

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ и В. И. МОКЕЕВА

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИЛЬВАИТА**

Ильваит (= лиеврит) является членом группы близко связанных силикатов, которые ожидают разрешения. Это, кроме ильваита, еще эпидот, цоизит, клиноцоизит, ортит, пренит (?) и ряд других. Для всех характерен один короткий период 5,6—5,9 Å, причем перпендикулярно к направлению этого периода проходит зеркальная плоскость. Обычно кристаллы вытянуты в направлении этого короткого периода (ось  $c$  в ромбических кристаллах, ось  $b$  в эпидоте). Ильваит представляется наиболее простым членом группы за счет его ромбической голоэдрической ячейки. С минералогической точки зрения, ильваит  $\text{CaFe}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$  рассматривается как минерал переходный между гранатом-андрадитом  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и геденбергитом  $\text{CaFe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$ , с которыми он встречается совместно, причем относительные количества трех минералов находятся в прямой зависимости, например, от глубины залегания. Гранат — характерный представитель ортосиликатов с изолированными группами  $[\text{SiO}_4]$ ; в пироксене-геденбергите характерны бесконечные метасиликатные цепочки  $[\text{SiO}_3]_{\infty}$ .

Объектом исследования были хорошо образованные кристаллики высотой  $\sim 0,5$  мм при поперечнике  $\sim 0,3$  мм. Были получены рентгенограммы вращения по трем осям и развертки трех нулевых линий, а также всех слоевых линий вращения по оси  $c$ . По снимкам еще раз были зафиксированы ранее установленные (1) размеры:  $a=8,82$ ,  $b=13,07$ ,  $c=5,86$  Å при 4 молекулах  $\text{CaFe}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$  в ячейке, а также подтверждена пространственная группа  $D_{2h}^{16}$  в установке  $Pbnm$ , характерна для большинства минералов с этой симметрией (оливин, топаз, антимонит), хотя стандартной табличной установкой является  $Pnma$ .

Были построены диаграммы межатомных векторов и разрезы через них на высотах  $z=0$  и  $1/2$  и из них по методу, характерному для структур группы  $D_{2h}^{16} = Pbnm$  (2), были очень быстро определены координаты единственных тяжелых атомов в общем положении, а именно  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Сдвигание этих атомов (в синтезах — проекциях на плоскость  $xu$ ) зеркальной плоскостью делает их настолько сильными, что их координат оказалось достаточно для определения знаков всех  $F_{hkl}$ , и позволило построить проекцию на ту же плоскость  $xu$  диаграммы электронной плотности, из которой определились координаты  $x$  и  $u$  всех атомов ячейки. Повторение синтеза (с использованием координат всех атомов) почти не отразилось на ранее определенных координатах. Правильность определения иллюстрируется сходжением графиков  $F_{hkl}$  расчетных и экспериментальных (см. рис. 1). Вертикальные координаты были определены из соответствующих синтезов, ставших возможными, поскольку большая часть атомов, в том числе сильные  $\text{Ca}$  и  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , имеют вертикальные координаты без параметров ( $1/4$  и  $3/4$ ) из условий группы  $D_{2h}^{16} = Pbnm$ . Остальные атомы имеют координаты  $z=0$  и  $z=1/2$  из условий упаковки. Расположение атомов на четы-

рех только уровнях вдоль короткого периода характерно для большей части минералов с группой симметрии  $D_{2h}^{16}$  (оливин, топаз, арагонит, а также цементит) и, в частности, сказывается на очень большой интенсивности рефлекса (004) <sup>(2)</sup>.

Атомы ( $Fe^{2+}$  и часть O), лежащие на уровнях  $z \approx 0$  и  $z \approx 1/2$ , сдвигаются плоскостями симметрии (на  $1/4$  и  $3/4$ ) и на обоих уровнях имеют одинаковые  $x$  и  $y$ ; атомы  $Fe^{3+}$  и Ca, которых по 4 в ячейке, обязательно лежат в плоскостях симметрии и не могут сдвинуться. То же относится и к атомам Si, которых хотя и 8 в ячейке, но, как показала проекция диаграммы электронной плотности, они разбиваются

