

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ, Е. Н. БЕЛОВА,
Н. Н. АНДРИАНОВА и Р. Ф. СМЕРНОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ В СТРУКТУРЕ ОЛИВИНА
(ФОРСТЕРИТА) МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОГО
ГАРМОНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Оливин $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ принадлежит к числу важнейших породообразующих минералов и является одним из главных составляющих минералов в ультраосновных породах (дунитах). В кристаллохимии оливин всегда служит первым примером ортосиликатов, т. е. структур с изолированными группами $[\text{SiO}_4]$.

Структура оливина была определена в 1926 г. Брэггом и Брауном ⁽¹⁾, исходившими из выяснившейся весьма большой близости структур оливина и только что расшифрованного хризоберилла Al_2BeO_4 , причем обе структуры оказались построенными по достаточно строго выдержанному принципу плотнейшей упаковки кислородных анионов ⁽²⁾.

Координаты атомов О вытекали непосредственно из этого принципа, координаты же всех катионов получились в результате такого их распределения по пустотам анионной упаковки ⁽²⁾, при котором удовлетворялись требования пространственной группы симметрии $D_{2h}^{16} = Pbnm$, установленной на основании имевшейся статистики рефлексов. Первоначальные координаты были затем несколько изменены, чтобы наилучшим образом согласовать самые сильные и самые слабые интенсивности при общем приблизительном совпадении хода экспериментальных и расчетных интенсивностей.

Сами английские авторы не считали своих результатов окончательными и не вычисляли межатомных расстояний. Это было сделано в известном «Структурном справочнике» ⁽³⁾, где для всех четырех расстояний Si—O указано $1,81 \pm 0,13$ Å. Такой средней величины 1,81 Å для расстояний Si—O мы не имеем ни в одном из детально расшифрованных силикатов. Обычно расстояния Si—O лежат в пределах 1,55—1,70 Å, и только не более одного расстояния из четырех достигает 1,75—1,79 Å.

Когда мы, на основании параметров Брэгга и Брауна, вычислили все четыре расстояния Si—O, то получили 1,68; 1,98; 1,81; 1,81 Å. Если третье и четвертое расстояния слишком велики, то второе совершенно неприемлемо. Нам казалась также весьма малой величина одного из расстояний Mg—O, а именно 1,76 Å при сумме ионных радиусов 2,1 Å.

Поскольку, как указано, оливин обычно является первой силикатной структурой, с которой знакомятся в кристаллохимии, мы считали необходимым уточнить эти цифры, в частности, не подбирать их (методом проб и ошибок), но прочесть непосредственно из соответствующих синтезов — диаграмм.

Кристаллы оливина, хорошо образованные и нужных для рентгенометрии размеров ($\sim 0,5$ мм), весьма редки. Нам удалось получить при любезной помощи Г. П. Барсанова кристаллики безжелезного оливина (форстерита) из классического месторождения — Монте Сомма — нужных размеров, но почти без граней. Их использование было возможно лишь с помощью камеры М. М. Уманского и С. С. Квитки⁽⁴⁾, в которой точная установка кристаллов без внешней огранки достигается в результате трех последовательных съемок по Лауэ.

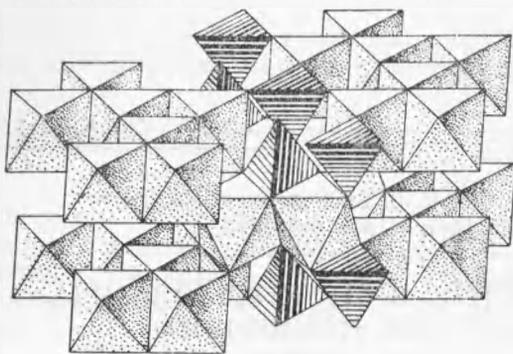


Рис. 1

Экспериментальный материал состоял из снимков вращения по трем осям, но, главным образом, из разверток

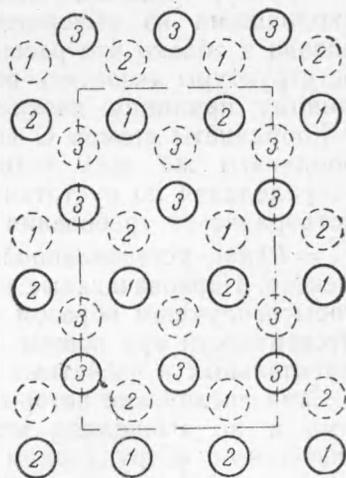
(вейсенбергограмм) всех слоевых линий по осям a и c и нулевой развертки по b .

Нулевые развертки еще раз показали те погасания, которые характерны для группы $D_{2h}^{16} = Pbnm$. Это подтверждение необходимо, поскольку первоначально группой симметрии для оливина была выбрана $D_{2h}^5 = Pbcm$ ⁽⁵⁾.

После приведения всех интенсивностей к $|F_{hkl}|$ мы, исходя из английских параметров, в достаточной близости которых к истинным нельзя сомневаться, определили знаки всех амплитуд и построили проекции диаграммы электронной плотности на плоскости $Z = xy$ и $X = yz$. По первой проекции были установлены координаты xu только для двух сортов атомов Mg, для Si и OIII.

