

Н. В. Белов

ОЧЕРКИ
ПО СТРУКТУРНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ



Н. В. Белов

**ОЧЕРКИ
ПО СТРУКТУРНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ**

1551



МОСКВА «НЕДРА» 1976



Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, М., «Недра», 1976. 344 с., с пл.

В предлагаемой книге скомпонованы воедино 27 серий очерков по структурной минералогии, которые систематически и достаточно своевременно отражали прогресс в стереохимии главным образом природных минералов, в стереохимическом понимании минералогических процессов. Этот цикл работ автора удостоен Ленинской премии за 1974 год. На базе расшифровок структур минералов показана взаимосвязь со структурой важнейших свойств минералов и их синтетических аналогов. Вновь открытые кремнекислородные радикалы позволили существенно усовершенствовать систематику силикатов. Обобщение полученных результатов привело к созданию геокристаллохимической картины дифференциации магмы и аналогичной картины взаимодействия изверженных пород с осадочными на контактах, а также позволило построить геокристаллохимию сульфидов и сульфосолей и их взаимосвязи в рудных месторождениях.

Книга рассчитана на геологов, специализирующихся в области геохимии, минералогии, кристаллохимии и кристаллографии; она может быть использована работниками промышленности строительных материалов и металлургами.

Табл. 11, пл. 346, список лит. — 387 назв.

НИКОЛАЙ ВАСИЛЬЕВИЧ БЕЛОВ

ОЧЕРКИ ПО СТРУКТУРНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Редакторы издательства: Л. В. Власова, Э. А. Смирнова

График-иллюстратор Жирнов Н. А.

Художник Буданов Ф. Н.

Художественный редактор В. В. Евдокимов

Технический редактор В. Л. Прозоровская

Корректор И. И. Таранева

Слано в набор 5/V 1976 г. Подписано в печать 11/X 1976 г.
Т-18538. Формат 70×100¹/₁₆. Печ. л. 21,5. Усл. печ. л. 27,73.
Уч.-изд. л. 28,75. Бумага № 1. Заказ 952/6115—1.
Тираж 3400 экз. Цена 3 р. 26 к.

Издательство «Недра». Москва, К-12, Третьяковский проезд,
д. 1/19.
Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при
Государственном комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли,
196006, Ленинград, Московский пр., 91.

020805—580
Б 27—76
043(01)—76

© Издательство «Недра», 1976

Введение

Первые очерки по структурной минералогии появились 25 лет тому назад и их регулярные ежегодные серии отражают те сдвиги, а часто и коренные перемены, которые произошли за указанные 25 лет в представлениях об атомной структуре минералов и в особенности о структурах силикатов.

С начала 30-х годов и до конца Великой Отечественной войны существовало мнение, что в области силикатов все уже сделано и запечатлено в известной «Структуре силикатов» В. Л. Брэгга (1931), остались только лишь одни детали. В соответствии с этим в первых работах по силикатам мы — советские структурщики — удовлетворились тем, что дали еще один пример шестерного кремнекислородного кольца в структуре диоптаза, и еще один пример пироксеновой цепочки в рамзаите. Неожиданным было двухэтажное шестерное кольцо в миларите, но ведь миларит это тоже бериллиевый минерал, другими словами, он рассматривался лишь как полиморфная разновидность самого берилла. Вызывал недоумение целый ряд структур, в которых силикатная часть представлена диортогруппами, и тем не менее валовая формула таких силикатов была ортосиликатная. В результате же анализа в формуле ильванта пришлось вынести (за скобки с диортогруппой) восьмой атом кислорода, а в структуре эпидота — двенадцатый атом. За 25-летний период число структур с диортогруппами, созданных в советских лабораториях, достигло более двух десятков.

В начале 50-х годов были открыты цепочки и ленты, в состав которых конкретно входили диортогруппы: волластонитовая цепочка и ксенолитовая лента. На сегодня число новых лент и цепочек тоже достигло полутора десятков. Было сделано заключение, что классическая «Структура силикатов» В. Л. Брэгга это лишь «Первая глава кристаллохимии силикатов», за которой следует «Вторая», и в ней (вместо классического силикатного кирпичика SiO_4) роль кирпичика играет диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, и уже из нее строятся цепочки, ленты и целые сетки цепочек. Цепочек здесь значительно больше, чем в «Первой главе», поскольку в чередую-

щихся звеньях диортогруппы могут располагаться как параллельно оси цепочки, так и перпендикулярно к ней. В последних случаях вместо обычной метасиликатной формулы для цепочек $[\text{SiO}_3]_\infty$ мы имеем формулу $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$, которая ранее считалась характерной только для сеток — диметасиликатов. Цепочки с подобной формулой открыты в эпидидимите и эльпидите. В виноградовите одновременно участвуют как классические цепочки пироксенового типа, так и эпидидимитовые (или виноградовитовые) с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$.

На примере эпидидимита и эвдидимита был продемонстрирован полиморфизм с резкой заменой силикатной цепочки на силикатную сетку при одной и той же формуле $3[\text{Si}_2\text{O}_5] = [\text{Si}_6\text{O}_{15}]$, но в первом случае подстрочный знак состоит из одной бесконечности (цепочка), во втором случае два знака бесконечности, обозначающие силикатный радикал, бесконечный в двух измерениях.

Несколько раз в очерках делалась попытка инвентаризации бесконечных в одном измерении радикалов, но этот инвентарь непрерывно разрастался за счет новых открытий, сделанных главным образом в советских лабораториях. Давно ставился вопрос, почему ленты бывают только однорядными и двухрядными. Несколько лет назад были открыты и трехрядные ленты в бариевом силикате.

Результаты расшифровки новых силикатов «Второй главы» показали, что основная роль в силикатных структурах принадлежит катионам, к которым лишь приспосабливаются кремнекислородные радикалы. Если основные катионы лишь средних размеров, то соответствующий кремнекислородный радикал строится из классических кирпичей SiO_4 ; если основные катионы более крупные (Ca, Na и др.), кремнекислородные радикалы будут состоять из укрупненных кирпичей — диортогрупп. Трехрядные ленты строятся на базе наиболее крупных катионов бария. Способность силикатной части минерала лишь приспосабливаться к катионам сначала объясняли чрезвычайной инертностью кремнезема, которая так выпукло проявляется в его аналитической химии. Сейчас установилась почти противоположная точка зрения, и говорят о чрезвычайно мощном эффекте

силификации, о способности кремнезема отвечать любым «наперед заданным условиям» и создавать разнообразные новые радикалы из тех же кирпичей. Кремнезем активен, только не в одиночку, а в целой массе тетраэдров с непрерывными перескоками из одного в другой (качельный механизм).

На базе принципа силификации удалось дать кристаллохимическое объяснение как процессу основной магматической дифференциации, так и явлениям на контактах. Если в первом основную роль играют силикатные кирпичи $[\text{SiO}_4]$, то во втором основным силикатным кирпичом становится диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Оба эти кирпича являются основными только для статики, для готовых силикатных структур. В динамике основная роль принадлежит «молекуле» SiO_2 , и в связи с этим был описан механизм силификации — перехода «молекулы» SiO_2 из одной конденсированной фазы в другую. Этот процесс хорошо отражает легкое изменение стекла при его обработке: возможность из одного и того же материала получать витринное стекло и тончайшие трубки. Перенос этих идей в вопросы схватывания цемента принес свои плоды в практике получения бетона.

Этот принцип сугубой приспособляемости кремнезема, кремнекислородных мотивов был положен в основу теории формирования молекулярных сит вокруг крупных паулинговских молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$ при наиболее умеренных давлениях и температуре.

Одноэтажные шестерные кольца в берилле и двухэтажные в миларите есть результат приспособления к ведущим катионам — в первом к алюминию, во втором к кальцию.

Чрезвычайно обогатился инвентарь различных кремнекислородных радикалов. О цепочках и лентах уже говорилось; были открыты одноэтажные четверные кольца, двухэтажные тройные, четверные и шестерные. В эвдиалите продемонстрировано девятимерное кольцо, чередующееся с тройным. Кремнекислородные цепочки перестали быть характерными для удлиненных по форме минералов, в некоторых они попеременно тянутся во взаимно перпендикулярных направлениях. Что касается сеток, то они могут быть двух-, трех- и даже четырехэтажными.

Большое число силикатных мотивов было подкреплено, усилено германатными, которые часто повторяют силикатные, но более разнообразны вследствие возможности октаэдрического окружения германия.

Введенные для слоистых кристаллов представления о пакетах с сердечниками из октаэдров и кольчугами из тетраэдров облегчили понимание титаносиликатов. Исходным должен служить знаменитый титанат бария с титаном в пятерной координации. Анализ структуры NaTiSiO_5 позволил создать представление о титанильной группе TiO и обнаружить ее в других Ti -соединениях. В слоистых титаносиликатах титан уподобляется алюминию и играет двойную роль: в сердечниках он подобен магнию и находится в октаэдрах, в кольчугах координация титана пятерная и его полуктаэдры участвуют в бесконечном анионе совместно с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Существенно обогащена кристаллохимия боратов, которые лишь в немногих формах проявляют себя как плоские модели силикатов. В большинстве боратов радикалы составлены из треугольников и из тетраэдров.

В очерках последних лет много внимания уделено сульфидам и их аналогам, объяснению их металлических, магнитных и других свойств в свете «Второго раздела учения о Периодической системе» и необходимости именно в силу подчинения этой системе образования металлических связей в целом неметаллического соединения. Чрезвычайная способность серы встраиваться в соединения, где она по своей валентности до некоторой степени излишняя, лежит в основе таких соединений как блеклые руды. Новые разделы учения о периодической системе позволяют объяснить необычайную пятерную координацию сурьмы в таком классическом минерале как антимонит и др.

В заключение автор считает необходимым отметить, что выход этой книги стал возможным благодаря самоотверженной работе по ее составлению В. В. Илюхима и Е. Н. Беловой.



ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Классическая кристаллохимия силикатов

Глава I

РОЛЬ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ

§ 1. О принципе плотнейшей упаковки

Весьма распространенным и результативным принципом в минералогической кристаллохимии давно уже стала плотнейшая упаковка, по законам которой укладываются обычно более крупные компоненты: атомы кислорода в окислах, атомы серы и ее аналогов в сульфидах, сульфосолях, атомы галогена в галогенидах — галоидах, атомы цезия в Cs_2O , атомы бария совместно с атомами кислорода в Ва-титанате и ряде бариевых бериллатов. В частности, наиболее известные анионные тетраэдрические радикалы HO_4 обычно выделяются из плотнейшей упаковки, в которой тетраэдрические пустоты представлены особенно обильно — их число в два раза больше числа шаров плотнейшей упаковки. Катионы же находят в этих упаковках достаточное количество октаэдрических пустот. Распределение катионов по двум видам пустот определяется размером атома в центре пустоты.

Нередки многословные рассуждения о предпочтительности плотнейшей упаковки как наиболее экономной, иногда даже апеллируют к закону всемирного тяготения. Однако вторым или третьим пунктом при изложении принципа плотнейшей упаковки будет обязательная оговорка о том, что ион внутри октаэдра или тетраэдра не может «болтаться». Он обязательно расталкивает упаковку, причем не ставится никаких ограничений в отношении предела расталкивания.

В ряде окислов (MgO , CaO , SrO , BaO) уже сравнительно небольшой по радиусу Mg расталкивает кислородную упаковку, а у катиона Ba собственный радиус значительно больше радиуса предпологаемых плотноупакованных атомов O . Тем не менее структурный тип каменной соли во всех этих окислах сохраняется.

Ранее неоднократно подчеркивалась большая структурная аналогия между бериллиевыми и цинковыми минералами. И в тех, и в других атомы Be и Zn располагаются в кислородных тетраэдрах. Но если для атома Be это вполне естественно из-за его малого размера, то для крупного атома Zn на первое место выходят аргументы квантовой химии, требующей для Zn четверной координации, независимо от его радиуса. То, что здесь дело действительно не в плотнейшей упаковке, показывают опыты с высокими давлениями, которые заставляют хлористый натрий с координационным числом шесть перейти в фактически более плотную структуру хлористого цезия с координационным числом

восемь, правда, при очень больших давлениях. Однако для хлористого рубидия также со структурой NaCl переход в более плотную модификацию того же типа — CsCl требует всего лишь повышения температуры до 450°C . Все это идеальные катионы, подчиняющиеся лишь электростатическим силам. Но и для более «своеправного» атома Zn характерен переход от менее плотной структуры типа сфалерита к структуре типа NaCl при давлении несколько десятков килобар*.

До некоторой степени к обратному результату приходит экспериментатор, подвергая очень высокому давлению обычные модификации кремнезема SiO_2 с весьма разреженной структурой из Si-тетраэдров и получая стишовит SiO_2 с атомами Si в октаэдрах и формально с плотнейшей упаковкой кислородных атомов. Тем не менее идеалом экспериментатора остается получение кремнезема в еще более уплотненном состоянии со структурным типом флюорита, с восьмерной координацией кремния и предположительно с еще большей плотностью при формальном отходе атомов O от плотнейшей упаковки.

И все же большинство структур (в частности, структур минералов) особенно четко описывается в рамках представлений о плотнейшей упаковке с ее октаэдрами и тетраэдрами. Общие плотноупакованные плоскости характерны для сростающихся минералов, для двойников. Четкой становится роль саггитовых (рутиловых) треугольников для выявления плотноупакованных плоскостей в ряде окисных минералов и т. п. Очевидно, необходим пересмотр коренного положения кристаллохимии — представления о плотнейшей упаковке. И обычно мы это делаем, говоря, что речь идет не о плотнейшей упаковке более крупных атомов в буквальном значении этого понятия, но о «энергетически выгодном» расположении центров атомов по закону плотнейшей упаковки. Если в структуре представлены атомы одного сорта, например у кристаллов благородных металлов или благородных газов, то, конечно, ничто не мешает нам, измерив половину расстояний между центрами шаров, говорить о них как о металлических, благородногазовых радиусах и т. п. и действительно увидеть плотнейшую упаковку. Но это уже трудно сделать в отношении структур с расталкиванием, в особенности структур, подобных ВаО.

Весьма удобно сделать принцип плотнейшей упаковки частным случаем более общего принципа, по которому в кристаллических структурах «ведущие» атомы располагаются таким образом, чтобы вокруг каждого из них было максимальное количество одинаково длинных векторов до ближайших соседей, и далее доказывается, что число таких векторов не может быть больше двенадцати. В случае кубической симметрии все двенадцать векторов будут тянуться к атомам (узлам) единой решетки Бравэ, но для гексагональной симметрии векторы разделяются по разным сортам, с сохраняющимся ограничением — их общее число не более двенадцати. Если соединяемые таким образом атомы (шары) придут в соприкосновение, то перед нами будет плотнейшая шаровая упаковка в том идеальном смысле, как мы обычно ее представляем.

Теперь становится понятным парадокс, с которым приходится считаться при объяснении структуры флюорита CaF_2 , в которой положения плотнейшей упаковки заняты более мелкими катионами кальция, тогда как более крупные

* Приходится оговориться, что и в ZnS с нормальным структурным типом сфалерита (Zn в тетраэдрах), и в ZnS со структурным типом NaCl (Zn в октаэдрах) налицо формально плотнейшая упаковка, но в первом случае она расталкивается намного сильнее, чем во втором.

атомы фтора формально располагаются в тетраэдрических пустотах упаковки из атомов кальция. Законами плотнейшей упаковки, точнее, законом двенадцати, связаны более важные компоненты, независимо от того, чем будет эта важность определяться: энергетическими причинами или просто размерами.

Так, в структуре химически аналогичного флюориту селлаита MgF_2 по закону плотнейшей упаковки «нормально» укладываются не катионы Mg, а анионы F. С этой точки зрения в хорошо известной структуре каменной соли можно говорить об одинаковой важности двух взаимопроникающих плотнейших упаковок (по закону двенадцати): одна из атомов хлора и другая из атомов натрия. В первых описаниях этой структуры так и говорилось, что одна плотнейшая упаковка смещена относительно другой на половину ребра кубической ячейки. То же относится и к структуре цинковой обманки, где плотнейшая упаковка атомов серы смещена от геометрически вполне аналогичной упаковки из атомов цинка на одну четверть телесной диагонали кубической ячейки.

Объяснение предпочтительности упаковки по закону двенадцати, одинаковой сразу для нескольких компонентов, можно искать в лучшем ее соответствии системе дебаевских волн, обеспечивающих устойчивость постройки и делающих невозможным попадание «501-го атома» в неуказанную позицию.

§ 2. Внешняя форма и спайность минералов со структурой по принципу плотнейшей упаковки

Плоскости плотнейшей упаковки из анионов играют весьма большую роль в морфологии кристаллов. Это основные плоскости срастания в многочисленных типах двойников по шпинелевому, кальцитовому, слюдяному, рутиловому (коленчатому) и другим законам. Они являются также плоскостями срастания различных минералов: плоскости базопинакоида (001) в гексагональных и псевдогексагональных минералах и первого пинакоида (100) в ромбических и моноклиньных оливине, топазе, бруките, пироксенах и амфиболах. На таких плоскостях возникают сагенитовые треугольники и шестиугольники — «реагенты» на плоскость плотнейшей упаковки. При попадании кристалликов, сросшихся таким образом, внутрь более крупного кристалла плоскости плотнейшей упаковки у минерала-хозяина становятся плоскостями отдельности (диаспор в корунде).

Плоскости плотнейшей упаковки, очевидно, являются также плоскостями с минимальной чисто механической (остаточной, вандерваальсовской) поверхностной энергией и с этой точки зрения должны быть преимущественными плоскостями наружного ограничения кристалла, а также плоскостями спайности и скольжения. Во всех тех случаях, когда кулоновские силы между противоположно заряженными плотно упакованными анионами и катионами, располагающимися между слоями анионов, отсутствуют (между отдельными слоями) или отступают на второй план, это действительно так: естественная форма октаэдра свойственна всем металлам с плотнейшей кубической упаковкой; точно так же хорошо развитые пинакоиды характеризуют монокристаллы гексагональных металлов. У кристаллов, в структуре которых между некоторыми анионными слоями совсем нет катионной «начинки» (или она слаба по заряду и числу катионов), соответствующие грани являются преобладающими, и, кроме того, эти кристаллы обязательно будут слоистыми с совершенной спайностью вдоль плоскостей плотнейшей упаковки. Таковы многие представители

соединений с формулой AX_2 : галогениды $CdCl_2$, CdI_2 , гидроокислы брусит $Mg(OH)_2$ и пирохроит $Mn(OH)_2$, некоторые сульфиды и их аналоги (SnS_2 , $PtSe_2$).

Самые многочисленные иллюстрации дают нам слюды и хлориты, в частности каолиноподобные минералы, в которых грани, отвечающие плоскостям плотнейшей анионной упаковки, являются доминирующей особенностью их морфологии.

Преимущества плоскостей плотнейшей упаковки в качестве граней кристалла (граней с минимальной поверхностной энергией), очевидно, так велики, что они фигурируют (и играют основную роль) и в тех случаях, когда, на первый взгляд, эти грани являются электрически нескомпенсированными с наружной стороны. Таковы грани октаэдра в шпинелях, пинакоида в корунде, гематите и других минералах, грани призмы в рутиле — касситерите и т. п.

Автором было показано, что можно получить наиболее простое объяснение устойчивого существования таких ненасыщенных граней, если допустить замену в них наружного (толщиной в один атом) слоя двухвалентных ионов кислорода слоем равновеликих одновалентных анионов фтора или гидроксила. В этой способности фтора и гидроксила закреплять грани растущих кристаллов в периоды недостаточного питания и, более того, в периоды резорбции, состоит их «минерализующая» роль.

Характерной и поучительной иллюстрацией к этим положениям являются $NaCl$ -подобные структуры. Они объединяются в структурный тип галита — периклаза — галенита, названный так по самым важным представителям этого структурного типа в классах галогенидов, окислов и сульфидов.

Если, однако, обратиться к наиболее обычным формам соответствующих минералов, то окажется, что они различны: галит, сильвин и другие минералы (и даже кераргирит $AgCl$) образуют почти исключительно кубы, тогда как окислы (кроме периклаза MgO , бунзенита NiO , манганозита MnO) характеризуются чаще октаэдрами. У галенита кубы обычно срезаны октаэдрами и пирамидальными октаэдрами.

В случае периклаза, бунзенита и им подобных окислов возникновение октаэдров — плоскостей с плотнейшей упаковкой анионов — связано с возможностью замены в пограничном слое двухвалентных анионов O^{2-} на равного размера одновалентные F^{1-} , $(OH)^{1-}$, односторонние, т. е. легко поляризуемые, с большей частью своего заряда на внутренней стороне слоя. У галогенидов, в кристаллах которых плотнейшая упаковка составлена одновалентными анионами, такой защитный поверхностный слой невозможен, поэтому наружными гранями оказываются грани куба, которые равномерно заселены анионами и катионами. Если, однако, раствор, из которого кристаллизуется галогенид, содержит подходящие, преимущественно органические группы с сильными диполями, способными создать эффективный заряд в пол-единицы, то и кристаллы галогенидов вырастают в форме октаэдров (из растворов мочевины).

Грани октаэдра в галените также могут возникнуть в результате замены наружных анионов S^{2-} на $(SH)^{1-}$. Ф. В. Чухров показал, что октаэдр становится характерной формой спайности (отдельности) для галенита при содержании в нем висмута. В этом случае, как было показано автором, можно ожидать возникновения на гранях октаэдра пленки слоистого тетрадимита $Bi_2(S, Te)_3$ с характерной спайностью вдоль плотноупакованных слоев из анионов. Проще

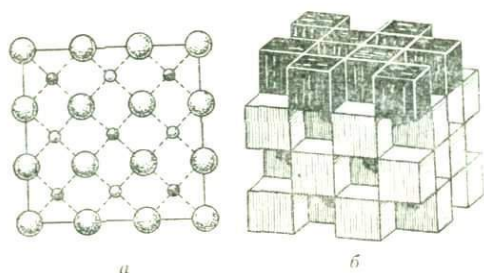


Рис. 1. Структура флюорита в плане (а) и его модель из кубов (б). Крупные шарики — анионы F на уровнях $1/4$ и $3/4$ (от поверхности элементарного куба); мелкие шарики — катионы Ca на нулевом уровне (темные) и на уровне $1/2$ (светлые)

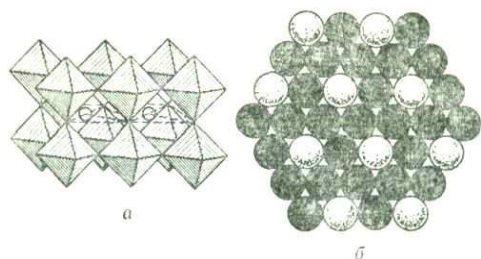


Рис. 2. Две ячейки структуры перовскита CaTiO_3 (а) и плоскость (111) в этой структуре (б). В октаэдрах — атомы Ti; их вершины и темные шары — атомы O, светлые шары — атомы Ca

ной долей электронной проводимости, должен поэтому рассматриваться не только в ионном аспекте, но и в металлическом, а именно: как плотнейшая кубическая упаковка из крупных металлических атомов Pb с «атомарной» S в промежутках. А тогда возникновение неуравновешенных плоскостей октаэдра легко объяснить наружным слоем из всегда сопровождающих Pb одновалентных атомов Ag.

Такое «серебрение» поверхности, равно как и обогащение ее атомами другого сорта, вряд ли может быть обнаружено процессами физического или химического «соскабливания». Здесь необходимы более строгие методы физического анализа поверхности, среди которых на первое место следует поставить электронографический.

Любопытно применить все эти соображения к структуре перовскита, который также построен по принципу плотнейшей упаковки, но в этой упаковке чередуются на каждые три атома O один атом Ca на равных правах (Ca сам занимает места в плотнейшей упаковке).

Как видно из рис. 2, а, в разрезе вдоль (001) в шахматном порядке чередуются в равном числе ионы O^{2-} и ионы Ca^{2+} , что обеспечивает, как и в

эту стабилизирующую роль висмута (октаэдрические грани) можно объяснить его вхождением в последний слой катионов перед наружным слоем из S^{2-} . Тогда избыточный слой (ряд) ионов Bi^{3+} компенсирует избыточный заряд S^{2-} -слоя, тем более, что крупные анионы S^{2-} особенно склонны к поляризации своего объемного заряда.

Несомненно, таким должно быть объяснение обычной формы куба для кристаллов флюорита CaF_2 , у которого параллельно граням куба чередуются плоскости из одних катионов и из одних анионов (рис. 1, а). Всегда сопровождающие (в природных минералах) кальций трехвалентные редкоземельные катионы, располагаясь в «предпоследнем» слое, обеспечивают кубическую огранку кристаллов флюорита, но никоим образом не отражаются на его объемном свойстве — характерной спайности флюорита по октаэдру.

Если обратиться к модели флюорита из кубов, то замена в кубах наружного слоя Ca-катионов на редкоземельные окрасит этот слой кубов в другой цвет (рис. 1, б).

Галенит, как и другие минералы-полупроводники со значительной

структуре NaCl, устойчивость граней куба (001) и совершенную спайность вдоль этих граней.

Если же мы обратимся к граням октаэдра, то увидим (рис. 2, б) в плоскости (111) чередование троек ионов O^{2-} с одиночными атомами Ca^{2+} . Замена троек O^{2-} на три F^{1-} все еще не уравнивает поверхностного заряда. Действительно, и форма октаэдра, и спайность вдоль его граней совершенно чужды перовскиту.

§ 3. Еще о роли плотнейшей упаковки во внешних особенностях минералов и их сочетаний. Принцип Кюри

Роль плотнейшей упаковки из анионов в строении минералов и причинная связь ее со многими физическими свойствами минералов уже освещались выше. В частности, говорилось о важных следствиях, вытекающих из возможности смены в отдельных участках растущего минерала закона гексагональной плотнейшей упаковки кубическим и наоборот. Было также показано, как равная вероятность возникновения зародышей кристаллической двуокиси TiO_2 или SnO_2 в форме то рутила (гексагональная плотнейшая упаковка анионов), то анатаза (кубическая упаковка) при вступающей далее в силу преимущественности гексагонального закона, приводит (вследствие преобладания зародышей с анатазовой структурой) к большому числу коленчатых двойников, столь характерных для обоих минералов.

Аналогичные причины вызывают возникновение редких, но исключительно импозантных двойников прорастания по ромбоэдру у гематита (рис. 3, а). Очевидно, здесь сначала образовался зародыш с кубическим законом упаковки ($\alpha-Fe_2O_3$), от двух непараллельных граней которого индивиды росли уже по обычному для корунда — гематита закону плотнейшей гексагональной упаковки. Прилипание кубических зародышей к базальной грани большого кристалла гематита позволяет иметь двойнички по тому же закону в трех различающихся на 120° ориентациях (рис. 3, б).

В кристаллах минералов весьма важную роль играют плоскости с плотнейшей плоской упаковкой анионов. Было отмечено, что в кристаллах низ-

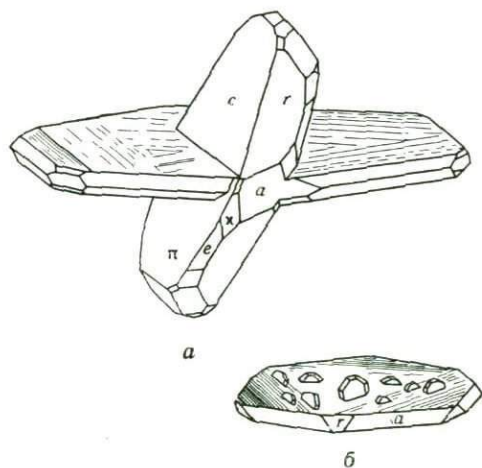


Рис. 3. Гематит. Двойник прорастания по ромбоэдру (а) и двойнички прорастания на пластине гематита в трех ориентациях (б)

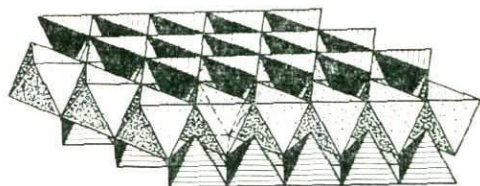
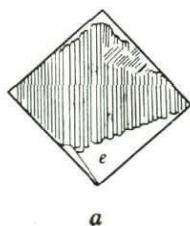
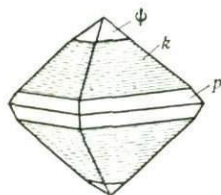
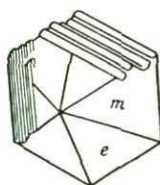


Рис. 4. Слой плотнейшей упаковки, составленный из октаэдров, переложенных сверху и снизу равным числом тетраэдров двух ориентаций (для ясности последние показаны слегка вынутыми из слоя)



а



б

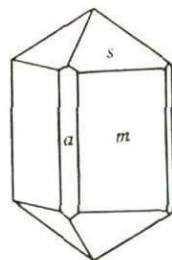


Рис. 5. Иглы рутила на грани (112) анатаза

Рис. 6. Параморфозы рутила по брукиту с укладкой игл рутила на грани (100) параллельно оси c брукита (а) и с ориентацией игл рутила по двум направлениям (б)

Рис. 7. Нормальный облик кристалла рутила с второстепенными гранями (100), т. е. a

них сингоний такими плоскостями почти всегда являются грани (100), и нетрудно понять причину этого. Если в согласии с правилами фиксации кристаллографических осей мы за ось c должны выбрать наиболее характерное ребро, например, ребро, параллельное вытянутости кристалла, то оно, представляя собой колонки из октаэдров или цепочки из тетраэдров, обязательно будет лежать в слое плотнейшей упаковки, состоящем из лежащих на грани октаэдров, между которыми находится двойное число тетраэдров (рис. 4).

Имея дело с моноклинным кристаллом, мы должны за ортоось (b) выбрать особое направление (2-ная ось или нормаль к зеркальной плоскости), которое в случае наиболее часто встречающейся кубической упаковки обязательно, а в случае гексагональной наиболее вероятно также будет лежать в плоскости плотнейшей упаковки; для клинооси (a), таким образом, остается только направление, сопряженное с плоскостью плотнейшей упаковки, а сама плоскость становится плоскостью (100). В ромбических (и в моноклинных) кристаллах плоскость плотнейшей упаковки хорошо выражена, и по направлению, перпендикулярному к ней, кристаллы обычно уплощены, в соответствии с чем эта грань выбирается за (100), а направление, с ней сопряженное, за брахиось [100], т. е. ось a .

Было показано, что плоскости плотнейшей упаковки легко открываются в минералах соответствующими «реагентами» и прежде всего иголочками TiO_2 в форме рутила. В качестве такой плоскости фиксируются грани (001) в гексагональных корунде и гематите, грани (112) в тетрагональном анатазе (рис. 5) и, согласно сказанному, грани (100) в ряде ромбических и моноклинных минералов. Само собой разумеется, что в многочисленных параморфозах рутила по брукиту иглы рутила укладываются по плоскостям (100). Наиболее естественна ориентация этих игл вдоль оси c (рис. 6, а), но нет причин им не ориентироваться своими осями и в двух других направлениях под углом 120° в той же плоскости (100) брукита (см. рис. 6, б).

На рис. 6 хорошо видно, что иголки рутила ориентированные вдоль оси a обращены к нам не гранью, а ребром. Известно, что призма (100) в рутиле обычно развита плохо (рис. 7), хотя и является плоскостью плотнейшей упаковки, которой кристалл прилипает к граням других плоскостей плотнейшей

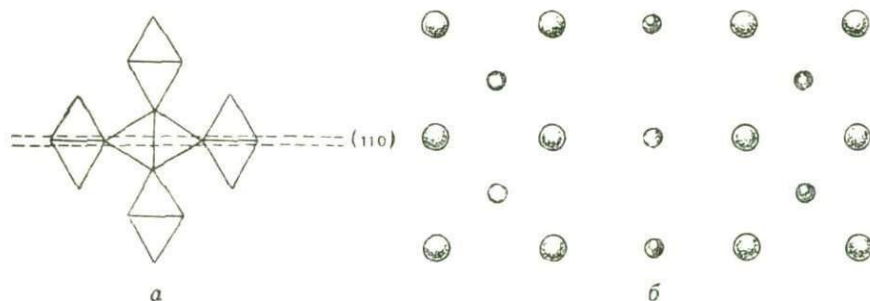


Рис. 8. Плоскость (110) в структуре рутила. Для указанного пунктиром сечения на схеме *a*, на схеме *б* даю чередование атомов Ti и O

упаковки. Играя большую роль в проявлении различных физических особенностей кристалла, эти плоскости не всегда доминируют в его облике, как это характерно и для более известных кристаллов NaCl—PbS, в которых грани октаэдра (грани плотнейшей упаковки) появляются лишь в специфических условиях. В нормальных же условиях габитусными служат грани (100), в которых чередуются равные количества катионов и анионов. То же самое наблюдается и в огранке рутила (рис. 8) с наиболее развитыми гранями (110), в которых чередуются атомы Ti с равным числом атомов O. В свете сказанного в § 2 этой главы несомненно, что наружные атомы Ti в значительной степени замещены атомами Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Аналогом TiO_2 -рутила как «реагента» на плоскости плотнейшей упаковки являются диаспор $AlO(OH)$ и гетит $FeO(OH)$ (игольчатая железная руда). Укладка иголок первого в плоскости (100) топаза видна в псевдоморфозе диаспора по топазу (рис. 9).

Структура оливина, как не раз указывалось выше, основывается на гексагональной плотнейшей упаковке атомов O, в которой как цепочками Mg-октаэдров, так и Si-тетраэдрами четко фиксируется ось *c*, сама же гексагональная упаковка проявляется в близости к 60° углов между важными гранями и в склонности минерала образовывать тройники прорастания с гексагональной псевдосимметрией вокруг оси *a*. В более редких случаях именно гексагональная упаковка выступает на первый план. Прекрасным примером этого может служить образец фаялита, найденный Э. Н. Елисеевым в кислом металлургическом шлаке (рис. 10). Это не столь часто встречающийся в журнальных статьях последнего времени пример спирального (многоугольного) роста грани кристалла, наблюдаемого в микроскоп, а настоящей кристалл, увеличенный только в два раза.

Измерения Э. Н. Елисеева показали значительное увеличение гексагональности оливина в направлении форстерит — фаялит. Если отклонение от угла 60° в первом достигает 1° , то у последнего оно уменьшается до нескольких минут. В форстерите присутствуют катионы Mg, характеризующиеся сферической симметрией и поэтому не требующие строго октаэдрического окружения атомами O. В фаялите с катионами Fe^{2+} ковалентные связи, фиксируемые числом 18, требуют

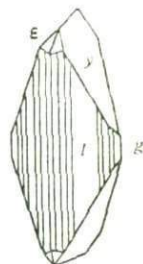


Рис. 9. Псевдоморфоза диаспора по топазу



Рис. 10. Фаялит в металлургическом шлаке. Фото Э. Н. Елисеева

точных валентных углов и соответственно правильных октаэдров, что и отражается в резком повышении гексагональности фаялита по сравнению с форстеритом.

Сказанное в этом и других очерках о проявлении плотнейшей упаковки не только во внутренней структуре минералов, но и во многих их внешних особенностях является яркой иллюстрацией к так называемому принципу Кюри, гласящему: «Когда определенные причины порождают известные следствия, элементы симметрии причин должны содержаться в порожденных следствиях». Та высокая симметрия, которой характеризуется плотнейшая анионная упаковка того или иного вида, снижается вследствие вхождения в упаковку катионов, причем часто в весьма значительной степени: все же мы восстанавливаем исходную плотнейшую упа-

ковку, притом не только по координатам атомов, но и по многочисленным морфологическим особенностям кристаллов.

Другие примеры плодотворного применения принципа Кюри (здесь процитировано лишь одно из трех положений этого принципа) можно найти в статье автора, посвященной этому принципу.

§ 4. О таблитчатых формах кристаллов корунда и об отдельности в корунде

По данным К. Н. Озерова, обоснованным большим фактическим материалом, облик кристаллов корунда тесно связан с химизмом среды, в которой происходит рост кристалла. К. Н. Озеров указывает, что «в месторождениях, богатых кремнеземом, образуются таблитчатые кристаллы корунда с преобладающей гранью пинакоида. С уменьшением в окружающей среде SiO_2 облик кристаллов корунда становится изометрическим, боченковидным, бипирамидальным, вытянутым вдоль $[0001]$... В среде, богатой кремнеземом, ионы Si, очевидно, прилипают к кислородным слоям корунда на гранях $\{0001\}$ и этим сильно уменьшают скорость роста корундовых кристаллов в направлении главной оси симметрии». Трудно не назвать это объяснение классическим примером необоснованного объяснения (*ad hoc*). Почему «очевидно» ионы Si должны

прилипать именно к граням пинакоида и почему эти «сильные» (с большим зарядом и малым объемом) катионы тормозят и т. д.? «Очевидно», только потому, что после этих слов не получается, а описывается фактически наблюдаемый результат.

Между тем, тот же факт, то же наблюдение можно объяснить на достаточно простом кристаллохимическом языке. Корундовый мотив из Al-октаэдров многократно описывался в виде гексагональной дырчатой сетки или слоя из октаэдров, причем наложением таких слоев вдоль главной оси кристалла корунда и создается его структура. Тот же мотив из Al-октаэдров можно назвать уже корунд-пирофиллитовым или корунд-мусковитовым, поскольку такой же слой из октаэдров является центральным в пакетах как пирофиллита, так и мусковита, в структурах которых он бронируется с двух сторон сетками из кремнекислородных тетраэдров. В структуре каолина корунд-пирофиллитовый слой бронируется только с одной стороны.

Теперь объяснение таблитчатых форм корунда кажется очевидным. Если в среде, в которой растет кристалл корунда, много кремнезема, то последний достаточно часто влияет на рост кристаллов корунда. При этом на очередной слой с корундовым мотивом ложится слой не по корундовому закону, а по пирофиллитовому, т. е. вместо очередного кольчатого слоя — сетки из Al-октаэдров — ложится сетка из Si-тетраэдров, и тем самым (и в тот же момент) рост кристалла заканчивается, возникает низкорослый (вдоль оси *c*) кристалл корунда с пирофиллитовой шапочкой. Конечно, рост кристалла по пирофиллитовому закону не всегда ограничивается одним Si-слоем. Часто этот же кристалл (при уменьшении концентрации кремнезема) может снова расти как корунд. Представляется очевидным, что для такого кристалла будет характерна хорошо выраженная отдельность. Это объяснение отдельности корунда, несомненно эффективнее и эффективнее (резкий разрыв сплошности), чем при помощи «диаспоровых прослоек», которые были мною предложены еще в 1945 г. * За последним, однако, остается преимущество наглядного объяснения расчерченности пинакоида корунда в трех направлениях плотнейшей упаковки с помощью образующейся треугольной сетки из кристалликов игольчатой руды (тетита — диаспора), причем отпадает нужда в обычно привлекающихся для этого сагенитовых сетках из иголочек рутила.

§ 5. Упаковочный парадокс

В иллюстрациях к очеркам используется преимущественно полиэдрический метод изображения структур. Анионы — это только точки в вершинах катионных полиэдров, которые обычно вычерчиваются идеализированными фигурами, наиболее часто в виде правильных октаэдров и тетраэдров, реже кубов (обычных и скрученных) и кубооктаэдров, и только в тексте отмечаются их искажения, неодинаковые расстояния A—X (катион — анион), разные длины ребер. Предполагается, что полиэдрический метод создает лучшее представление о ведущей идее структуры, о ее цепочках, кольцах, сетках; двумерных и трехмерных (каркасы) и т. п., чем точное (в конкретных позициях) изображение

* Конечно, шапочка, составленная из нескольких слоев, может быть и мусковитовой. Закономерные вращающиеся тонкие слои в корунде наблюдались В. А. Франк-Камецким (личное сообщение) в Ильменских горах (копь 210).