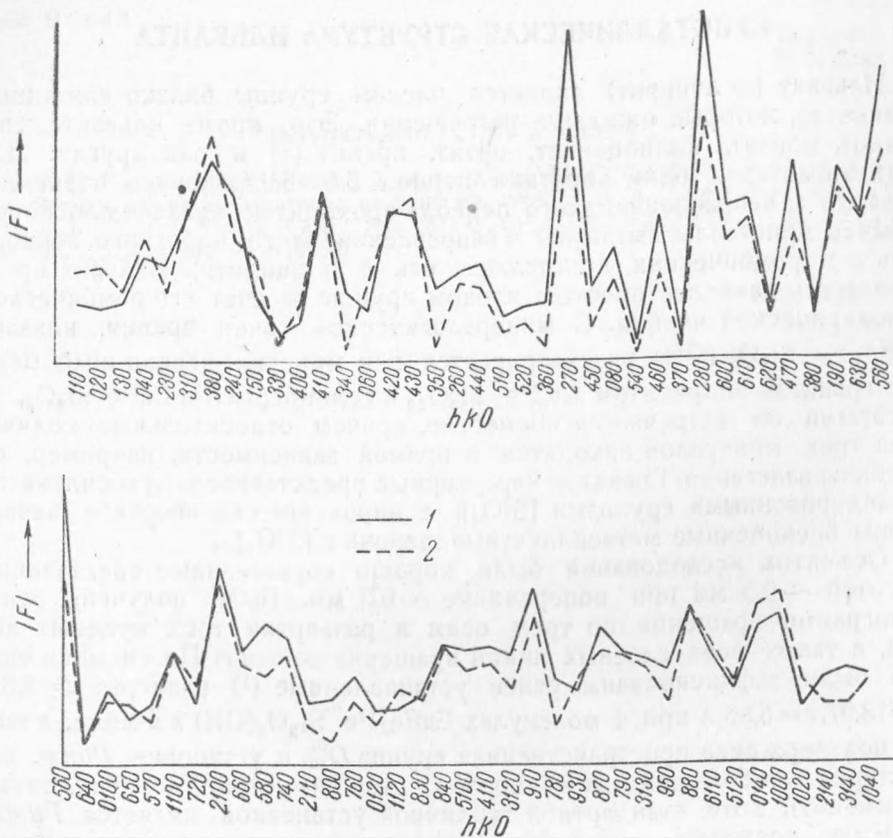


Рис. 1. 1 — экспериментальный график, 2 — расчетный график

на 2 группы по 4 и потому также лежат в плоскостях симметрии без перекрытий. Но атомы O и OH, которые лежат в плоскостях симметрии, хотя формально оказываются разного сорта, но все же перекрывают друг друга в силу принципа плотнейшей упаковки как вертикальные ребра октаэдров вокруг Fe. Перекрытие это неточно, и для определения координат этих атомов O понадобился разрез по плоскости симметрии на высоте  $z = 1/4$ , что и было выполнено по методу, указанному в <sup>(2)</sup>, и что действительно привело к полному разрешению перекрывающихся пар (OI — OI', OIII — OH, OV — OVI).

Координаты всех базисных атомов сведены в табл. 1. Структура ильваита определяется  $3 \times 3 + 2 \times 9 = 27$  независимыми параметрами.

На рис. 2 дана аксонометрия структуры ильваита, причем выделены кислородные октаэдры вокруг  $Fe^{2+}$  и тетраэдры вокруг Si. Атомы  $Fe^{3+}$  и Ca помечены кружками и лишь стрелками указаны их расстояния до ближайших O. Основой структуры можно считать сдво-

енные колонки из  $Fe^{2+}$ -октаэдров, которые тянутся вдоль вертикальных ребер ячейки и (по квази-центрированному мотиву) через ее центр. Эти колонки из октаэдров аналогичны (и имеют тот же период  $c$ ) колонкам из октаэдров в рутиле-касситерите и в трех модификациях  $Al_2SiO_5$ , но в этих структурах колонки одинарные. В рутиле-касситерите колонки сцепляются друг с другом непосредственно, в ильваите же (как и в андалузите-силлиманите) колонки со-

