

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ИЛЬВАИТА

Во время нашей работы (1) над структурой ильваита появились два реферата японской статьи, посвященной расшифровке той же структуры (2-4). Журнал с подлинной работой на японском языке, по наведенным нами справкам, в СССР не поступал. Повидимому, он не поступал и в другие страны за пределами Японии, поскольку, хотя статья датирована 1948 г., реферат о ней появился в американском журнале лишь в конце 1950 г., а в английском в 1951 г. Первый реферат сделан японцем же и содержит все параметры структуры ильваита. Размеры ячейки и пространственная группа, так же как и у нас, вполне согласуются с полученными ранее немецкими авторами (5). Но ни один из приведенных параметров не имеет ни малейшего сходства с нашими. Это относится даже к параметрам Fe^{2+} , определение которых мы считали не вызывающим сомнений с самого начала работы. В реферате, конечно, отсутствуют какие бы то ни было экспериментальные данные. Попытка прикинуть японские параметры к нашим диаграммам межатомных векторов позволяет предположить, что, быть может, японскими авторами в положения Fe^{2+} были поставлены наши атомы Fe^{3+} .

Японская структура ильваита — ортосиликатная с самостоятельными $[SiO_4]$ -тетраэдрами. В ней также параллельно оси c тянутся колонки Fe^{2+} -октаэдров, связанных в вертикальном направлении общими горизонтальными $O-O$ ребрами, но эти колонки не сдвоенные, а одинарные, однако расположены они так близко одна от другой, что расстояние между атомами O из разных колонок оказывается $1,81 \text{ \AA}$ (!) при нормальном значении расстояния $O-O$ не меньше $2,5 \text{ \AA}$. Наиболее замечательной особенностью структуры японских авторов являются Si -тетраэдры, которые связаны с Fe^{2+} -октаэдрами из колонок не одними лишь вершинами, а просто зажаты так, что каждый Si -тетраэдр имеет по две общие грани с двумя гранями Fe^{2+} -октаэдров. Основным мотивом японской структуры является та колонка из октаэдров, переложенных Si -тетраэдрами, которая фигурирует в нашей работе (1) и повторена на рис. 1, но в то время как у нормальных силикатных структур и, в частности, у нашей структуры ильваита все октаэдры такой колонки пустуют, у японских авторов все октаэдры заселены катионами Fe^{2+} . До сих пор кристаллохимия считает соприкосновение Si -тетраэдра по грани с каким-либо полиэдром невозможным.

Если по японским координатам вычислить расстояния $Si-O$ в Si -тетраэдрах, то они оказываются в среднем равными $1,93 \text{ \AA}$, причем одно из $Si-O$ расстояний выскакивает до $2,8 \text{ \AA}$. Опять-таки опыт кристаллохимии показывает, что расстояния $Si-O$ нормально заключаются в пределах $1,55-1,70 \text{ \AA}$, и только не более одного расстояния может быть $1,79 \text{ \AA}$. Одно из расстояний $Ca-O$ в структуре японских авторов равно $1,89 \text{ \AA}$ при сумме соответственных радиусов $1,03 + 1,33 = 2,36 \text{ \AA}$; одно из расстояний $Fe-O$ равно $2,83 \text{ \AA}$, тогда как другое $Fe-O$ равно $1,79 \text{ \AA}$. Многие расстояния $O-O$ меньше $2,5 \text{ \AA}$,

а одно (OI—OIII), как было указано, равно 1,80 Å. Все это явно невозможные цифры. Странно утверждение обоих рефератов о «поразительном» сходстве структуры ильваита с оливином. Мы не могли усмотреть никакого сходства, если не говорить о вышеприведенной колонке с пустыми октаэдрами в оливине (также в кианите, ставролите, цирконе, апатите) и с заселенными (совершенно невозможным образом) октаэдрами в ильваите японских авторов.