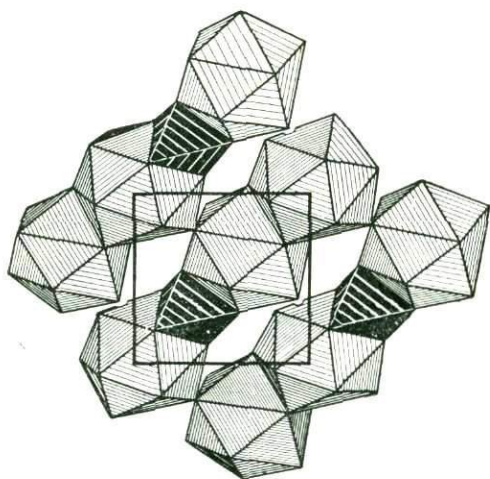
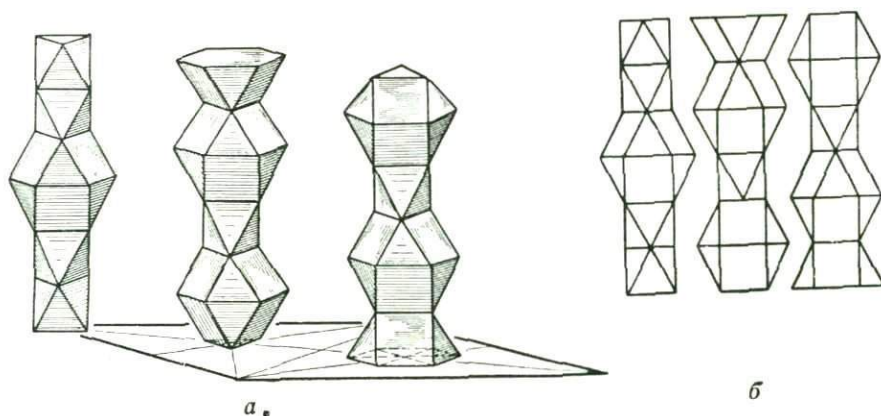


Рис. 11. Структура кубического β -марганца. Вытянутые вдоль одной из 3-х осей колонки из спаренных кубооктаэдров (с 13-ым атомом Mn в центре), переложенных (пустыми) октаэдрами

Рис. 12. Пятислойная плотнейшая шаровая упаковка с тремя сортами колонок из октаэдров и двух сортов кубооктаэдров: а — аксонометрия, б — фронтальная проекция

АКБ

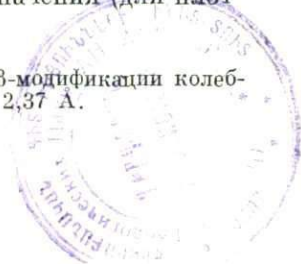


всех атомов «материальными точками», т. е. шариками небольшого размера, как это импонирует структурщикам-ригористам, в особенности кристаллохимикам-теоретикам.

Как ни склонен автор этих строк к полиэдрическому «с идеей» изображению, он не в состоянии отразить интересный аргумент в пользу ригористов.

В кубической структуре β -марганца в его элементарной ячейке всего 20 атомов, и обычно указывается, что их укладка близка к плотнейшей упаковке, в частности, потому что в ней все атомы имеют по 12 соседей на достаточно близких и одинаковых расстояниях для обоих сортов Mn. Действительно, если использовать табличный радиус металлического Mn, равный 1,30 Å (радиус Fe 1,26 Å), то окажется, что «телами» атомов Mn использовано почти 73% объема ячейки, и это мало отличается от предельного значения (для плотнейшей упаковки) 74,05%*.

* Должно оговориться, что расстояния между атомами Mn в β -модификации колеблются в пределах 2,53—2,67 Å, и лишь несколько расстояний равны 2,37 Å.



П. И. Крипякевич разыскал в структуре β -марганца характерные для плотнейших упаковок октаэдры и кубооктаэдры; они чередуются вдоль диагонали куба (3-ной оси) в виде колонки с повторяющимся звеном: два кубооктаэдра — один октаэдр (рис. 11). На это звено требуется два атома в центрах двух кубооктаэдров, но три тройки в общих гранях и две шестерки в экваториальных сечениях кубооктаэдров. Итого 23 атома, но две тройки атомов в обоих экваториальных шестиугольниках являются общими с кубооктаэдрами из аналогичных параллельных колонок и таким образом на звено уходят полностью все 20 атомов элементарного куба.

В инвентаре плотнейших упаковок легко найти упаковку, близкую рассматриваемой, а именно: с числом слоев, равным пяти, причем в ней имеется колонка со звеном два кубооктаэдра плюс один октаэдр (рис. 12), но спаренные кубооктаэдры разные — один кубический, другой гексагональный, оба рассекаются продольной плоскостью симметрии *. При кубизации ячейки оба кубооктаэдра усредняются, связываются проходящей между ними двойной осью и исчезает продольная зеркальная плоскость симметрии (см. рис. 11), но далее мы становимся перед парадоксом, порождаемым столь, казалось бы, удачным выявлением кубооктаэдров. При кубизации мы получаем уже не одну, а целых четыре тройных оси, к тому же не пересекающиеся в группе $T^4 = P4_13$ и связанные между собой 4-ной винтовой осью, которая делает их тождественными. С подобным положением мы встречались в структуре граната, но там вдоль каждой из непересекающихся 3-них осей тянутся независимые друг от друга колонки из Al-октаэдров, в структуре же β -марганца на одну колонку уже уходит все содержание элементарного куба, следовательно вторую, третью и четвертую колонки строят те же 20 атомов, но по-иному соединяемые в полиэдры.

На рис. 13 приводится элементарная ячейка структуры β -марганца и указаны положения всех 20 атомов, которые могут быть объединены в колонки из спаренных кубооктаэдров, переложенных октаэдрами, четырьмя способами, вокруг каждой из четырех непересекающихся 3-них осей.

Легко увидеть, что 3-ние оси связаны винтовой осью 4_1 (над выделенной квадратной ячейкой). Центрам левых кубооктаэдров, расположенных на высотах 44 и 81, справа соответствуют точки 69 (44 + 25) и 106 (81 + 25). Вокруг двух сортов осей 4_1 любопытно увидеть квадраты: 81—06—31—56 и 69—94—19—44. В эти точки поочередно попадают центры показанных пунктиром кубооктаэдров при формировании четырех колонок. Если настаивать на полиэдрическом изображении, то приходится допустить для β -марганца своеобразный упаковочный полиморфизм. Из четырех возможных полиморфных модификаций реальна и активна каждый раз та, которая согласуется с «полем», в котором оказывается кристалл, например, под нагрузкой или при двойниковании. Однако до тех пор, пока каждая модификация остается лишь возможной, «пунктирной», несомненны только позиции атомов, т. е. шарики двух сортов

* Этой единственной пятислойной упаковкой (Федоровская группа $D_{3d}^3 = P\bar{3}m1$) характеризуется структура La_2O_3 , если в ней приравнять роль крупных атомов La к роли атомов O. В элементарной ячейке каждого слоя плотнейшей упаковки будет только один атом, если все атомы тождественны, но если приходится различать атомы в центре шестиугольника и в его вершинах (в β -марганце они кристаллографически различаются), то трудно увидеть, что в соответствующей плоской ячейке находятся четыре атома, а в пяти слоях их будет 20.

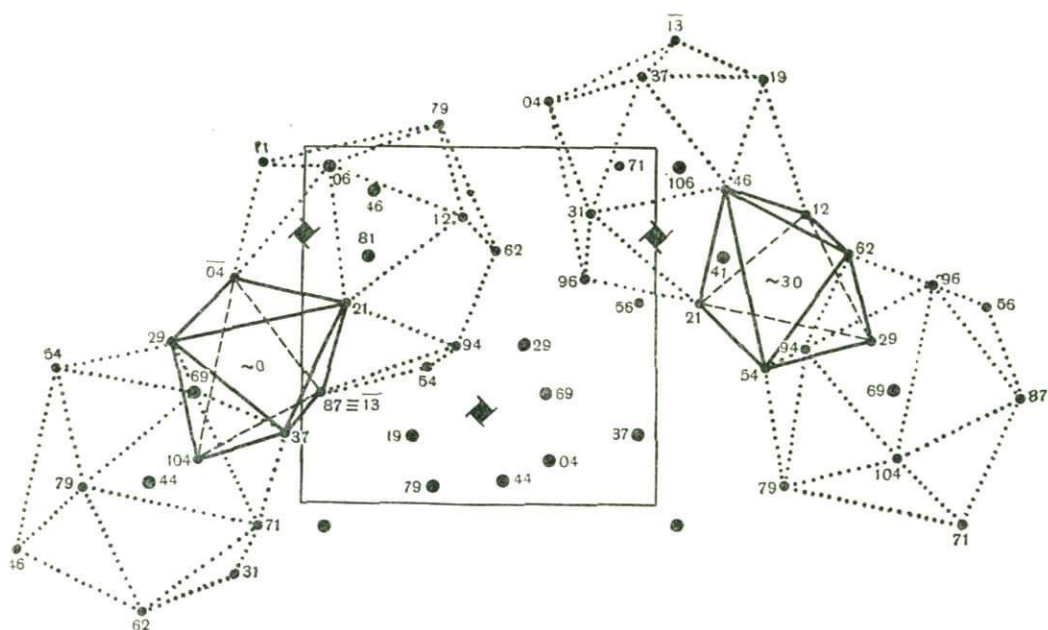


Рис. 13. Элементарная ячейка β -марганца с положениями всех 20 атомов, из которых скомпонованы фрагменты колонок вокруг двух не пересекающихся 3-них осей. Фрагменты показаны в разных ячейках во избежание перекрывания. Числа — третьи координаты в сотых долях ребра элементарной ячейки

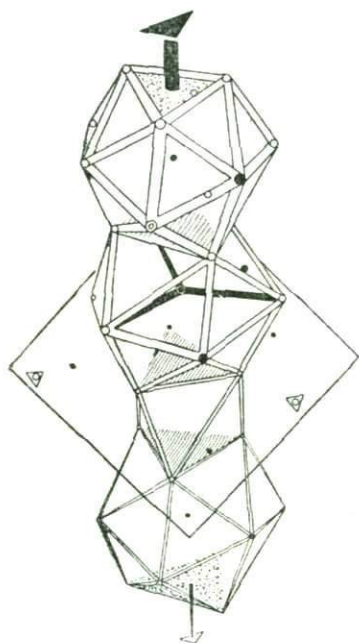


Рис. 14. β -марганец. Аксонометрия колонки П. И. Крипкевича на фоне полностью ею используемой кубической ячейки. Точки — атомы Mn; размер точек определяется расстоянием атомов от фронтальной плоскости

с четырьмя функциями у каждого *quod erat demonstrandum*. На рис. 14 колонка П. И. Крипякевича представлена в более выразительной аксонометрии на фоне элементарной ячейки, содержимое которой полностью используется колонкой.

Глава II

СТРУКТУРЫ ОКИСЛОВ

§ 1. Об особенностях структуры куприта

Куприт (красная медная руда) Cu_2O — один из важнейших полупроводников и основных активных веществ в выпрямителях переменного тока — является одним из кристаллографических парадоксов. Изучение тонкой структуры минерала позволяет отнести его к старшему классу кубической системы O_h , тогда как во всех курсах (макро)кристаллографии куприт приводится как пример гироэдрического класса O с 4-ными осями, но без плоскостей симметрии, больше того, как один из немногих, даже единственный кристалл, на котором были зафиксированы грани гироэдра (пентагонтриоктаэдра). Можно ли связать эти особенности куприта с его тонкой структурой?

Тонкая структура куприта может быть описана как плотнейшая кубическая упаковка из атомов меди, в части тетраэдрических пустот которой расположены «атомарные» O. На рис. 15 приведена элементарная ячейка куприта в координационных полиэдрах — тетраэдрах. В вершинах изображенных тетраэдров находятся атомы Cu, в центрах тетраэдров — атомы O. Каждый атом Cu является общим для двух тетраэдров, т. е. для двух атомов O. Структура оказывается псевдоцентрированной: лишь центры тетраэдров, т. е. атомы O, расположены по закону объемноцентрированного куба. Центральный тетраэдр ориентирован иначе по сравнению с тетраэдрами в вершинах элементарной кубической ячейки.

На рис. 15 можно увидеть, хотя это и не бросается в глаза, что центральный тетраэдр связан (своими вершинами) лишь с четырьмя из общего числа восьми окружающих тетраэдров. Это видно и на рис. 16, на котором изображены по высоте две элементарные ячейки, причем центральный тетраэдр верхней ячейки не связан с теми тетраэдрами среднего слоя, с которыми связан центральный тетраэдр нижней ячейки. На рис. 17 изображены четыре элементарные ячейки и хорошо видно не только то, что каждый из изображенных тетраэдров связан лишь с четырьмя из окружающих, но и что вообще все тетраэдры структуры разбиваются на две системы тетраэдров, причем тетраэдры одной

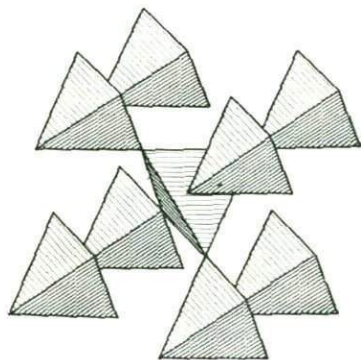


Рис. 15. Элементарная ячейка куприта в координационных полиэдрах — тетраэдрах

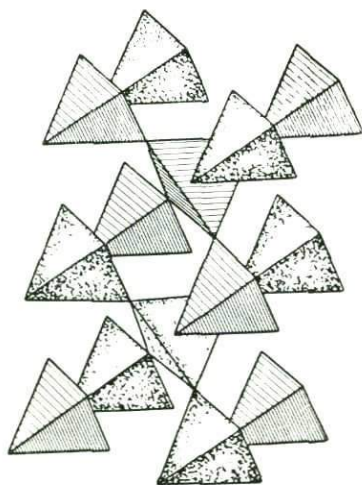


Рис. 16. Две соседние по высоте элементарные ячейки куприта

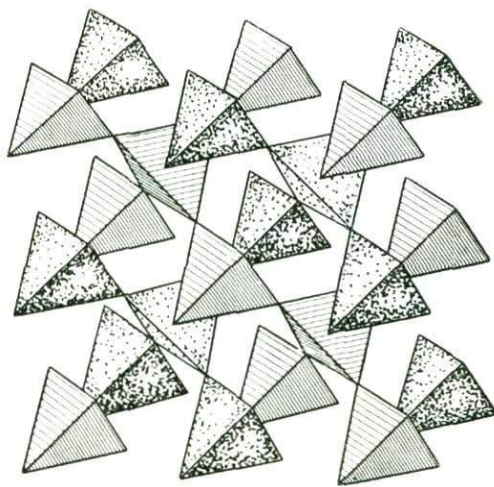


Рис. 17. Четыре элементарные ячейки куприта. Штриховками и точками отмечены разные системы тетраэдров

системы связаны только с другими членами своей системы и не связаны с тетраэдрами второй системы (представители разных систем отмечены на чертеже штрихами и точками).

Сдвиг одной системы может происходить совершенно независимо от другой системы. Существование же двух самостоятельных систем зарядов характерно для большей части теорий, пытающихся объяснить запорный эффект в выпрямителях, построенных на закиси меди.

Другим известным примером структур, построенных из двух вставленных одна в другую независимых систем из полиэдров, является структура прустита — шираргирита* (светло-красной и темно-красной медных руд).

§ 2. О группе флюорита

В минералогическое семейство надлежит объединять минералы, обладающие возможно большим числом общих свойств. Это прежде всего относится к макрокристаллографической характеристике, т. е. к формам кристаллов, а главное, к типу спайности. Далее, минералы должны обладать сходными химическими формулами и, наконец, быть аналогичными микрокристаллографически, т. е. с точки зрения их атомной структуры.

Этими общими чертами обладает следующий ряд минералов, который и должно объединить в группу флюорита, хотя сейчас его представители рассматриваются в далеко друг от друга отстоящих рубриках минералогической систематики: флюорит, пирохлоры, сенармонтит и арсенолит, далее биксбиит

* Идентичную с купритом структуру имеют также Ag_2O (синтетическая) и высоко-температурный аргентит Ag_2S .

и родственные ему по строению синтетические полуторные окислы редкоземельных элементов, а также Tl_2O_3 . Все перечисленные минералы (и кристаллические химические соединения) кубические, не тетраэдрические (обычно либо кубы, либо октаэдры). Для них характерна спайность по октаэдру, пониженная твердость и обычно несобственная окраска бесцветного химического соединения.

Что касается химической формулы, то для всех представителей этой группы она может быть дана в виде A_4X_{8-x} , причем для флюорита $x = 0$, для пироксенов $x = 1$, для сенармонтита — арсенолита, а также для биксбиита и его подгруппы $x = 2$. Ступенями, таким образом, будет флюорит $-CaF_2$, пироксены $A_2B_2X_7$ и сенармонтит Sb_4O_6 .

Наилучшим образом родство этих минералов выявляется из рассмотрения их тонкой структуры. Элементарная ячейка у всех членов этой группы кубическая с ребром 10—11 Å и содержит 32 катиона (для флюорита нужно брать ячейку с удвоенной длиной ребер $2 \cdot 5,45 = 10,9$ Å).

На рис. 18 дана структура флюорита из кубов, расположенных по принципу трехмерной шахматной доски. Внутри каждого куба катион Ca. Он окружен восемью анионами F, но каждый из этих анионов принимает участие не в одном, а в четырех Ca-кубах, и каждому такому кубу, следовательно, принадлежит на $1/4$, в результате чего и приходим к формуле $CaF_{8 \cdot 1/4} = CaF_2$.

Структура пироксена и всей родственной ему группы минералов возникает из структуры флюорита (рис. 19), если в последней половину кубов оставить такими же, как и в CaF_2 , а другую их половину срезать на уплощенные октаэдры, и не условно, а действительно вынуть соответствующие анионы на стыке четырех кубов, как это показано на рис. 20*. Нетрудно подсчитать, что таким образом в учетверенной формуле флюорита A_4X_8 будет выброшен каждый восьмой анион**, что и приводит нас к общей формуле пироксенов $A_2B_2X_7$.

В сохранившихся кубах располагаются ионы Ca (Na) и замещающие их редкоземельные катионы, в уплощенных октаэдрах размещаются преимущественно элементы V группы периодической системы элементов (Ca, Na, Ce...)₂, (Sb, Nb, Ta, Ti, ...)₂(O, OH)₇. Само собой разумеется, что эта производная структура будет обладать такой же характерной спайностью по октаэдру, как и сам флюорит.

В структуре сенармонтита — арсенолита все кубы структуры флюорита реально срезаны в уплощенные октаэдры, как это показано на рис. 21, а, т. е. так, что в каждом октанте элементарного куба оказывается по одному упло-

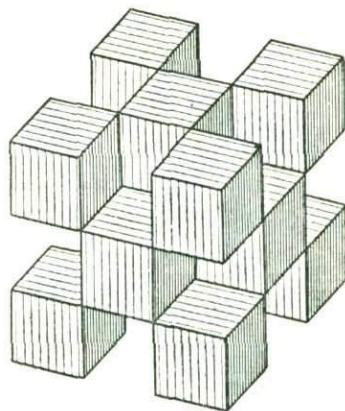
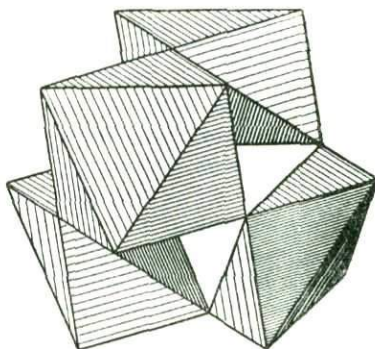
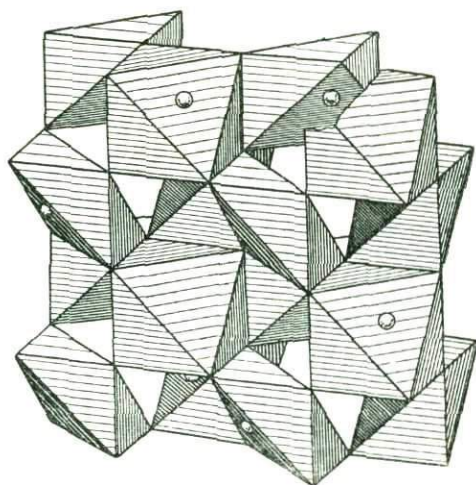
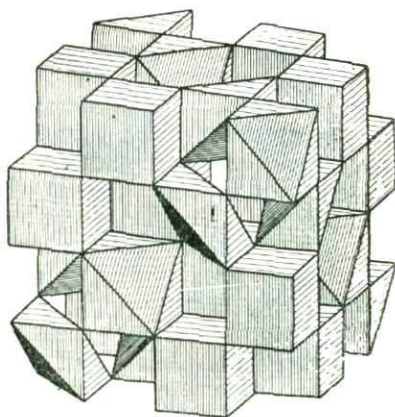
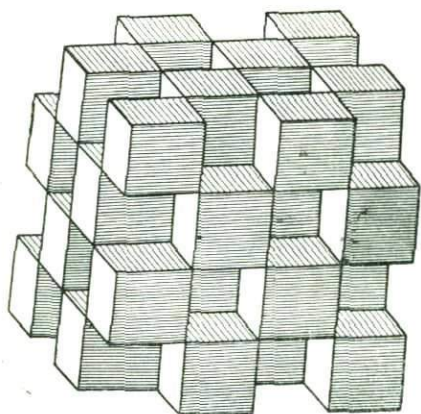


Рис. 18. Элементарная ячейка структуры флюорита из Ca-кубов

* Весьма уплощенными (вдоль 3-й оси) и безусловными октаэдрами характеризуется катион Ca в мларите. Барий, дающий флюоритоподобную структуру BaF_2 , в структуре бенитоита имеет еще более сплюснутый координационный октаэдр.

** У половины кубов выкинуто по две вершины, которые, однако, каждому данному кубу принадлежат только на четверть. На каждый атом A формулы AX_2 таким образом потеряно $1/2 \cdot 2 \cdot 1/4 = 1/4$ атома X. Формула пироксена $AX_{2-1/4} = AX_{7/4}$, или A_4X_7 .



а

б

Рис. 19. Элементарная ячейка флюорита, удвоенная по ребру, т. е. с 32 Ca-кубами

Рис. 20. Структура пироклора

Рис. 21. Структура сенармонита — арсенолита:

а — половина элементарной ячейки, б — пустой октаэдр внутри октанта структуры

ценному октаэдру каждой из возможных четырех ориентаций. По сравнению со структурой пироклоров число выброшенных сейчас (из структуры флюорита) анионов будет в два раза большим, что приводит к формуле A_4X_6 или $A_2X_3-Sb_2O_3-As_2O_3$. На рис. 21, а изображена половина элементарной ячейки сенармонита — арсенолита: четыре передних октанта, задние повторяют передние по закону центрированного куба. Хорошо видно, что внутри четырех уплощенных октаэдров каждого октанта образуется крупный совершенно правильный пустой октаэдр (см. рис. 21, б, 22, а).

И в сенармонтите, и в арсенолите катионами являются элементы V группы, но в низшей степени валентности. Известно, что для таких катионов характерна асимметрическая координация, причем они располагаются не в центре (уплощенного) октаэдра, а значительно ближе к одному из оснований, чем к другому. Это условно показано на рис. 21, а, на котором один из уплощенных октаэдров обломан для большей ясности прочих деталей и из соответствующего основания выглядывает часть шарика, изображающего катион Sb(As) . Хотя различие в расстояниях Sb(As) от трех ближайших атомов O и от трех более далеких не так велико ($2,2-2,35 \text{ \AA}$), тем не менее обычно говорят всего лишь о тройной координации Sb(As)^{3+} в их кубических оксидах. Тройная координация при этом оказывается зонтичного типа. Атом Sb(As)^{3+} лежит не в центре координационного треугольника, а над его плоскостью, т. е. ближе к центру уплощенного октаэдра.

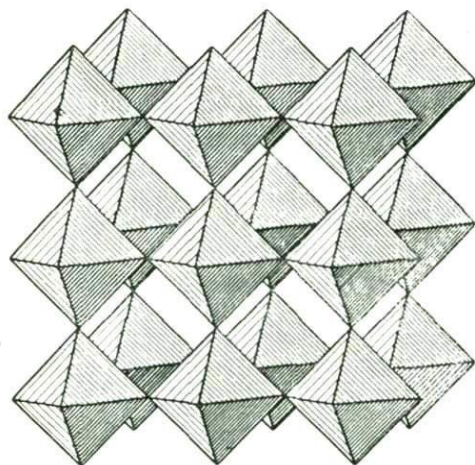
Если в случае пирохлора структура разбивается на чередующиеся октанты таким образом, что в половине октантов мы имеем координационные кубы, а во второй половине уплощенные октаэдры, то в структуре сенармонтита — арсенолита (см. рис. 21) различие октантов определяется тем, что в одной их половине к пустому крупному центральному октаэдру уплощенные октаэдры примыкают основаниями, из которых выступают шарики катионов, а в другой половине октантов к центральному октаэдру примыкают противоположные основания октаэдров.

Обратим внимание на то, что крупные правильные пустые октаэдры, о которых идет речь, могут быть выделены не только в центре каждого октанта (рис. 22, а), но и вокруг каждой вершины октанта (рис. 22, б). Так как каждая вершина октанта есть стык восьми октантов, то нетрудно подсчитать ($8 \cdot 1/8 = 1$), что этих новых (вполне аналогичных прежним) октаэдров будет столько же — восемь на элементарный куб. Далее оказывается, что те уплощенные октаэдры, которые не примыкают своими выступающими шариками к крупному октаэдру в центре октанта, примыкают этими шариками к одному из новых октаэдров.

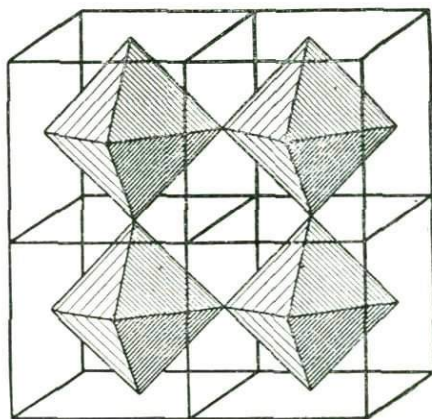
Если изобразить только крупные октаэдры и у каждого из них по четыре прилиппших к ним катиона Sb(As) , то мы придем к более частому изображению структуры сенармонтита — арсенолита (рис. 23), как укладки из октаэдрических (крупные октаэдры) «молекул» $[\text{Sb}_4\text{O}_6]$ или $[\text{As}_4\text{O}_6]$ (октаэдр из шести атомов O и прилиппшие к нему по четырем граням атомы Sb или As). Укладка эта алмазного типа: армированные октаэдры находятся по вершинам и в центрах граней элементарного куба и, кроме того, в центрах четырех из восьми октантов элементарного куба. И то, и другое описание структуры требует спайности по октаэдру.

Из рис. 23 хорошо видно, что «молекулы» в вершинах элементарного куба и в центрах граней последнего являются зеркальными отражениями тех «молекул», которые лежат в центрах четырех октантов. Это один из признаков «алмазной» группы симметрии (O_h^7). Той же «алмазной» группой симметрии O_h^7 характеризуется и структура пирохлора, октанты в которой можно собирать не обязательно так, как показано на рис. 20, но и таким образом, чтобы центрами октанта были не только точки в центре нарисованного октанта, а также точки в его вершинах. Ориентация четырех кубов вокруг новых точек будет зеркальным отражением прежних четверок.

В структуре биксбиита $(\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3$ и целого ряда синтетических полупроводниковых редкоземельных оксидов: Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , а также Tl_2O_3 , при лежащем в основе структурном мотиве флюорита тоже усекаются две вер-



а



б

Рис. 22. Первая (а) и вторая (б) группы крупных пустых октаэдров в ячейке сенармонита — арсенолита (четыре передних октанта)

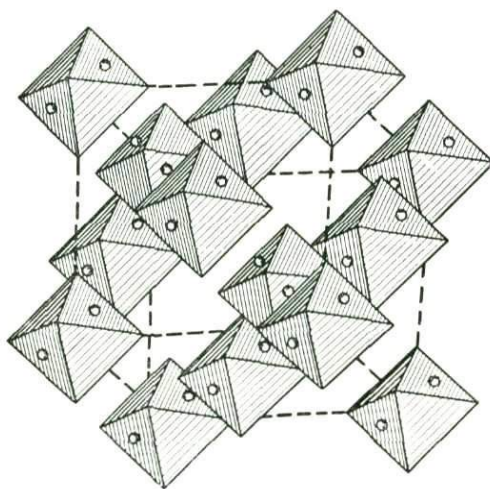


Рис. 23. Структура сенармонита — арсенолита как укладка из молекул $Sb_4O_6(As_4O_6)$. Не показаны молекулы в центре двух задних октантов

шины каждого куба. Однако в уплощенные октаэдры, аналогичные тем, с которыми мы встретились в пироклорах и в сенармоните — арсенолите, превращается лишь одна четверть кубов исходного мотива (восемь из 32, входящих в элементарную ячейку).

Располагаясь в центрах октантов, такие уплощенные октаэдры ориентируются нормальными своих оснований каждый параллельно одной из четырех диагоналей (3-ных осей) куба. У прочих кубов исходного мотива CaF_2 усекаются по две вершины, связанные не телесной диагональю куба, а диагональю одной из граней последнего. В нулевом, втором и четвертом слоях первоначального мотива все кубы усечены по диагонали грани (рис. 24, а). В первом и третьем слоях половина кубов усечена по телесной диагонали и половина по диагонали грани (рис. 24, б). На рис. 24, в дана верхняя половина (четыре верхних октанта)

элементарного куба биксбиита из усеченных кубов обоих сортов. Нижняя половина повторяет верхнюю по закону центрированного куба.

И в этой структуре каждая четверка усеченных кубов окружает крупный правильный пустой октаэдр; закон укладки этих октаэдров не алмазный, а несколько другой. Совершенно очевидно, что спайность по октаэдру, вытекающая из структуры флюорита, будет свойственна и этим полуторным окислам.

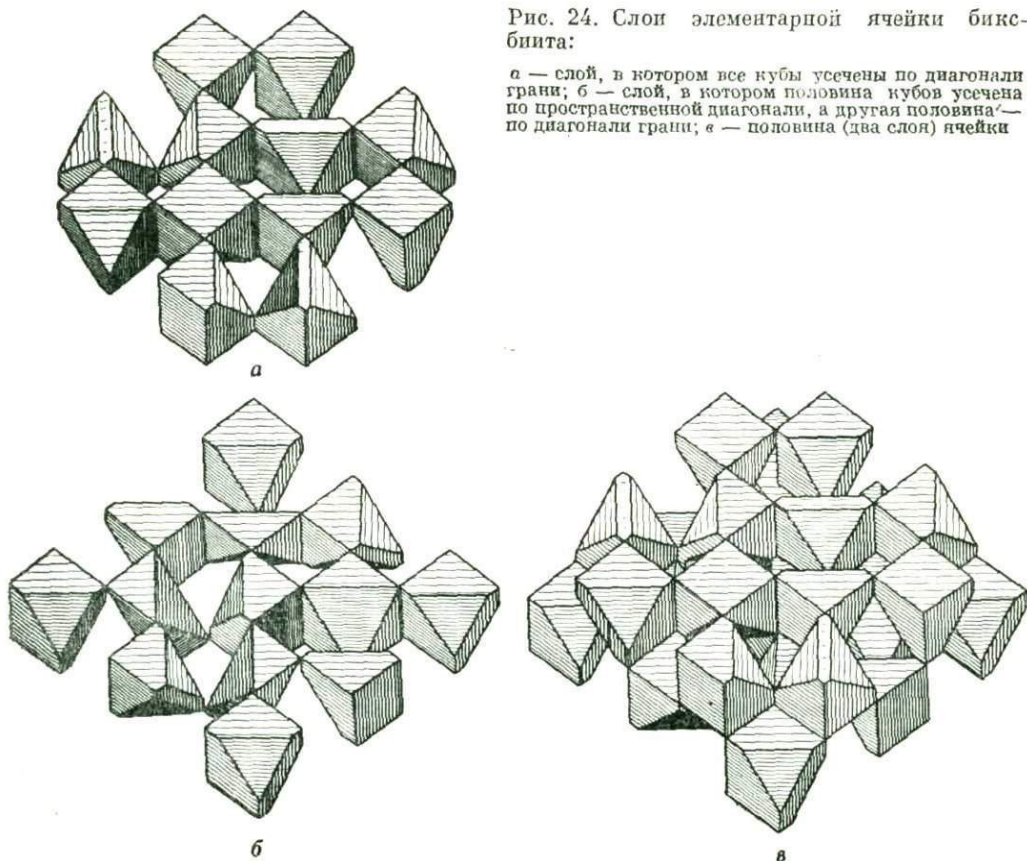
Необычная шестерная координация, характерная для трех четвертей катионов в структурном типе биксбиита, встречается и в ряде других структур; в частности, подобным координационным полиэдром характеризуется катион Na в тенардите (безводный Na_2SO_4).

Из выше приведенного описания следует, что структуры всех членов группы флюорита, кроме самого флюорита (и его синтетических аналогов SrF_2 , BaF_2 , CeO_2 , LaOF) *, можно назвать «структурами вычитания», возникшими в результате выпадения из простой кубической упаковки (структура CaF_2) одной вось-

* В структуре CaF_2 , таким образом, статистически чередуются разные анионы O и F. Структура CaF_2 характерна также для $\alpha\text{-KLaF}_4$ со статистическим чередованием в кубах катионов K^{1+} и La^{3+} .

Рис. 24. Слой элементарной ячейки биксбиита:

a — слой, в котором все кубы усечены по диагонали грани; б — слой, в котором половина кубов усечена по пространственной диагонали, а другая половина — по диагонали грани; в — половина (два слоя) ячейки



мой или одной четвертой части всех анионов *. Так как все катионы, участвующие в этих структурах, принадлежат к числу таких, в атоме которых большую роль играет 18-электронная оболочка в начальной (Sc, Y), средней (Nb, Ta) или конечной (As, Sb) стадиях своего образования, то всегда можно ожидать в этих катионах асимметричное расположение электронов, при котором часть их выступит наружу и подойдет близко к вакантному положению. На рис. 27, б и в это обстоятельство отмечено тем, что соответствующие вершины кубов лишь обрезаны, а не срезаны полностью.

§ 3. Рутил — анатаз — брукит — ильменит — гематит — колумбит

Наибольшее распространение из трех полиморфных модификаций TiO_2 именно рутила объясняется в кристаллохимии на основании так называемого четвертого правила Л. Паулинга. В структуре рутила каждый кислородный октаэдр вокруг Ti имеет только два (из 12) общих ребра с соседними октаэдрами, тогда как каждый октаэдр в бруките имеет три разделенных ребра, а октаэдр из структуры анатаза таких общих ребер с соседними октаэдрами имеет четыре. Устойчивость же модификации должна быть обратно пропорциональна числу разделенных ребер одного октаэдра. Тем не менее, и в отношении анатаза в известном курсе минералогии А. Г. Бетехтина мы прочтем, что он химически устойчив настолько, что попадает даже в россыпях.

При производстве титановых белил одна из первых операций — это перевод рутилового сырья в анатаз, что совершается без особого труда. В виде анатаза свойства TiO_2 в белилах оказываются наиболее эффективными (и белила наиболее устойчивыми). Это делает сомнительным указанный слишком прямолинейный и механистический подход к вопросу об устойчивости структур вообще и модификаций TiO_2 , в частности. Во всяком случае современная минералогия не согласна с постановкой на второе место после рутила брукита (три общих ребра!), несомненно более редкого и менее устойчивого по сравнению с анатазом.

Если бы анатаз был менее устойчивым, чем рутил и брукит (четыре разделенных ребра против двух и соответственно трех), то совершенно неустойчивыми должны бы быть корунд и гематит, основными особенностями которых являются не рекомендуемые четвертым правилом Л. Паулинга разделенные (общие) грани у всех Al- и Fe-октаэдров. То же относится к пирротину FeS . В корунде и гематите каждый Al- или Fe-октаэдр имеет по одной разделенной грани с одним из соседних октаэдров и тем не менее это один из наиболее распространенных минералов **. В пирротине же каждый Fe-октаэдр имеет по две общих грани с соседними октаэдрами и все же пирротин является самым распространенным железистым сульфидом в неокисленных зонах.

Причину наибольшей распространенности свободной двуокиси титана в виде рутила можно объяснить, если рассмотреть вопрос об индикаторах — реагентах на плоскости плотнейшей упаковки. Рутил построен по принципу гексагональной (двухслойной) плотнейшей упаковки, но таким образом, что

* Это оправдывает вышеприведенную общую формулу для всех минералов группы флюорита A_4X_{8-x} по аналогии с формулами характерных структур вычитания: пирротина $Fe_{1-x}S$ и дигенита $Cu_{2-x}S$.

** По данным А. Г. Бетехтина, гематит необычайно устойчив в зоне окисления.

4-ная ось кристалла лежит в плоскости кислородной упаковки, причем это обстоятельство определяет хорошо известную способность рутиловых иголок ложиться плашмя и прочно прирастать к базисным плоскостям гексагонального гематита и псевдогексагональных слюд. При трех ориентациях плотнейших направлений в плоскости плотнейшей упаковки нарастающие рутиловые иглы обычно укладываются в сагенитовые треугольники и шестиугольники.

Кристаллы рутила легко покрываются по всем граням призмы (100) пластинками гематита, которые далее в условиях непрерывающейся гексагональной плотнейшей упаковки атомов O, растут без нарушения монокристалльности первоначально образовавшейся структуры рутила. После отложения некоторого числа слоев гематита снова может начаться кристаллизация более или менее чистой TiO_2 в продолжающем сохранять целостность (монокристалльность) реальном кристалле рутила.

Промежуточные слои в кристалле рутила могут быть образованы не только гематитом, но и имеющим структуру Fe_2O_3 ильменитом. Двухвалентное железо последнего, превращаясь в зоне окисления в трехвалентное, беспрепятственно диффундирует до поверхности кристалла (ср. с диффузией Fe изнутри наружу в превращающемся в пирит ширротине), где образует при помощи подводящегося кислорода свежие слои гематита, являющиеся отнюдь не коркой или эпитаксиальным нарастанием на поверхности рутиловой структуры, а естественным (когерентным) продолжением последней.

В анатазе грани (112) также являются плоскостями плотнейшей упаковки, но другого ее типа — кубической, поэтому сколько-нибудь значительное образование на них гематита невозможно. Слои Fe_2O_3 двух соседних октаэдрических граней (112) обязательно войдут в конфликт на общем ребре и либо отщепятся, либо, оторвавшись, будут продолжать самостоятельно (некогерентно) расти на соседних гранях по рутиловому закону (гексагональной двухслойной упаковки). Если подача Ti-материала возобновится, то мы будем иметь коленчатый двойник рутила.

Этот механизм возникновения (на базе анатазового зародыша) хорошо согласуется с весьма большим распространением рутиловых двойников и одновременно подчеркивает по меньшей мере равную вероятность того, что значительное число кристаллических первообразований TiO_2 строится в виде анатаза в согласии с преимущественным значением в кристаллах кубической плотнейшей упаковки. Наибольшее распространение в природе TiO_2 в форме рутила есть результат активного участия в минералообразовании железа. При отсутствии последнего в бокситах TiO_2 появляется почти исключительно в виде анатаза. Если для рутила вполне естественно содержание 13% FeO и даже до 20% в нигрине, то анатаз всегда сравнительно беден Fe, и это объясняет его преимущества в качестве компонента белил.

На одном из стекольных заводов автором был получен крупный штаф раскристаллизованного титанового стекла. Штаф этот, состоящий из игл рутила, был показан ряду минералогов и петрографов, которые распознать рутил не смогли, объясняя это неприродным происхождением образца. Полагаю, что дело не в этом. Вспомним первые годы исследования Хибин, в непривычных условиях которых с трудом распознавались даже обычные минералы. В данном случае наиболее существенной помехой, как мне кажется, было полное отсутствие в агрегатах коленчатых двойников, сагенитовых треугольников, обычно столь характерных для рутила. Эту непривычную особенность рутила в данном случае нужно считать прямым следствием отсутствия в шихте (специального) стекла даже малых количеств Fe_2O_3 , которые, согласно кристаллохимической схеме, предложенной автором, являются основной причиной образования коленчатых двойников в рутилах и касситеритах.

Брукит оказывается наиболее редкой модификацией TiO_2 главным образом потому, что его устойчивость при необычном типе четырехслойной (топазовой) плотнейшей упаковки определяется участием в его структуре колумбита, количества которого для процессов минералообразования явно недостаточны из-за малой его распространенности (сравни соотношения атомных кларков Nb и Fe).

§ 4. Касситерит

В известной работе А. Г. Бетехтина, посвященной периодическому закону Д. И. Менделеева как основе геохимии, мы встречаемся с резким диссонансом в том месте, где говорится о преимущественном распространении кислородных соединений олова даже в сульфидных типах месторождений. Соседи олова в периодической системе элементов и слева (индий, кадмий, серебро), и справа (сурьма, теллур), а также ближайший аналог олова свинец — все это ярко выраженные элементы сульфидных руд, и А. Г. Бетехтину пришлось прибегнуть к аргументу «большого, резко выраженного сродства олова с кислородом». Но именно это сродство и требуется вывести из Периодической системы элементов, в которой свойства каждого элемента являются средними от свойств правильно отобранных соседей, чего мы как будто не имеем в отношении олова (ср. с расчетами-предсказаниями, сделанными самим Д. И. Менделеевым в отношении еще неизвестных экаалюминия и экакремния и столь блестяще подтвердившимися, когда эти элементы были действительно открыты в виде галлия и германия).