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре ильваита

	x	y	z		x	y	z
(8) $Fe^{2+}$	5,2	10,7	1,0	(4) OI	3,1	0	75,0
(4) $Fe^{3+}$	74,3	5,7	25,0	(8) OII	27,3	5,0	2,0
(4) Ca	37,0	18,4	75,0	(4) OIII	10,7	22,0	25,0
(4) Si I	37,0	4,2	25,0	(8) OIV	83,0	15,5	-2,0
(4) Si II	73,0	18,4	75,0	(4) OV	58,5	8,8	75,0
				(4) OVI	52,2	10,8	25,0
				(4) OH	12,0	21,0	75,0

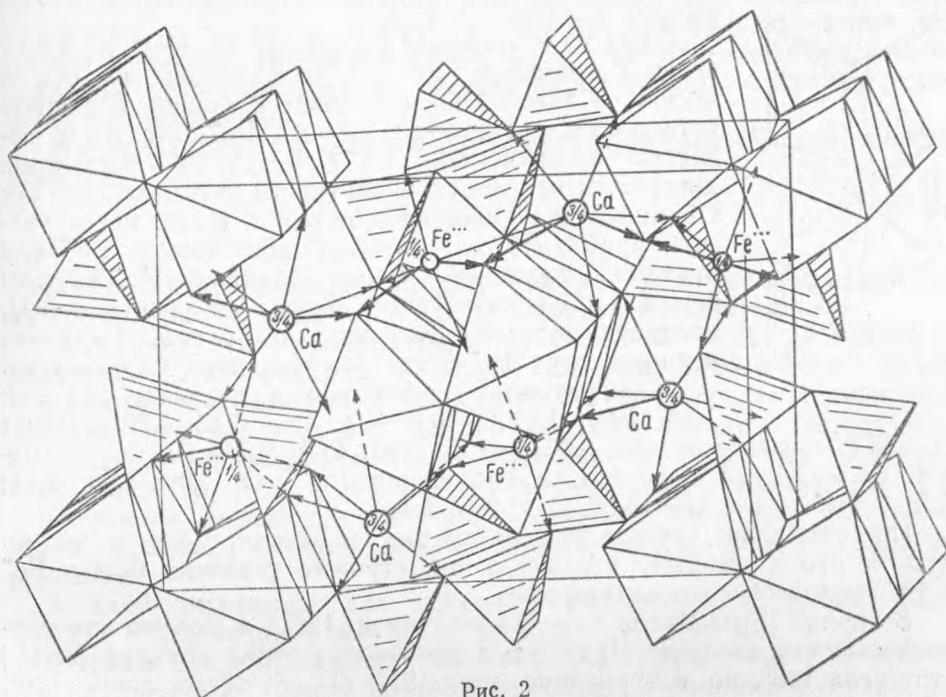


Рис. 2

единены между собой Ca-полиэдрами,  $Fe^{3+}$ -октаэдрами и отчасти Si-тетраэдрами.

Диаграммы электронной плотности показали, что кремнекислородные группы в ильваите не ортосиликатные, как нужно было ожидать из формулы с соотношением  $Si:O = 1:4$ , но диортосиликатные  $[Si_2O_7]$ . Таким образом, и по характеру радикала ильваит лежит между ортосиликатом — андрадитом  $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$  и типичным цепочным метасиликатом — геденбергитом  $CaFe^{3+}[SiO_3]_2$ . Диортосиликатная природа ильваита согласуется с тем, что было предположено В. С. Соболевым<sup>(3)</sup> для эпидота, возглавляющего группу минералов, в которую входит ильваит. Группы  $[Si_2O_7]$  лишь одной своей вершиной касаются второй  $Fe^{2+}$ -колонки и почти целиком принадлежат одной какой-либо  $Fe^{2+}$ -колонке, которую группы  $[Si_2O_7]$  одевают

как бы броней. По одному Si-тетраэдру от брони двух соседних Fe<sup>2+</sup>-колонок взаимно так располагаются, что возникает характерный для ортосиликатов и ортофосфатов (оливин, кианит, циркон, апатит) мотив, показанный на рис. 3,—это колонки из пустых октаэдров, переложенных (через один) Si-тетраэдрами. Связь между колонками из Fe<sup>2+</sup>-октаэдров осуществляется, главным образом, при помощи Ca-полиэдров и Fe<sup>3+</sup>-октаэдров. На рис. 2 легко проследить сплошные цепочки из Ca, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>-полиэдров, простирающиеся строго параллельно оси *у*.