Как уже было указано, вместо сдвоенных колонок из Fe^{2+} -октаэдров, связанных общей вертикальной цепочкой O-атомов, которая тянется вдоль оси z нашей структуры ильваита, у японских авторов вдоль оси z две параллельные одинарные колонки из Fe^{2+} -октаэдров, причем в каждую колонку зажаты Si-тетраэдры. Так как ось колонки не совпадает с какой-либо осью ячейки, то Si-тетраэдры с двух сторон колонки хотя и зажаты одинаковым образом, но кристаллографически различны.

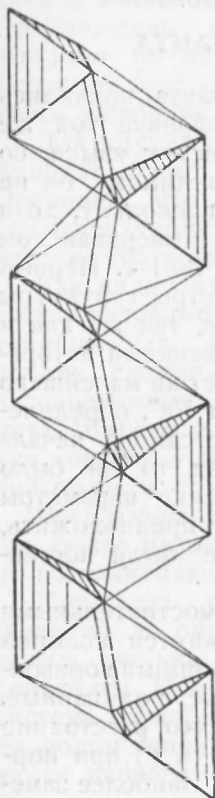


Рис. 1

Странная разбивка двойных колонок из Fe^{2+} -октаэдров на пары одинарных, друг другу параллельных и взаимно насаждающихся колонок (с указанными невозможно малыми расстояниями между сближающимися O из соседних колонок) была необходима японским авторам, чтобы сбалансировать валентности. При Si-тетраэдрах, зажатых каждый среди двух Fe^{2+} -октаэдров, это уже создает для атомов O (I и III) сумму усилий, равную $1 + 2 \times \frac{1}{3} + 1 \times \frac{3}{5} = \frac{24}{15}$ (OI) и $1 + 2 \times \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$ (OIII). Если бы соответствующие кислороды стали общими для двух колонок, то баланс валентностей был бы $4\frac{8}{15}$ (!) и $3\frac{1}{3}$ (!). Все сказанное свидетельствует об исключительных внутренних напряжениях в японской структуре.

Са в этой структуре, как и у нас, в семивершиннике той же формы, но Fe^{3+} в пятерной координации, и соответствующий полиэдр такой же, как у Al III в структуре андалузита. Но одним из пяти анионов, окружающих Fe^{3+} в японской структуре, является гидроксильная группа OH, которая в работе описывается как не связанная ни с каким другим катионом, и поэтому ее баланс валентности составляет лишь $\frac{3}{5}$. Подобное явление невозможно в координационной структуре, а здесь является как бы буквальным воспроизведением того мнемонического правила, которое существует у минералогов для запоминания формулы эпидота: в формуле гроссуляра $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ заменяем (двувалентный) Ca на (двувалентную) группу Al(OH) и приходим к формуле эпидота: $Ca_2Al_3(OH)Si_3O_{12}$ *.

Более прискорбно, однако, что здесь спрятано еще одно обстоятельство: гидроксильная группа OH, помимо атома Fe^{3+} на расстоянии 1,83 Å, все же имеет еще одного соседа на расстоянии 1,99 Å, но этим соседом оказывается атом Si II, и японские авторы, допустившие для расстояний Si—O величину 1,96 Å и даже 2,8 Å (среднее Si—O равно 1,93 Å), все же расстояние 1,99 отбрасывают, так как оно приводит к пятерной (!) координации вокруг Si II, и, кроме того, вводит в окружение Si II гидроксильную группу. И то и другое до сих пор

* В нашей расшифровке ильваита группа OH совсем не имеет связи с Fe^{3+} , подобно тому как в бариевой шпинели $BaO \cdot Al_2O_3$ одиночный атом O не имеет связи с атомом Ba.

признается невозможным настолько, что и японцы предпочли оставить группе OH лишь одного соседа, хотя и это, как указано, столь же невозможно в координационном соединении.