Хорошо известно, что кристаллическая структура касситерита SnO_2 является полным аналогом структуры рутила. Учитывая значения ионных радиусов Ti^{4+} (0,64), Fe^{3+} (0,67) и Sn^{4+} (0,74 Å) * в свете сказанного о рутиле и других минералах этой группы, можно прийти к заключению, что дело не в преимущественном исключительном сродстве олова и кислорода, а в устойчивости кристаллической структуры касситерита, причем эта устойчивость определяется защитным действием гематита, весьма устойчивого и количественно преобладающего в зоне окисления.

В курсах минералогии говорится о большой редкости бесцветных разновидностей касситерита, что, конечно, не согласуется с утверждением о преимущественном сродстве олова с кислородом. Содержание железа в касситерите, главным образом обуславливающего его окраску, может достигать 8%. И. Ф. Григорьев и Е. И. Долманова приводят прекрасно разобранные иллюстрации почти обязательной зональности кристаллов касситерита.

Наиболее выдающаяся работа, посвященная окраске касситеритов, по-видимому, принадлежит Г. Л. Вазбуцкому, который на многочисленных примерах разбирает пятнистость (пространственную разорванность) окраски касситеритов и способность последних осветляться; причем осветление обычно идет от наружных областей кристалла (зерен) к внутренним. Весьма убедительно доказывается положение о первичности окраски касситеритов и вторичности процессов их осветления. Он пишет: «Наличие первичных бесцветных или очень светлых окрасок касситерита вообще во всех месторождениях... не может быть установлено без основательных к тому доказательств в каждом частном случае,

* По другим данным: ионный радиус Sn^{4+} 0,67 Å.

в то время как вторичную их природу можно предполагать априорно. Существуют ли первично бесцветные кристаллы или зоны — неясно; если да, то в очень ограниченных масштабах». Столь же подробные и обширные исследования по рутилу пока, конечно, мало возможны, но, по утверждению Г. Л. Вазбуцкого, «беглый просмотр рутила дает подобную же картину вторичных окрасок».

Таким образом, стабильность окисла, а не сульфида олова, с самого начала роста обеспечивается корочками, прослойками гематита, не нарушающими монокристалльности реального кристалла касситерита*.

В выдержавшем испытание роста монокристалле может происходить осветление путем выноса катионов Fe^{3+} (очевидно, в первую очередь из наружных слоев) при соответственном смещении катионов Sn^{4+} во внутренние области без нарушения их монокристалльности**.

Интенсивность как первичных, так и вторичных окрасок находится в совершенно закономерной зависимости от содержания Fe, чего нельзя сказать о Ti и W, роль которых остается под вопросом.

Коленчатые двойники касситерита, их широкая распространенность, должны быть объяснены теми же причинами, что и рутиловые двойники. Кристаллические первообразования SnO_2 одинаково вероятны как в рутилоподобной, так и в анатазоподобной формах. При участии Fe_2O_3 из первых развиваются монокристаллы SnO_2 , из вторых — коленчатые двойники (с ядром анатазового типа на стыке двух индивидов). Если выращивать кристаллы SnO_2 из расплава фосфорной соли (поглощающей все цветные катионы, как бы мало их ни было), то SnO_2 выкристалливывается в виде анатаза; эту справку мы найдем в курсе химии.

Выше указывалось, что пятнистость (окраски) касситерита не нарушает его монокристалльности, и лишь наиболее чувствительный оптический метод — определение оптической оси — позволяет заключить о слабой двуосности окрашенных зон касситерита при отсутствии ее у неокрашенных или осветленных. Взаимная перпендикулярность оптических осей у срастающихся по плоскости единой плотнейшей упаковки кристаллов касситерита и гематита (каждый из которых одноосен) делают наблюдаемую двуосность вполне понятной.

О причинах осветления — самоочистки касситерита (и других минералов) можно сказать следующее. Тенденция катионов Fe^{3+} к миграции на поверхность кристалла описывалась нами при рассмотрении перехода пирротина в пирит. Увеличение удельного веса осветленных областей, по данным Г. Л. Вазбуцкого, свидетельствует о происходящей в обратном направлении миграции*** тяжелых катионов Sn^{4+} в несколько меньшем числе, согласно по-

* У Г. Л. Вазбуцкого указано, что различно окрашенные участки (касситерита) при скрещенных николях погасают одновременно (как и надлежит монокристаллу).

** «При этом участки новой окраски в скрещенных николях... погасают согласно с участками первичной окраски тех же монокристаллов касситерита, в которых новая окраска располагается» (Вазбуцкий, 1953).

*** Вероятно, термин «миграция» не следует понимать буквально. И. Ф. Григорьев и Е. И. Доломанова подчеркивают постоянное отсутствие постепенного перехода от окрашенных частей (слоев) касситерита к осветленным. Обычно наблюдаются пятнистость, резкие границы, позволяющие считать, что вынос определенных катионов и замена их (привнос) другими не есть суммарный эффект элементарных актов атомной диффузии, а является результатом смены периодов образования цветных корочек периодами резорбции окрашенных участков и отложения на их месте (в условиях более обильного поступления основного компонента) чистого материала.

требности для нейтрализации одного атома O^{2-} вместо $\frac{2}{3} Fe^{3+}$ лишь $\frac{1}{2} Sn^{4+}$

Выходящие на поверхность осветленных касситеритов катионы Fe^{3+} совместно с соответствующим числом анионов O^{2-} расходуется на рост часто находящихся рядом с касситеритом кристаллов магнетита и гематита. Из элементов «вытяжек» особенно хорошо «очищает» наружные слои касситерита * сера, окисляя которую (и раскисляясь сами) вышедшие из касситерита катионы Fe^{3+} создают свежие образования пирита.

Те же причины, хотя, быть может, и не являющиеся основными, определяют преимущественное распространение марганца в виде пиролюзита с четырехвалентными катионами Mn, а аналитическое и структурное родство Cr_2O_3 и Fe_2O_3 направляет весь хром в окислы.

§ 5. Простейшие структуры

В многократно цитируемой здесь «Синей книге» ** автора очень много места отведено плотнейшим упаковкам и структурам, в основе которых лежит анионная плотнейшая упаковка. К огорчению автора, в практике структурных расшифровок за многие годы ему и его сотрудникам лишь однажды пришлось встретиться с достаточно сложной структурой, в которой весьма отчетливо выражена плотнейшая анионная (кислородная) упаковка — это рамзаит. Положение несколько исправилось с расшифровкой структуры барилита, в которой весьма четко выступает на первый план двухслойная, обычно называемая гексагональной, плотнейшая упаковка из атомов O. В этой упаковке равно с кислородом участие принимают крупные катионы Ba в гексагональных кубооктаэдрах — характерных фигурах для теории плотнейших упаковок.

Более проста структура долго не поддававшегося расшифровке вольфрамита (Mn, Fe)WO₄. Это недостающий в нашей систематике случай структуры AX₂ с зигзагообразными цепочками из октаэдров (типа брукита — колумбита) в двухслойной гексагональной упаковке. Этот мотив в данной книге представлен синтетическим соединением α -PbO₂ (но не сделано оговорки о значительном в нем искажении плотнейшей упаковки). В вольфрамите двухслойная упаковка выражена достаточно строго (рис. 25). Чередование слоев с зигзагами из W-октаэдров со слоями из (Mn, Fe)-октаэдров напоминает мотив колумбита, где, однако, один Fe-слой чередуется с двумя Nb-слоями.

Формула симпсонита до сих пор писалась в виде AlTaO₄, но сейчас в результате структурного анализа ее нужно изменить в Al₄Ta₃O₁₃(OH), а с учетом изоморфных замещений его формула будет Al₄Ta₃(O, OH)₁₄ = 7AX₂. Для структуры этого минерала характерен также мотив AX₇, которого не хватало в систематике «Синей книги». Этот мотив представляет собой плотнейшую упаковку, из которой выхватывается (делается особым) каждый седьмой октаэдр с сохранением 3-ней симметрии в одном слое, и даже 6-ной (ось 6₃), если имеет место двухслойная (гексагональная) упаковка; в последней октаэдр лежит на октаэдре общим основанием.

Выделяемый седьмой октаэдр оказывается центральным октаэдром в дискретной семерке, и на такие семерки разбивается каждый слой октаэдров

* Точнее, резорбирующие растворы около наружных слоев минерала.

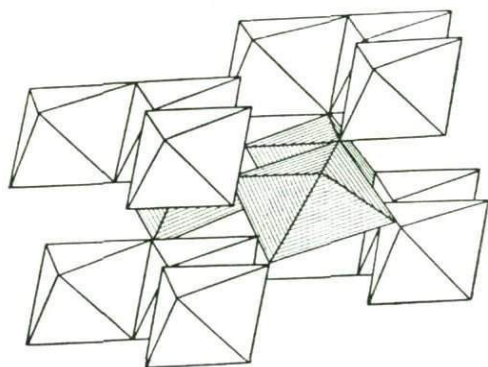
** Так для краткости в данной работе дается ссылка на книгу автора «Структура ионных кристаллов и металлических фаз» (М., Изд-во АН СССР, 1947).

Рис. 25. Двухэтажная структура вольфрамита из октаэдров двух сортов

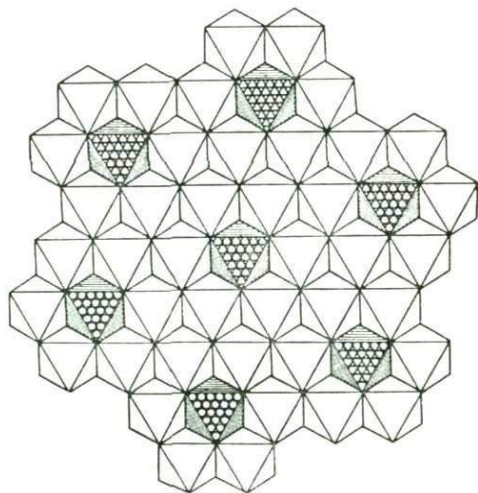
Рис. 26. Симметричное выделение седьмых октаэдров в плотнейшей упаковке, с сохранением оси третьего (шестого) порядка

Рис. 27. Кристаллическая структура симпсонита.

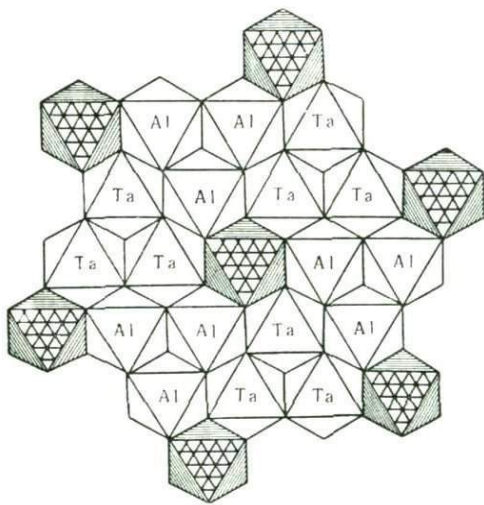
В верхнем этаже вокруг центрального Al-октаэдра чередуются тройки из Al-октаэдров с тройками пустых. Под последними в нижнем этаже тройки Ta-октаэдров



25



26



27

рис. 26). В структуре симпсонита центральные седьмые октаэдры заселены атомами Al через этаж. Что касается шести периферийных октаэдров в семерке, то в каждом этаже заселена лишь их половина, так что по вертикали тройка заселенных октаэдров чередуется с пустыми тройками, но в этаже с центральным атомом Al и остальные заселенные октаэдры (из дискретной семерки) также Al-октаэдры, тогда как вокруг центрального пустого октаэдра другого этажа располагаются тройки Ta-октаэдров (рис. 27).

Прежде при объяснении изоморфного вхождения в цинковую обманку трехвалентных Ga и In принималось, что это происходит целыми валентно насыщенными молекулами, например, GaAs. Теперь, как известно, мы предпочитаем говорить о таком вхождении Ga и In в сфалерит, при котором два трехвалентных атома статистически размещаются по трем пустующим позициям Zn, и во всяком случае такова структура Ga_2S_3 (мотив ZnS со статистически пустующей третьей позицией).

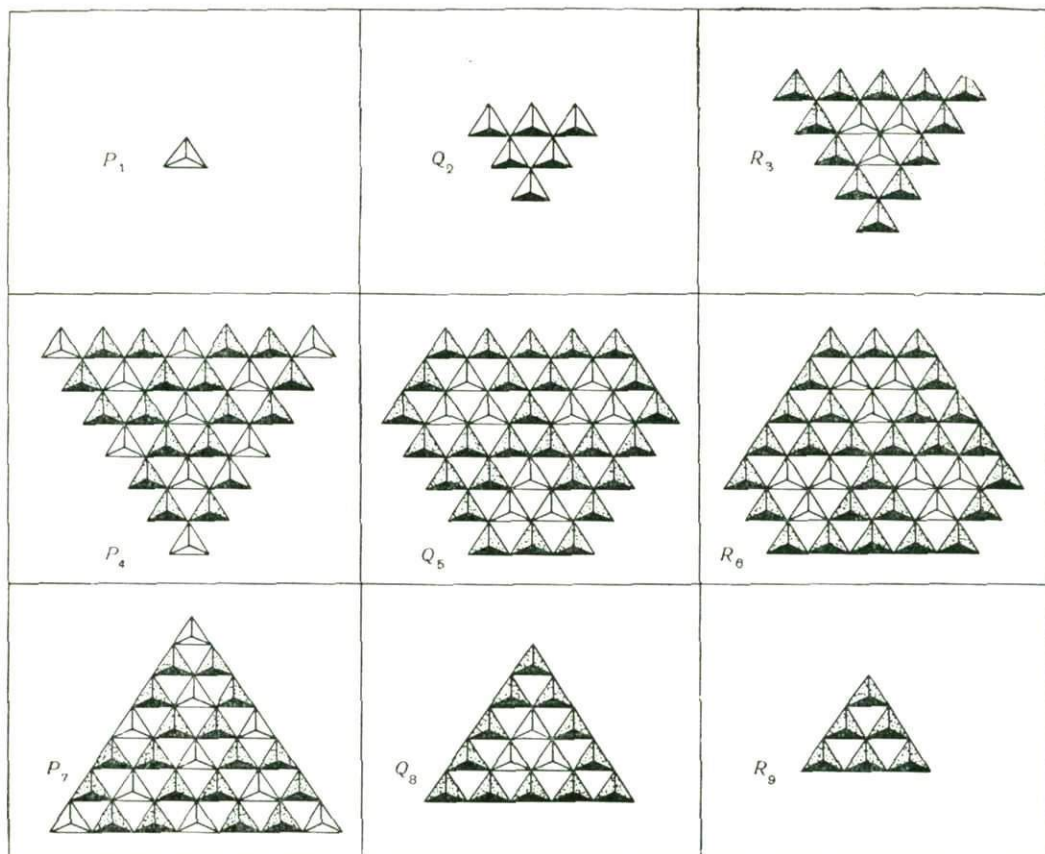
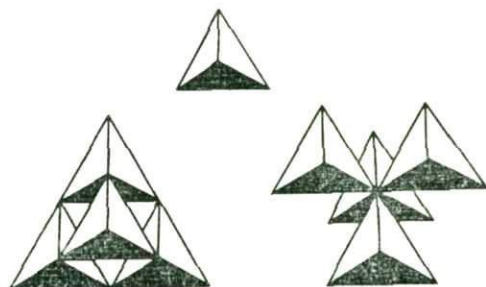


Рис. 28. Структура In_2Te_3 с закономерным (в группе $T_d^2 = F\bar{4}3m$) изъятием из сфалеритоподобной структуры одной трети тетраэдров. Девять последовательных слоев вдоль диагонали элементарного куба

Рис. 29. Три типа агрегатов из пустых тетраэдров в структуре In_2Te_3



На структуре низкотемпературных выдержанных образцов In_2Te_3 было показано, что имеется и строгое решение: такое закономерное изъятие одной трети катионов в мотиве ZnS , при котором симметрия не меняется и сохраняется та же пространственная группа симметрии $T_d^2 = F\bar{4}3m$. Само собой разумеется, что это возможно лишь при условии утроения ребра элементарного куба.

Мотив закономерного изъятия одной трети заселенных тетраэдров иллюстрируется девятью последовательными сечениями структуры вдоль диагонали элементарного куба, поставленного на 3-нюю ось (рис. 28). На рис. 29 представлены образующиеся при этом «агрегаты» из пустых тетраэдров (в структуре ZnS в счет идут лишь одинаково ориентированные тетраэдры). Как видим, в центре одного агрегата из пустых тетраэдров образуется и анионная вакансия. Если там все же сохраняется атом Te (S), то его положение особое — внутри некоторой полости, т. е. аналогичное положению тринадцатого атома S в структуре тетраэдрита.

Весьма интересна еще одна также синтетическая полупроводниковая фаза $SnSb_2Te_4$. Структура ее близка к плотнейшей кубической упаковке, которая разбивается на пакеты состава $SnTeTeSbSbTeTeSn$. В каждом пакете, таким образом, семь слоев, и с учетом трехслойности обычной кубической упаковки период фазы очень большой, а именно $7 \times 3 = 21$ слой. Семислойный пакет расшифровывается таким образом: он составлен из двух сэндвичей — оловянного $TeSnTe$ и сурьмяного $TeSbSbTe$. Между пакетами, между двумя слоями Te проходит спайность. Оловянный пакет — это обычный трехслойный пакет, к которому мы привыкли в структурах CdI_2 , $CdCl_2$, брусита — пирохрита. Сурьмяный пакет — четырехслойный. В нем между двумя ограничивающими Te -слоями «начинка» двухэтажная, из двух слоев сурьмы, т. е. и в этой фазе сурьма сохраняет то же строение, которое для нее характерно в элементарном металлическом виде и которое является лучшей иллюстрацией к правилу Юм-Розери, а именно: каждый атом Sb имеет только трех соседей в следующем слое, но не в своем.

Соответственно большому геохимическому различию между оловом, концентрирующимся преимущественно в кислородных соединениях, и четырьмя его халькофильными соседями по периодической системе: Ge и Pb (по вертикали), In и Sb (по горизонтали), мы и в фазе $SnSb_2Te_4$ видим резкое различие между катионоподобным оловянным сэндвичем и анионоподобным «юм-розери-евским» сурьмяным, между одинарной начинкой первого и вдвоенной второго.

Глава III

ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

§ 1. Кристаллохимия полевых шпатов

Недоразумения, имевшие место при определении химического состава полевых шпатов с помощью кристаллооптических методов, а также выявившаяся невозможность использования одних и тех же оптических характеристик для установления номеров отождествленных или неотожествленных полевых шпатов (в естественных или лабораторных условиях) и вообще зависимость таких характеристик от предшествующей (главным образом термической) истории образца вызывают потребность в детальном описании кристаллической структуры этих наиболее распространенных в земной коре минералов. Подробная кристалло-

химическая характеристика должна быть специально приспособлена для минералого-петрографических целей и должна хорошо согласовываться с традиционным минералого-кристаллографическим подходом к полевошпатовым минералам.

Ниже описывается структура более симметричного ортоклаза (санидина). Решетки (структуры) триклинных полевых шпатов представляют собой лишь сравнительно немного искаженные решетки моноклинных.

В хорошо развитых кристаллах ортоклаза обычно четко выделяется направление $[001] = z$, в частности, соответствующая зона из вытянутых граней. И действительно, основой структуры ортоклаза и всех полевых шпатов являются тянущиеся строго вдоль этого направления цепочки из алюмокремнекислородных тетраэдров. Как показано на рис. 30, каждое звено цепочки представляет собой квадратное кольцо из четырех кремнекислородных тетраэдров, с симметрией зеркальной оси 4-го порядка (приближенно).

В тетраэдрах статистически неупорядоченно чередуются атомы Si и атомы Al. Плоскости квадратных колец параллельны плоскости симметрии ac , т. е. грани (010), которая на рис. 30 совпадает с плоскостью чертежа. Перпендикулярно к последней, через центры колец (и посередине между ними) проходят 2-ные поворотные оси, с направлением которых совпадает ось $y = [010]$ и вдоль которых на расстояниях $b = 12,9 \text{ \AA}$ цепочки из квадратных колец повторяются. Длина звена цепочки вдоль оси z , т. е. диагональ квадрата из четырех тетраэдров, очевидно, определяет период повторяемости вдоль этой оси, равный $c = 7,15 \text{ \AA}$. Расстояние по перпендикуляру между осями соседних параллельных цепочек составляет: $a \sin \beta = 7,59 \text{ \AA}$.

Еще одно семейство из совершенно аналогичных и параллельных цепочек располагается так, что каждая цепочка второго семейства оказывается ниже плоскости чертежа на $1/2 b = 6,45 \text{ \AA}$, а именно: посередине между четырьмя цепочками первого семейства (две в плоскости чертежа и две под ними), как показано на рис. 31. Если построить прямоугольник, соединив центры квадратных звеньев указанных четырех ближайших цепочек первого семейства, то точно в центре прямоугольника окажется центр от квадратного кольца из второго семейства. Плоскость такого центрированного прямоугольника принимается за плоскость $ab = (001)$.

Элементарная ячейка ортоклаза бокоцентрирована по грани (001). Ребро $a = 8,4 \text{ \AA}$ и тупой моноклинный угол $\beta = 116^\circ 6'$ (см. рис. 30). Остается сказать, что плоскость симметрии (010) в ортоклазе не скользящая, но зеркальная (m), и что двойная ось не винтовая, а поворотная. Тогда приходим к символу пространственной группы симметрии ортоклаза $C2/m$ (C — обозначение бокоцентрированной ячейки по $ab = C$) или, если объединить распространенный шенфлисовский метод обозначений с международным, $C_{2h}^3 = C 2/m$.

Каждая из тянущихся вдоль оси $[001]$ цепочек, однако, не тонкая плоская, как это кажется из ортогональной проекции (см. рисунки 30 и 31), а толстая, поскольку все ее квадратные звенья сдвигаются при помощи плоскости симметрии (010), что видно из аксонометрической проекции (см. рис. 31, б)*.

Из четырех вершин каждого (Si, Al)-тетраэдра, входящего в основное квадратное кольцо, две вершины связывают данный тетраэдр с двумя соседними

* Эта двоякость цепочек, обусловленная наличием плоскостей симметрии объясняет, почему на рис. 31 цементирующие цепочки не полностью тождественны основному. От последних показаны нижние половины, а от центрирующих — верхние.

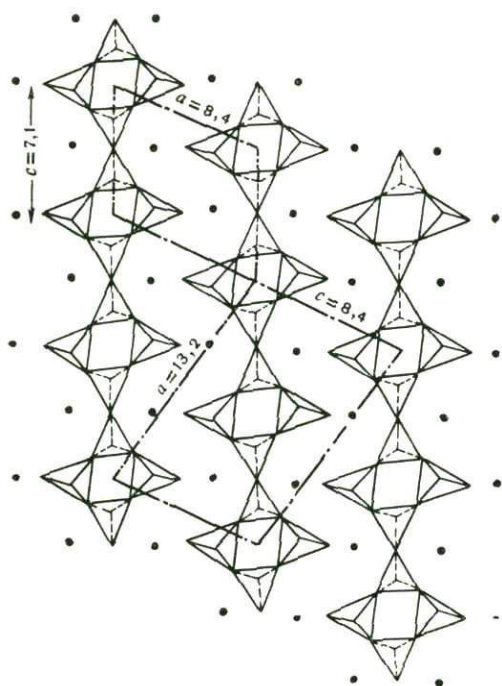
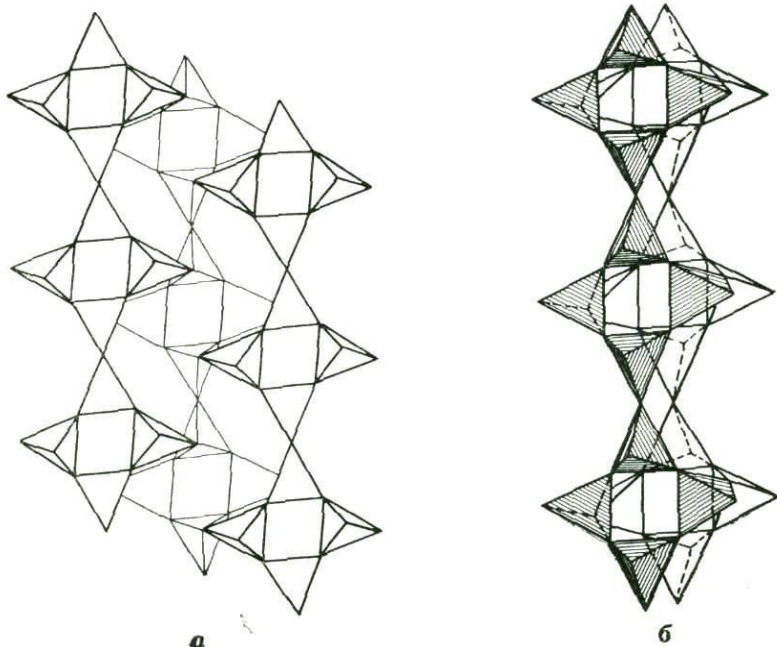


Рис. 30. Габитусные цепочки из (Si, Al)-тетраэдров в структуре полевых шпатов. Выделена общепринятая боцосцентрированная грань псевдотетрагональной (гранецентрированной) ячейки. В плоскости чертежа почти по гексагональному узору лежат атомы К (Ca, Na) — черные кружки. Параметры элементарной ячейки — в ангстремах

Рис. 31. Габитусные цепочки в структуре ортоклаза:

a — план, *б* — аксонометрия. Различной толщиной линий показаны цепочки, расположенные на разном уровне



из того же кольца, третья вершина у каждого тетраэдра служит для связи с одним из тетраэдров (центрирующей) цепочки второго семейства (см. рис. 31). В отношении четвертых вершин (Si, Al)-тетраэдры распадаются на два сорта. В (Si, Al)-тетраэдрах I сорта четвертые вершины связывают воедино две квадратные половины одного толстого звена (с кристаллографической точки зрения эти вершины — атомы O — выделяются тем, что располагаются в зеркальных плоскостях), тогда как в (Si, Al)-тетраэдрах II сорта четвертые вершины связывают между собой два последовательных звена одной и той же цепочки (с кристаллографической точки зрения эти вершины — атомы O — расположены на 2-ных поворотных осях, и именно на тех, которые, как было указано выше, лежат между 2-ными осями, проходящими через центры квадратных колец).

Описанная геометрия цепочек, как сказано, определяет габитусные особенности беспрепятственно выросшего кристалла. Но имеются также и другие особенности этих же цепочек из квадратных звеньев, от которых зависят физические свойства кристаллов ортоклаза. Основные кольца очень жестки из-за квадратной конфигурации, которая делает угол SiOSi намного менее тупым по сравнению с нормальными SiOSi-углами в более привычных шестерных кремнекислородных кольцах (слюды, каолин, берилл) или в кварце. Эта жесткость не столь велика в описанных кольцах с симметрией 4-ной зеркальной оси, как в тех кольцах, которые параллельны (100) и (приблизительно) обладают симметрией 4-ной поворотной оси.

Жесткость колец определяет хрупкость цепочек. Каждый из лежащих на 2-ных осях атомов O соединен довольно прочной связью с двумя атомами Si, но из-за хрупкости цепочки рвутся — ортоклаз обладает совершенной спайностью по (001). Эта спайность расщепляет (во всяком случае, чисто геометрически) кристаллы ортоклаза на тонкие пластинки, толщиной в одно кольцо. Пластинки совершенной спайности также составлены из цепочек, которые тянутся вдоль оси $[100] = a$, но построены по совершенно иному принципу, иллюстрируемому рисунком 32. Их звенья тоже квадратные, двух типов (A и B), но в отличие от ранее описанных габитусных звеньев здесь в каждом квадратном звене два рядом расположенных тетраэдра направлены своими вершинами вверх (по оси $[100] = a$), а два других вниз, причем именно этими вершинами каждое квадратное звено связано со следующими вверх и вниз вдоль оси $[100]$ аналогичными звеньями.

Как видно на рис. 32, в, где ось $[100]$ принята вертикальной, в полевых шпатах алюмо-кремнекислородные цепочки волнистые и поэтому особенно прочны на разрыв. Они могут удлиняться, распрямляясь, разгибаться максимально и весьма свободно. В связи с этим по плоскости (100) у ортоклаза невозможны даже следы спайности.

На рис. 33, о котором подробнее будет сказано ниже, эластичные цепочки $[100]$ показаны своими квадратными торцами, причем видно, что из четырех наружных тетраэдрических вершин каждого квадратного звена две связывают данную цепочку с двумя соседними через плоскости симметрии, а две другие — с соседними вдоль плоскости симметрии. Первые связи хрупкие, ибо при растяжении цепочек связанные ими тетраэдры теснят друг друга, тогда как вторые связи действительно эластичные. Сцепляемые ими тетраэдры направлены вершинами в противоположные стороны по оси $[100]$. Индивидуально расширяющиеся цепочки стремятся освободиться от первой связи, поэтому ортоклаз, кроме спайности по (001), характеризуется еще спайностью по плоскости

симметрии (010), хотя и менее совершенной.

При моноклинной симметрии две спайности ортоклаза (две соответственные плоскости) строго перпендикулярны, тогда как в триклинных плагиоклазах они образуют угол $\sim 86^\circ$.

Весьма прочные и эластичные цепочки [100] определяют направление вытянутости волокнистых полевошпатовых образований. Ими же, по-видимому, определяются и исключительные свойства полевых шпатов в фарфоровых массах.

Направление [100] = a столь характерно в полевых шпатах, и, в частности, в ортоклазе, что на рис. 32 мы располагали эту ось вертикально. Полезно рассмотреть всю структуру при луче зрения, параллельном этой оси при условии $a = c'$. В пересекающихся по этой оси двух взаимно перпендикулярных плоскостях спайности — координатных плоскостях — легко выделить два направления, почти перпендикулярные друг другу (и оси a), с почти равными периодами; это будут оси $b' = b = 12,9 \text{ \AA}$ и $a' = 13,2 \text{ \AA}$ (см. рисунки 30 и 33). Таким образом структура ортоклаза (и вообще полевых шпатов) оказывается псевдотетрагональной с псевдочетверными осями — осями только что рассмотренных квадратных колец. Об истинной тетрагональности, конечно, не может быть и речи, поскольку было указано, что тетраэдры на противоположных сторонах квадратов ориентированы в разных направлениях*. Псевдотетрагональность выразительнее всего проявляется в призме полевошпатовой спайности.

Так как новая ячейка в два раза больше обычной моноклинной, то из бокоцентрированной она переходит во всесторонне-гранцентрированную (F). Действительно, на рис. 33 тождественны квадратные звенья в вершинах псевдоквадратной ячейки и в ее центре, и точно так же тождественны между собой

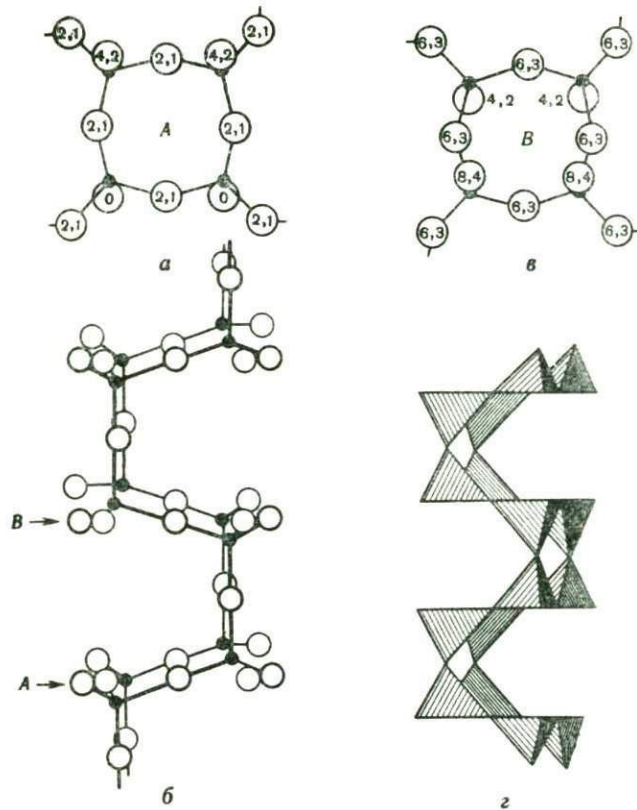


Рис. 32. Опорные цепочки в структуре ортоклаза: а и б — схемы квадратных звеньев; б и z — вид эластичных (волнистых) цепочек сбоку

* Псевдотетрагональная ось $c' = a$ не перпендикулярна к плоскости колец, а составляет с ней угол $\beta = \angle (c'a') = \angle (aa') \approx 100^\circ$.

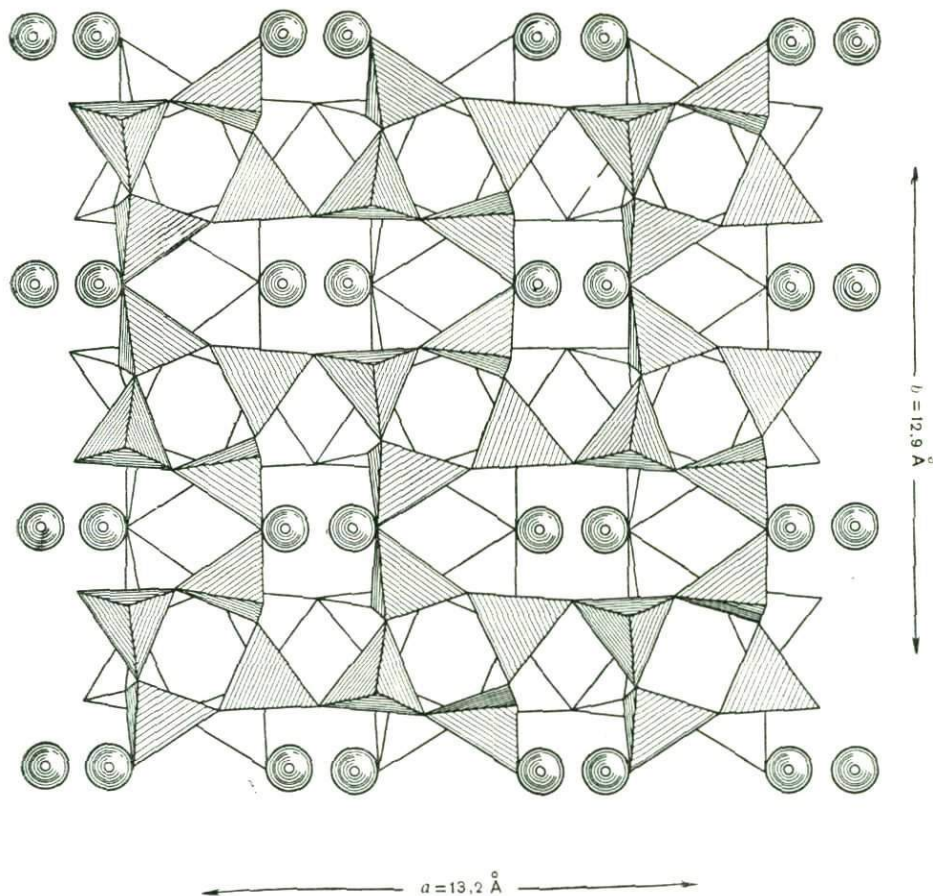


Рис. 33. Псевдотетрагональная ячейка ортоклаза при луче зрения по оси эластичных цепочек, которые видны своими квадратными торцами.

квадраты из тетраэдров в серединах сторон ячейки*. Под каждым звеном типа *A* находится звено типа *B* (см. рис. 32) и наоборот. На рис. 30 при выделении новой ячейки с гранью $a'a'$, равной $a'c'$ видно, что габитусные цепочки проходят по диагонали этой грани, являющейся плоскостью слайности, и что эта грань (как боковая грань псевдотетрагональной призмы) становится центрированной. Центрированная боковая грань ba , равная грани bc' , остается неизменной; таким образом, действительно все грани новой ячейки центрированы.

В известной книге В. Л. Брэгга (1937) и в некоторых других руководствах для полевых шпатов описываются только цепочки вида, показанного на рис. 32,

* На рисунках 30 и 33 мы выбираем начало ячейки на 2-ой оси (в центре симметрии, лежащем на этой оси), проходящей через центр псевдотетрагонального кольца, однако в оригинальных статьях начало более часто выбирается на 2-ой оси, проходящей через стык двух четверных (морфологических) колец.

что конечно, вряд ли правильно, поскольку тем самым отбрасываются в сторону морфологические особенности полевых шпатов. Часть из них была рассмотрена выше, а сейчас мы остановимся на других, не менее важных. Цепочки, протягивающиеся вдоль оси [001], определяют основной двойниковый закон для ортоклаза и других полевых шпатов — карлсбадский.

На рис. 34 показаны три квадратных звена — по одному от трех цепочек [001]: два из основного семейства (тонкие линии) и одно из центрирующего (более жирные линии). Из этого рисунка видно, что, если через центр квадратного звена проходит двойная поворотная ось, то каждые два соседних (по оси [100]) кольца из цепочек различных семейств соединены между собой 2-ной винтовой осью, также перпендикулярной к плоскости чертежа. Чередование параллельных поворотных и винтовых 2-ных осей, как известно, есть основная характеристика центрированных решеток. Оси обоих сортов показаны при помощи общепринятых обозначений. На рис. 34, а от нижележащих колец двух основных цепочек изображены верхние половины, а от вышележащих и центрирующих грань (001) колец — лишь нижние половины. При периоде $b = 12,9 \text{ \AA}$ 2-ная винтовая ось связывает между собой верхнюю половину кольца из основной цепочки (тонкой) с неизображенной верхней половиной кольца из центрирующей (жирной) цепочки (эту половину легко восстановить с помощью зеркальной плоскости симметрии, проходящей на уровне $1/2 b = 6,45 \text{ \AA}$).

Если часть кислородных вершин полевошпатового кольца в центрирующей цепочке повернуть на небольшой угол вокруг (неподвижного) атома Si (на рис. 34, б кольца основных цепочек показаны сплошными линиями, а кольца с повернутыми кислородными вершинами в центрирующих цепочках — пунктирными), то мы увидим, что сейчас кольца центрирующей цепочки связаны с соседними кольцами из основных цепочек горизонтальными 2-ными осями (семейством таких параллельных осей), которые тянутся вдоль направления [001] (показаны прерывистыми линиями со стрелками).

Необходимо обратить внимание, что эти горизонтальные 2-ные двойниковые оси не только поворачивают кольца на 180° , но и смещают их вдоль направления [001] (влево на рис. 34, б). В макрокристалле соответствующая ось будет настоящей 2-ной поворотной осью, осью двойникового. В микрокристалле совокунные горизонтальные оси не поворотные и не винтовые, это — оси со скольжением, существующие только в одной плоскости. Двойниковые 2-ные оси непосредственно связывают между собой изображенные на рис. 34, б верхние половины колец первого семейства (сплошные линии) с нижними половинами колец второго семейства (пунктирные линии).

Все атомы Si, которые на рис. 34, б лежат ниже уровня атомов O, принадлежат первому индивиду карлсбадского двойника; все атомы Si, расположенные выше уровня $1/2 b = 6,45 \text{ \AA}$ принадлежат второму индивиду. Само собой разумеется, что ось [001] будет общей для обоих индивидов; ось же $a = [100]$ у второго индивида будет симметрично повернутой около оси [001]. Как видим, карлсбадские двойники создаются в результате весьма небольшого искажения последней цепочки первого индивида и поэтому столь часты в полевых шпатах.

Цепочки [001] (см. рис. 34) также особенно удобны для демонстрации расположения в ортоклазе катионов K (в плагноклазах Na и Ca), нейтрализующих отрицательный заряд алюмокремнекислородного каркаса $[\text{Si}_3\text{AlO}_8]^{1-}$ или $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]^{2-}$ и возникающих в результате замещения части Si^{4+} на Al^{3+} .