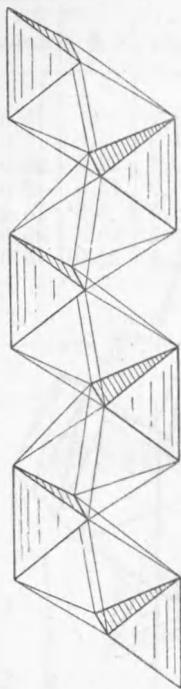


Рис. 3

Полиэдр вокруг Ca—семивершинник, вполне аналогичный Ca-полиэдру в сфене—тригональная призма, к одной из квадратных граней которой приблизился 7-й атом O, за счет чего 3-е ребро призмы сильно укорочено. Полиэдр вокруг Fe<sup>2+</sup>—такой же октаэдр, как и вокруг Fe<sup>3+</sup>. Fe<sup>2+</sup>-октаэдры зажаты между октаэдрами Fe<sup>3+</sup>-колонок (рис. 2) по тому же мотиву, как Al-октаэдры одного сорта среди колонок из Al-октаэдров другого сорта в кианите. Вдоль Fe<sup>2+</sup>-колонок одиночные Fe<sup>3+</sup>-октаэдры чередуются по высоте с группами [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>].

Один из 8 атомов O в формуле ильваита не имеет связи с кремнием. Эти OI расположены на оси *z* ячейки, и каждый OI оказывается общей вершиной четырех Fe<sup>2+</sup>-октаэдров и одного Fe<sup>3+</sup>-октаэдра (с балансом валентностей:  $4 \times 1/3 + 1/2 = 1\frac{5}{6}$ ). Проекция диаграммы электронной плотности показала, что эти OI несколько смещаются от оси *z*, но не могла указать, приближаются ли они при этом к Fe<sup>3+</sup> или отходят. В последнем случае координация Fe<sup>3+</sup> была бы 5, как у Al в андалузите. Разрез на уровне  $z = 1/4$  подтвердил первое предположение. Группа OH—общая вершина двух Fe<sup>2+</sup>-октаэдров и одного Ca-полиэдра.

Междуатомные расстояния в ильваите: Si I—O: 1,56; 1,60; 1,74 Å; Si II—O: 1,65; 1,65; 1,79 Å. Ребра O—O Si-тетраэдров: 2,55; 2,65; 2,69 (I); 2,52; 2,69; 2,88 Å (II). 7 расстояний Ca—O от 2,33 до 2,54 Å. Расстояния Fe<sup>2+</sup>—O: 2,06; 2,09; 2,11; 2,15 Å; Fe<sup>3+</sup>—O: 2,06; 2,13; 2,14; 2,18 Å.

Последние две группы расстояний близки между собой, и можно думать, что в реальной структуре нет строгого различия между Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> при заселении октаэдров.

В группе [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] угол Si—O—Si равен 122°, в только что расщифрованном лосоните <sup>(4)</sup> также с диортосиликатной группой [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] этот угол 148°, но в турмалине угол Si—O—Si всего лишь 120°. „Островные“ группы [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] позволяют иметь в ильваите спайность, хотя и несовершенную по всем трем пинакоидам. Степень ее совершенства в порядке (010), (001), (100) определяется числом отрываемых группами [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] вершин у Fe<sup>2+</sup>-октаэдров. Колонки из Fe<sup>2+</sup>-октаэдров, параллельные оси *z*, и колонки из Ca, Fe<sup>2+</sup>- и Fe<sup>3+</sup>-полиэдров, параллельные оси *у*, делают в ильваите плоскость (100) уз плоскостью оптических осей, а также определяют отрицательный оптический характер минерала.

Поступило  
7 IX 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Gossner u. Ch. Reichel, Zbl. Miner., Geol., Paläont., (A), 225 (1932).  
<sup>2</sup> Н. В. Белов и В. И. Мокеева, ДАН, 81, № 2 (1951). <sup>3</sup> В. С. Соболев, Мин. сборн. Львовск. геол. об-ва, № 1, 22 (1947). <sup>4</sup> F. E. Wickman, Ark. Kemi, Min. o. Geol., 25A, № 2, 1 (1947).