Три ромбических минерала имеют весьма близкие элементарные ячейки: ильваит $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$ 8,82; 13,07; 5,86 Å; лосонит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 8,88; 13,30; 5,75 Å; рамзаит $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ 8,57; 14,26; 5,09 Å; все они имеют по 36 атомов (O, OH) в ячейке (но у лосонита еще дополнительные 4 H_2O), и было высказано⁽⁶⁾ предположение об одинаковости и соответствующих структур (в особенности первых двух минералов), несмотря на совершенно различные пространственные группы симметрии: $D_{2h}^{16} = Pbnm$ у ильваита, $D_{2h}^{17} = Cmct$ у лосонита, $D_{2h}^{14} = Pnca$ у рамзаита и не совсем одинаковые формулы. Два советских исследования (Институт кристаллографии АН СССР)^(1, 7) и одно шведское⁽⁸⁾ показали, что это не так. Особенно резко отличается от других структура рамзаита, основу которой составляют бесконечные метасиликатные цепочки $[\text{SiO}_3]_\infty$, тянущиеся вдоль оси *c*, параллельно самому короткому периоду ячейки. У лосонита и ильваита, однако, и, повидимому, случайно оказались одинаковыми кремнекислородные радикалы — диортосиликатные группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, которые своей осью расположены перпендикулярно к короткому периоду ячейки — направление вытянутости кристалла. Вдоль же этого направления и у лосонита и у ильваита тянутся колонки из Al-октаэдров в первом и Fe²⁺-октаэдров во втором. Но колонки из октаэдров в лосоните одинарные, тогда как в ильваите они сдвоенные. В лосоните группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ симметрично связывают между собою колонки из октаэдров, тогда как в ильваите группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ принадлежат каждая, главным образом, только одной какой-либо (сдвоенной) колонке из октаэдров.

Только у лосонита все атомы O играют одинаковую роль; все они связаны с атомами Si, но в двух других структурах так называемое V правило координационных структур не выдерживается. В рамзаите из 9 атомов O формулы в состав кремнекислородного радикала входят только 6; в ильваите из 8 атомов O формулы в состав кремнекислородного радикала входят только 7. 3 атома O в рамзаите и один O в ильваите балансируют свою валентность одними атомами Ti в первом и одними атомами Fe во втором. В более подробном виде формулы трех минералов нужно писать в виде: $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3[\text{SiO}_3]_2$, $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$.

Одинаковость размеров трех ячеек есть простое следствие принципа плотнейшей упаковки кислородных атомов в большинстве структур, подобно тому как эта единообразная укладка анионов находит свое выражение в обычной псевдогексагональности или псевдокубичности большинства минералов⁽⁹⁾.

Число 36 анионов, находящихся в элементарной ячейке разбираемых трех минералов, можно разбить на три множителя лишь тремя способами: $36 = 6 \times 3 \times 2 = 9 \times 2 \times 2 = 4 \times 3 \times 3$. Второй способ вряд ли удобен при построении элементарной ячейки, и достаточно велика вероятность, что в трех минералах плотнейшая анионная упаковка построена по первому способу, приводящему к одинаковым вышеуказанным размерам осей.

Поступило
7 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов и В. И. Мокеева, ДАН, 81, № 4 (1951). ² Y. Takeuchi, X-Ray (X-Rays), Osaka, 5, 8 (1948). ³ Y. Morino, Chem. Abstr., 44, 5766 (1950), ⁴ F. A. Bannister, Miner. Abstr., 11, 243 (1951). ⁵ B. Gossner u. Ch. Reichel. Zbl. Miner., Geol., Paläont. (A), 225 (1932). ⁶ H. Strunz, Zs. Krist., 96, 504 (1937); Miner. Tabellen, 1941, 176. ⁷ Н. В. Белов и Л. М. Беляев, ДАН, 69, № 6 (1949). ⁸ F. E. Wickman, Ark. Kemi, Min. o. Geol., 25 A, No. 2, 1 (1947). ⁹ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, 1947, стр. 227.