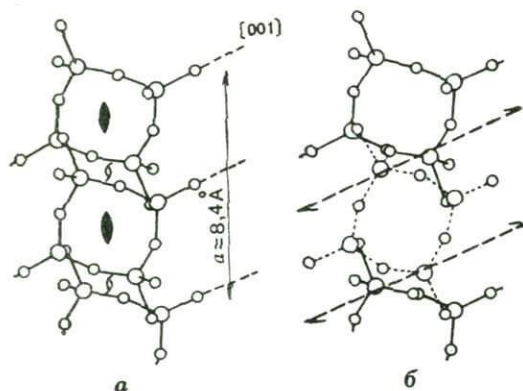


Рис. 34. Карлсбадский двойниковый закон:

a — три звена от трех цепочек $[001]$ в несдвоенном ортоклазе; отмечены перпендикулярные к плоскости чертежа 2-ые поворотные и винтовые оси; *b* — те же звенья в двойниковом шве ортоклаза; показаны горизонтальные двойниковые оси (*c* направлением $[001]$)

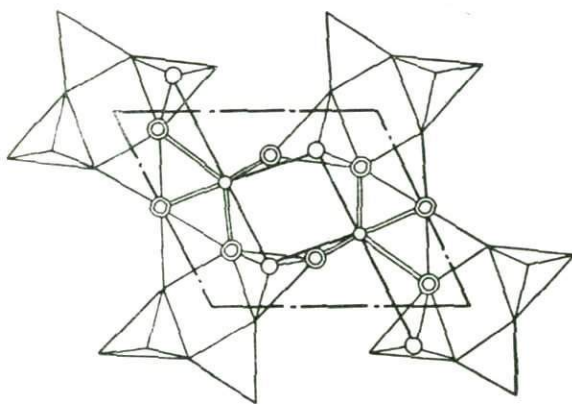


Рис. 35. Координационные многогранники К в ортоклазе.

Двойными кружками показаны (перекрывающие друг друга) восемь вершин искаженного куба, одинарными еще три их соседа — атомы О, лежащие в тех же плоскостях симметрии, что и сами катионы К

Цепочки $[001]$ из квадратных звеньев определяют основное рентгенографическое различие крайних членов плагиоклазового ряда: у анортита ось $[001] = c$ в два раза длиннее соответствующей оси альбита — 14,2 и 7,12 Å. Отношение Al : Si в альбите равно 1 : 3, в анортите оно — 1 : 1, поэтому в последнем всегда имеется тенденция к правильному чередованию Si-тетраэдров с Al-тетраэдрами. Если (см. рис. 30) у альбита (со статистическим расположением атомов Si и Al по тетраэдрам) период вдоль оси *c* составляет одно

Катионы располагаются точно в плоскости симметрии (плоскости чертежа) в искаженных кубах, два из которых выделены на рис. 35 (основания этих кубов из квадратов превратились в хорошо знакомые кристаллографу дидельты). Восемь вершин такого куба являются концами четырех ребер, перпендикулярных (двойные кружки) к плоскости симметрии — плоскости чертежа. Три соседних атома О лежат в самой плоскости симметрии: два, примерно, против центра двух псевдоквадратных граней и один против середины ребра. Расстояния К—О для восьми атомов О, лежащих в вершинах искаженного куба, примерно, одинаковы: от 3,00 до 3,12 Å; из трех остальных атомов О, соседних с атомом К, один (против грани куба) отстоит от атома К на расстоянии 2,90 Å, два других — значительно дальше, примерно на 3,40 Å.

На рис. 33 выразительно выступает сосредоточение катионов в плоскостях симметрии. При расколе по этим плоскостям (плоскостям спайности) катионы оказываются на поверхности и поэтому особенно легко вымываются. На рис. 30 выступает, по-видимому, не имеющий особого значения гексагональный узор (из пустых шестиугольников) в расположении катионов на плоскостях симметрии. Этот узор виден и на рис. 33, если учесть, что катионы находятся на разной глубине (это показано светлой и более темной тушью).

квадратное звено, то в упорядоченном анортите этот период требует двух звеньев. Руководствуясь тем же принципом мы легко убедимся, что в плоскости $ab = (001)$ расположение Si- и Al-тетраэдров в центрирующем кольце не может быть тождественным их расположению в кольце из основных цепочек — в вершинах элементарного прямоугольника. Решетка анортита из бокоцентрированной превращается в примитивную.

Не следует думать, что эти рентгеновские характеристики резко различны. Ввиду близости атомных масс Si и Al удвоение периода в решетке анортита сводится к тому, что на рентгенограмме упорядоченного анортита (т. е. образовавшегося при низких температурах или охладившегося весьма медленно в метаморфических и изверженных породах) имеется большое число «лишних», но слабых рефлексов, которые невозможны в решетке с меньшим периодом. Обычно эти рефлексы значительно слабее даже тех слабых, которые вычислены для полностью упорядоченного анортита. Это обстоятельство свидетельствует о том, что упорядочение решетки происходит в ограниченных размерах, т. е. что и здесь налицо лишь более или менее выраженная тенденция к полному упорядочению (то же самое относится к тем «лишним» рефлексам рентгенограммы, которые демонстрируют отсутствие в решетке анортита бокоцентрированности).

Структурный анализ показал, что удвоение параметра c у анортита по сравнению с альбитом связано именно с упорядочением (Si,Al)-каркаса, а отнюдь не с заменой катиона Na на более крупный катион Ca, как это предполагалось раньше.

§ 2. Ромбические аналоги полевых шпатов

Ромбическим аналогом полевых шпатов до последнего времени считался данбурит с формулой, аналогичной формуле анортита, но с заменой атомов Al атомами B, а именно: $CaB_2Si_2O_8$. На модели, приводимой автором ранее, видно, что атомы B и соответственно Si располагаются парами, «пирогруппами» $[B_2O_7]$ и $[Si_2O_7]$ соединяющимися друг с другом, и хорошо виден принцип сочетания их с Ca-полиэдрами (псевдокубами), заключающийся в следующем: удвоенная высота Si-тетраэдра равна ребру Ca-полиэдра.

Расшифровка данбурита была выполнена Ф. Махачки еще в 1927 г. во время его пребывания в манчестерской лаборатории В. Л. Брэгга и вызвала некоторые сомнения у самого автора. Недавно эти исследования были повторены в лаборатории Ф. Махачки. Но наилучшим подтверждением приведенной модели данбурита явилось открытие в США прекрасных кристаллов хёрлбутита с близкой к ромбической симметрией и почти с теми же размерами решетки, что и у данбурита, но с заменой пары тетраэдрических катионов $B + Si$ на пару $Be + P$, что столь характерно для датолита — гердерита ($CaBSiO_4OH - CaBePO_4F$). Для хёрлбутита на это обратил внимание тот же Ф. Махачки.

Таким образом, для хёрлбутита получим формулу $CaBe_2P_2O_8$ и это наводит на мысль, что более известный бериллонит $NaBePO_4$ является не аналогом нефелина, а (после удвоения формулы до $Na_2Be_2P_2O_8$) структурой с парами Be_2O_7 и P_2O_7 . Это как-будто подтверждается и предварительными результатами.

§ 3. Данбурит — хёрлбутит — парацельзиан

Два независимых структурных определения уточнили структуру данбурита и подтвердили результаты К. Данбура и Ф. Махачки 30-летней давности, согласно которым в едином трехмерном каркасе данбурита из Si- и B-тетраэдр-

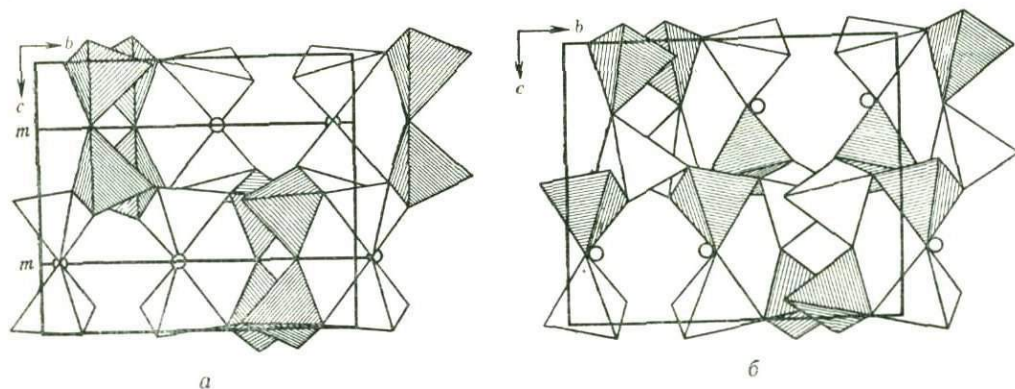


Рис. 36. Каркас из тетраэдров в данбурите (а) и в хёрлбутите — парацельзиане (б) с плоскостью симметрии и перпендикулярными к ней диортогруппами в первом каркасе и без того и другого во втором

ров $[(\text{Si}, \text{B})\text{O}_2]_{\infty\infty\infty}$ резко выделяются диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и $[\text{B}_2\text{O}_7]$, оси которых параллельны друг другу и перпендикулярны к зеркальной плоскости симметрии, характеризующей эту ромбическую структуру. В этой плоскости симметрии расположены средние атомы О «двухъядерных радикалов» $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}$. Атом О, расположенный между двумя атомами В, не участвует в Si-тетраэдре и, таким образом, остается особым в этом силикате. Группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и $[\text{B}_2\text{O}_7]$ вписаны в тригональные призмы (рис. 36, а) в согласии с тем, что подчеркивается во «Второй главе кристаллохимии силикатов».

Исходя из весьма совершенной аналогии структур датолита CaBSiO_4OH и гердерита CaBePO_4F , можно было ожидать и структурной аналогии между данбуритом $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и недавно открытым бериллофосфатом хёрлбутитом $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$. Соответственное предположение и было высказано Ф. Махачки, исходившим из указываемого выше большого сходства в параметрах ячеек двух минералов (табл. 1).

Значительное различие в симметрии данбурита и хёрлбутита потребовало их подробного структурного анализа, который показал, что при большом

Таблица 1

Основные кристаллографические данные минералов группы данбурита

Минерал и его формула	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β	$a : b : c$	Группа симметрии
Данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	8,01	8,75	7,71	90°	0,915 : 1 : 0,881	$D_{2h}^{16} = Pnam$
Хёрлбутит $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$	8,29	8,80	7,81	$\sim 90^\circ$	0,942 : 1 : 0,887	$C_{2h}^5 = P2_1/a$
Парацельзиан $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	9,08	9,58	8,58	$\sim 90^\circ$	0,947 : 1 : 0,895	$C_{2h}^5 = P2_1/a$

Для пары хёрлбутит — парацельзиан отмечается:
 $a'' : a' \approx b'' : b' \approx c'' : c'$.

сходстве плана обоих минералов у хёрлбутита в трехмерном каркасе из тетраэдров $[(\text{Be}, \text{P})\text{O}_2]_{\infty\infty\infty}$ отсутствуют дискретные диортопары $[\text{V}_2\text{O}_7]$ и $[\text{P}_2\text{O}_7]$, как слишком нарушающие локальное равновесие. В хёрлбутите каждый атом O разделен между одним Be и одним P, другими словами, каждый P-тетраэдр окружен четырьмя Be-тетраэдрами (пустые на рис. 36, б) и наоборот.

Более существенна нетождественность (структурная) между данбурином $\text{CaV}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и δ -цельзианом или парацельзианом $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Сначала последнему на основании размерного сходства с данбурином (см. табл. 1) была также приписана аналогичная структура, но в результате подсказанной разницей в симметрии нового структурного исследования установлено, что парацельзиан является полным аналогом не данбурита, а хёрлбутита с отсутствующими диортопарами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и $[\text{Al}_2\text{O}_7]$.

Этот результат кажется неожиданным, с одной стороны, ввиду распространенного представления об обычном статистическом распределении атомов Al и Si по тетраэдрам единого каркаса, с другой, ввиду считавшейся ранее принципиальной невозможности рентгенографического различения Al и Si при большой близости их атомных номеров (масс). Возросшая точность рентгеноструктурных анализов позволяет сейчас отличать, если не атомы Al от атомов Si, то кислородные тетраэдры вокруг Al от кислородных тетраэдров вокруг Si: первые значительно крупнее. Диспропорция настолько велика, что делает невозможным существование в парацельзиане дискретных групп $[\text{Al}_2\text{O}_7]$, противопоставляемых столь же дискретным группам $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и структура парацельзиана оказалась точной аналогией структуры хёрлбутита с учетом масштабного фактора, определяющегося увеличенными размерами всех катионов: $\text{Ba} : \text{Ca} \approx \text{Al} : \text{Be} \approx \text{Si} : \text{P}$.

На этом, все более поддающемся рентгеноструктурному анализу дискретном различии между Al- и Si-тетраэдрами основываются все многочисленные современные работы, посвященные вопросам разупорядоченности и упорядоченности в полевых шпатах различного происхождения и в особенности в разновидностях близких к анортиту, с соотношением $\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1$.

Глава IV

КРЕМНЕЗЕМ И ЕГО АНАЛОГИ

§ 1. Коусит (коэсит) — еще одна модификация кремнезема с высокой плотностью, ее структурная связь с ортоклазом

Обладающий высокой плотностью ($3,01 \text{ г/см}^3$) коусит (коэсит) получается при высоких температуре и давлении. В частности, образец, послуживший объектом для структурного исследования, был получен при прогреве сухой смеси из Na-метасиликата и двузамещенного аммониевого фосфата при температуре 700°C и давлении 40 кбар в течение 16 ч *. Уже эти условия указывали на при-

* На XXI сессии МГК (Копенгаген, 1960 г.) американские геологи демонстрировали образцы природного коэсита, обнаруженного у кратера одного из вулканов.

надлежность коэсита ко второй главе кристаллохимии силикатов. То же самое вытекало из первых измерений, параметров ячейки: $a = b = 7,17$ и $c = 12,38 \text{ \AA}$; $\gamma = 120^\circ$; $7,17 \text{ \AA}$ — это очевидный параметр волластонитовых — ксенозитовых цепочек.

Несмотря на гексагональный облик и почти точную гексагональность размеров, коэсит все же оказался моноклинным. Его можно рассматривать вслед за власовитом, поскольку в основе его структуры лежат те же цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$, которые так характерно выступают во власовите (рисунки 37, б и 38 *). Но в последнем соединяющие два последовательных кольца группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ располагаются вертикально, нормально по отношению к плоскости колец (кольца находят друг на друга); в коэсите группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ложатся в ту же плоскость, что и кольца (см. рис. 39). Таким образом, цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ могут «складываться» во власовите и растягиваться в коэсите, т. е. являются как бы неорганической моделью складывающихся цепочек из аминокислотных радикалов в протеинах.

В оригинальной работе по структуре коэсита не обращено внимание на то, что если цепочки власовитового типа в коэсите сопоставить с такими же цепочками в структуре ортоклаза **, то мы увидим, что это одни и те же цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$, с одним и тем же периодом вдоль оси $c = 7,15 \text{ \AA}$ ***, но только в ортоклазе одна четверть тетраэдров заселена вместо Si более крупными катионами Al.

В обеих структурах (коэсита и ортоклаза) хорошо выступают власовитовые цепочки, и сейчас удобно считать основной их чертой не кольца, а именно диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, которые вытянуты своими осями вдоль оси цепочки, но соединены не одним «третьим» (волластонитовым) тетраэдром, а двумя «третьими» тетраэдрами, что не может изменить волластонитового параметра $7,15 \text{ \AA}$, хотя формула инкремента, которая в данном случае совпадает с формулой звена, сейчас вместо $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9] = [\text{Si}_{2+1}\text{O}_{7+2}]$ будет $[\text{Si}_{2+2,1}\text{O}_{7+2+2}] = [\text{Si}_4\text{O}_{11}]$. Параметр a (боковое расстояние между цепочками $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ в ортоклазе несколько больше, чем в коэсите: $8,4$ против $7,15 \text{ \AA}$, но c лишь незначительно больше: $12,9$ против $12,38 \text{ \AA}$.

Сходство двух структур не ограничивается размерами. Сравнение структуры коэсита (рис. 39) со структурой ортоклаза (см. рис. 30 и 31) показывает весьма большое архитектурное сходство изображенных цепочек. В ортоклазовой цепочке при том же размере c (период вдоль оси цепочки) несколько увеличен параметр a ($8,4$ против $7,15 \text{ \AA}$), который определяет одновременно как ширину цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, так и боковое расстояние между двумя соседними цепочками в плоскости самих цепочек. Оба эти расстояния совпадают, что хорошо видно на рисунках 39 и 30; свободный промежуток между двумя цепочками в одной плоскости перекрывается на другом уровне аналогичными цепочками.

Увеличение параметра a в ортоклазе по сравнению с коэситом определяется, с одной стороны, заменой в цепочке значительной части Si-тетраэдров на более крупные Al-тетраэдры, с другой, большим разворотом наружных

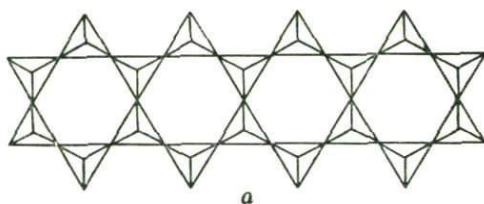
* Подобно тому, как мы структуру кеатита сравнивали со структурой меллита и его группы.

** Рисунок структуры ортоклаза впервые был воспроизведен Е. К. Лазаренко во втором томе его «Курса минералогии» (с. 437), а также в «Минералогии» И. Костова (с. 605).

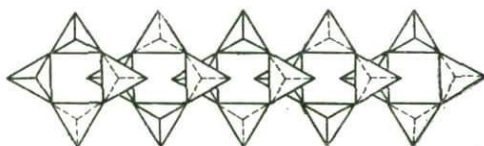
*** В дальнейшем мы принимаем для коэсита моноклинную установку, аналогичную установке ортоклаза, т. е. меняем местами оси: $b' = 12,38$ и $c = 7,15 \text{ \AA}$.

тетраэдров в четверных кольцах, что хорошо видно на рис. 30. Более существенна другая причина. В обеих структурах вследствие перекрытия цепочками верхнего уровня промежуток между цепочками нижнего уровня возникают гофрированные сетки. В процессе конденсации экономится по два атома О на каждое кольцо $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, и общая формула возникающей двухэтажной сетки не классическая $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_{\infty}$, а $[\text{Si}_4\text{O}_9]_{\infty}$.

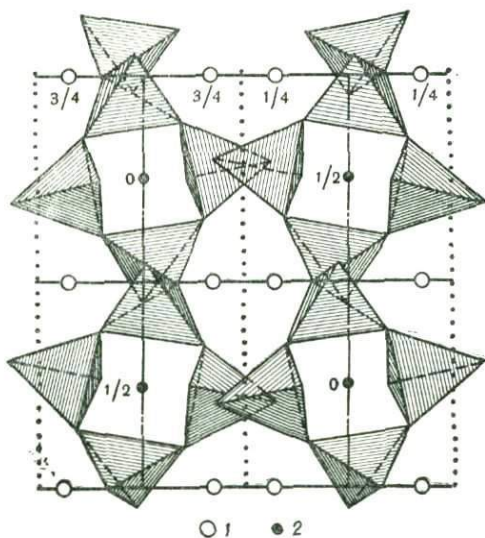
Способ сцепления двух полуволи (власовитовых цепочек) в волнах гофрировки оказывается неодинаковым. В ортоклазе сцепляющим элементом симметрии служит плоскость со скольжением вдоль оси a , составляющей с осью цепочки с угол 116° , в коэсите — клиноплоскость n со скольжением вдоль диагонали моноклинного параллелограмма. При втором способе цепочки одного уровня стягиваются ближе, чем при первом, что и является главной причиной увеличения параметра a в ортоклазе.



а



б



○ 1 ● 2

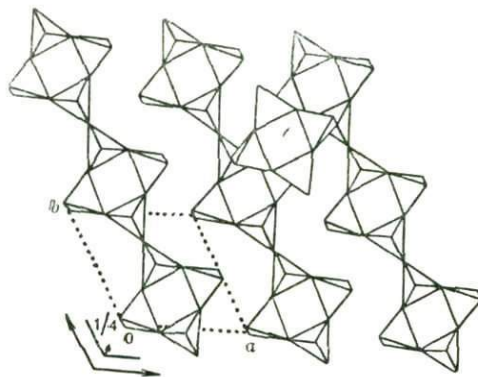
Рис. 37. Схемы двух известных бесконечных одномерных кремнекислородных радикалов с формулой инкремента $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$:

а — амфиболовая лента с шестерными кольцами; б — лента из дискретных четверных колец в власовите

Рис. 38. Власовит. Выделены две расположенные на разных уровнях бокоцентрированной ячейки ленты $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$.

Пунктиром показаны клиноплоскости скольжения, вдоль которых простираются кремнекислородные ленты. Кругами указаны катионы Na (светлые) и Zr. Цифры — уровни расположения катионов

Рис. 39. Цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$ власовитового типа, которые можно выделить в трехмерном каркасе из тетраэдров в коэсите. Показано также одно кольцо из параллельной цепочки, расположенной на следующем уровне



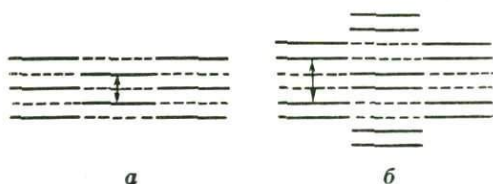


Рис. 40. Схема сочетания четверных колец из лент $[Si_4O_{11}]_{\infty}$ на двух уровнях — в власовите (а) и ортоклазе (б).

Сплошные линии — над плоскостью чертежа, прерывистые — ниже этой плоскости. В более крупных полостях схемы б располагаются катионы К. Стрелки показывают размер полости

зеркальной плоскостью) ленты в ортоклазе показаны также на рис. 36. При связывании гофрированных сеток плоскостью скольжения с сетки глубже заходят одна за другую. С учетом увеличенного размера a , легко увидеть, что именно в ортоклазе между сетками, связанными зеркальной плоскостью, создаются более крупные полости, которые и заполняются катионами К по псевдогексагональному закону, характерному для ортоклаза. Сравнение структур коэсита и ортоклаза показывает, что (псевдо)гексагональность в коэсите (расположение колец одного уровня) выражена гораздо лучше, чем в ортоклазе (см. рис. 30 и 31).

Весьма часто используется псевдотетрагональная установка ортоклаза (см. рис. 33). Псевдоквадрат создают перпендикулярная к зеркальной плоскости ось $b = 12,9 \text{ \AA}$ и ось $a' = (2c + a) = 13,2 \text{ \AA}$. Перпендикулярная к плоскости чертежа ось c' — это бывшая ось $a = 8,44 \text{ \AA}$. В такой установке власовитовые цепочки тянутся по диагонали той боковой грани (псевдотетрагональной ячейки), которая перпендикулярна оси b , на рис. 33 — из точки в верхнем правом углу, которую нужно представить себе над плоскостью чертежа, в точку под правым нижним углом. Толщина сдвоенных лент, о которых говорилось выше, очевидно, будет равна $1/2 b$.

Сцепление слоев $[Si_4O_9]_{\infty\infty}$ в единый трехмерный каркас ликвидирует последние неразделенные атомы О и в результате конденсации возникает трехмерный каркас с нормальной формулой $[Si_4O_8]_{\infty\infty\infty}$ в коэсите и $[Si_3AlO_8]_{\infty\infty\infty}$ в ортоклазе.

Знатокам геометрической микрокристаллографии — теории пространственных (федоровских) групп симметрии — интересно будет проследить как последовательное воздействие клиноплоскости симметрии ($n = a + c$) и плоскости s сместит в коэсите любую точку (тетраэдр) на половину диагонали грани $C = ab$. Тот же эффект в структуре ортоклаза достигается последовательным воздействием на структуру плоскости скольжения a и зеркальной плоскости m . Обе эти структуры характеризуются бокоцентрированной решеткой Бравэ, но разными группами симметрии: $C_{2h}^3 = C2/m$ в ортоклазе и $C_{2h}^6 = C2/c$ в коэсите. В каждой такой группе имеются плоскости двух сортов, и более подробно (с указанием чередующихся элементов симметрии) они записываются так: $C2(2_1)/m(a)$ и $C2(2_1)/c(n)$.

В структуре коэсита, так же как и в кеатите, два кристаллографически отличных сорта тетраэдров: одни составляют диортогруппы $[Si_2O_7]$, параллельные

Как в коэсите, так и в ортоклазе на период вдоль моноклинной оси b (параллельно поворотным 2-ым осям структуры) приходится две подобные гофрированные двухэтажные сетки, но соединены они в единый трехмерный каркас также по-разному: в ортоклазе перпендикулярной к b зеркальной плоскостью, в коэсите плоскостью со скольжением вдоль другой оси, а именно: c . Сцепление двух власовитовых цепочек в ортоклазе иллюстрирует рис. 40. «Толстые» (сдвоенные зер-

оси c , т. е. оси власовитовых цепочек, другие (пары «третьих» тетраэдров) связывают группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в бесконечные цепочки по волластонитовому принципу. И те, и другие связаны между собой осью симметрии 2-го порядка и совместно образуют замкнутые кольца, а не спирали, как это характерно для кварца и кеатита. Отсутствие эластичных деталей делает коэзит относительно тяжеловесным не только по сравнению с другими модификациями SiO_2 , но и по сравнению с ортоклазом. До расшифровки структуры были высказаны предположения, не связана ли эта тяжеловесность с нахождением Si в шестерной координации. Эти предположения не оправдались.

Любопытно, что в структуре коэзита можно выделить те же власовитовые цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{11}] = [\text{Si}_{2+2.1}\text{O}_{7+2+2}]$ (вырезанные из трехмерного каркаса) еще в двух направлениях, а именно: вдоль диагоналей прямоугольной грани ca (рис. 41), причем, как нетрудно вычислить, длина каждой диагонали в точности равна $2 \cdot 7,15 \text{ \AA}$ соответственно двум кольцам $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, на них приходящимся.

До сих пор вызывает сомнение, действительно ли структура нефелина $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ повторяет структуру тридимита SiSi_3O_8 с заполнением в тридимите крупных полостей катионами Na при параллельной замене в каркасе половины атомов Si атомами Al . Почти то же самое относится к структуре ортоклаза, повторяющей структуру коэзита со вставкой катионов K и параллельным замещением четверти атомов Si атомами Al .

При систематике кремнекислородных радикалов в порядке возрастающего числа измерений, вдоль которых радикалы бесконечны, часто приходится пользоваться членами, в которых часть атомов Si в радикале заменена атомами Al (амфиболы, слюды и особенно полевые шпаты). Представители «Второй главы кристаллохимии силикатов» образуют в систематике две особо чистые линии: 1) волластонитовая цепочка — ксонотлитовая лента — окенитовая (эвдидмитовая) сетка; и 2) волластонитовая цепочка — власовитовая лента — коэзитовый каркас.

§ 2. Кеатит (китит) — новая тетрагональная модификация кремнезема

Выращиваемая в широком интервале температур ($380\text{--}585^\circ \text{C}$) и давлений ($0,3\text{--}1,2 \text{ кбар}$) также из щелочных растворов новая модификация SiO_2 — кеатит (китит, кремнезем К) сохраняет устойчивость при комнатной температуре и при небольшой плотности, равной $2,50 \text{ г/см}^3$ (кristобалит $2,32 \text{ г/см}^3$, кварц $2,66 \text{ г/см}^3$), оказывается тетрагональной, энантиоморфной, с трапецеэдрической симметрией. Если в кварце соответствующие трапецеэдру горизонтальные 2-ые (поворотные) оси перпендикулярны главной 3-ней (в β -кварце 6-ной)

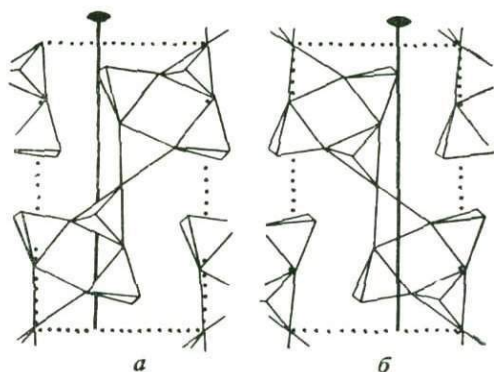


Рис. 41. Власовитовые ленты, параллельные двум диагоналям центрированной грани в коэзите. На уровнях $b = 0$ (а) и $b = 1/2$ (б)

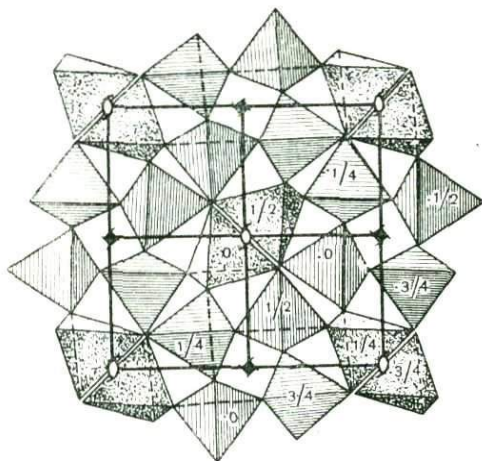


Рис. 42. Кеатит (кхитит). Проекция вдоль 4-ной оси.

Правые спирали из Si-тетраэдров вокруг винтовых осей 4_1 . Соседние спирали соединены тетраэдрами другого сорта, располагающимися вокруг 2-ных винтовых осей. Можно выделить цепочки $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$, параллельные координатным осям на разных уровнях вдоль оси c

оси y . В мелилите—окерманите этими «третьими» тетраэдрами были совсем чужеродные (Mg, Fe, Al, Zn)-тетраэдры, в кеатите это также Si-тетраэдры, но кристаллографически отличные. В ранее известных модификациях SiO_2 (кварц, кристобалит, тридимит) все тетраэдры кристаллографически эквивалентны друг другу, в кеатите Si-тетраэдры двух сортов: из 12 тетраэдров, входящих в элементарную ячейку, восемь находятся в общих положениях. Они образуют диортогруппы. Четыре остальных занимают частные положения — на 2-ных осях, играя роль соединительных «третьих» тетраэдров.

В диортогруппах, как показывает рис. 42, составляющие тетраэдры расположены на разных уровнях вдоль оси c , и это позволяет каждому Si-тетраэдру (как и в тетрагональных структурах группы мелилита) участвовать одновременно в двух диортогруппах — войти в одну цепочку $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$, параллельную оси x , и в другую, параллельную оси y . Диортогруппы (а за ними и цепочки, отрезками которых они являются) в виде винтовой лестницы закручиваются вокруг винтовой оси 4_1 .

«Третьи» (соединительные) тетраэдры, — также участвуют каждый одновременно в двух цепочках $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$, но входящих в спирали вокруг разных осей 4_1 . Спирали таким образом оказываются достаточно свободными, чтобы смогли проявиться их эластичные свойства. Тем самым было гарантировано для углов SiOSi примерно то же значение, что и в кварце, $\sim 155^\circ$. Это в свою очередь определяет для кеатита близкое к кварцу значение плотности ($2,50 \text{ г/см}^3$) в противоположность тому, что мы имеем еще в одной новой модификации SiO_2 — козсите, которая лишена эластичных свойств и поэтому характеризуется большой плотностью ($3,01 \text{ г/см}^3$).

§ 3. Рутилоподобная модификация кремнезема

Можно сказать, что осуществились мечтания, по меньшей мере, двух поколений кристаллохимиков, начиная с В. М. Гольдшмидта. Вслед за «утяжеленной» модификацией кремнезема (с плотностью $3,01 \text{ г/см}^3$) — коэситом уже в Советском Союзе была синтезирована при давлениях ~ 170 кбар и температуре $\sim 1300^\circ \text{C}$ еще одна новая «тяжелая» (плотность $4,51 \text{ г/см}^3$) модификация SiO_2 со структурой типа рутила (касситерита, пиролюзита), но, естественно, с несколько уменьшенными параметрами (табл. 2).

Таблица 2

Основные кристаллографические данные минералов типа рутила

Формула минерала	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$c : a$
SiO_2	4,176	2,666	0,638
MnO_2	4,440	2,890	0,651
TiO_2	4,580	2,950	0,644
SnO_2	4,720	3,160	0,669

Вскоре американцами был найден и природный аналог этой модификации в знаменитом аризонском кратере, где некогда огромный метеорит создал указанные автоклавные условия. Американцы назвали природную модификацию в честь молодого советского исследователя стишовитом. Таким образом, сейчас мы имеем девять модификаций кремнезема SiO_2 (все природные объекты): кварц, тридимит, кристобалит (каждый в двух модификациях α и β), кеатит, коэсит, стишовит (стиповерит).

Большая плотность новой модификации — естественный результат повышения координационного числа центрального атома. С этим связана и другая особенность стишовита. Глубоко запрятанный внутри шести атомов O катион Si совсем не расталкивает эти атомы O и тем самым становится недоступным действию плавиковой кислоты. Именно нерастворимость стишовита во фтористоводородной кислоте позволила американским исследователям отделить его от более широко представленного в аризонском кратере коэсита.

Здесь необходимо вспомнить о давно известной хорошей растворимости (даже в водных растворах) кварцеподобной модификации GeO_2 и нерастворимости его рутилоподобной модификации.

Получение прельщающей воображение кристаллохимиков-формалистов флюоритоподобной модификации SiO_2 (с координационным числом восемь для Si), по-видимому, потребует весьма труднодостижимых P и T , но CaF_2 -подобная модификация двуокиси германия уже получена.

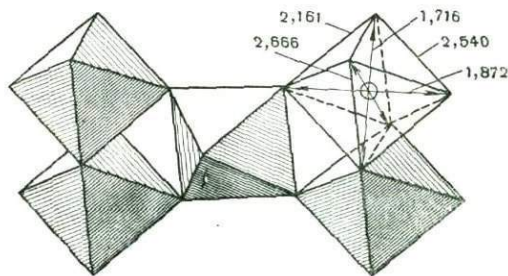


Рис. 43. Структура тяжелой рутилоподобной модификации кремнезема — стишовита. Цифры — расстояния между атомами в Si-октаэдрах, в ангстремах

Хорошая сохранность новой полиморфной модификации SiO_2 при обычных давлении и температуре позволяет думать, что и внутри октаэдра (рис. 43) связи $\text{Si}-\text{O}$ имеют преимущественно ковалентный характер. Характерная для упаковки в рутиле близость расположения анионов к расположению по закону двухслойной (гексагональной) плотнейшей упаковки дает в руки геохимика более конкретные данные для суждения об обстановке в глубинных слоях нашей планеты.

§ 4. Структурный аналог кварца

Хотя структура редкого кубического минерала эвлитина $\text{Bi}_4[\text{SiO}_4]_3$ обычно и приводится в руководствах в качестве примера ортосиликатных структур, тем не менее ясного представления о ней нет из-за малопонятного изображения, которое первоначально было дано ее автором и затем воспроизведено в «Структурном справочнике», а также в «Структуре силикатов» Э. Шибольда.

Между тем, это принципиально интересная структура, потому что ее основной архитектурный принцип аналогичен кварцевому. Для последнего наиболее характерной чертой является то, что каждый атом кислорода связан на равных правах с двумя и только с двумя катионами, в результате чего возникает пространственная вязь из Si -тетраэдров. То же мы имеем и в эвлитине. Трехвалентный висмут подобно своим аналогам сурьме и мышьяку (ср. рассмотренные выше структуры сенармонита и арсенолита) характеризуется координационным числом 3, т. е. его три O -партнера располагаются в виде правильного треугольника, однако сам Bi (Sb , As) находится не в центре этого треугольника, а над ним (зонтичная тройная координация). Сила связи между Bi и каждым O -партнером составляет точно единицу, т. е. равна силе связи между Si и O .

Если структура кварца (тридимита, кристобалита), представляет собой пространственную вязь из Si -тетраэдров, то в структуре эвлитина мы имеем пространственную вязь из Si -тетраэдров и Bi -треугольников. В любой общей кислородной вершине всегда сходится один Si -тетраэдр и один Bi -треугольник. Плоскость каждого Bi -треугольника перпендикулярна к одной из четырех 3-ных осей кубического минерала, и на соответствующей оси в некотором отдалении ($0,75 \text{ \AA}$) от плоскости треугольника находится катион Bi^{3+} . Лучше всего поэтому структуру эвлитина рассматривать в проекции с лучом зрения вдоль 3-ной оси (по одной из диагоналей куба), и тогда четвертая часть Bi -треугольников оказывается перпендикулярной к лучу зрения. Остальные три четверти Bi -треугольников к лучу зрения наклонены. В такой проекции эвлитин и представлен на рис. 44, а. На рис. 44, б дана проекция части элементарной ячейки эвлитина на грань куба, чтобы иначе проиллюстрировать характер пространственной вязи. В этой проекции все координационные треугольники около Bi искажены. Сами катионы Bi^{3+} здесь изображены как одна из вершин уплощенных тетраэдров, но в отличие от трех прочих вершин эти Bi -вершины не могут быть общими с Si -тетраэдрами.

К крупному катиону Bi^{3+} приближаются еще шесть анионов O , так что в первоначальной работе для координационного числа Bi^{3+} указывалось 9. Это можно принять лишь с большой оговоркой, ибо в то время как тройка основных координационных партнеров отстоит от Bi^{3+} на $2,37 \text{ \AA}$, для двух других троек эти расстояния намного больше, а именно: $2,81$ и $3,19 \text{ \AA}$, и поэтому труднее принимать их за координационные.

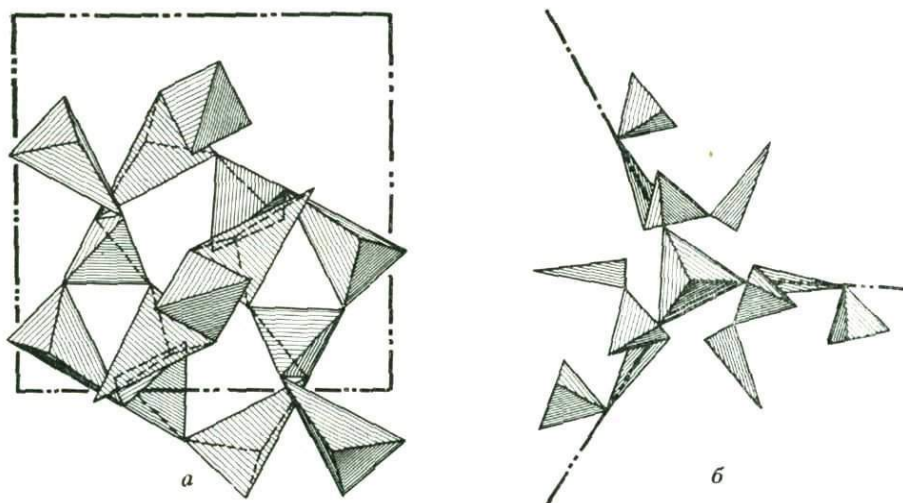


Рис. 44. Структура эвлитина (часть):

а — проекция на (100); б — проекция на (111)

Как и в случаях кварца — тридимита — кристобалита, вязаная структура эвлитина может быть причиной отсутствия в нем спайности, а также значительно снижает его плотность ($6,1 \text{ г/см}^3$) по сравнению, например, с углекислым висмутовым минералом — бисмутосферритом, плотность которого $7,3\text{—}7,4 \text{ г/см}^3$.

§ 5. О структурном типе эвлитина

Эвлитин $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} = \text{Bi}_4 [\text{SiO}_4]_3$ рассматривался выше как пример кубической кварцеподобной структуры, составленной из кислородных тетраэдров вокруг сидящих в их центрах атомов Si и кислородных треугольников, над плоскостью которых находятся атомы Bi. Подобную конфигурацию мы часто называем зонтиком, и она распространена в соединениях трехвалентных As, Sb, Bi. В результате сцепления по вершинам каждого тетраэдра с четырьмя зонтиками и каждого зонтика с тремя тетраэдрами создается непрерывный трехмерный каркас, причем аналогия с кварцем заключается в том, что в общих вершинах всегда сходятся один и только один тетраэдр и один и только один зонтик (см. рис. 44, а). Атомы Bi, которые можно было бы рассматривать как четвертые вершины тетраэдров, в этой «игре» не участвуют, и поэтому термин «зонтик» предпочтительнее.

Можно сопоставить эвлитин непосредственно с гранатом, поскольку оба минерала расположены рядом в известном обзоре силикатных структур Э. Шн-больда, и сравнение находящихся там на соседних страницах рисунков позволяет увидеть много общего у этих двух ортосиликатов. Это прежде всего относится к расположению групп $[\text{SiO}_4]$ в большой ($11,5 \text{ \AA}$ у граната, $10,3 \text{ \AA}$ у эвлитина) кубической ячейке, но в эвлитине (гемиэдрический класс $T_d = \bar{4}3m$) лишь половине Si-тетраэдров по сравнению с гранатом (голоэдрический класс $O_h = m\bar{3}m$). Соответственные группы $T_d^6 = I\bar{4}3d$ и $O_h^{10} = Ia\bar{3}d$ характеризуются

непересекающимися 3-ними осями вдоль четырех направлений, параллельных телесным диагоналям куба.

