⁴ В. П. Бутузов. Структура диоптаза, Диссертация, М., 1948. ⁵ Основные идеи геохимии под ред. А. Е. Ферсмана, 3, 162 (1937). ⁶ Н. В. Белов и Е. Н. Белова, ДАН, 69, № 2 (1949).