Как показывает рис. 1 и более подробно рис. 2, в оливине параллельно оси c тянутся ряды из плотно упакованных атомов O. Эти ряды (в направлении b) поочередно составлены либо одними атомами OIII либо чередующимися OI и OII. Между каждой парой атомов OIII лежит (перпендикулярная к оси c и, следовательно, перпендикулярная к оси ряда) зеркальная плоскость, которая делает координаты x и y атомов OIII идентичными. Наоборот, атомы OI и OII каждый сам лежит в зеркальной плоскости, их координаты не идентичны, но при взаимном перекрытии этих атомов (при луче зрения по оси c) невозможно их определить достаточно точно. В проекции $Y = zx$ (с лучом зрения по оси y) взаимно перекрываются и атомы OI между собой и атомы OII между собой. Хотя перекрывающиеся атомы гомологичны, все же они связаны не зеркальной плоскостью, а потому их перекрытие неточно, а следовательно, эта проекция не допускает точного определения координат ни для какого из атомов O.

Такое приближенное перекрытие атомов O есть следствие их расположения по закону плотнейшей упаковки. Закон этот, весьма



облегчающий приближенное установление координат атомов и столь оправдавший себя при расшифровке новых структур, однако, мешает более точному их определению при использовании одних лишь простейших синтезов.

Из проекции диаграммы электронной плотности на плоскость $X = uz$ были подтверждены координаты z для $MgII$ и $OIII$, причем они оказались 0,25, как то следует из их расположения в плоскости симметрии. Из этого же синтеза можно было определить координату u для OII . Для атома OI эта координата не могла быть установлена из-за перекрытия в данной проекции атомов Si (центр тетраэдра) и OI

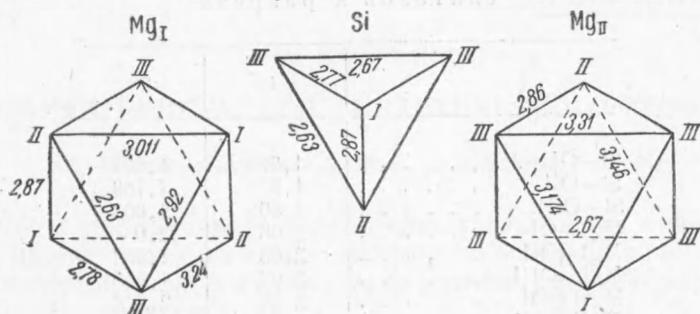


Рис. 3

(вершина того же тетраэдра). И здесь невозможность точного определения координат есть следствие плотнейшей упаковки атомов O .

Чтобы разрешить все перекрытия, мы по методу, подробно изложенному в (6), и по формулам, там приведенным, построили разрез через пространственную диаграмму электронной плотности на уровне $z = 1/4$, т. е. вдоль зеркальной плоскости, в которой располагаются и атомы $MgII$, и атомы Si , и атомы OI и OII ; не лежат в этой плоскости лишь атомы MgI и $OIII$. В построенном разрезе были зафиксированы координаты x и y всех только что перечисленных атомов.

Так как в разрезе никакие перекрытия невозможны и так как при построении разреза используется максимально возможное количество рефлексов, что должно обеспечить наибольшую достоверность получаемых из разрезов цифр, то окончательные параметры оливина были фиксированы преимущественно по этому разрезу. Они приводятся нами в табл. 1 вместе с параметрами, данными Брэггом и Брауном, а также и теми параметрами, которые вытекают при условии строгого соблюдения принципа плотнейшей упаковки. Непараметрические координаты взяты в скобки. Общее число параметров 11.

Таблица 1

Координаты атомов структуры оливина (форстерита)

	Из принципа плотнейшей упаковки			Полученные Брэггом и Брауном в 1926 г.			Вычисленные нами на основании синтезов		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Si . . .	3/8	1/12	1/4	0,40	0,10	0,25	0,415	0,095	(0,25)
OI . . .	1/4	1/12	1/4	-0,25	0,08	0,25	-0,229	0,083	(0,25)
OII . . .	1/4	5/12	1/4	0,25	0,42	0,25	0,221	0,43	(0,25)
$OIII$. . .	1/4	1/6	0	0,25	0,17	0	0,262	0,152	0,027
MgI . . .	0	0	0	0	0	0	(0)	(0)	(0)
$MgII$. . .	0	1/4	1/4	0	0,28	0,25	-0,01	0,281	(0,25)

В табл. 2 приводятся расстояния катион—анион, вычисленные: 1) по параметрам Брэгга—Брауна и 2) по нашим координатам. Наконец, на рис. 3 приведены длины всех ребер в октаэдрах вокруг двух сортов атомов магния и в тетраэдре вокруг кремния.

Таблица 2
Расстояния катион—анион в форстерите, вычисленные: 1) по координатам Брэгга—Брауна и 2) по координатам, полученным из наших синтезов и разреза

	1	2
Si—OI	1,679	1,695
Si—OII	1,975	1,789
Si—OIII	1,805	1,603
MgI—OI	2,08	2,03
MgI—OII	2,08	1,962
MgI—OIII	2,07	1,998
MgII—OI	2,29	2,278
MgII—OII	1,758	1,827
MgII—OIII	2,08	2,072

При новых параметрах расстояния Si—O (1,60—1,79 Å) не выходят из тех пределов, которые фигурируют в классических структурах (диопсид 1,54—1,79 Å, сфен 1,54—1,74 Å). Расстояния Mg—O также заключаются в нормальных пределах $2,1 \pm 0,15$ Å, но одно расстояние Mg—O равно только 1,83 Å, что все же на 0,1 Å выше того, которое дано в английской работе.

Поступило
7 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. L. Bragg and G. V. Brown, Zs. Krist., **63**, 538 (1926). ² Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, М.—Л., 1947. ³ Strukturbericht, **1**, 352 (1931).
⁴ С. С. Квитка и М. М. Уманский, ЖТФ, **20**, 901 (1950). ⁵ F. Rinpe, Zs. Krist., **59**, 230, 548 (1924). ⁶ Н. В. Белов и В. И. Мокеева, ДАН, **81**, № 2 (1951).