Эвлитин, представляющий несомненный кристаллографический интерес, является одним из весьма редких минералов, поэтому возникает вопрос о его устойчивости. Эти сомнения отпали после того, как синтетически и достаточно просто был получен целый ряд соединений с заменой тетраэдрических групп $[\text{SiO}_4]$ группами $[\text{GeO}_4]$, $[\text{SO}_4]$, $[\text{CrO}_4]$, $[\text{PO}_4]$, $[\text{VO}_4]$, $[\text{AsO}_4]$.

Если, однако, при замене $[\text{SiO}_4]$ на $[\text{GeO}_4]$ вопрос можно ставить лишь в отношении устойчивости структуры при смене в тетраэдре атома Si на более крупный Ge (кроме кварцеподобного GeO_2 , существует и рутилоподобный с шестерной координацией в нем Ge), то замена четырехвалентного Si на центральный атом другой валентности при отношении в формуле эвлитина $\text{Bi} : \text{Si} = 4 : 3$ требует одновременного подбора электронейтральных комбинаций, которые и осуществляются в результате замены части Bi атомами Pb: $\text{Bi}_4[\text{GeO}_4]_3$, $\text{Pb}_4[\text{PO}_4]_2\text{SO}_4$; $\text{Pb}_4[\text{PO}_4]_2\text{CrO}_4$; $\text{BiPb}_3[\text{PO}_4]_3$, $\text{BiPb}_3[\text{VO}_4]_3$, $\text{BiPb}_3[\text{AsO}_4]_3$. Последние три соединения могут давать между собой твердые растворы, в частности с целочисленными коэффициентами, например: $\text{BiPb}_3[\text{PO}_4][\text{AsO}_4]_2$, $\text{BiPb}_3[\text{PO}_4]_2[\text{AsO}_4]$ и т. п.

Не удастся ввести в структуру эвлитина тетраэдры ни WO_4 , ни MoO_4 из-за их «несоизмеримости»: их уплощенные тетраэдры сильно сплюснуты вдоль одной из 2-ных осей и являются как бы промежуточными фигурами между правильным тетраэдром и квадратом. Как известно, если ангидрит CaSO_4 образует структуру, весьма близкую к циркону, то шеелит CaWO_4 и повеллит CaMoO_4 при тех же восьмивершинниках для Ca дают отличный от структуры циркона самостоятельный шеелитовый тип структуры.

§ 6. Элементарные силикатные кирпичи SiO_4 (!)— SiO_2 (!!)—Si (!!!)

В предлагаемых очерках часто повторяется общее суждение о кремнии в форме кремнезема как о крайне инертном элементе, который в виде SiO_2 почти совсем не вступает или весьма неохотно вступает в те простейшие химические реакции, с которыми имеет дело классическая аналитическая химия. Говорилось (со ссылкой на инертность) лишь о чрезвычайной приспособляемости кремнекислородных мотивов к другим ведущим принципам (деталям) микроархитектуры. Но что такое приспособление, как не химическая реакция? Противоречия не будет, если не ставить знака равенства между реакциями в разреженных (жидких) фазах и реакциями в конденсированных фазах и прежде всего в твердых, когда кремнезем, как неоднократно описывалось в очерках, легко «приспособляется» не только к катионному остову, но и к кажущимся эфемерными кольцам и даже к объемным кластерам из молекул воды (диоптаз).

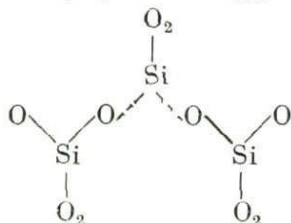
Несомненно, для минералогии, для силикатной технологии (цемент, стекло) одним из крупнейших результатов рентгеновского анализа и основополагающей на нем кристаллохимии было установление факта, даже принципа, что в подавляющем числе силикатов их основной единицей — строительным кирпичом — служит тетраэдр SiO_4 . Он либо индивидуализирован, когда его четыре атома O не участвуют в окружении других соседних Si, либо входит в более сложный силикатный радикал, сам оставаясь достаточно правильным тетраэдром, но только некоторые из его атомов O, а иногда и все, участвуют в окружении и ближайших атомов Si, точнее — в соседних равноправных тетраэдрах SiO_4 .

Принято считать, что диортогруппа — «пирогруппа» $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ — есть результат объединения двух Si-тетраэдров: $2\text{SiO}_4 = [\text{Si}_2\text{O}_7] + \text{O}$; шесть SiO_4 конденсируются в кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \rightarrow [\text{Si}_6\text{O}_{18}] = 6\text{SiO}_4 - 6\text{O}$; аналогичные уравнения легко написать для бесконечных радикалов в пироксенах, амфиболах, сетках и даже в каркасах, но всякий раз с выделением свободного кислорода O, дальнейшей судьбой которого почти никто не интересуется, не ищет (да его и нет) восстановителя, который поглотил бы этот кислород. Исключением можно назвать немногочисленные указания петрографов на окружение образовавшихся по пироксену амфиболов зернами магнетита — результат окисления FeO из первичных пироксенов.

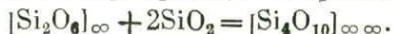
Тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$, сам по себе крупный кластер из четырех анионов O, скрепленных высокозарядным Si^{4+} , за последние 40 лет стал мыслиться самостоятельно существующим, способным как целое перемещаться из одного соединения в другое, из одной фазы в другую. В частности, и автор этих строк при рассмотрении вопроса о выделении из дифференцирующей магмы темноцветных составляющих писал о выхватывании первоначально отделившимися «посадочными площадками» из MgO отдельных тетраэдров SiO_4 с образованием оливина: $2\text{MgO} + \text{SiO}_4 = \text{Mg}_2[\text{SiO}_4] + \text{O}_2$ (?); при этом не ставился вопрос об освобождающемся кислороде. Не легче было и с «выхватыванием» теми же «посадочными площадками» целых групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и даже цепочек для пироксенов и биотитов.

За последние годы уже много раз приходилось высказываться о том, что тетраэдр SiO_4 — несомненно основная статическая единица всех силикатных построек, их силикатный кирпич, но он создается лишь на месте в результате силификации, внедрения в более ранние образования дискретных нейтральных, сравнительно легко подвижных одиночных и нейтральных молекул SiO_2 . Только эти молекулы можно считать динамическими единицами, переносящими кремнезем в живой организм (силикоз), в стенки пламенных печей и другие силифицируемые соединения, силикатные и лишённые кремнезема.

При образовании оливина нейтральные, а в глазах минералога все же «основные» массы MgO отрывают от магмы также нейтральные, а для минералога «кислые» (электроотрицательность!) молекулы SiO_2 , но, написав уравнение $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 = 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, мы отняли кислород у MgO, присоединив его (на бумаге) к Si, и начинаем говорить о тетраэдре $[\text{SiO}_4]^{4-}$ как об основном силикатном кирпиче оливинового «здания». По мере остывания магматического расплава все большее число отрывающихся от него нейтральных порций SiO_2 силифицирует одиночные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, связывая их в (пироксеновые) цепочки: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ по схеме



Продолжающаяся силификация, т. е. «выхватывание» из магмы новых порций SiO_2 , приводит к кремнекислородным сеткам биотита:



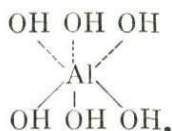
О несколько особом положении обычно помещаемого в эту последовательность амфибола было сказано выше.

Легко убедиться, что при наличии катионной составной части с «собственными» атомами O (MgO , FeO , ZrO_2) добиться силификации «чистого» каркаса SiO_2 (кварц, тридимит, кристобалит) невозможно. Образование светлых (полевошпатовых) составляющих горных пород с трехмерными каркасами из тетраэдров происходит на месте, т. е. внутри исходного магматического стекла вокруг более крупных катионов Ca, Na, K.

В первоначальных работах по описанному механизму образования сложных кремнекислородных радикалов в темноцветных составляющих горных пород ничего не говорилось о «агрегатном» состоянии силифицирующей «молекулы» SiO_2 на ее пути от исходного положения до конечного — из кислой фазы в основную; оно представлялось газообразным, но трудно думать о газовой прослойке между фазами в конденсированной системе и следовательно о сколько-нибудь продолжительной жизни «молекулы» SiO_2 .

В 1960 г. было высказано положение, что если действительно основу силикатных структур составляют крупные катионы, между кислородными вершинами которых располагаются мелкие атомы Si (за ними мы по инерции закрепляем все атомы O), то именно они, мелкие атомы Si, легко мигрируют, и притом без кислородного груза, а сами по себе, перескакивая из одного тетраэдра в соседний пустой. К этому предположению долгое время автор этих строк относился по меньшей мере скептически, пока именно в нашей лаборатории подобные перескоки не были показаны совершенно конкретно на примере гидратирующегося (Ca, Al)-содалита.

При объяснении перескока приходится возвратиться к началу 90-х годов прошлого столетия, к эпохе введения в химию и минералогия координационных представлений (В. И. Вернадский, А. Вернер), когда к координационному принципу относились осторожно и потому состояние, например, алюминия в его координационном октаэдре описывалось тремя валентными связями (сплошные линии) и тремя побочными (прерывистые):



Аналогично для тетраэдра SiO_4 его координационное состояние изображали двумя сплошными линиями и двумя прерывистыми, т. е. различая две валентные связи и две «побочные»:



Соответственно, из шести ребер тетраэдра только одно принималось истинным, собственным. Сейчас мы можем вернуться к этому представлению, но с современной поправкой на мезомеризм (резонанс): в каждый данный момент истинных валентных связей только две из четырех, но они легко обмениваются ролями и в соответствии с требованием момента (ср. в органической химии

мезомеризм альдегидов — кетонов) «истинными» могут стать любые две связи и только одно из шести ребер, и, крепко держась за него, атом Si перекидывается через ребро в соседний пустой тетраэдр и там организует для себя две новые побочные связи. Этот перескок (его результат) мы конкретно наблюдали при гидратировании Ca, Al-содалита.

Кристаллохимики давно установили, что у Si-тетраэдра не может быть общих ребер с соседним Si-тетраэдром, т. е. шесть тетраэдров, имеющих общие ребра с некоторым Si-тетраэдром (например, в плотнейшей кислородной упаковке), обязательно пустыют, поскольку потенциально в них уже присутствует атом Si из центрального тетраэдра.

Возвращаясь к проблеме миграции кремнезема, можем принять, что газообразное (молекулярное) состояние SiO_2 среди двух конденсированных фаз продолжается самое короткое время, после того как к тетраэдру $[\text{SiO}_4]$, к одному из его ребер (в более кислой фазе), приблизится (в условиях высокого давления) перпендикулярное ребро O—O тетраэдра более основной фазы (электроотрицательность) и в создавшийся сначала чисто геометрически тетраэдр атом Si совершит перескок через собственное ребро, а далее и оторвет это ребро от прежней фазы, чтобы появиться в новой фазе в виде «силифицирующего» SiO_2 .

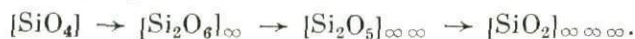
«Жонглёрский» (качельный) механизм миграции атомов Si из одного тетраэдра в соседний пустой (с общим ребром) хорошо объясняет текучесть стекла, сохранение им непрерывности при пластической обработке, в стеклодувной практике и т. п., но прежде всего — приспособляемость кремнезема SiO_2 к основному мотиву кристаллической структуры, разделение кристаллохимии силикатов на «Первую и Вторую главы». Более редкое выстраивание тетраэдров в достаточно крупную деталь — исчезающий зародыш (в результате создания устойчивой системы дебаевских волн) — определяет расстеклование в любую кристаллическую форму кремнезема (кristобалит).

Неожиданное решение (или подход к нему) получается в вопросе об алюминии в стекле. Несомненно, что в нем весь алюминий находится в тетраэдрах, но эти тетраэдры, их ребра значительно (на 10—12%) длиннее, чем у Si-тетраэдров, и хотя только что было сказано о том, что вокруг каждого Si-тетраэдра должно быть «в его распоряжении» до шести пустых тетраэдров, но их ребра уже будут не те, к которым привык атом Si и через которые он неоднократно перескакивает (в этом хочется видеть одну из основных характеристик стеклообразного состояния), и кремнию проще всего возвратиться в исходный тетраэдр. Облегчается возможность самостоятельного выделения богатых алюминием фаз в виде кордиерита и др., иногда в форме козла, губящего печь. Рационализация этого априорно нежелательного явления, как известно, легла в основу получения ситаллов и т. п.

§ 7. Кристаллический кремнезем в минералогической систематике

Хочется считать, что в свете сказанного в предыдущем очерке можно достаточно категорично ответить на часто дискутируемый вопрос о положении кристаллического кремнезема (кварца, тридимита, кристобалита и др.) в минералогической систематике. Не перевести ли его из окислов в силикаты? В пользу такого перемещения в свое время осторожно высказался даже А. Н. Заварицкий в со-

ответствии со схемой усложняющейся силификации, со все увеличивающимся числом подстрочных бесконечностей:



Этот ряд отнюдь не непрерывный, но между третьим членом и четвертым проходит линия разрыва. Первые три радикала характерны для темноцветных силикатов в изверженных породах с плотностью выше 3 г/см^3 , последний радикал — для светлых составляющих с плотностью ниже 3 г/см^3 , его нельзя получить силификацией темноцветных. Радикал $[\text{SiO}_2]_{\infty\infty\infty}$ представлен во всех модификациях кремнезема. В дальнейшем при встрече полевых шпатов и кварца с осадочными породами выделяются кристаллы кристаллического глинозема — корунда со структурой одинаковой небольшой сложности, как у кварца, но более простой, чем у структур кислых и редких земель, которые столь характерны для метамиктных минералов. Все это окислы и нет оснований изымать из их числа главный составляющий земные породы окисел — кремнезем.

§ 8. Силификация, ее резонансный механизм, и водородные связи

Представление о «жонглерских» перескоках атомов Si из одного кислородного тетраэдра в соседний при переходе «молекул» SiO_2 из одной конденсированной фазы в другую наиболее выпукло иллюстрирует рис. 45, заимствованный из статьи автора «Силификация, ее резонансный механизм» (1974). В указанной статье недостаточно четко описано прохождение «молекулы» SiO_2 через жидкую фазу из массы неочищенного кварца на затравку выращиваемых кристаллов кварца. Мысленно механизм чрезвычайно упрощается, если в заголовок добавить слова «и водородные связи», которые тесно связываются с силификацией и резонансным механизмом.

О преимущественно тетраэдрической структуре воды впервые высказался Дж. Бернал еще в 1933 г. С точки зрения резонансного механизма переход SiO_2 в раствор в первый момент характеризуется случайным расположением ребра тетраэдра $[\text{H}_2\text{O}]_4$ перпендикулярно к ребру наружного тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ в растворяющейся фазе с образованием пустого тетраэдра $\text{O}_2 (\text{H}_2\text{O})_2$, в который

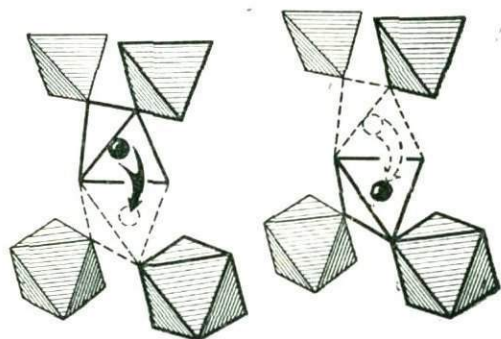


Рис. 45. Качельный механизм силификации

и совершает ранее описанный «жонглерский» перескок атом Si. Во вновь заселенном тетраэдре создавшиеся водородные связи, подчиняясь накладываемому температурным градиентом требованию переноса кремнезема к затравке, быстро делают чисто кислородным противоположное ребро смешанного тетраэдра с возможностью (обязательностью) следующего «жонглерского» перескока атома Si в тетраэдр, еще более близкий к затравке и т. д. и т. д. вплоть до заключительного перескока на выращиваемый кристалл кварца.

С помощью статистических методов физики вычисляют время, потребное для каждого из последовательных актов и дадут нам точные данные, которые позволят еще более четко управлять автоклавными с градиентами приемами выращивания кристаллов кварца.

Глава V

ШПИНЕЛИ И ИХ АНАЛОГИ

§ 1. Шпинелевый и оливиновый структурные типы и геохимическая роль соответствующих переходов

Весьма важным для кристаллохимии событием было признано открытие диморфизма у Mg_2GeO_4 с высокотемпературной шпинелеподобной и низкотемпературной оливиноподобной модификациями. В обеих модификациях Ge — в тетраэдрах и Mg — в октаэдрах, но плотность низкотемпературной модификации на 9% меньше, чем плотность высокотемпературной. По-видимому, такой же диморфизм характерен для модельной структуры Li_2BeF_4 . Вероятность подобного диморфизма у Mg_2SiO_4 была рассмотрена еще в 1936 г. Дж. Берналом, который связал с ней разрыв непрерывности на глубине 400 км от земной поверхности. Б. Мезон в 1953 г. дал соответственный количественный расчет и связал его с вопросами орогенеза.

Любопытна кристаллохимическая сторона вопроса. Дело в том, что до сих пор в Структурном справочнике (Strukturbericht) нет точных координат для атомов кислорода в столь простой структуре оливина. Если исходить из данных В. Л. Брэгга, то расстояния Si—O получаются до 1,90 Å, что намного выше, чем стандартные 1,55—1,75 Å. Автор со своими ученицами дважды проверял это, причем если в первый раз мы исходили из брэгговских координат для более тяжелых атомов Mg и Si, то второй раз расчет структуры проводился прямым методом — статистических равенств без всяких предварительных предположений. Тем не менее результат получился тот же: завышенные расстояния Si—O. Это легко объясняется деталями структуры оливина, в которой три из шести ребер Si-тетраэдра являются одновременно ребрами Mg-октаэдров и в соответствии с радиусом более крупного атома Mg должны быть велики; соответственно увеличиваются и расстояния Si—O.

При шпинелеподобной структуре Mg_2SiO_4 все тетраэдры изолированы (рис. 46) и имеют с Mg-октаэдрами лишь общие вершины, что позволяет им сократиться до нужных размеров. Мини-

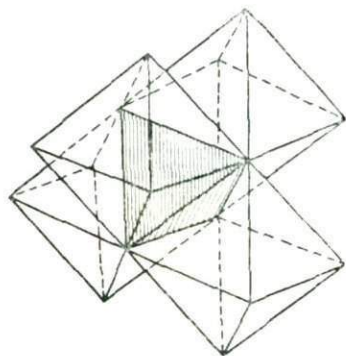


Рис. 46. Тетраэдр $[SiO_4]$ среди четырех пустых октаэдров в шпинелеподобной модификации $Mg_2[SiO_4]$

маленькие же расстояния в «первозданном» оливине необходимы хотя бы для того, чтобы оправдать выпадение из магмы в первую очередь соединений с минимальной, в частности электростатической энергией.

§ 2. Таафеит — гексагональная шпинель

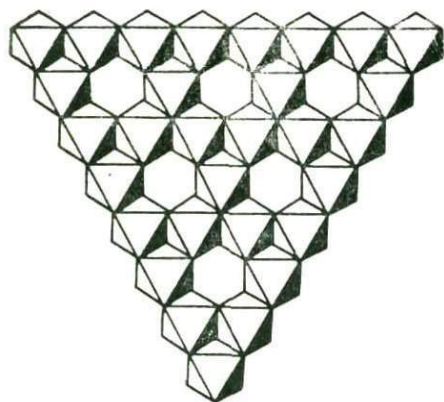
При больших количествах бериллия в его кислородных соединениях обычно весьма хорошо выраженная плотнейшая упаковка, требованиям которой мелкий с малым зарядом катион Ве в тетраэдрах подчиняется исключительно покорно. При малых содержаниях бериллия решающую роль в создании кристаллохимического мотива играют другие катионы. Если эти последние уложены в плотнейшую упаковку, то ей, очевидно, бериллий подчинится особенно охотно.

В весьма редком таафеите (таффейте), которому в курсах минералогии посвящена лишь одна фраза и который недавно открыт по всем правилам нашей науки в китайском месторождении в любопытном парагенезисе (с флюоритом, кальцитом, флогопитом, в закономерной эпитаксии с нигеритом), сочетаются в единую формулу одна «молекула» благородной шпинели и одна «молекула» хризоберилла: $MgAl_2O_4 \cdot BeAl_2O_4$. В обоих минералах, составляющих таафеит, хорошо представлена плотнейшая упаковка из атомов О: в одном кубическая с ярко выраженным шпинелевым мотивом, в другом гексагональная оливинового типа. Структура таафеита оказалась гексагональной с параметрами ячейки: $a = 5,72$ и $c = 18,38$ Å. Китайские авторы структурной расшифровки таафеита сопоставили эти размеры с той гексагонализированной ячейкой благородной шпинели, которая получается, если за ось c принять диагональ соответственного элементарного куба: $c = a_k \sqrt{3} = 8,09 \cdot \sqrt{3} = 14,0$ Å при $a = a_k : \sqrt{2} = 5,84$ Å. Таким образом, горизонтальные параметры a совпадают почти точно, вертикальный параметр у таафеита на 1/3 больше, чем у шпинели. В таафеите на элементарную ячейку приходится четыре «молекулы» $MgBeAl_4O_8$ с 32 атомами О против 24 атомов О, содержащихся в гексагональной ячейке благородной шпинели, т. е. еще раз подтверждается соотношение 4 : 3.

Так как вдоль диагонали куба в благородной шпинели имеется шесть слоев плотнейшей кубической упаковки $kkkkkk \dots = ABCABC \dots$, то решение структуры таафеита нужно искать среди восьмислойных упаковок, что и было осуществлено китайскими авторами. Восьмислойных упаковок с высшей симметрией имеется две: $gkkkgkkk \dots$ и $kgggkkgg \dots$. В гексагональном аналоге шпинели с несомненностью нужно ожидать в основном буквы k , что и подтвердилось: формула $gkkkgkkk \dots = ABCABACB \dots$ оказалась решением структуры таафеита.

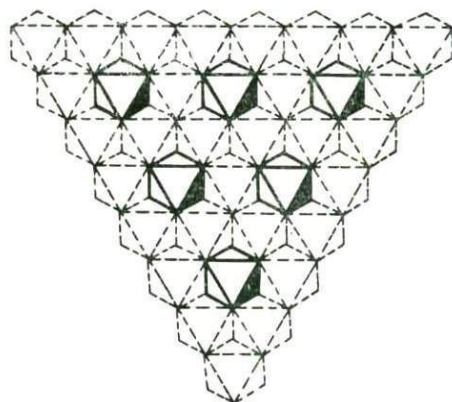
И шпинель, и таафеит вдоль гексагональной оси составлены из слоев, в каждом из которых заселенные Al-октаэдры чередуются с пустыми по шпинелевому мотиву в отношении 3 : 1, но один раз по прямому мотиву (три заселенных, один пустой; рис. 47, а) и другой — по антимотиву (один заселенный, три пустых; рис. 47, б).

В шпинели $MgAl_2O_4$ строго соблюдается кубический закон взаимной укладки слоев, т. е. верхний слой ложится на нижний тетраэдром на октаэдр; в таафеите $MgAl_2O_4 \cdot BeAl_2O_4$ при каждом четвертом наложении (буква g в формуле) верхний слой ложится на нижний октаэдром на октаэдр. Из-за разной «окраски» октаэдров (заселенные и пустые) повторение достигается в одном случае через шесть слоев, в другом — через восемь, как показано на упрощенных



47

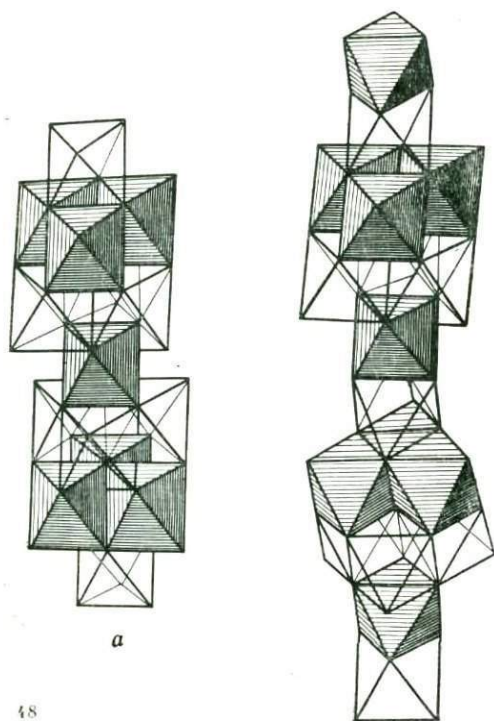
а



б

Рис. 47. Шпинелевые мотивы из октаэдров:

а — основной, с отношением числа заселенных октаэдров к числу незаселенных 3 : 1; б — антисимметричный с отношением этих октаэдров 1 : 3



а



б

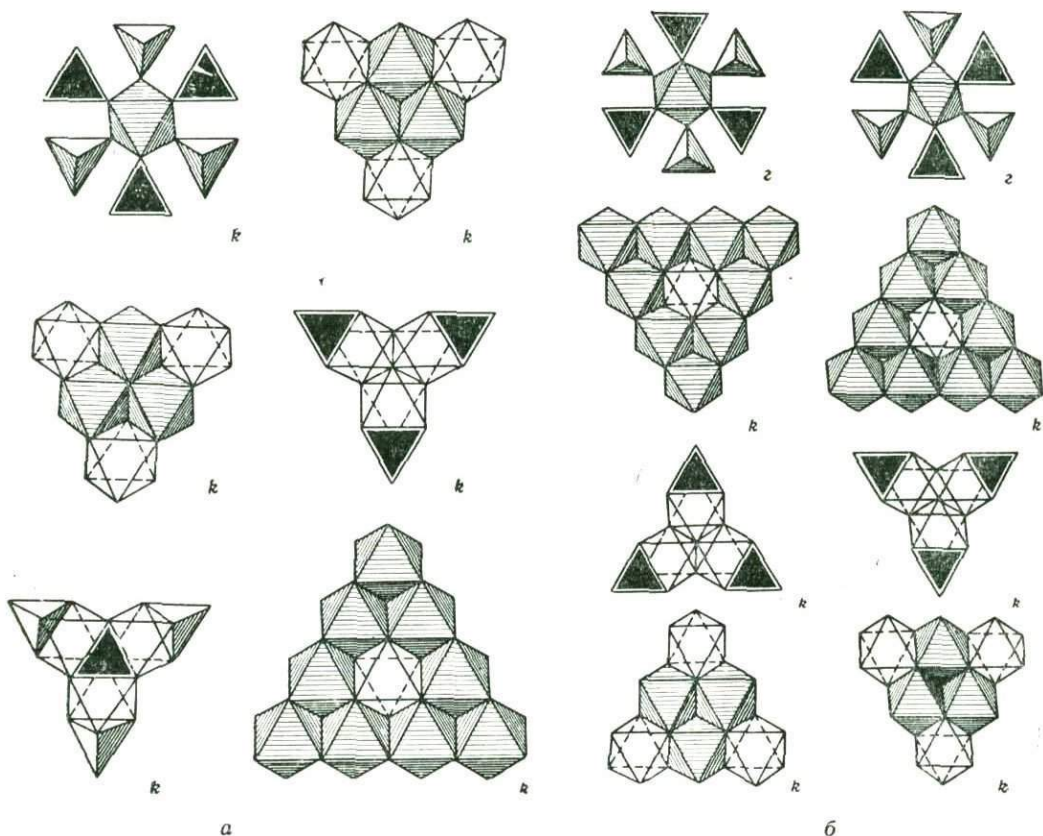
Рис. 48. Чередование октаэдров заселенных и пустых:

а — в шпинели по закону $kkkkkk \dots$; б — в таафайте по закону $gkkkkkkk \dots$

Рис. 49. Разобранные на слои структуры:

а — шпинели, все слои связаны друг с другом по закону k ; б — таафайта, после трех связей между слоями по закону k следует связь по закону g

моделях (рис. 48), в которых нет Mg- и Be-тетраэдров. В разобранном виде все 6 (+1) слоев шпинели и 8 (+1) таафайта представлены на рис. 49. В шпинели все тетраэдры одного сорта, в таафайте Be-тетраэдры ориентированы свободной вершиной вверх, а Mg-тетраэдры вниз, т. е. структура таафайта полярная.



49

§ 3. Хегбомиты — гексагональные Ti-шпинели

Расшифровка структуры таафеита, описанной в предыдущем очерке, одновременно решает вопрос о хегбомите, о различных модификациях этого также шпинелевого минерала, всегда содержащего титан (R^{2+} , Ti^{4+} , R^{3+})₆ (O , OH)₈, где $R^{2+} = Mg, Fe, Zn$, а $R^{3+} = Fe, Al$. В обширной работе Мак Кая даны прецизионные параметры решетки для образцов хегбомита из ряда месторождений. У хегбомита из шведской Лапландии, где он был открыт, гексагональные параметры почти точно повторяют параметры таафеита: $a_x = a_y = 5,72$; $c_x = 18,35$, $c_y = 18,38$ Å. Одинакова также федоровская группа — $P6_322$. Таким образом, достаточно уверенно можно говорить о шведском хегбомите как о полном аналоге таафеита, т. е. как о гексагональной Ti-шпинели со структурой, основные черты которой определяются плотнейшей упаковкой анионов O^{2-} с восемью их слоями вдоль b (3)-ной оси, в отличие от шести слоев (по диагонали куба) в благородной шпинели. Формула упаковки хегбомита $gkkkgkkk = \dots ABCABACB|A\dots$ содержит минимальное количество букв g , т. е. наименьшее число отклонений от кубической упаковки обычной шпинели (где сплошные k).

Таафеит встречен пока лишь в одной-двух точках и характеризуется достаточно четкой формулой и неизменными также пока параметрами. Хегбомит же установлен во многих месторождениях, причем в нем всегда присутствует Ti , но изменяются цифры анализа (в известной советской находке содержание Zn превышает содержания Ti и Mg , хотя в других образцах Zn обычно присутствует в небольших количествах). Более существенно различаются параметры решетки у хегбомитов разного происхождения, иногда даже у образцов из одного и того же месторождения: при достаточно постоянном значении оси $a = 5,72 \text{ \AA}$ весьма различны оси c , которые, однако, всегда кратны $\sim 4,6 \text{ \AA}$, т. е. высоте двух слоев кислородной упаковки, если диаметр O^{2-} , точнее, расстояние между центрами соседних атомов O (в шпинелевой упаковке, «распираемой» крупными Mg в тетраэдрах), считать равным $2,8 \text{ \AA}$.

Различие между модификациями хегбомита, таким образом, сводится к неодинаковым числам слоев в плотнейшей кислородной упаковке, подстилающей единый шпинелевый мотив, иначе говоря, к политипии, которая так богато представлена в кристаллах синтетического карборунда.

Минералоги сейчас много говорят о политипических модификациях в слюдах, хлоритах, однако наиболее просто политипия представлена в разновидностях ZnS , среди которых помимо кубического сфалерита (с трехслойной вдоль 3-ней оси плотнейшей кубической упаковкой) обнаружено несколько вюрцитов — гексагональных цинковых обманок с числом слоев в S -упаковке, равным 2, 4, 6, 15. Двум слоям в этом ряду отвечает обычный вюрцит, а в гексагональных Ti -шпинелях — хегбомитах высота двух слоев плотнейшей упаковки $\sim 4,6 \text{ \AA}$ принимается за единицу, кратными которой определяются политипические разновидности. Это прежде всего 4 H ($c = 18,35 \text{ \AA}$) — указанная таафеитоподобная восьмислойная модификация.

Буквой H обозначается гексагональная симметрия, тогда как через R выделяются ромбоэдрические разновидности, т. е. повторяются обозначения, используемые при описании многочисленных политипических модификаций карборунда. Благородная шпинель, таким образом, получает формулу $3R$. Установлены следующие политипические разновидности хегбомита: $4H$, $5H^*$, $6H$, $15H$, $15R$, $18R$ и D . Буква D приписывается совсем разупорядоченным (в отношении кислородной упаковки) образованиям. Для высоты в $15c$, то есть при 30-слойной упаковке, были обнаружены и гексагональная и ромбоэдрическая модификации. У отдельных образцов из шведского месторождения основная таафеитовая модификация ($4H$) прорастает почти равным количеством другой модификации $15H$.

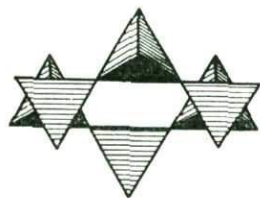
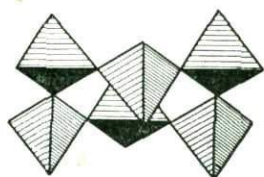
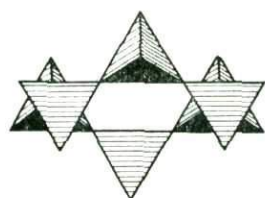
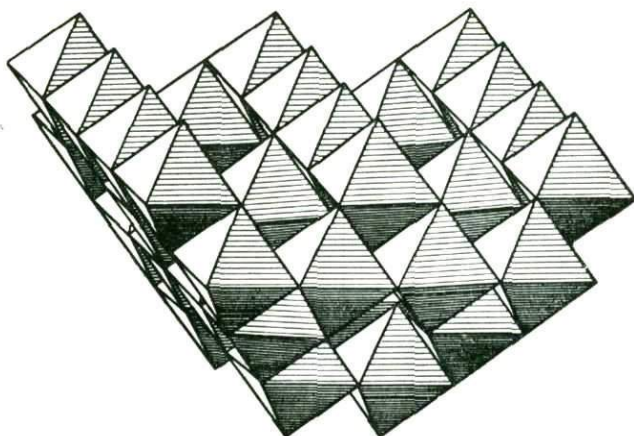
Как указывалось, «выбираются» (осуществляются в природе) такие упаковки, в которых отклонения от кубической (в благородной шпинели) наименьшие, т. е. в соответствующей формуле упаковки должно быть минимальное число букв g (меньше двух их быть не может согласно теории, изложенной в книге автора «Структура ионных кристаллов и металлических фаз»).

В табл. 3 приводятся возможные формулы и симметрия шпинелеподобных упаковок вероятных модификаций хегбомита.

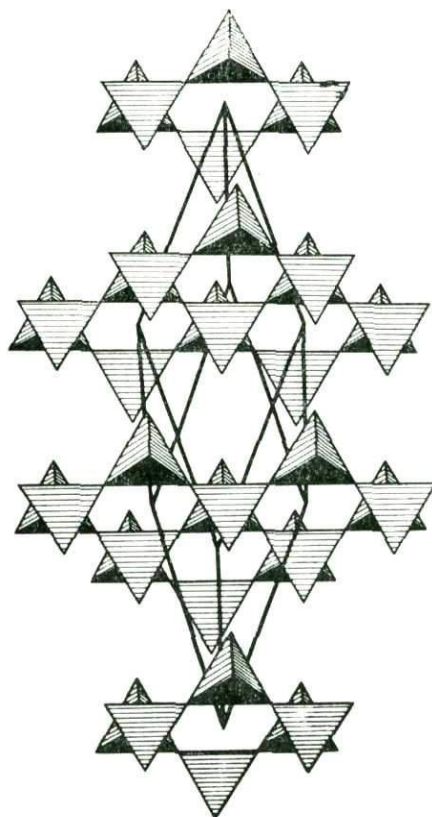
Подобно тому как в основе всех политипических модификаций карборунда мыслится «алмазная» структура самого алмаза или элементарного кремния

* Хегбомит $5H$ фигурирует в «Рентгенометрическом определителе минералов» В. И. Михеева (1957).

Рис. 50. Шпинелевый октаэдр (показана нижняя половина) как зародыш (ядро) хегбоми-
тового четверника



а



б

Рис. 51. Связь шестерных двухэтажных колец из Si-тетраэдров в единый трех-
мерный каркас тридимита (а) и кристобалита (б)

симметрии с периодом повторяемости в три слоя (рис. 51, б). Взаимные срастания этих двух модификаций SiO_2 , если они упорядочены, представляют собой новые иллюстрации политипии в рамках гексагональных типов H и R . У всех политипических модификаций общая ось $a = 5,03 \text{ \AA}$, параметры же c кратны соответственной оси у тримита длиной $8,02 \text{ \AA}$. Встречены модификации с кратностью $n = 2, 5, 6, 10$, но кратность для кристобалита приходится считать равной $1,5$. Подобно тому как «высшие» модификации ZnS считаются вюрцитами, так и политипические модификации SiO_2 называют n -тримитами, хотя в них на равных правах чередуются кристобалитовый и тримитовый мотивы.

§ 4. Ферритный — магнетитовый парадокс на фоне общей шпинелевой проблемы

Предложенная кристаллохимическая интерпретация центландитовых «рогулек», а также спаренных Fe -тетраэдров в магнитном кубаните позволяет подойти к близкой проблеме феррита — магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, в шпинелевой структуре которого более крупные катионы Fe^{2+} ($r = 0,82 \text{ \AA}$) ютятся в мелких кислородных тетраэдрах, тогда как меньшие катионы Fe^{3+} ($r = 0,67 \text{ \AA}$) располагаются в просторных октаэдрах. В «рогульках» пентландита восьмерки весьма тесных Ni -тетраэдров полностью обволакивают центральный пустой октаэдр и вдавливают в него свои атомы, которые и объединяются в металлический кластер. Аналогично в благородной шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgAl}_2\text{O}_4$ более крупные катионы Mg ($r = 0,78 \text{ \AA}$) располагаются в мелких тетраэдрах, а отнюдь не крупные катионы Al ($r = 0,57 \text{ \AA}$) — в октаэдрах.

Объяснение этому можно искать в тенденции атомов быть в октаэдрической координации и освобождаться от тетраэдрической, которая навязывается алюминию в магматическом стекле — исходном магматическом расплаве. Эта тенденция характеризует Al на протяжении всей истории изменения эндогенных пород в процессах метаморфизма и особенно выветривания, несмотря на основное противопоставление — недостаточный большой радиус атома Al , который делает отношение $r_{\text{Al}} : r_{\text{O}} = 0,57 : 1,40 = 0,406$ ниже критического $0,414$ (закон Магнуса), лишь после достижения которого катиону «официально» разрешается размещаться в октаэдре. Чтобы шпинель, а вслед за ней и магнетит выделялись в первоначальных горячих условиях, нужна некоторая кристаллохимическая «хитрость».

В априорной маркировке «алмазной» федоровской группы $O_h^7 = Fd\bar{3}m$, которой, кроме структуры алмаза, подчинена структура шпинели — магнетита (а также пиррохлора), имеется две восьмерки позиций с симметрией идеального тетраэдра ($\bar{4}3m$, три зеркальные оси $\bar{4}$, шесть зеркальных плоскостей m). Тетраэдры из разных восьмерок кристаллографически независимы, но имеют общий атом (атомы) O , и поэтому если один тетраэдр (целая

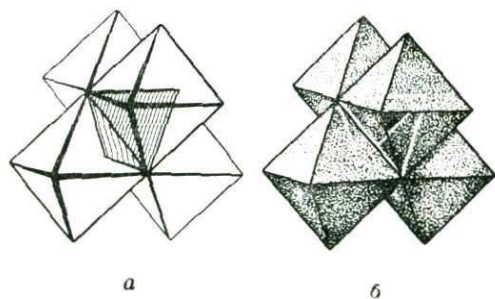


Рис. 52. Основные детали структуры шпинели и магнетита:

a — четыре пустых октаэдра вокруг тетраэдра с крупным катионом, *б* — четыре заселенных октаэдра вокруг пустого тетраэдра

восьмерка тетраэдров) расширяется, то другой (целая восьмерка) сокращается. Вследствие расположения в одной восьмерке тетраэдров крупных катионов Mg (Fe^{2+}) это расширение заселенных тетраэдров и сокращение пустых имеет место и в структуре шпинели (магнетита) с важными последствиями.

На рис. 52 показано, что в структуре шпинели — магнетита Mg-тетраэдр окружен четырьмя пустыми октаэдрами, а пустой тетраэдр — четырьмя октаэдрами, заселенными Al (в шпинели) и «магнитными» атомами Fe^{3+} (в магнетите). Сокращение грани пустого тетраэдра сокращает и грани, а за ними и объем четырех октаэдров, и тем самым способствует шестерной координации Al с его небольшим радиусом уже в период протокристаллизации магматического расплава. В магнетите расширение Fe-тетраэдров облегчает их взаимную кластерную связь Fe через пустые октаэдры с результирующими магнитными и другими свойствами.

Причина объединения в кластеры — стремление к благородногазовой конфигурации «18» в первом и втором больших периодах периодической системы Д. И. Менделеева. У Fe^{3+} при 12 акцепторных электронах их общее число всего лишь 17. У Fe^{2+} недостаточное число электронов: $14 = 6 + 8$. Полное число «18» получается во франклините $ZnFe_2O_4$ ($10 + 8 = 18$).

§ 5. «Конкуренция» оливинового и шпинелевого структурных типов (антагонизм двух структурных типов A_2BX_4)

Рассмотренный выше шпинелевый механизм, точнее принцип этого механизма и аналогичных ему, позволяет понять причину неудач с получением оливина — форстерита Mg_2SiO_4 в полиморфной модификации со шпинелевым типом структуры, а именно в этом виде оливин фигурирует (играет роль) в многочисленных гипотезах (Дж. Бернал) о состоянии минеральных масс на больших глубинах (верхняя мантия). Было сказано, что в шпинели магний в тесном тетраэдре необходим для того, чтобы непрямым способом (разобран соответствующий механизм) сократить объем Al-октаэдров, в чем Al нуждается из-за неудовлетворительного отношения $r_{Al} : r_O = 0,407$, что меньше критического 0,414. Если бы существовала шпинелеподобная Mg_2SiO_4 , то в ней, наоборот, увеличенное отношение $r_{Mg} : r_O = 0,56$ заставляло бы значительно расширить пустой тетраэдр среди Mg-октаэдров и параллельно сильно сократился бы заселяемый тетраэдр, так что в нем было бы невозможно разместиться Si.

Этот же шпинелевый механизм, его принцип в обращенном варианте разрешает и вопрос о хризоберилле $BeAl_2O_4$, также предпочитающем оливиновый структурный тип, а не шпинелевый, при котором недостаточно крупные четыре Al-октаэдра сжимают свой крупный пустой тетраэдр. Соответственно увеличивается размер заселяемого тетраэдра, который становится неприемлемым для мелкого атома Be. В оливиновом структурном типе ребра Al-октаэдров одновременно будут ребрами и Be-тетраэдров, т. е. оба вида полиэдров сокращаются одновременно.

Необходимость сокращения объема Al-октаэдров, соответствующие приемы — это «кристаллохимические уловки», объясняющие иногда кажущееся парадоксальным сдвигание Al-октаэдров по общей грани прежде всего в корунде, а также в дюмортьерите. Общая грань всегда сокращается, а тем самым уменьшается и объем всего Al-октаэдра. Почти тот же самый результат достигается при нали-

чи общей грани или общих ребер у Al-октаэдров — спаренные октаэдры в кридите, цепочка октаэдров, сочленяющихся по ребру, в эпидоте (цоизите), в трех модификациях $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, в сердечниках мусковита *. В гранате — гроссуляре Al-октаэдры одиночные, но у них общие короткие ребра с шестью Са-полиэдрами.

В последнее время все чаще дискутируется диагональ изоморфизма Be—Al—Ti, конечно, не по всей длине, а по двум звеньям Be—Al и Al—Ti. Разные ионные радиусы делают для более крупного атома Ti почти естественными цепочки из октаэдров, связанных только вершинами, в сфене, нарсарсуките, но такие цепочки кажутся совершенно невозможными для более мелких Al-октаэдров при одинаково частой реберной связи у тех и других.

Глава VI

СТРУКТУРЫ «ПЕРВОЙ ГЛАВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ СИЛИКАТОВ»

§ 1. Еще одна характерная черта ортосиликатов и вообще островных силикатов

Боуеновская схема последовательности выделения главных породообразующих минералов до сих пор остается наиболее удобной, и, если не всегда верной, то, во всяком случае, такой, что нужно объяснять отклонения от нее, а не наоборот. В этой схеме вода в качестве компонента появляется достаточно поздно — в амфиболах, и то не сразу, а вслед за базальтичскими роговыми обманками. Воды как будто бы не должны быть ни в оливинах, ни в гранатах. Между тем хорошо известны форстериты с весьма трудно удаляемыми 1—2% воды. Содержащие до 7% H_2O цирконы фигурируют уже в начальной стадии обучения минералогии. В «гроссуляроиде» гибшите — плазолите содержание трудно выделяющейся воды более 8%.

Это нестехиометрическое вхождение воды именно в ортосиликаты получает простое объяснение в свете развиваемых в этой книге представлений о природе силикатов, о необходимости в них несиликатного каркаса, к которому приспосаблиются соответствующие, но сами по себе инертные ткани из Si-тетраэдров. В ортосиликатах Si-тетраэдры представляют собой одиночные группы $[SiO_4]^{4-}$, причем из-за указанной инертности группы $[SiO_4]^{4-}$ легко замещаются равнозарядными и равнообъемными группами из четырех гидроксиллов $[(OH)_4]^{4-}$, внутренняя прочность которых поддерживается протонными перескоками.

При достаточно низких температурах образования эта нестехиометрическая вода, по-видимому, является столь же существенной особенностью ортосиликатов, как и характер геля по Л. Чермаку. Как и в отношении этого

* В прените на Al-октаэдры давят с двух сторон Si-тетраэдры, в алуните их стягивают SO_4 -тетраэдры.

последнего признака, ортосиликаты объединяются с островными силикатами, но резко отличаются от силикатов с бесконечными кремнекислородными ради-калами.

Часть ортогрупп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в ортосиликате или часть островов $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ в островном силикате может быть статистически заменена на равновеликие и равнозарядные тетраэдры $[(\text{OH})_4]^{4-}$ или их группы, но такое (статистическое) замещение невозможно для части Si-тетраэдров в бесконечном образовании, например цепочке. В самом деле, тогда группы (OH) входили бы обязательно и в соседние Si-тетраэдры. Невозможность этого в природных минералах до сих пор остается непоколебимым правилом.

Очутившийся возле сильного катиона Si^{4+} (малый радиус, большой заряд) бестелесный протон H^+ (хотя бы внутри группы OH) немедленно оттолкнется от Si^{4+} . Замена части $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на $[(\text{OH})_4]^{4-}$ является нормальной и почти обязательной характеристикой низкотемпературных ($\sim 150^\circ \text{C}$) ортосиликатов в отличие от высокотемпературных. С этим обычно в минералогии связано введение различных названий: циркон ZrSiO_4 — циртолит $\text{Zr}[\text{SiO}_4]_{1-x}(\text{OH})_{4x}$, затем торит ThSiO_4 — торогумит $\text{Th}[\text{SiO}_4]_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ (нежелательная аналогия в названии с гумитом — юмитом).

Общее внимание привлек оказавшийся одним из распространенных американских урановых минералов коффинит, который является низкотемпературной формой $\text{U}[\text{SiO}_4]_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ с $x = 0,25$ не встреченного аналога циркона $\text{U}[\text{SiO}_4]$. Аналогично у цериевого фреялита $\text{Ce}[\text{SiO}_4]_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ отсутствует высокотемпературная форма.

В гибсите — плазоците группами $(\text{OH})_4$ замещается одна треть SiO_4 -тетраэдров, входящих в идеальный гроссуляр: $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_4$ — $\text{Ca}_3\text{Al}_2 \times \times [\text{SiO}_4]_3$. Б. Мезон для новозеландского минерала дает формулу с замещением двух третей группы $[\text{SiO}_4]$ на $(\text{OH})_4$, т. е. $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH})_8$ (18% H_2O) и предлагает принять два конечных компонента: гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и гидрогроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, более или менее произвольными сочетаниями которых будут ранее описанные гибсит (право приоритета), плазолит и т. д. Крайне интересно было бы исследовать систематически подобные замещения в иных ортосиликатах, прежде всего в сфене и его фосфатных и арсенатных аналогах.

§ 2. Кристаллическая структура пренита

Пренит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ — последний из распространенных силикатов, структура которого оставалась долго нерасшифрованной при большом интересе к ней, поскольку пренит и эпидот являются одними из первых минералов-наследников анортита в процессах выветривания полевого шпата. На рис. 53 показано решение структуры пренита, предлагаемое китайскими авторами. Последние не считают пренит пьезо- или пироэлектрическим, как это указывается в справочниках, и дают центросимметричное решение, пренебрегая 13% противоречащих рефлексов (которые, вообще говоря, не очень сильны).

Для структуры пренита наиболее характерно предсказанное В. С. Соболевым еще в 1947 г. разделение двух атомов Al, фигурирующих в его формуле, на октаэдрический Al и на тетраэдрический. Атомы Al второго рода вместе с тремя входящими в формулу атомами Si создают непрерывный слой — сетку из тетраэдров с формулой $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$, т. е. с обычной для (алюмо)кремнекислородной сетки формулой $[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]_{\infty\infty}$. Однако, в то время, как в известных

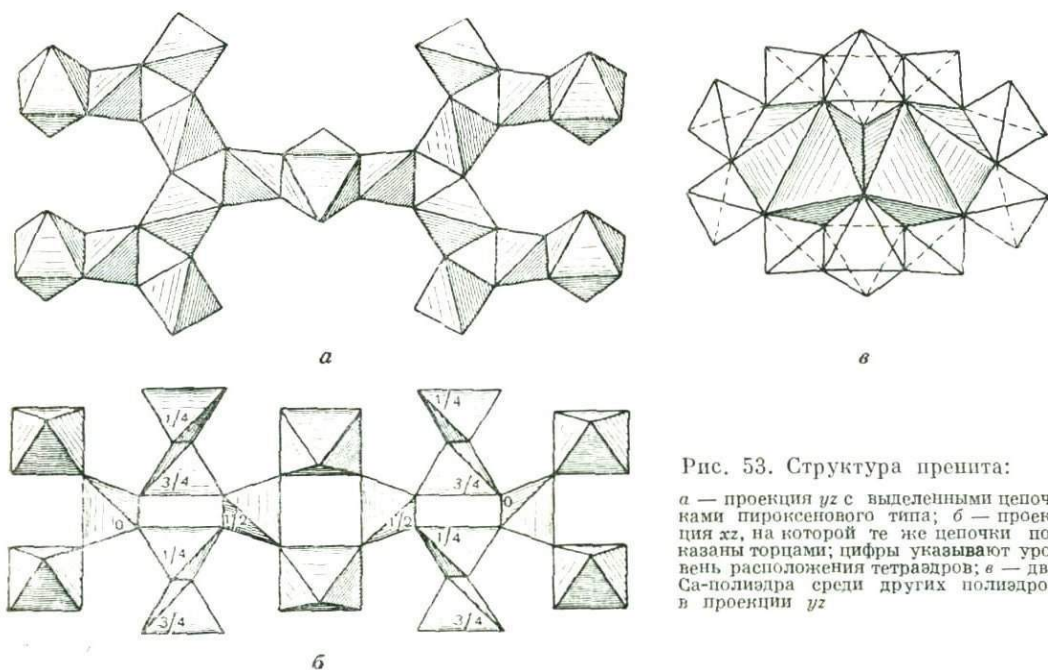


Рис. 53. Структура пренита:

a — проекция *yz* с выделенными цепочками пироксенового типа; *б* — проекция *xz*, на которой те же цепочки показаны торцами; цифры указывают уровень расположения тетраэдров; *в* — два Са-полиэдра среди других полиэдров в проекции *yz*

(алюмо)кремнекислородных сетках для каждого их тетраэдра характерны три разделенных (с другими тетраэдрами) вершины и одна неразделенная ($\text{AlX}_{3,0,5+1} = \text{AlX}_{2,5}$), в прените имеются (Si, Al)-тетраэдры двух сортов: в одних разделены (общие с соседними тетраэдрами) все четыре вершинные атомы O, в других две вершины разделены и две вершины свободны.

Этот слой — сетка необычного типа (или так только кажется в силу нашей более чем 25-летней привычки к стандарту брэгговской «Структуры силикатов»). Тетраэдры первого сорта образуют тянущиеся (см. рис. 53, *a*) вдоль оси *y* бесконечные цепочки с пироксеновым параметром $b = 5,52 \text{ \AA}$ (звено равно двум тетраэдрам, смотрящим в разные стороны от оси *y*). Если в пироксенах одно из ребер каждого тетраэдра ложится параллельно оси цепочки, то в прените (в согласии с требованиями плотнейшей упаковки, несколько нарушающейся в пироксенах) зигзаги вдоль оси выражены четко и острые углы цепочек (ср. со структурой сфена) стягиваются (Si, Al)-тетраэдрами второго сорта. Однако такая картина представляется лишь в проекции *yz*, на проекции же *xz* (см. рис. 53, *б*) видно, что тетраэдры второго сорта являются лишь соединительными мостиками, связывающими тетраэдры соседних пироксеновых цепочек из одной сетки.

Таким образом, если в слюдах, глинистых минералах и хлоритах сетки $[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5]_{\infty}$ одноэтажные, в апофиллите двухэтажные, то в прените они трехэтажные. Основной средний этаж — это параллельно тянущиеся цепочки пироксенового типа. Наружные этажи составлены одиночными тетраэдрами, связывающими между собой цепочки среднего этажа. Но, кроме того, одиночные тетраэдры выполняют еще одну функцию; их свободные вершины одновременно являются вершинами одиночных Al-октаэдров, которые, находясь в центрах

симметрии, тем самым связывают между собой каждую сетку с двумя соседними параллельными сетками $[(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}]_{\infty\infty}$.

Если не принимать во внимание октаэдрическую координацию Al (второго сорта), то можно говорить о прените, как о структуре, характеризующейся непрерывным трехмерным каркасом со стандартной формулой $[\text{AX}_2] = [\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}]_{\infty\infty}$. При этом мы не учитываем не входящие в этот каркас еще две вершины Al-октаэдра, которые соответственно оказываются гидроксильными (OH).

Тупые углы между тетраэдрами (одной и той же) пироксеновой цепочки стягиваются атомами Ca в типичных семивершинниках (см. рис. 53, в; ср. со структурами эпидота и цоизита). Пары этих семивершинников с общим ребром также осуществляют связь между параллельными сетками из (Si, Al)-тетраэдров.

Все расстояния в этой структуре (как катион — анион, так и анион — анион) очень хорошо совпадают со стандартными, но структура, как это уже было отмечено, необычная, непривычная. Помимо указанного пренебрежения 13% рефлексов (или точнее именно в результате этого пренебрежения), структура сделана центросимметричной; она пока не имеет строгих рентгеновских доказательств и поэтому должна считаться предварительной, хотя, по-видимому, близкой к истине.

Наличие сеток, параллельных (001), делает эту плоскость плоскостью спайности, однако достаточно хорошо выраженная трехмерность каркаса снижает качество спайности до средней. Положительный оптический знак тесно связан с цепочками пироксенового типа, которые тянутся вдоль оси u , являющейся направлением острой биссектрисы.

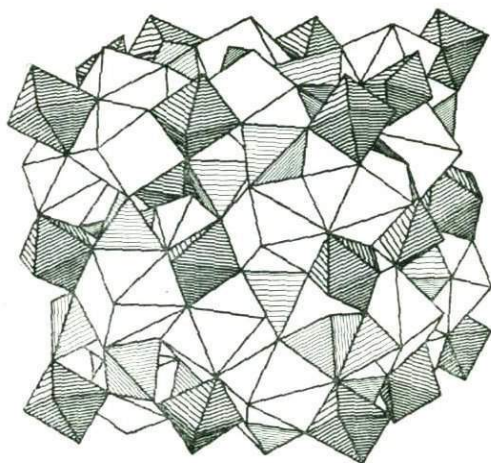
§ 3. Гранат и турмалин

Структуры граната и турмалина объединены в одном очерке по любопытному «технологическому» аспекту.

На рис. 54 представлена структура граната, его элементарная ячейка полностью. Если речь идет о гроссуляре, то в темных октаэдрах нужно видеть атомы Al, в заштрихованных тетраэдрах — атомы Si и в светлых закрученных (томсоновских) кубах — крупные атомы Ca. Однако на данной модели все размеры взяты соответствующими синтетическому гранату — ферримангнетику $\text{Y}_3\text{Fe}_2[\text{FeO}_4]_3$ с атомами Y в закрученных кубах и атомами Fe^{3+} как в октаэдрах, так и в тетраэдрах.

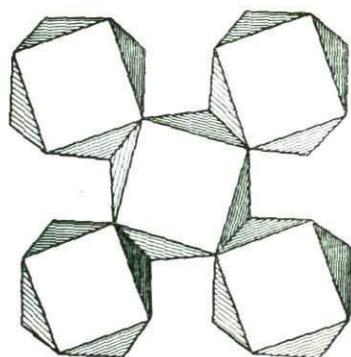
Автору давно хотелось украсить этой моделью «Очерки», но долго не удалось оформить ее более или менее удачно. Но когда художественные затруднения были преодолены, и на рис. 54 формально полностью отобразилась элементарная кубическая ячейка, оказалось, что она не отражает полной картины. Причина этого ясна. Элементарная ячейка — это только математически правильная кратчайшая запись структуры, но она, однако, не в состоянии сразу передать основные мотивные особенности структуры даже чисто геометрические, поскольку эти мотивы выступают лишь из совокупности многих ячеек.

На рис. 54, как и на деревянной раскрашенной модели, с которой снимался чертеж, на первый план выступают большие (псевдо) квадратные грани Ca(Y)-полиэдров. Между тем, можно считать правилом, что крупные грани полиэдров в структуре «сиританы». Так в наиболее известном структурном типе



54

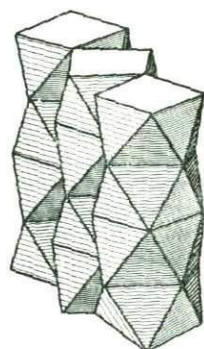
Рис. 54. Элементарный куб кристаллической структуры граната (гроссуляра $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) в паулинговских полидрах: тетраэдры вокруг Si, октаэдры вокруг Al и закрученные кубы вокруг Ca



55

Рис. 55. Структура фазы CuAl_2 из закрученных кубов двух сортов: правых и левых

Рис. 56. Бесконечные колонки из двух сортов закрученных кубов со «спрятанными» квадратными гранями в структурах фаз CuAl_2 , CuMg_2 , NiMg_2

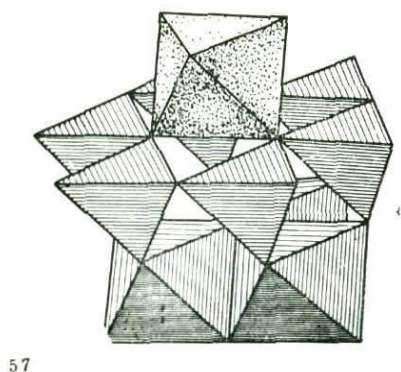


56

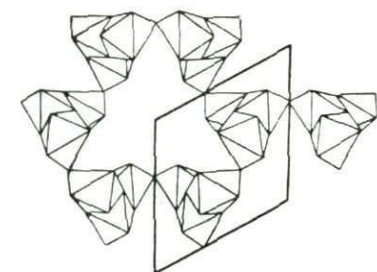
CuAl_2 , где структура составлена исключительно из закрученных (томсоновских) кубов (рис. 55), в вершинах которых расположены более крупные металлические атомы Al, а в центрах — более мелкие атомы Cu, «кубы» накладываются друг на друга своими квадратными основаниями и в бесконечном мотиве эти основания просто не видны. В структурах CuMg_2 , NiMg_2 (рис. 56) квадратные (большие) грани томсоновских кубов также запряваны в бесконечных колонках, тянущихся в разных направлениях. То же самое мы имеем и в структуре граната.

При некотором напряжении на модели структуры граната (см. рис. 54) можно увидеть, что наиболее характерной особенностью мотива граната являются колонки, в которых Al-октаэдры чередуются с пустыми тригональными призмами. К боковым квадратным граням призм тесно примыкают Ca-полиэдры — томсоновские кубы, которые своими противоположными квадратными гранями столь же тесно соединены с Al-стержнями, тянущимися вдоль других 3-них осей ячейки.

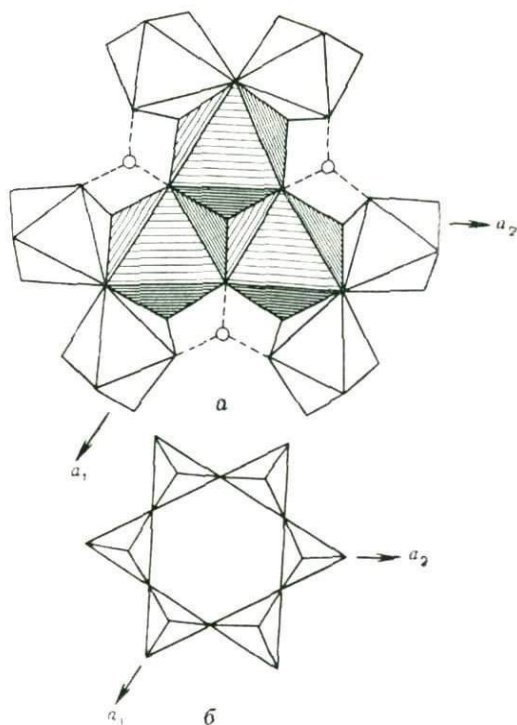
В структуре граната (как в пирите) 3-ние оси четырех направлений не пересекаются, в результате чего создается тесное переплетение из плотных нитей, тянущихся в различных (конкретно в четырех) направлениях. Структура граната, таким образом, представляет собой как бы идеализированную монокристалльную модель нефрита — полудрагоценного поделочного камня, в котором



57



59



58

Рис. 57. Антигоритовый элемент турмалина

Рис. 58. Кристаллическая структура турмалина:

a — этаж из Mg-октаэдров; кружки — атомы В в тройной координации; *b* — этаж с шестерным кремнекислородным кольцом

Рис. 59. Закономерные (с осью $3\bar{1}$) «винтовые дислокации» из Al-октаэдров в структуре турмалина

теснейшим образом переплетаются амфиболовые нити различных направлений формально из разных кристаллических особей.

Как и в нефрите, так и в гранате ярко выражено то свойство, которое получило название тягучести (ductility). Часто применяемое выражение «вязкость» плохо передает то, что оно должно выразить в гранате и в соответственных металлических материалах (бронза) — это отсутствие склонности к нарушению сплошности, к образованию трещин и откалыванию отдельных частиц. На практике сейчас весьма распространена установка точных механизмов на гранатовой плите из природного или синтетического материала в соответствии с его тягучестью.

Структура турмалина и чисто геометрически, и в мотивном смысле разбивается на небольшие ромбоэдрические ячейки, внутри каждой из которых находится трехэтажный антигоритовый элемент (рис. 57) — вырезка из структуры магниевого аналога каолина. В первом этаже находятся три плотно упакованных Mg-октаэдра, как бы вырезанные из бруситового слоя (рис. 58, *a*).

Над ними во втором этаже, упираясь в шесть наружных атомов О тройки октаэдров, располагается направленное вершинами вниз кольцо из шести Si-тетраэдров (рис. 58, б). Как и в антигорите, в пустом центре кремнекислородного кольца среди вершин («носиков») Si-тетраэдров на стыке трех Mg-октаэдров оказывается группа (ОН). В третьем этаже точно над центром шестерного кольца из тетраэдров помещается атом Na в девятиерной координации (шесть атомов О из кремнекислородного кольца плюс три атома О из Mg-октаэдров следующего по высоте антигоритового элемента).

Кольцо из шести Si-тетраэдров островное, оно не связано ни с каким другим. Таким же островом является и одиночный атом Na, но тройка Mg-октаэдров только начальная в своем слое. Как видно на рис. 58, а, они окружены еще тремя октаэдрами, центры которых пусты, но на их верхних гранях располагаются атомы В в тройной координации. Это нарушает строгость плотнейшей упаковки. Кроме того, шесть октаэдров с атомами Al вокруг только что рассмотренных тройки Mg-октаэдров и тройки пустых октаэдров с атомами В на грани оказываются деформированными (см. рис. 51, а). Эти Al-октаэдры здесь же сопрягаются с аналогичными Al-октаэдрами в единую винтовую лестницу вокруг осей Z_1 и Z_2 (рис. 59), и таким образом мы приходим к другим основным антигоритовым элементам, окружающим исходный элемент по ромбоэдрическому закону, т. е. три таких элемента подняты относительно исходного на $1/3$ вертикальной трансляции с и еще три опущены также на $1/3$ той же трансляции с. Все эти элементы тождественны и связаны косой трансляцией ромбоэдрической ячейки.

Без особого взлета фантазии в этих винтовых лестницах из Al-октаэдров можно увидеть монокристалльную модель винтовых дислокаций, создающихся у «монокристалльного» же дефекта в решетке, образованного не совсем стандартным вхождением в структуру атомов В. Монокристалльные дислокации легко переходят в обычные дислокации и являются причиной прежде всего известных физических свойств турмалина: определяют его повышенную твердость, отсутствие спайности, характерный излом и одновременно необычайную изменчивость его химического состава.

§ 4. Турмалин

В предыдущем параграфе структура турмалина $\text{NaMg}_3(\text{OH})_3 + 1 \cdot [\text{BO}_3]_3 [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ описывалась как составленная из небольших кусочков-островков структуры антигорита (вырезки с одним шестерным кремнекислородным кольцом), которые распределяются на трех уровнях (в пределах ячейки) при помощи «винтовой дислокации» — винтовой оси 3-го порядка, материализованной в виде витой колонки из (несколько искаженных) Al-октаэдров в дравите с соответствующими заменами Mg—Fe—Li, Al—Fe и т. п. в других разновидностях турмалина.

Винтовая ось элементарной ячейки из Al-октаэдров изображена на рис. 60 с обвивающими ее на трех уровнях (четвертый повторяет первый) антигоритовыми островами. Каждый остров состоит из трех плотноупакованных Mg-октаэдров плюс опирающийся на них (сверху) шестерное кремнекислородное кольцо, плюс располагающийся над этим кольцом катион Na. Для большей ясности шаг вдоль оси взят в два раза большим, чем в действительности (чем шаг вдоль винтообразной колонки из Al-октаэдров), т. е. налево от оси ровно посредине между двумя тождественными островами нужно представить себе еще один

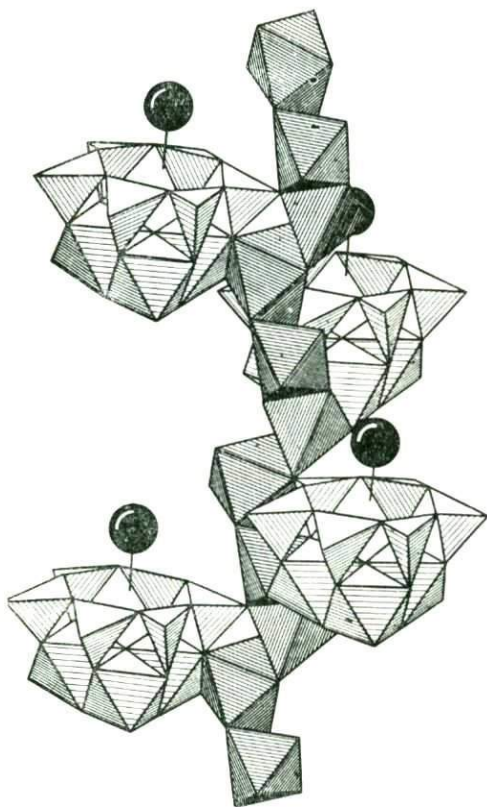


Рис. 60. Турмалин (дравит).

Основной архитектурный момент — «винтовая дислокация» (тройная винтовая ось из Al-октаэдров), распределяющая по трем уровням ромбоэдрической ячейки островки $\text{NaMg}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ — вырезки из антигоритовых пакетов с дискретными шестерными кремнекислородными кольцами. Шары — катионы Na

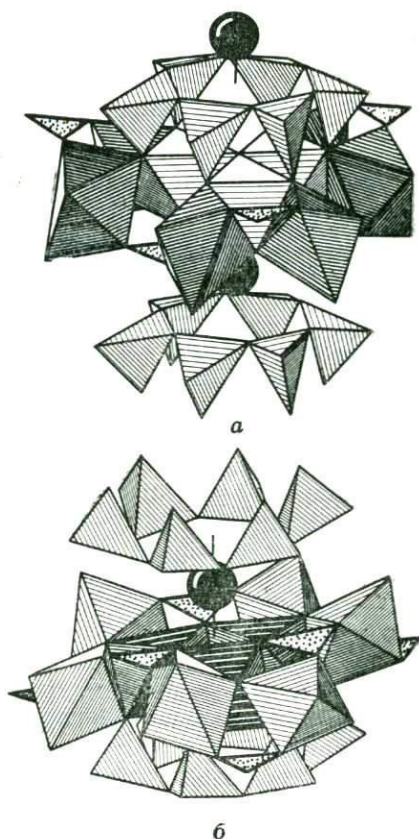


Рис. 61. Турмалин (дравит). Антигоритовый остров, расширенный по сравнению с рис. 60 и дополненный кремнекислородным кольцом из трансляционно идентичного острова.

Основная тройка плотно упакованных Mg-октаэдров оторочена тремя пустыми октаэдрами, в основании которых располагаются дискретные ортотреугольники VO_3 ; по периферии видны шесть Al-октаэдров из шести винтовых дислокаций (*a* и *b* — виды острова сверху и снизу вдоль тройной оси структуры турмалина)

такой же антигоритовый остров, и то же относится к одиночным (на нашем рисунке) островам правой части рисунка.

На рис. 61 изображены два антигоритовых острова (один полностью, от другого только шестерное кремнекислородное кольцо), располагающиеся один над другим (связанные вертикальной трансляцией), но острова эти расширены, а именно: вокруг центральной (бруситового типа) тройки Mg-октаэдров показаны еще три пустых октаэдра, в днищах которых (в гранях, противоположных этажу с кремнекислородным кольцом) расположены атомы В

в тройной координации. Еще далее на периферии острова в том же слое — вырезке из плотнейшей упаковки — находится шестерка (искаженных) Al-октаэдров, каждый из которых участвует в одной (см. рис. 60) из шести (чередующихся правых и левых) винтовых осей — «дислокаций», окружающих остров и связывающих его с островами на других уровнях ромбоэдрической ячейки.

Девятерная координация катиона Na составляется снизу из шести атомов O, ближайших к оси кольца в плоскости с базисами Si-тетраэдров, плюс сверху тройка атомов O — базис пустого тетраэдра среди трех Mg-октаэдров (расположенного выше острова). В качестве десятого соседа атома Na можно прибавить (снизу) значительно более удаленный гидроксил OH на оси кольца на стыке (см. рис. 61, а) трех Mg-октаэдров (3,29 Å против 2,38 и 2,71 Å — расстояний до двух троек O-вершин в дитригонально искаженном кремнекислородном кольце).

§ 5. Дюмортьерит

Дюмортьерит представляет собой боросиликат $2(\text{Al}, \text{Fe})_7[\text{SiO}_4]_3\text{O}_3\text{BO}_3 = \text{Al}_2[\text{SiO}_4]_6\text{Al}_{12}\text{O}_6[\text{BO}_3]_2$. Расшифровкой его структуры* закончена геометрическая кристаллохимия группы Al-минералов, характерных для глубоких метаморфических пород: корунда, топаза, трех модификаций Al_2SiO_5 , особенно кванита, а также гранатов, турмалинов.

На рис. 62 дана базисная проекция структуры этого в высокой степени псевдогексагонального силиката, и можно увидеть, что в дюмортьерите собраны основные архитектурные черты перечисленных Al-минералов, не алюмосиликатов, но силикатов алюминия. Дюмортьерит — ортосиликат с островными ортотетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ и одновременно ортоборат с также независимыми островными ортотреугольниками BO_3 .

Вдоль псевдогексагональной оси («трехзаходной» b_3 ; вдоль этой оси чередуются противоположно ориентированные тройки атомов и атомных групп) тянутся бесконечные узкие (толщиной в один октаэдр) колонки из Al-октаэдров, укладываемых один на другой общей гранью, как в корунде (троилите FeS); одна такая колонка отчетливо выступает в боковой проекции структуры (рис. 63). По указанному закону оси b_3 , т. е. двумя тройками на двух уровнях, центральные колонки Al-октаэдров окружены ортотетраэдрами $[\text{SiO}_4]$.

Этот центральный ажурный мотив (с одиночными висящими тетраэдрами) по тому же (псевдо)гексагональному закону окружен шестью пилястрами, каждая толщиной в $1\frac{1}{2} \times 1$ октаэдр. На самом деле это бесконечные зигзагообразные ленты из Al-октаэдров, хорошо видные в правой половине боковой проекции на рис. 63. Все пилястры сдвоенны, и таким образом в сечении видны по четыре октаэдра, но вторая половина сдвоенной колонки — это пилястра из окружения соседней гексагональной центральной «трубы». Вокруг (псевдо)тройных осей, характерных для любого гексагонального мотива, собирается по три (сдвоенные) пилястры и между последними помещаются ортотреугольники BO_3 .

Почти строгая гексагональность плоского мотива дюмортьерита нарушается в трех измерениях: ажурные гексагональные мотивы (центральные Al-октаэдры и окружающие их одиночные Si-тетраэдры) в двух половинах изображенной

* Возможная структура этого боросиликата в связи с далее упоминаемыми силикатами Al подробно обсуждалась Э. Шибольдом (1937).

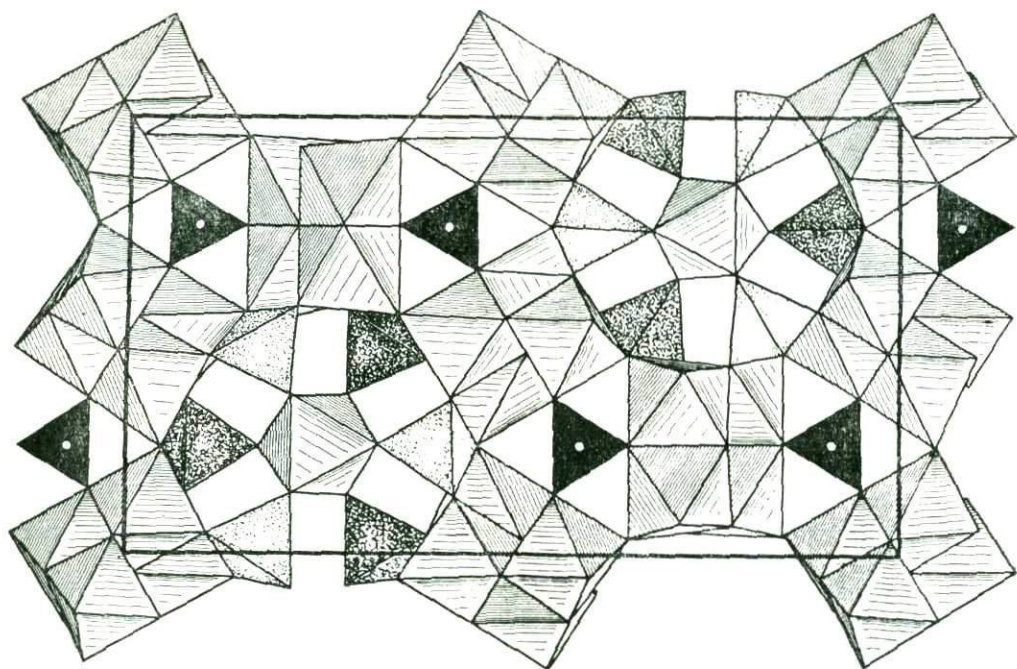


Рис. 62. Дюмортьерит. Проекция псевдогексагональной структуры на базисную плоскость ab . Черные — В-треугольники

прямоугольной («ортогексагональной» $a \cdot a \sqrt{3}$) ячейки вдоль длинной оси $b = a \sqrt{3}$ взаимно перевернуты: Si-тетраэдры одной (левой) половины ориентированы вверх вдоль гексагональной оси, во второй (правой) — вниз. В терминах микросталлографии («кристаллографии дисконтинуума») эти половины, которые в идеальном гексагональном случае связаны косой трансляцией, сейчас связаны клиноплоскостью $(001) = n$.

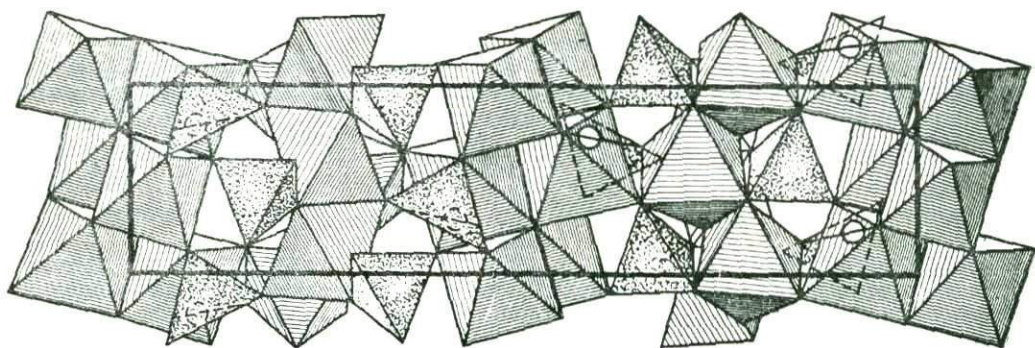


Рис. 63. Дюмортьерит. Боковая проекция. Выделена тонкая колонка из Al-октаэдров корундового типа. Кружки — атомы В

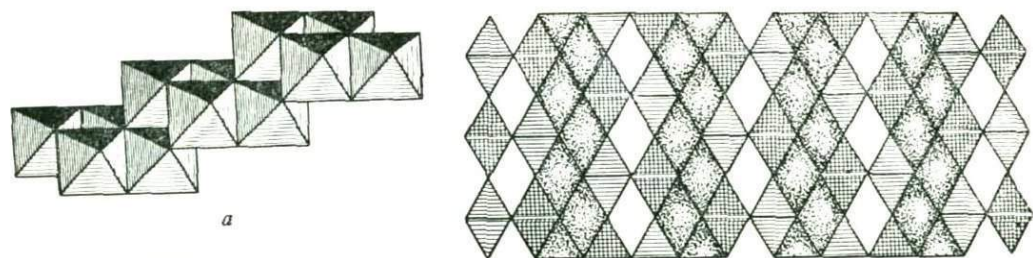


Рис. 64. Кянитовая деталь из Al-октаэдров в структуре дюмортьерита:

а — вырезанный структурный мотив, рассматриваемый сбоку; б — тот же мотив в виде колонки



Рис. 65. Схема структуры кянита из деталей толщиной в четыре октаэдра

Из-за нарушенной гексагональности вдвоенные пилястры распадаются на два сорта: соединяющие гексагональные «трубы» с одинаково ориентированными Si-тетраэдрами (вдоль короткой оси ячейки), — их два, и соединяющие трубы с противоположной ориентацией тетраэдров — их четыре, по две вдоль каждой диагонали. В первых две половины пилястры «скреплены» зеркальной плоскостью, во вторых — центрами симметрии. Таким образом, в первых Al-октаэдры связаны по корундовому закону общими гранями в рамках гексагональной плотнейшей упаковки, во вторых взаимосвязь происходит по общим ребрам: в рамках плотнейшей кубической упаковки строится лестница, каждая ступень которой составлена из четырех октаэдров (рис. 64). Этот «мотив из четырех» весьма напоминает основные черты структуры кянита (рис. 65) — триклинного минерала, в котором особенно четко представлена плотнейшая кубическая упаковка кислородных анионов.

Противопоказанное в кристаллохимии сцепление Al-октаэдров через общие грани можно считать причиной тех особенностей дюмортьерита, что он при твердости 8,5, при нерастворимости даже в HF, все же исключительно редко образует хорошие кристаллы, многократно двойникуется со взаимным поворотом индивидов на 120° вокруг оси *c*, с разрывом связей между Al-октаэдрами по корундовому закону и заменой их на реберные по кянитовому закону. Те же причины определяют спайность по (100). Связь с кянитом подчеркивается общей склонностью обоих минералов к яркой окраске в сине-фиолетовой области спектра.

Глава VII

БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ
КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫЕ
РАДИКАЛЫ «ПЕРВОЙ ГЛАВЫ
КРИСТАЛЛОХИМИИ СИЛИКАТОВ»

§ 1. Кристаллическая структура зуньита

В некоторых обзорных работах по силикатам среди островных кремнекислородных радикалов, помимо дискретных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ (основные кирпичи «Первой главы кристаллохимии силикатов»), диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (силикатные кирпичи «Второй главы кристаллохимии силикатов») и тройных, четверных и шестерных кремнекислородных колец (последние могут быть одноэтажными, но также и двухэтажными), фигурирует еще несколько неожиданный и странный островной кремнекислородный радикал, составленный из центрального SiO_4 -тетраэдра, который окружен четырьмя ему подобными с сохранением у целого комплекса $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]$ (гекса)тетраэдрической симметрии ($\bar{4}3m$). Такой радикал обнаружен в структуре зуньита $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{18}\text{Si}_5\text{O}_{20}\text{Cl}$ (рис. 66). Долгое время этот минерал был известен лишь в одном месторождении, но в 1937 г. в Казахстане была открыта порода, содержащая примерно 50% зуньита, и кубический силикат зуньит снова привлек к себе внимание.

Представляется весьма странным, что при указываемом формулой обилии атомов Al весь Si собирается в «зерна», а не распределяется по решетке более равномерно. В качестве другой основной особенности структуры зуньита всегда отмечают обширные полости в форме крупного октаэдра (рис. 67), у которого четыре грани конкретно составлены вырезанными из плотнейшей упаковки тройками октаэдров. В этих тройках располагаются 12 атомов Al из числа 13, входящих в формулу. Четыре остальные грани «пустые» в том смысле, что на них нет катионов Al. Те же тройки Al-октаэдров, но другими своими гранями очерчивают просторные полости, в которых располагаются объемистые анионы Cl подобно тому, как это характерно для содалита. В описаниях структуры* и особенно в иллюстрациях мало уделяется внимания 13-му (согласно формуле) атому Al, помещающемуся не в октаэдре, как остальные 12, а в одиночном тетраэдре, который затерян среди стенок, ограничивающих обширные пустоты.

Вызывает недоумение, почему при кристаллохимическом разборе интереснейшей кубической структуры зуньита не упоминаются и не изображаются более важные комплексы из паулинговских полиэдров: тех же Al-октаэдров, одного Al-тетраэдра и Si-тетраэдров.

В 1929 г. Л. Паулинг дал стереохимические формулы комплексных анионов в так называемых гетерополикислотах в частности для аниона «12-кислоты» $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Вокруг центрального атома P 12 октаэдров WO_6 сцеплены общими атомами O, причем сами атомы W располагаются по вершинам правильного (архимедова) кубооктаэдра. Этот план достаточно удовлетворительно подтвержден рентгеноструктурным анализом, и соответствующая структура каталогизирована в Структурном справочнике (Strukturbericht).

* Первоначальная расшифровка Л. Паулинга в 1960 г. уточнена В. Кэмпбелл без каких-либо существенных изменений архитектурной композиции.

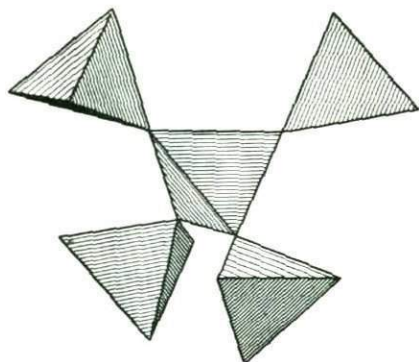
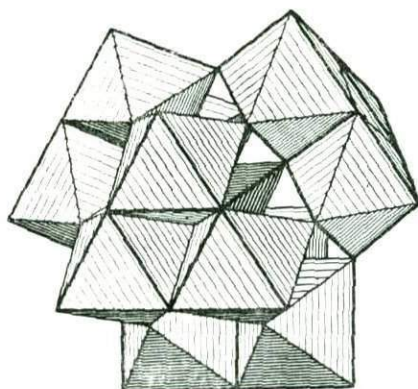
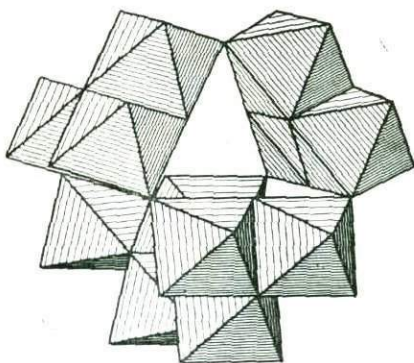


Рис. 66. Островная группа из пяти тетраэдров $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]$, характерная для структуры кубического зуньита $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{18}\text{Si}_5\text{O}_{26}\text{Cl}$

Рис. 67. «Гетерополикислотный» комплекс из двенадцати Al-октаэдров в зуньите

Рис. 68. «Гетерополикислотный» комплекс из центрального тетраэдрического ядра, окруженного четырьмя тройками октаэдров

66



67

68

На рис. 68 мы видим центральное ядро комплекса — тетраэдр PO_4 (вместо P в тетраэдре могут быть и другие атомы, предпочитающие тетраэдрическую координацию, в первую очередь Si). Окружающие ядро 12 октаэдров WO_6 собраны в четыре тройки — вырезки из плотноупакованного слоя, изображенного на рис. 4. Средние атомы O каждой тройки одновременно служат вершинами центрального тетраэдра. Как было сказано выше, центры октаэдров (атомы W) образуют архимедов кубооктаэдр, но в его идеальную симметрию не укладываются атомы O, окружающие свои W правильными октаэдрами.

Кроме указанных четырех плотноупакованных граней, те же WO_6 -октаэдры создают вокруг тетраэдра PO_4 четыре другие октаэдрические грани отличающегося рисунка с выгнутостью в середине грани и даже с треугольным окном. Ромбической формы окна возникают и на шести квадратных гранях кубооктаэдра. В целом кубооктаэдр имеет (гекса)тетраэдрическую симметрию $\bar{4}3m$, которая диктуется симметрией центрального в комплексе тетраэдрического ядра.

В более подробно расшифрованной структуре гидрата $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ кубооктаэдрические комплексы изолированы и уложены по алмазному закону (симметрия $Fd\bar{3}m$) и чередуются с другой алмазной же группировкой из крупных тетраэдрических молекул воды, каждая из 29 частиц H_2O .

Трудно понять, почему Л. Паулинг, который впервые спроектировал гетерополикислотный комплекс с центральным тетраэдром среди 12 октаэдров, не выделил его в зуньите. Рис. 68 почти точно повторяет приведенные в цитированных работах изображения аниона $PW_{12}O_{40} = PO_4(WO_3)_{12}$. Однако построен он по последним данным Л. Паулинга — В. Кэмба для зуньита. Геометрическая аналогия полная, но ядром зуньитового комплекса, согласно этим авторам, нужно считать тетраэдр с тем 13-м атомом Al, который не выступает в обычных иллюстрациях и затерян на чертеже в известной книге Л. Паулинга. Двенадцать октаэдров наружной оболочки комплекса все заселены катионами Al.

Основные детали в структуре зуньита — кубооктаэдрические комплексы чередуются с другими крупными деталями равного объема по тому же закону, по которому в структуре NaCl гранецентрированная решетка из катионов Na переложена (со сдвигом на $1/2$ ребра элементарного куба) аналогичной решеткой из анионов Cl. И далее, наиболее замечательной архитектурной особенностью зуньита выступает геометрическая тождественность деталей другого сорта с основными кубооктаэдрическими комплексами. В них также выделяется центральный тетраэдр $[SiO_4]$, который одинаковым образом окружен двенадцатью октаэдрами, но последние пустые (рис. 69). На рис. 68 легко увидеть, что среди каждой (плотно уложенной) тройки октаэдров в оболочке гетерополикислотного комплекса имеется по пустому тетраэдру, и в геометрически тождественных кубооктаэдрах другого сорта как раз эти тетраэдры заселены теми атомами Si, которые выше мы описали как наружные в островном комплексе $[Si_5O_{16}]$.

Оба сорта кубооктаэдрических групп объединены на рис. 70, дающем полную NaCl-подобную ячейку зуньита с четырьмя Al-комплексами — аналогами катиона Na и четырьмя Si-комплексами — аналогами аниона Cl. Гео-

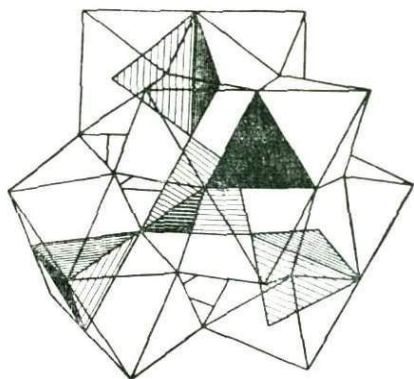


Рис. 69. Антисимметричный «гетерополикислотный» комплекс из центрального тетраэдра, окруженного четырьмя тройками пустых октаэдров, между которыми расположены четыре заселенных тетраэдра

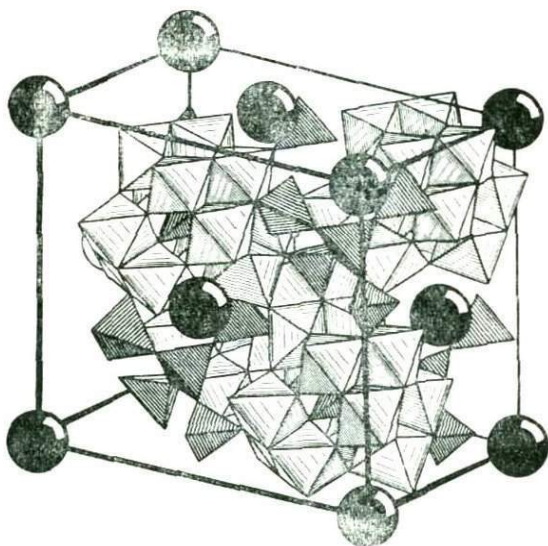


Рис. 70. Структура зуньита из двух сортов «гетерополикислотных» комплексов, связанных друг с другом плоскостями и центрами антисимметрии. Черные шары — атомы Cl

метрическая тождественность катионных и анионных комплексов позволяет говорить о «черно-белой» (анти)симметрии в зуньите. «Черными» можно считать заселенные Al-октаэдры в комплексах одного сорта и заселенные же (наружные) Si-тетраэдры в комплексах другого сорта, «белыми» — соответствующие пустые октаэдры и тетраэдры в чередующихся кубооктаэдрах. Нарушающим эту (анти)симметрию центральным тетраэдрам, которые заселены в кубооктаэдрах двух сортов, можно приписать «серую» окраску, равно как атомам Cl, которые на рис. 70 особенно четко выступают по узлам гранецентрированной решетки и в центрах самых крупных полостей, отмеченных в начале очерка. Кроме того, при наложении «черного» (заселенного) кубооктаэдра на «белый» (пустой) окном (100) на (100) совмещаются («окрашенные в черный цвет») не только длинные диагонали ромбических окон, но и короткие, иначе расстояния между атомами O по концам не слившихся коротких диагоналей были бы слишком коротки.

Крупные октаэдры — носители катионного комплекса с двенадцатью атомами Al и еще более крупные октаэдрические полости с Cl анионами имеют по четыре грани с тройками Al-октаэдров и по четыре с тройками пустых октаэдров. Соответственные октаэдры можно рисо-

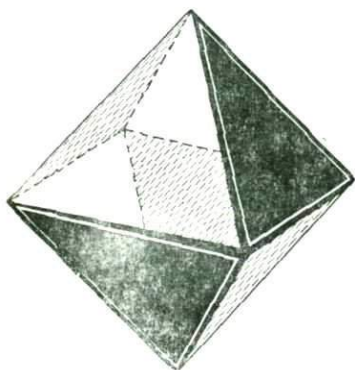


Рис. 71. Простая форма — октаэдр с центром антисимметрии

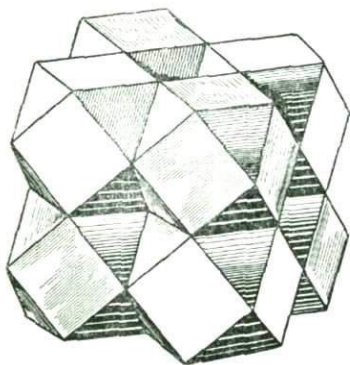


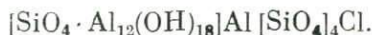
Рис. 72. Упрощенная модель зуньита из кубооктаэдров двух сортов

вать двухцветными (рис. 71) по тому образцу, как и в прежних курсах кристаллографии, где октаэдр разбивался на два (+ и -) тетраэдра с возможностью постепенного исчезновения одного из них. С точки зрения учения о «черно-белой» (анти)симметрии оба сорта крупных октаэдров характеризуются «черно-белыми» центрами симметрии, и эту же (анти)симметрию мы должны приписать располагающимся в более крупных полостях атомам Cl.

Хотя структура зуньита и уточнена, но все же из-за неполного массива рентгеновских отражений, допустимы некоторые сомнения в распределении столь близких по атомному номеру атомов Si и Al. Поскольку во всех гетерополикислотных комплексах очень резка разница между атомами тетраэдрического ядра и атомами в наружных октаэдрах, то кажется достаточно оправданным в структуре зуньита поменять местами центральные атомы в двух сортах кубооктаэдров, т. е. считать основными комплексами $\text{SiO}_4 \cdot \text{Al}_{12} \cdot (\text{OH})_{36}$ и $\text{Al}[\text{SiO}_4]_4$ и тем самым отвергнуть парадоксальный островной кремнекислородный комплекс из пяти Si-тетраэдров.

В самых грубых чертах (без атомов Cl) структуру зуньита можно представить укладкой из кубооктаэдров двух цветов (рис. 72). В каждой вершине сходятся четыре кубооктаэдра по два разного цвета. Таким образом, из 40 атомов O, значащихся в формуле «свободного»

аниона гетерополикислоты (в структуре которой комплексы не имеют общих вершин), надо вычесть шесть ($12 : 2 = 6$). Добавление четырех атомов О из центрального тетраэдра в комплексах второго рода делает общее число атомов (О, ОН) в формуле зуньита равным 38. Закрепляя за «анионным комплексом» $Al[SiO_4]_4$ все наружные атомы О, приходим к 22 атомам (О, ОН) у катионного комплекса. Развернутой формулой зуньита с двумя ортосиликатными комплексами становится:



Можно отметить, что одиночные анионы Cl как в содалите, так и в зуньите, помещаясь в крупных полостях кубической структуры, тем не менее характеризуются лишь гемиморфной тетраэдрической симметрией $\bar{4}3m$, выше которой не поднимается и симметрия всего каркаса из Si- и Al-тетраэдров в содалите и преимущественно из Al-октаэдров в зуньите. Наиболее просто связать это с четырьмя парами гибридных sp^3 электронов у самого атома хлора.

Однако, если в содалите проходящие через атомы Cl 3-ние оси структуры просто полярные, то в зуньите их концы связаны (анти)центром «черно-белой» симметрии, что позволяет допустить в самом анионе Cl существование (анти)симметрии в распределении электронной плотности по закону $4+\div 4-$, что аналогично берналловской перегруппировке $2+\div 2-$ в молекуле H_2O , группировке, которую всегда нужно иметь в виду при рассмотрении особенностей частиц воды в кристаллических структурах.

§ 2. Недостающее звено в кристаллохимии силикатов — метасиликатное четверное кольцо $[Si_4O_{12}]$

В систематике кремнекислородных радикалов долгое время остро ощущалось отсутствие кольчатого метасиликата с островными четверными анионами $[SiO_3]_4^{2-} = [Si_4O_{12}]^{8-}$ *. Такое кольцо было, наконец, открыто В. И. Симоновым в силикате баотите $Ba(Ti, Nb)_8O_{16}Cl[Si_4O_{12}]$. Замечательно, что план этой тетрагональной структуры (рис. 73) весьма напоминает план нарсарсукита (рис. 74), но сама структура описывается в рамках не симморфной $[12]$ федоровской группы $I4/m$, но асимморфной — $I4_1/a$.

Катион Ba слишком велик, чтобы создать условия для ввода в действие закономерностей «Второй главы кристаллохимии силикатов». Кроме того, велики объем и соответственно значение атома Cl; поэтому ведущую роль для надлежащего приспособления SiO_2 (правила «Первой главы» или «Второй?») играют многочисленные катионы Ti(Nb), создающие вокруг осей 4_1 и 4_3 мотив из структуры рутила, в котором Ti-октаэдры сцеплены в вертикальные колонки своими горизонтальными ребрами на двух уровнях вдоль 4-ной оси (в центре рис. 73). Это сцепление (аналогичное колонкам из Al-октаэдров в трех модификациях Al_2SiO_5) определяет «обстановку» «Первой главы кристаллохимии силикатов», и как результат мы имеем одноэтажные четверные кольца с почти вертикальными наружными ребрами у Si-тетраэдров.

* Нужно отметить, однако, что подобное кольцо $[P_4O_{12}]$ уже давно было установлено в Al-метафосфате $4Al(PO_3)_3 = Al_4[P_4O_{12}]_3$ с ориентировкой четверных колец вокруг непересекающихся 4-ных зеркальных осей кубической ячейки (ср. со структурой граната; причем в Al-метафосфате расположение Al-октаэдров идентично их расположению в гроссуляре).

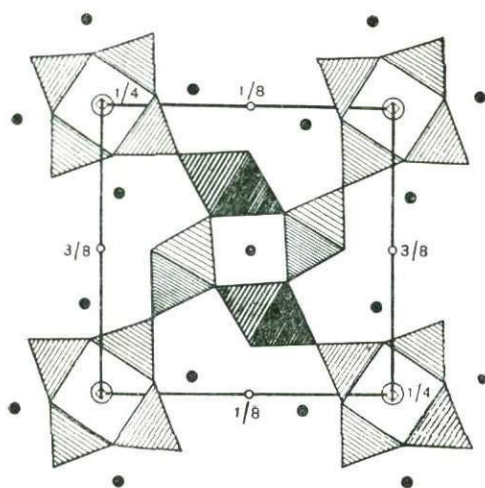


Рис. 73. Тетрагональная структура (план) баотита.

Вдоль центральной оси очень широкой тетрагональной ячейки выступает рутиловый мотив из Ti(Nb)-октаэдров. Вдоль наружных ребер тетрагональной призмы островные четверные кольца из тетраэдров $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, между которыми располагаются крупные атомы Cl. Возле сторон квадратной призмы находятся по два атома Ba. Показана $1/4$ элементарного квадрата. Посреди двух квадрантов — правые оси 4_1 , посреди двух других — левые 4_3 . Цифры — высота центров симметрии над плоскостью чертежа

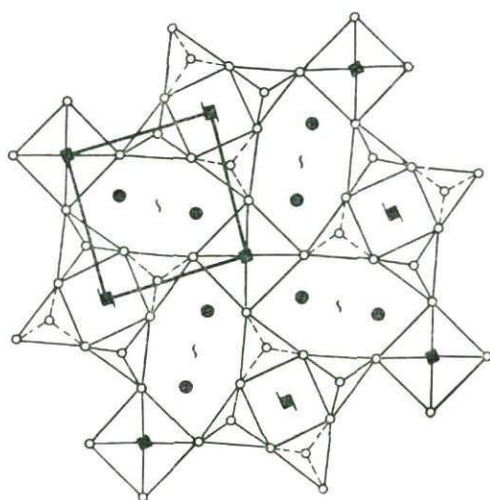


Рис. 74. Тетрагональная структура нарсарукита (план).

Цепочки из октаэдров вдоль боковых ребер элементарной призмы и вдоль ее оси, цепочки из четверных кремнекислородных колец $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$ вдоль винтовых осей 4_2 в серединах сторон элементарного квадрата. Шарики — атомы Na

Атомы Cl располагаются между каждой парой таких колец по мотиву, весьма напоминающему мотив в содалите. У каждого ребра тетрагональной призмы находятся по два катиона Ba внутри полости, очертания которой (сплюснутый десятиугольник) напоминают очертания соответствующих полостей в полевых шпатах и в апофиллите, если только не учитывать, что шесть сторон десятиугольника составлены не (Si, Al)-тетраэдрами, а Ti-октаэдрами. На рис. 73 приведена лишь четверть элементарного квадрата вокруг оси 4_1 . Через центры остальных четвертей проходят еще одна ось 4_1 и две оси 4_3 , которые связаны косыми трансляциями объемноцентрированной ячейки.

§ 3. Цинковый чкаловит — «алмазная» силикатная структура со взаимно перпендикулярными метасиликатными цепочками

Идея В. И. Вернадского о возможности и в минералогических объектах выделять дискретные (алюмо)кремнекислородные радикалы, т. е. достаточно сложные группы, которые способны целиком и с более или менее сохраняющейся геометрией «переходить» из одного минерала в другой, долгое время находила свое осуществление лишь в островных метасиликатных радикалах кольчатого строения $[\text{SiO}_3]_n$. Так, в этих очерках фигурировали шестерные кольца $[\text{SiO}_3]_6 =$

= $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, входящие, помимо берилла и кордиерита, также в диоптаз, турмалин и ловозерит. Четверные метасиликатные кольца $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ лишь недавно были установлены в баотите, кайнозите, а также в синтетическом соединении $\text{K}_4[\text{HSiO}_3]_4$.

Тройные кольца $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, найденные в бенитоите, катаплеите, вадеите, весьма вероятны в высокотемпературном волластоните и характерны для синтетических Ba- и Sr-метасиликатов и соответствующих метагерманатов. Однако в большом числе силикатов кремнекислородные радикалы бесконечны в одном, двух или трех измерениях, и этим обычно, заимствованному из органической химии представлению о радикалах ставятся препятствия и по существу, и просто психологические. Более или менее идентичны бесконечные в двух измерениях (алюмо)кремнекислородные сетки $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty\infty}$ и в слюдах, и в хлоритах, в частности в тальке, пиррофиллите, каолинах, антигорите, нонтроните.

Что касается бесконечных в одном измерении кремнекислородных радикалов, т. е. цепочек и лент, то вопросы изомерии подобных радикалов обусловлены существованием цепочек с общей формулой $[\text{SiO}_3]_{\infty}$, но с разными числами Si-тетраэдров в звене цепочки: от одного $[\text{SiO}_3]_1 = [\text{Si}_1\text{O}_3]$ до семи $[\text{SiO}_3]_7 = [\text{Si}_7\text{O}_{21}]_{\infty}$.

И лишь в отношении одного из изомеров, правда, основного для породообразующих силикатов, а именно: в отношении пироксеновой цепочки с двумя Si-тетраэдрами в звене $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}$ был показан факт вхождения этого кремнекислородного радикала в два существенно отличных минерала. В одном из них — обычном пироксене, например диопсиде $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ метасиликатные (пироксеновые) цепочки все параллельны друг другу и располагаются в двух этажах четырехслойной плотнейшей упаковки из атомов O, причем в кремнекислородный радикал уходят все входящие в формулу атомы Si и атомы O. В другом минерале — Na-титаносиликате рамзаите $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ — геометрически тождественные пироксеновым цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}$, также параллельные друг другу, располагаются в двух этажах шестислойной плотнейшей упаковки из атомов O, причем в кремнекислородный радикал уходят все атомы Si, представленные в формуле, но только две трети атомов O, т. е. развернутой формулой рамзаита становится $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3[\text{Si}_2\text{O}_6]$ с подчеркнуто выделенным пироксеновым радикалом в непироксеновом титаносиликате.

Выделенная из бериллиевого силиката эпидидимита $\text{Na}_2\text{Be}_2\text{Si}_6\text{O}_{14} \cdot (\text{OH})_2$ диметасиликатная (сдвоенная) лента $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty}$ повторилась в Na-цирконосилкате эльпидите $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кремнекислородные радикалы в этих двух минералах геометрически тождественны и все параллельны направлению вытянутости кристаллов.

В противовес обычному представлению о цепочечном радикале как о факторе, определяющем вытянутость минерала в одном направлении, представляется весьма интересным открытие в структуре синтетического (Zn, Cd)-метасиликата $\text{Na}_4(\text{Zn, Cd})[\text{Si}_2\text{O}_6]_2$ (Zn-чкаловита) метасиликатных цепочек $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ с периодом в два тетраэдра, т. е. пироксенового типа, но ориентированных поочередно в двух непараллельных направлениях под углом, близким к 90° . Две такие перекрещивающиеся цепочки изображены на рис. 75.

Структура Zn-чкаловита характеризуется «алмазной» федоровской (пространственной) группой симметрии $Fdd2$. В ее элементарном параллелепипеде (рис. 76) проходят четыре плоскости с «алмазным» скольжением в $1/4$ то одной диагонали псевдоквадратного сечения, то другой. Вдоль этих диагоналей

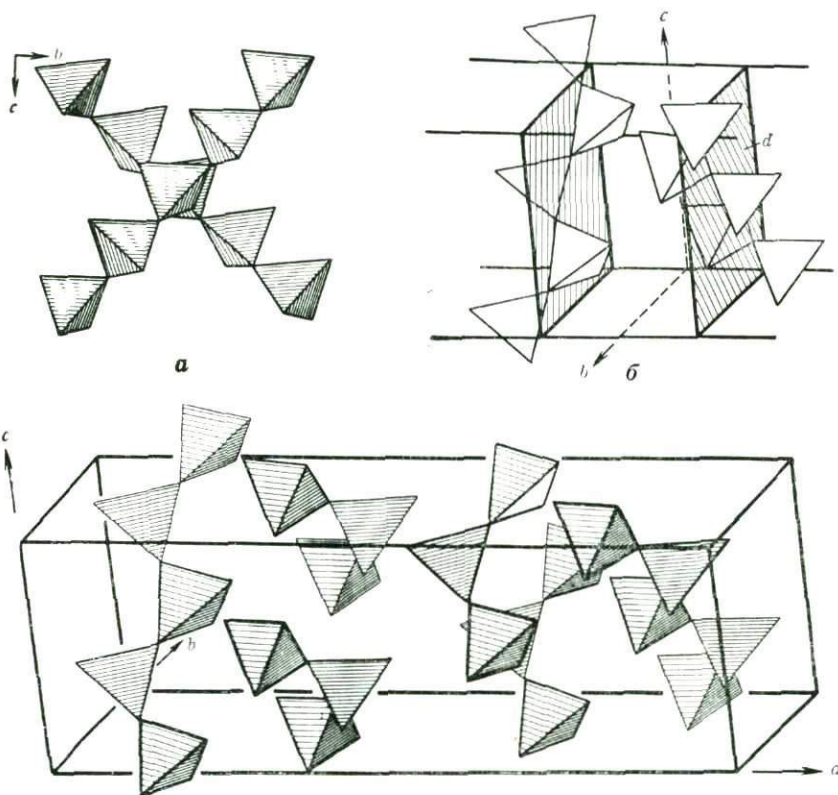


Рис. 75. Две перекрещивающиеся метасиликатные цепочки $[\text{SiO}_3]_\infty$ в структуре Zn-чкаловита. В каждой цепочке принадлежащие на период четыре тетраэдра связаны между собой «алмазными» плоскостями d :
 а — проекция yz ; б — аксонометрия

Рис. 76. Четыре метасиликатные цепочки $[\text{SiO}_3]_\infty$, принадлежащие на период a ячейки Zn-чкаловита и связанные друг с другом вторым семейством «алмазных» плоскостей, параллельных (010)

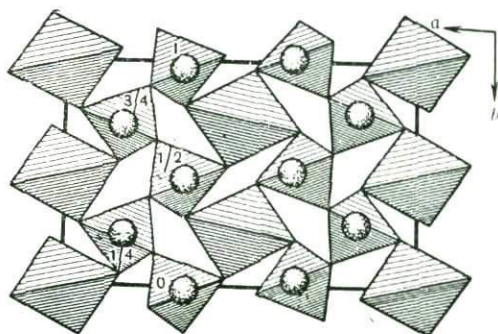


Рис. 77. Проекция xy структуры Zn-чкаловита. Крупные тетраэдры заселены Zn, мелкие — Si-тетраэдры, связанные в метасиликатные цепочки, взаимно перекрещивающиеся. Шарики — атомы Na, связанные теми же «алмазными» плоскостями d и располагающиеся выше каждого тетраэдра приблизительно на $1/2 c$. Изображена лишь половина элементарной ячейки $1/2 a \cdot b$

располагаются по четыре Si-тетраэдра, составляющих приходящийся на ячейку один инкремент каждой из четырех метасиликатных цепочек $[\text{Si}_4\text{O}_{12}] = 2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ пироксенового типа.

Перекрещивающиеся цепочки (рис. 77) скреплены атомами Zn (статистически чередующимися с атомами Cd) в характерных для Zn крупных кислородных тетраэдрах. Над каждым Si-тетраэдром на расстоянии $\sim 1/2c$ находится изображенный шариком атом Na. Из расположения его между двумя Si-тетраэдрами следует, что первичный координационный полиэдр вокруг Na — это вытянутый тетраэдр, чередующийся с Si-тетраэдром. Так как на период вдоль c приходится четыре Si-тетраэдра, следовательно, и атомы O в Zn-чкаловите распределены по четырем уровням. Если нижнее и верхнее ребро вытянутого тетраэдра вокруг Na считать на первом и соответственно на четвертом уровнях, то атомы O на втором и третьем уровнях так близко подходят к «средней линии» вытянутого Na-тетраэдра, что превращают его в восьмивершинник, подобный тому, который в «Спией книге» автора назван нормальным полиэдром для восьмерной координации и который там представлен в иллюстрациях циркона (ксенотима) и гипса, где он также чередуется с $\text{SiO}_4(\text{SO}_4)$ -тетраэдрами. В Zn-чкаловите, однако, атом Na довольно глубоко опускается в одну половину (нижнюю) восьмивершинника и таким образом снижается его координационное число до шести, а соответственный полиэдр превращается в гемиморфную фигуру с псевдоквадратным основанием, причем верх этой фигуры («конек») является нижним ребром ближайшего Si-тетраэдра. Таков же координационный полиэдр Na в теардите Na_2SO_4 .

Любителям микросталлографической симметрии на рисунках 75, 76 и 77 интересно будет разыскать еще одно семейство алмазных плоскостей, параллельных (010), которые согласно символу $Fdd2$ перпендикулярны оси ячейки [010] и связывают четыредвойко ориентированные кремнекислородные цепочки друг с другом.

§ 4. Зусманит

Y_6 слоистого с совершенной спайностью (0001) зусманита $\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg})_{13}[\text{Si}_{18}\text{O}_{42}] \times (\text{OH}, \text{O})_8$ геометрические

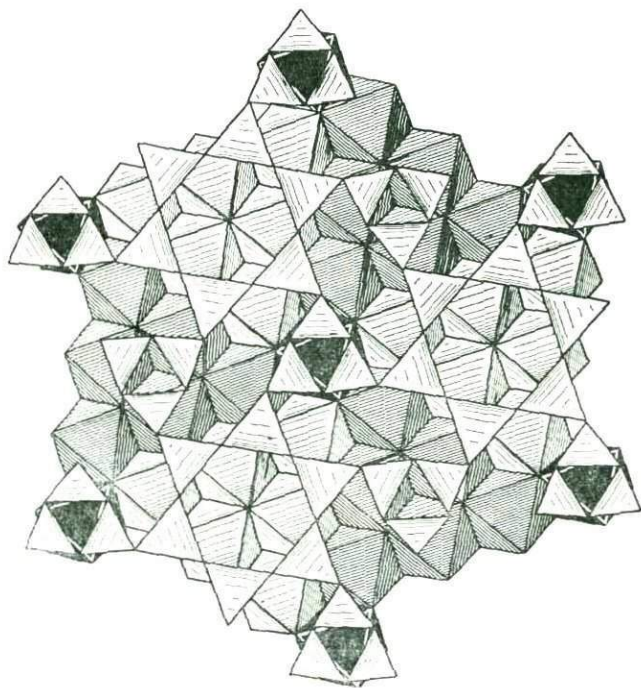


Рис. 78. Структура зусманита (план).

В проекции видны наложенные одно на другое шестерные кремнекислородные кольца и между ними тройные. В плотноупакованном слое из октаэдров выделены 13-е октаэдры (черные) для удобства различения деталей сохраняющей гексагональную симметрию схемы $13 = 1 + 6 + 6$

параметры и сердечник из (Fe, Mg)-октаэдр подобны параметрам и сердечнику обычных (Fe, Mg)-биотитов, одинакова роль и крупных катионов *K*, но сетки-кольчуги из кремнекислородных тетраэдров оказались трехэтажными.

Сетки-кольчуги талька, каолина, антигорита и всех слюд и хлоритов представляют собой бесконечную одноэтажную кружевную ткань из шестерных колец, причем каждый Si(Al)-тетраэдр одновременно участвует в трех кольцах, и следовательно, некоторому произвольно выбранному кольцу принадлежит на одну треть. Поэтому в сокращенной (на одно кольцо) формуле диметасиликатной сетки с шестерными кольцами указываются только два, а не шесть Si-тетраэдров: $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty\infty}$.

В зусманите гексагональное кружево — сетка из тетраэдров (две сетки на один слюдоподобный пакет, а лучше сказать, две сетки от соседних

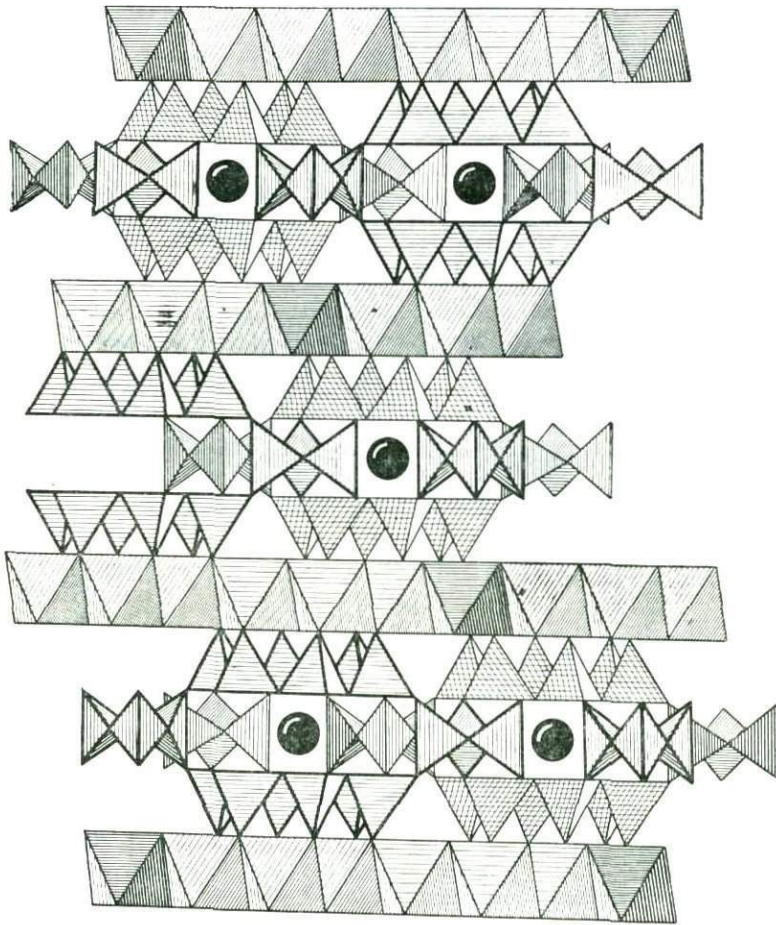


Рис. 79. Ортогональная боковая проекция зусманита. Опирающиеся на сердечник из (Fe, Mg)-октаэдров трехэтажные кремнекислородные сетки $[\text{Si}_{18}\text{O}_{42}]_{\infty\infty}$

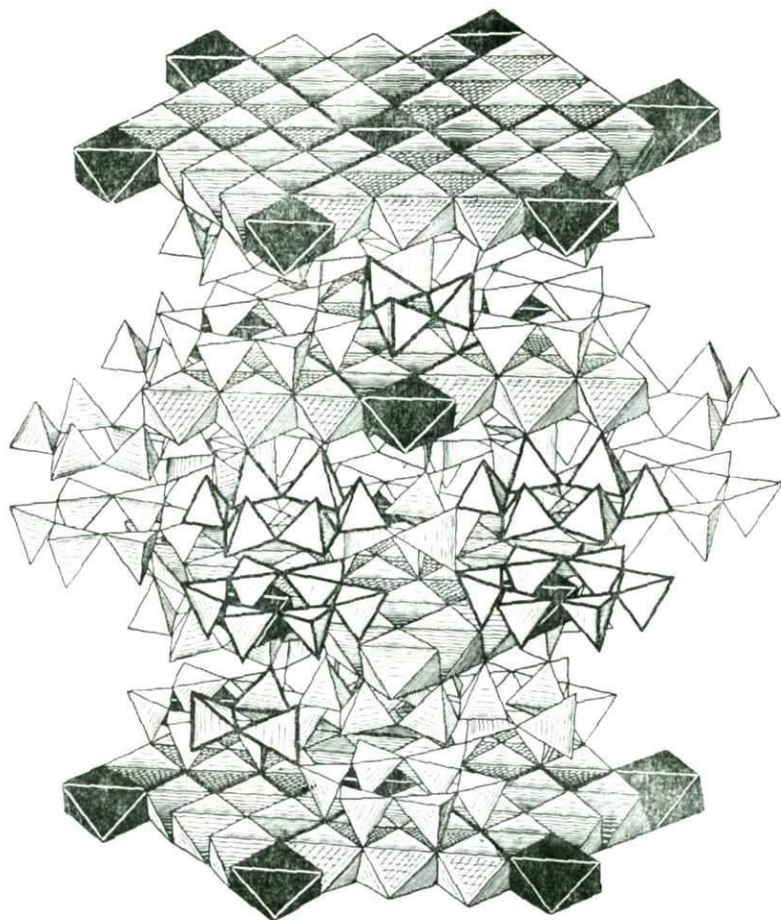


Рис. 80. Зусманит. Аксонометрия

сердечников) разрывается на дискретные шестерные кольца, которые пронизаны 6-ными осями (рис. 78). Между этими основными кольцами проходит двойное количество тройных осей *, на которые нанизываются также дискретные тройные кольца $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, каждое из которых связывает три пары (сверху и снизу) разорванных шестерных колец.

В составляющих средний этаж строенной сетки тройных кольцах используются для связи в единый радикал все четыре вершины каждого Si-тетраэдра **, тогда как в шестерных кольцах, как в одноэтажных, четвертые вершины связаны лишь с сердечником из (Fe, Mg)-октаэдров (опираются на них, рис. 79, 80). Результирующая формула трехэтажного сеточного кремнекислородного ра-

* Как между шарами плотноупакованного слоя.

** Две вершины связывают данный тетраэдр с двумя соседними в тройном кольце, две другие — с шестерными кольцами верхнего и нижнего этажей.

дикала: два шестерных кольца (верхнее и нижнее) плюс два тройных кольца, минус 12 атомов О, выпадающих при конденсации:



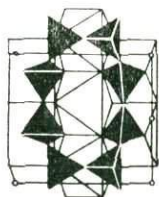
Если сокращенную формулу $[\text{Si}_3\text{O}_7]_{\infty\infty}$ представить в виде $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty\infty} + [\text{SiO}_2]$, то зусманитовую сетку можно назвать силифицированной. Силификация существенно уменьшает в слюдоподобном зусманите количество калия, катионы которого, как и в обычной слюде, размещаются между двумя шестерными кольцами, но в слюде катион К расположен между парой колец гексагонального кружева с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]$, тогда как в зусманите (см. рис. 79) один К соединяет два дискретных кольца с формулой $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, т. е. в зусманите количество атомов К (на одну и ту же площадь) сокращается в три раза.

Таким образом, спорадическое вхождение зусманитовых этажей в стопку из пакетов, какой мы представляем себе структуру слюды, особенно простым способом — без обращения к гидроксонию, позволяет объяснить обычный дефицит щелочей в гидрослюдах, иллитах и т. п.

Увеличившемуся (по сравнению с обычными биотитами) вдвое горизонтальному параметру a в зусманите должно бы соответствовать учетверенное число октаэдров в сердечнике, т. е. 12. Однако при условии сохранения гексагональной симметрии числу $1 + 2$ биотитового сердечника в зусманите с плотнейшей упаковкой соответствует $1 + 2 \cdot 6 = 13$ октаэдров, что и показано на рис. 78 выделением в плотноупакованном слое тринадцатого октаэдра, носителя тех ОН, которые центрируют шестерное кольцо, не участвуя ни в одном из Si-тетраэдров. Тринадцати октаэдрам в элементарной ячейке соответствуют два шестерных кольца и два тройных, т. е. формула зусманита будет:



Баланс валентностей для строго прочитываемой формулы оставляет место только для одного иона ОН, хотя аналогия с биотитом требует двух таких ионов. Исправляется формула, как в слюдах, заменой части Si на Al.



ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Кристаллохимия силикатов с крупными катионами

Глава VIII

ВВЕДЕНИЕ ВО «ВТОРУЮ ГЛАВУ КРИСТАЛЛОХИМИИ СИЛИКАТОВ»

§ 1. Пироксены, пироксеноиды и продукты их конденсации

Вслед за ксонотлитом $6\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$, являющимся слегка гидратированным волластонитом, была расшифрована структура и самого волластонита CaSiO_3 . Как это следует из плавного при 900°C перехода волокон первого в параллельные агрегаты второго при весьма близких порошковых рентгенограммах обоих минералов, соответствующие структурные изменения должны быть весьма простыми.

Было показано, что наиболее характерной чертой структуры ксонотлита являются двоянные кремнекислородные цепочки $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$ с кольцевыми восьмичленными звеньями. Параллельно этим цепочкам тянутся колонки из Са-полиэдров (октаэдры и тригональные призмы), в которых некоторые вершины заняты гидроксильными группами (ОН) (рис. 81).

Чтобы компенсировать происходящую в результате ухода частицы воды потерю в Са-полиэдрах одного аниона ($2\text{OH}^{1-} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$) ксонотлитовые кремнекислородные цепочки $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ расщепляются на две одинарные более тонкие. Разрыв этот происходит вдоль срединной плоскости симметрии первых (в проекции, в объемной модели по оси двоянной цепочки проходит ось 2-го порядка). Одна половина разорвавшейся цепочки опускается (рис. 82) относительно другой на высоту (лежащего за ними) Са-октаэдра, т. е. на полпериода b . Между ними остается только формальная кристаллографическая связь при помощи винтовой оси 2_1 (в проекции — плоскость скользящего отражения). Легко подсчитать, что если формула неразорвавшейся цепочки $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$, то формула тонких цепочек будет $2[\text{Si}_3\text{O}_9]$ или, проще, $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$. Требующийся для завершения одного из оторвавшихся от общей вершины Si-тетраэдра четвертый атом О предоставляется тем Са-октаэдром, у которого в ксонотлите в числе вершин были группы ОН, с предварительным освобождением от Н. Последний вместе с другой группой ОН (на место которой становится сохранившаяся О-вершина другого Si-тетраэдра) уходит в виде молекулы $\text{H}_2\text{O}(\text{SiO}_4 + \text{SiO}_3 \dots + 2\text{OH} = 2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O})$. Для осуществления этих компенсаций Si-тетраэдрам (соответственно и цепочкам) приходится в волластоните повернуться. Навстречу им поворачиваются и Са-октаэдры из соседней колонки (рис. 83).

Фронтальные проекции структуры ксонотлита и возникающей из нее при 900°C структуры волластонита (см. рис. 81 и 82) демонстрируют геометрическую тождественность половины кремнекислородной цепочки в неразорванной

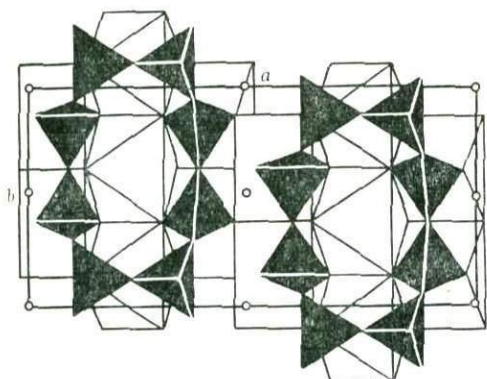


Рис. 81. Фронтальные проекции структуры ксонотлита с цепочками $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$ на фоне слоя из Са-полиэдров. Кружки — центры симметрии

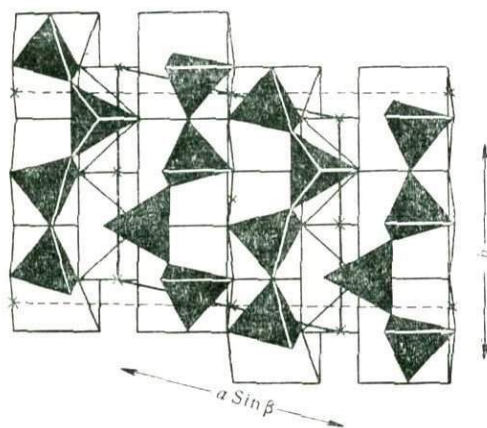


Рис. 82. Фронтальная проекция структуры волластонита с цепочками $[\text{SiO}_3]_\infty$ на фоне Са-полиэдров

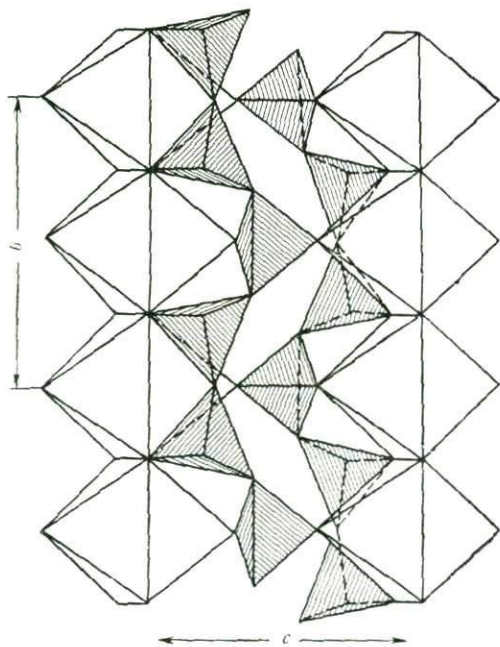
В волластоните весь кальций в октаэдрах. Если в ксонотлите Са-октаэдры и двойное число Са-призм соединены в бесконечные слой-стенки, параллельные (100), то для волластонита характерны дискретные ленты, в каждую из которых входит три колонки из Са-октаэдров подобно тому, что имеет место в куспидине, где лента составлена четырьмя колонками из Са-октаэдров (рис. 88), и в тиллите, в котором в каждую ленту входит лишь по две колонки из Са-октаэдров (рис. 89).

Как показано на рис. 82, в пироксеноиде — волластоните действительно имеются цепочки с пироксеновой формулой $[\text{SiO}_3]_\infty$, но с несколько измененным мотивом. Причина этого отличия та же, что в структурах куспидина — тиллита и ксонотлита, а именно: необходимость размерного согласования между крупными (с удлиненными ребрами) Са-октаэдрами и мелкими (с короткими

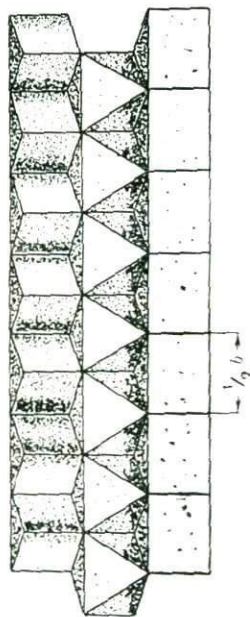
структуре ксонотлита с тонкой обособившейся цепочкой в волластоните. Однако видно различие во взаимной ориентации Са-полиэдров на заднем плане картины. В ксонотлите этим задним планом является стенка, составленная колонками Са-октаэдров, которые вытянуты параллельно кремнекислородным цепочкам и чередуются с колонками из Са-призм (рис. 84).

Как изменяется ориентация этих колонок при переходе от структуры ксонотлита к структуре волластонита, показано на двух торцовых проекциях (с лучом зрения вдоль оси каждого рода цепочек) ксонотлита и волластонита (рис. 85 и 86). Если средние колонки из октаэдров в обеих структурах различаются лишь поворотом, то в Са-призмах происходят более глубокие изменения.

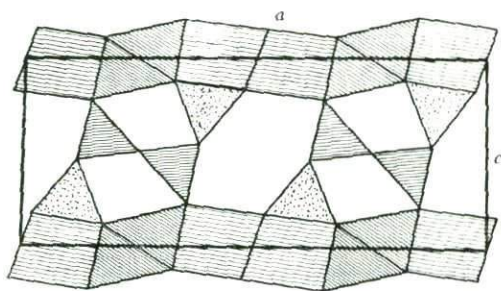
При повороте кремнекислородной цепочки общая вершина двух тетраэдров разного сорта (различно ориентированных) значительно приближается к атому Са внутри призмы, тогда как одна из вершин призмы очень далеко отходит от этого Са. Если соответственно провести соединительные линии, то мы придем к торцовой проекции структуры волластонита (рис. 87), из которой следует, что при превращении ксонотлит — волластонит Са-призмы не только поворачиваются, но и превращаются в октаэдры.



83



84

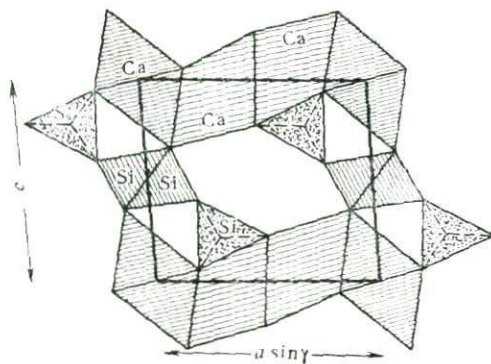


85

Рис. 83. Цепочки $[\text{SiO}_3]_{\infty}$ как соединительные между колонками из Ca-полиэдров

Рис. 84. Слой Ca-полиэдров в структуре ксонотлита: к колонке из Ca-октаэдров с двух сторон примыкают колонки из лежащих на ребре Ca-призм

Рис. 85. Торцовая проекция структуры ксонотлита



86

Рис. 86. Торцовая проекция структуры волластонита как производной от структуры ксонотлита

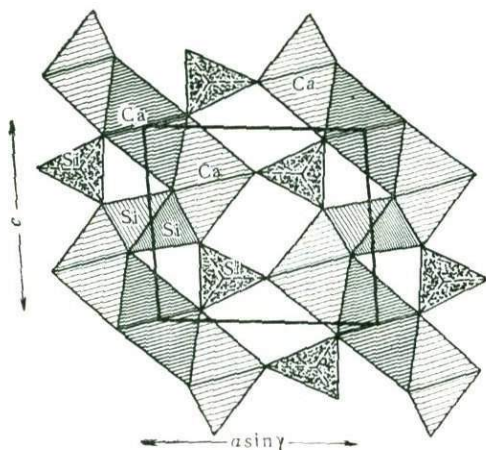


Рис. 87. Торцовая проекция структуры волластонита с тройными лентами из Са-октаэдров

ребрами) Si-тетраэдрами, что осуществляется путем спаривания SiO₄-тетраэдров в диортогруппы [Si₂O₇], которые в куспидине — тиллите остаются одиночными (островными), в ксонотлите соединяются поперечными группами [Si₂O₇], а в волластоните — одиночными (иначе ориентированными) SiO₄-тетраэдрами. В двух последних случаях возникают бесконечные кремнекислородные цепочки — ленты.

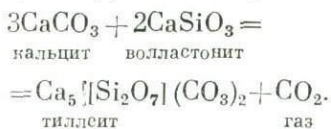
Схема из четырех типов бесконечных кремнекислородных цепочек, которая была приведена автором в «Очерке 25», сейчас должна быть заменена новой с шестью типами цепочек (рис. 90, а—е). Цепочки а, в, д имеют одинаковую формулу [Si₂O₃]_∞, но различаются геометрически: в цепочке а все тетраэдры направлены вершинами в одну сторону от оси (из атомов О) цепочки, в цепочке в тетраэдры ориентированы поочередно то в одну сторону от оси, то в другую, в цепочке д каждые два тетраэдра, направленные вершиной в одну сторону от оси, чередуются с одним тетраэдром, «смотрящим» в другую сторону. В sdвоенных цепочках б, з, е только что рассмотренные одинарные цепочки спариваются идущей параллельно оси цепочки плоскостью симметрии или 2-ной осью с выбросом части атомов О и с соответствующим изменением формулы, а именно: для цепочки б 2SiO₃—О = [Si₂O₅], для цепочки з 4SiO₃—О = [Si₄O₁₁] и для цепочки е 6SiO₃—О = [Si₆O₁₇]. Спаренные цепочки характерны для силлиманита, возможно, муллита² (б), амфиболов (з), ксонотлита (е). Одинарные цепочки установлены в медном метагерманате CuGeO₃ (а) в пироксенах и в рамзаите (в) и в пироксеноиде — волластоните (д).

Восстановление волластонита в правах цепочечного силиката после более полутора десятков лет «отлучения», вызванного появлением (не доказанной рентгенометрически) модели М. Барника (1935) с островными тройными кольцами [Si₃O₉], кладет конец чрезмерно осторожному отношению к соответствующей четверти треугольной диаграммы CaSiO₃—MgSiO₃—FeSiO₃, которое проявляется, например, в известной «Теоретической петрологии» Т. Барта (1952). Сейчас мы можем более спокойно обращаться к диаграммам CaO—MgO—SiO₂, CaO—FeO—SiO₂ Н. Боуена и др., фигурирующим хотя бы в «Магме» П. Ниггли.

Однако волластонит остается только пироксеноидом. При обработке HCl он в отличие от пироксенов не дает в осадке метасиликатного порошка, а образует гель, подобный ортосиликатному, точнее незосиликатному (островному). Легкость разрыва ксонотлитовых цепочек по центральным атомам О в поперечных группах [Si₂O₇]* позволяет думать, что сравнительно мало устойчивы

* Тем не менее ксонотлит, несмотря на большую близость к волластониту, при обработке HCl дает метасиликатный порошок (по В. С. Соболеву).

и другие связи между Si-тетраэдрами и что наиболее устойчивы лишь вертикальные (параллельные Ca-колонкам) диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, которые характерны для куспидина — тиллеита. Об этом свидетельствует одно из уравнений химии цементных материалов, приводящее (при $600\text{--}700^\circ\text{C}$) от волластонита к тиллеиту, в котором Ca-колонки соединены между собой послойно то диортогруппами, то группами CO_3 :



Это заключительная стадия серии процессов, начинающейся с хорошо известной реакции $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$.

При более простой реакции: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ кальцитовый каркас из связанных лишь общими вершинами Ca-октаэдров переходит в портландите в сплошные бруситоподобные слои из Ca-октаэдров. Эти слои соединены друг с другом водородными (гидроксильными) связями. В гидротермальной реакции (при $\sim 400^\circ\text{C}$) образования ксонотлита также возникают бруситоподобные слои из Ca-октаэдров, которые «прошиваются» прочными печочками $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$. В случае волластонита прошивание лент из Ca-октаэдров осуществляется цепочками $[\text{SiO}_3]_\infty$, на которые расчлениются SiO_2 -каркасы кремнезема при вышенаписанной реакции его взаимодействия с CO_2 . С повышением температуры сохраняются отдельные звенья швов в виде группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, усиливаемые в тиллеите двойным числом «стежков» из группы CO_3 .

Открытие новых видов кремнекислородных цепочек одновременно кладет конец существовавшей в кристаллохимии изоляции каркасных силикатов



Рис. 88. Торцовая проекция структуры куспидина

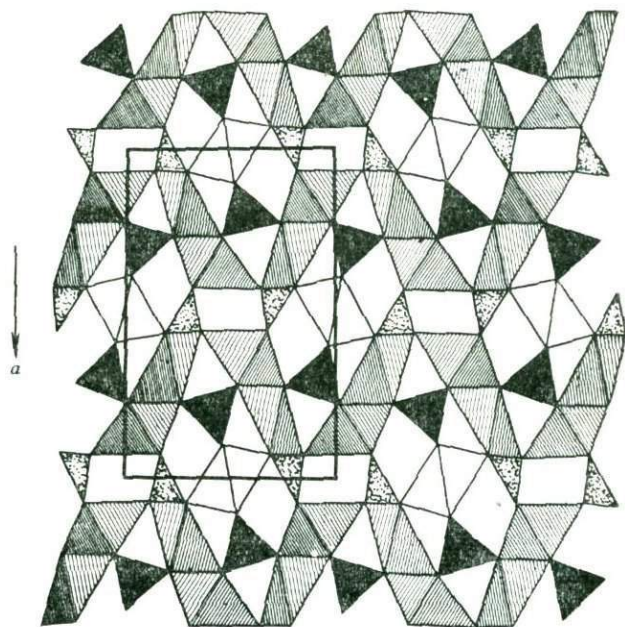


Рис. 89. Торцовая проекция структуры тиллеита

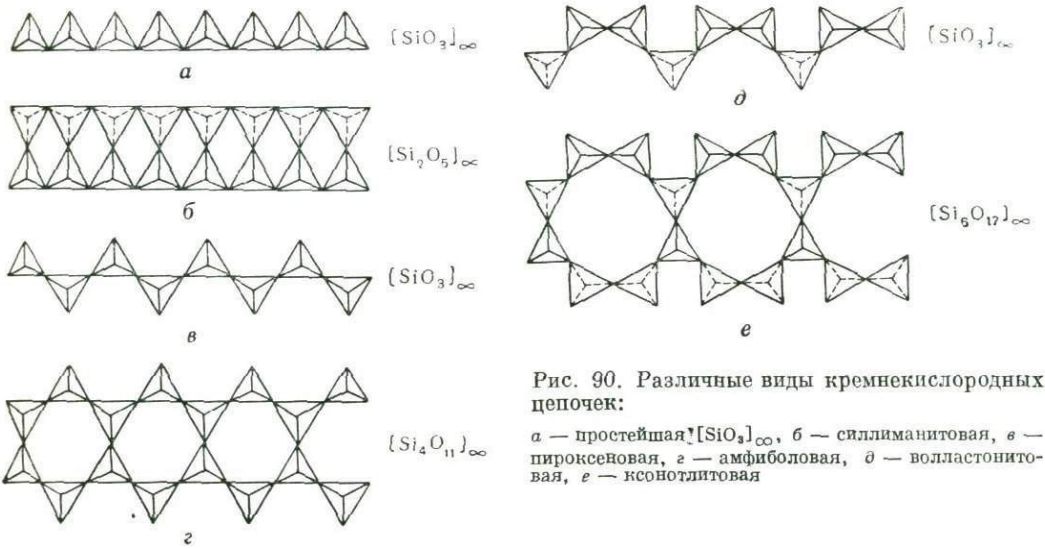


Рис. 90. Различные виды кремнекислородных цепочек:

a — простейшая $[\text{SiO}_3]_{\infty}$, *б* — силлиманитовая, *в* — пироксеновая, *г* — амфиболовая, *д* — волластонитовая, *е* — ксонотлитовая

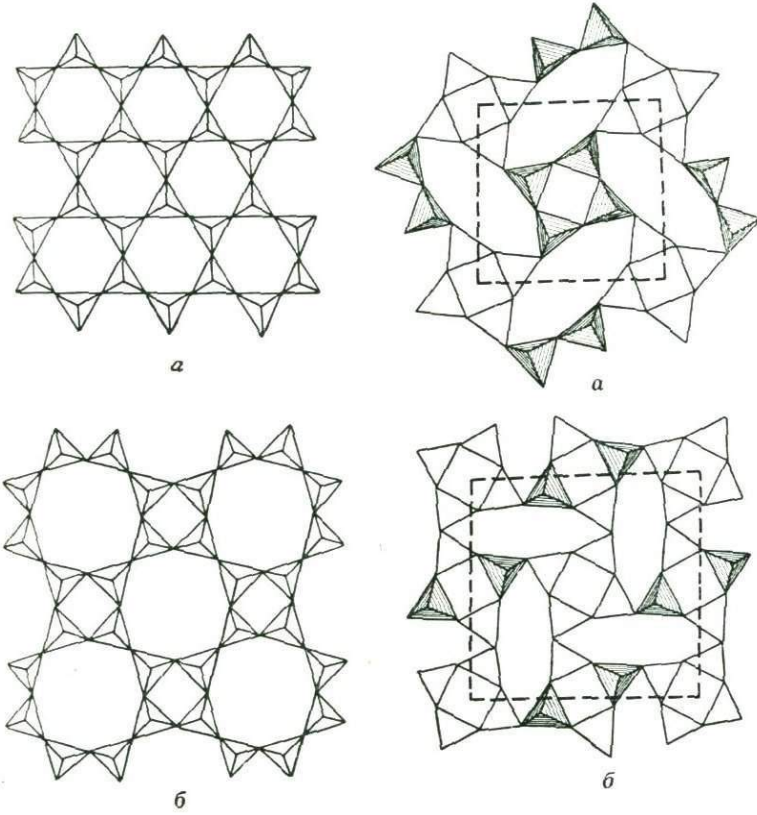


Рис. 91. Кремнекислородные сетки формулы $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$:

a — гексагональная, *б* — тетрагональная неискаженная

Рис. 92. Тетрагональные сетки: кремнекислородная в апофиллите (*a*) и (алюмо)кремнекислородная в скаполитах (*б*)

(лейкократовых, с малой плотностью) от иных силикатов, в частности от силикатов левой половины магматической вилки (меланократовых, с большой плотностью). В этой левой половине мы наблюдаем кажущуюся естественной в рамках плотнейшей упаковки анионов O конденсацию отдельных SiO_4 -тетраэдров сначала в пироксеновые цепочки, далее в амфиболовые со звеньями в виде шестерных колец и, наконец, в (слюдяно-хлоритовые) бесконечные в двух измерениях сетки с одинаковыми шестиугольными петлями с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$ (рис. 91, а) Если волластонитовую цепочку считать полиморфной разновидностью пироксеновой, то можно говорить об аналогичной ее конденсации в ксонолитовую ленту уже не с шестерными, а с восьмерными кольцами и далее, по аналогии с переходом амфибол — тальк, о продолжении процесса конденсации до бесконечной двухмерной сетки из восьмерных колец, в которой, однако, в силу законов симметрии для бесконечных мотивов восьмерные кольца должны чередоваться с четверными — квадратными при общей тетрагональной симметрии (рис. 91, б). При этом формула сетки, как легко увидеть, остается той же — $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$.

Большие пустые площади внутри восьмиугольников становятся причиной деформации сетки: квадратные петли сохраняют свою форму, сузившиеся восьмиугольные вытягиваются, располагаясь вокруг квадратных с сохранением осевой тетрагональной симметрии, но с потерей плоскостной симметрии (рис. 92). Такова тетрагональная кремнекислородная сетка в слоистой структуре апофиллита (а также в структурах египетской сини $\text{GaCu}[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ и джиллеспита $\text{BaFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$). Кремнекислородные тетраэдры этой сетки, расположенные вдоль 4-ной оси направлены свободными вершинами то в одну, то в другую сторону.

В результате сцепления тетрагональных сеток между собой мы без особого изменения их формы приходим к трехмерным каркасам — (алюмо)кремнекислородным вязям в тетрагональных скаполитах (рис. см. 92, б), псевдотетрагональных натролитах и в сохраняющих значительную долю тетрагональности полевых шпатах.

В пироксенах и в продуктах их кристаллохимической конденсации основными являются цепочки и слои из катионов Mg, которые изоморфно, и прежде всего по принципу близости ионных радиусов могут замещаться катионами Fe и элементов его семейства в Периодической системе, что и определяет меланократовую их характеристику. В пироксеноидах и в структурах, от них производных, центральную роль играют атомы Ca, для которых при их значительном радиусе возможности изоморфного замещения очень ограничены, что делает соответствующие производные структуры лейкократовыми. В них кремнекислородная сетка каркаса приспособлена к этим крупным катионам и может принять в себя другие катионы лишь в результате коренной перестройки с разрывом сетки (ср. с переходом волластонита в тиллеит) на парные группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ или одиночные $[\text{SiO}_4]$, как в эпидоте — цоизите.

§ 2. «Вторая глава кристаллохимии силикатов»

В первом параграфе было показано, что кремнезем SiO_2 и кремний Si, которые ведут себя так пассивно в обычном химическом анализе, столь же инертны и в земных минералах. Архитектурную основу всякого природного силиката составляет постройка (мотив) из других катионов, к которой лишь приспособляется узор (мотив) из кремнекислородных тетраэдров.

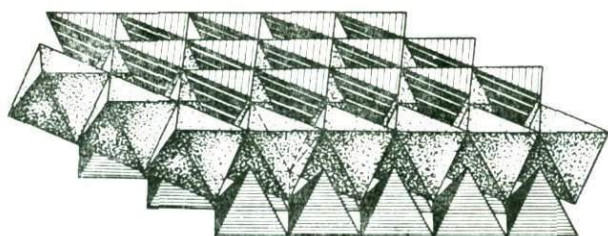


Рис. 93. Плотнейшая упаковка из октаэдров, проложенных двойным количеством тетраэдров в двух ориентациях

главой кристаллохимии силикатов». В этой «главе» основную роль играют катионы Mg, Al и вся темноцветная (меланократовая) группа элементов, их замещающих, в первую очередь Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Основные «приемы» приспособления к этим катионам тетраэдров SiO_4 определяются соизмеримостью (гольдшмидтовский термин) ребра Si-тетраэдра (2,55—2,75 Å) с ребром (Mg, Al)-октаэдра (2,7—2,9 Å). В результате этой соизмеримости все главные темноцветные (меланократовые) минералы земных пород представляют собой плотнейшую упаковку (большой частью кубическую) из атомов O(OH, F), в которой по сравнительно простым узорам октаэдрические пустоты заселены катионами Mg, Al(Fe, Ti), а тетраэдры — атомами Si или Al (рис. 93).

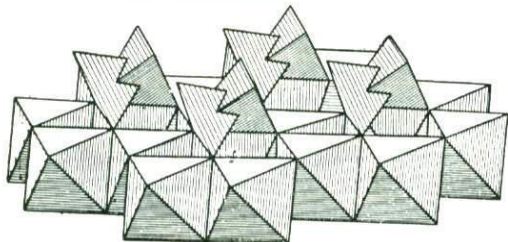
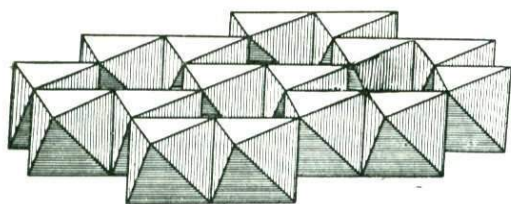
«Вторая глава кристаллохимии силикатов», которая активно строится на протяжении последних лет, связана с крупными катионами ($R \geq 1 \text{ \AA}$); это главным образом катионы Ca, Na, TR. Когда они находятся в кислородных октаэдрах, то ребра последних равны 3,7—3,8 Å, т. е. с ними ребро одиночного Si-тетраэдра несоизмеримо, и основной кремнекислородной «единицей» во «Второй главе кристаллохимии силикатов», соответствующей крупным катионам в октаэдрах, становится диортогруппа (прежняя «пирогруппа») $[Si_2O_7]$. Сумма продолжающих друг друга высот двух Si-тетраэдров составляет $\sim 4,0 \text{ \AA}$, т. е. действительно соизмерима (с небольшими поправками, о чем см. далее) с ребром (Ca, Na, TR)-октаэдра.

Сцепление тетраэдров в группе $[Si_2O_7]$ возможно по центросимметричному закону; подобная группа вписывается в (несколько вытянутый) октаэдр, сочетающийся в единой плотнейшей упаковке с другими (Ca, Na, TR)-октаэдрами, и мы приходим к структуре единственного упоминаемого в книге В. Л. Брэгга ** диортосиликата — редкого тортвейтита $Sc_2Si_2O_7$.

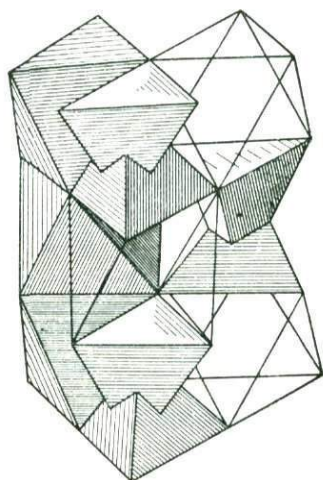
На рис. 94 читатель, знакомый с терминами «Очерков», увидит как в идеализированном тортвейтите «дырчатый» корундово-мусковитовый слой из Sc-октаэдров чередуется с карбонатным мотивом из октаэдров, в которые вписаны диортогруппы $[Si_2O_7]$. Слои чередуются в рамках двухслойной гексагональной плотнейшей упаковки.

* Ср. «Кристаллохимию» Г. Винклера, 2-е издание (Winkler) или «Минералогические таблицы» Г. Штрунца, 3-е издание, 1957 (Strunz).

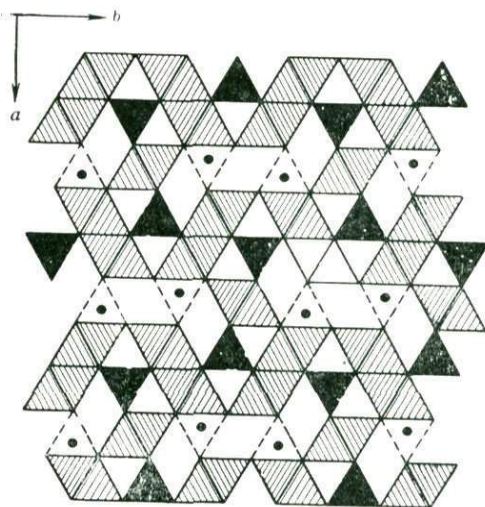
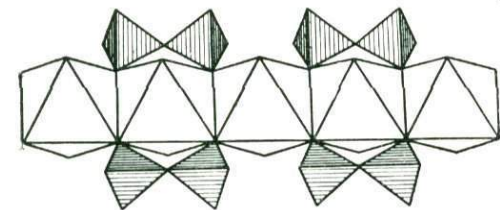
** Тортвейтит рассматривается и в большинстве «Кристаллохимий» и кристаллохимических глав «Минералогий».



94



95



98

Рис. 94. Структура тортвейтита $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (также $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$). В двухслойной гексагональной упаковке чередуются слои из Sc-октаэдров с корундо-мусковитовым мотивом и слой из групп Si_2O_7 , вписанных в октаэдры, с карбонатным мотивом

Рис. 95. Структура Ва-шпинели BaAl_2O_4 с крупными октаэдрами трех сортов: в одних атомы Ва, в другие вписаны группы Al_2O_7 , третьи — пустые.

Рис. 96. Тиллеитовая лента. Среди колонок из Са-октаэдров зажаты призмы с группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$

Рис. 97. Чередование в колонке Са-октаэдров, стягивающих группы Si_2O_7 , и свободных октаэдров

Рис. 98. Структура тиллеита $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{CO}_3)_2$ (идеальная)

Структурой, подобной тортвейтиту, обладает хорошо известный химику-аналитику магниевый фосфат $Mg_2P_2O_7$. Радиус Р настолько меньше радиуса Si, что в сравнении с первым Mg здесь играет роль крупного катиона. Наоборот, по сравнению с крупным катионом Ba становится мелким ион Al, и в структуре «бариевой шпинели» $BaAl_2O_4$ (рис. 95) крупные Ва-октаэдры чередуются со столь же крупными октаэдрами, в которые вписаны группы Al_2O_7 . И здесь соответствующая упаковка — плотнейшая гексагональная. Каждый из чередующихся двух слоев построен по ильменитовому мотиву, но вдоль 3-ней оси слои накладываются так, чтобы получалась непрерывная бесконечная колонка из Ва-октаэдров. В «Синей книге» автора (с. 140) изображена структура ZrP_2O_7 , в которой (в структурном типе ReO_3) чередуются Zr-октаэдры и октаэдры с вписанными группами P_2O_7 . Кубическая симметрия целого сохраняется по принципу структуры пирита: оси группы P_2O_7 проходят вдоль четырех перпендикулярных 3-них осей куба*.

Более обычно и, по-видимому, более удобно сцепление двух тетраэдров в диортогруппу не по центросимметричному закону, а с помощью (псевдо)-плоскости симметрии, в результате чего группа $[Si_2O_7]$ оказывается вписанной в тригональную призму. Можно также говорить о призме из шести атомов O, в которую вписан «двухъядерный» катион $Si-O-Si$.

Такая призма, однако, не очень удобна для совместной упаковки с октаэдрами вокруг крупных катионов, поэтому способы ее сочетания с октаэдрами не могут отличаться разнообразием. Для целого ряда (Ca, Na)-силикатов характерна «готовая» структурная деталь, радикал, инкремент, изображенный на рис. 96 и названный нами по минералу, в котором он впервые был обнаружен, тиллеитовой лентой. Ромбы рис. 96 представляют собой торцовые октаэдры от бесконечной колонки из поставленных на ребро Ca-октаэдров. Сами колонки перпендикулярны плоскости рисунка. Боковыми ребрами своих октаэдров колонки связаны в гофрированную стенку с общим направлением вдоль оси *b*. Зачерненные треугольники — это группы $[Si_2O_7]$ (катионы $Si-O-Si$), вписанные в тригональные призмы, которые зажаты между Ca-октаэдрами, так что по высоте колонок слои октаэдров с зажатой призмой (группой) $[Si_2O_7]$ чередуется со слоем Ca-октаэдров без групп $[Si_2O_7]$ (рис. 97). В соседних полуволнах гофрированной стенки из Ca-колонок призмы (группы) $[Si_2O_7]$ могут находиться либо на одном уровне, либо поочередно на соседних или разных уровнях (в разных структурах).

В структуре самого тиллеита описанные ленты дискретны и соединены между собой добавочными Ca-октаэдрами (колонками) и группами CO_3 (светлый треугольник с точкой, как это показано на более схематическом рис. 98, а с искажениями, характеризующими реальную структуру, — на рис. 89). На период повторяемости вдоль оси *a*, перпендикулярной к стенке, приходится две тиллеитовые ленты и два соединительных слоя из Ca-октаэдров плюс CO_3 -группы, а всего шесть слоев из Ca-октаэдров с шестью соединяющими их слоями из атомов O. На одну полуволну гофрированной стенки приходится $Ca_5[Si_2O_7] \times (CO_3)_2$.

В структуре куспидина тиллеитовые ленты непосредственно примыкают друг к другу. Возможны два способа их прикладывания, указанные на рис. 99. В природе осуществлено второе решение (рис. 99, б), при котором двухчленные звенья стенок из Ca-октаэдров, характерные для тиллеитовых лент, продолжая

* На всех соответствующих рисунках группы $Si_2O_7(P_2O_7)$ показаны в виде тетраэдров, прорезающих друг друга. Это сделано для удобства собирания соответствующих моделей из обычных правильных октаэдров, а не вытянутых, какими они должны быть для лучшего соответствия с группами $Si_2O_7(P_2O_7)$.

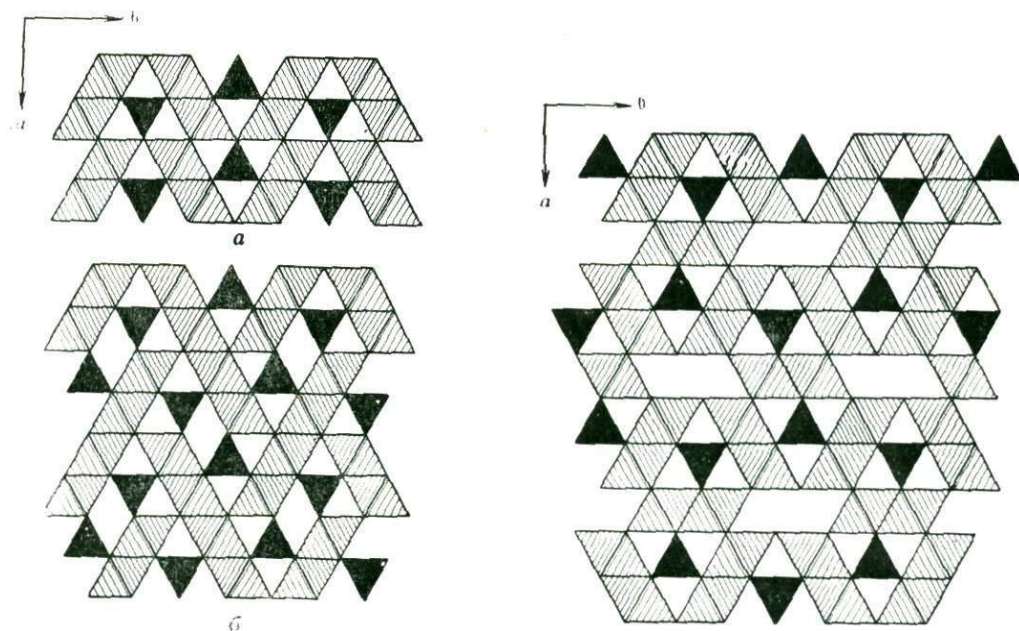


Рис. 99. Два варианта структуры куспидина $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$:

a — с двухчленными и *б* — с четырехчленными звеньями из Ca-октаэдров

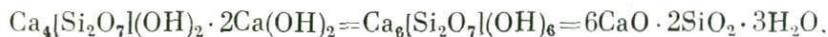
Рис. 100. Структура гидрата трехкальциевого силиката $\text{TSH} = \text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \times 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ (идеальный вариант)

друг друга до четырехчленных звеньев, при этом еще заходят одно за другое, что создает впечатление о большей прочности постройки.

Рассчитанная по чертежу формула куспидина $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$, как нетрудно увидеть, одновременно будет и формулой тиллеитовой ленты, если только помнить, что в инкременте нужно считать не три кислородных слоя, а два, точнее один и две половины, которые при конденсации дадут единый слой, общий для двух лент. На каждый кислородный слой приходится четыре атома O(F). Девятый атом O — центральный в группе $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ — в этот счет не входит.

В тиллеите два атома F(OH) из формулы куспидина заменены на два O из группы CO_3 . Третий атом O плюс три O из второй группы CO_3 создают четверку атомов O для третьего слоя, в который попадает пятый атом (октаэдр) Ca. Таким образом, развернутой формулой тиллеита с выделенной куспидиновой «молекулой» (тиллеитовой лентой) будет $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$.

В структуре одного из главных цементных силикатов — гидрата трехкальциевого силиката (TSH, на языке цементщиков) тиллеитовые ленты («молекулы» куспидина) также соединены между собой третьим слоем с двумя «молекулами» $2\text{Ca}(\text{OH})_2$, четыре гидроксильные группы которых создают третий кислородный слой, а два атома Ca — третий слой из октаэдров (рис. 100). Таким образом, формулу TSH можно записать так:



В первой формуле выделена тиллеитовая лента («молекула» куспидина), а группа $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выведена в «боковую цепь». Третья формула — классическая, из окислов, с отношением $\text{Ca} : \text{Si} = 3 : 1$.

Описанные структуры были приведены для иллюстрации положения, что ту роль, которую играют (одиночные) тетраэдры SiO_4 в структурах, составленных главным образом из $\text{Mg}(\text{Fe})$ - и Al -октаэдров в структурах из $\text{Ca}(\text{Na}, \text{TR})$ -октаэдров выполняют диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Если $\text{Ca}(\text{Na})$ не в октаэдре с 12 ребрами, а, например, в закрученном кубе с его 16(8) ребрами, то два таких ребра могут укоротиться до соизмеримости с ребром SiO_4 -тетраэдра и в структуре граната мы имеем характерные цепочки из чередующихся Ca -полиэдров и отдельных SiO_4 -тетраэдров. То же характерно и для «нормальных» полиэдров с координационным числом 8 в структурах циркона ZrSiO_4 — ксенотима YPO_4 и ангидрита CaSO_4 . Один из простейших приемов приспособления Ca -октаэдра к одиночным Si -тетраэдрам — это замена одной половины октаэдра на тригональную призму, в результате чего получается полиэдр с координационным числом 7, у которого одно ребро призмы может быть немного короче других, причем с этим ребром и сцепляется ребро Si -тетраэдра, например, в структуре сфена CaTiSiO_5 . Примерно таким же образом осуществляется приспособление Ca -полиэдра к восьмерной координации в структуре диопсида.

Еще одной любопытной иллюстрацией этого положения являются структуры берилла и миларита. Если, согласно идее о подчиненной роли в структурах силикатов кремнекислородных радикалов по отношению к основному мотиву из ведущих катионов, за последние в берилле $(\text{Be})\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, считать атомы Al в октаэдрах, в миларите $\text{K}(\text{Be}_2\text{Al})\text{Ca}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ — атомы Ca в их более крупных октаэдрах, то с первыми соизмеримы одиночные SiO_4 -тетраэдры, а со вторыми — двухэтажные группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Замыкаясь в кольца, первые дают шестерное одноэтажное кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, вторые — шестерное же, но двухэтажное, формула которого

$$\frac{\text{Si}_6\text{O}_{12+6\cdot 0,5}}{\text{Si}_6\text{O}_{12+6\cdot 0,5}} = \text{Si}_{12}\text{O}_{30}$$

В высокотемпературной миларитоподобной модификации кордиерита с такими же точно двухэтажными кольцами $(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{30}$, очевидно, решающая роль принадлежит Ca -катионам.

§ 3. Кремнекислородные цепочки и ленты «Второй главы кристаллохимии силикатов»

Идя тем же путем, что и в «Первой главе кристаллохимии силикатов», мы должны от «одиночных» групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ перейти прежде всего к аналогам двух типов метасиликатных радикалов — цепочкам, замыкающимся в кольца, и цепочкам бесконечным.

Примеры Ca -силикатов с группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, сконденсированными в двухэтажное шестерное кольцо $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] \rightarrow (6\text{Si}_2\text{O}_7 - 6\cdot 2\text{O})$, уже были рассмотрены: это миларит и высокотемпературный кордиерит — осумилит. Двухэтажное шестерное кольцо, равно как и весьма вероятные двухэтажные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ и $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$, можно изобразить общей формулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$, где $n = 3, 4, 6$.

С бесконечной цепочкой, которая аналогична пироксеновой, мы имеем дело в структуре пироксеноида — волластонита CaSiO_3 . Стержнями и этой

структуры являются бесконечные колонки из поставленных на ребро Са-октаэдров. Как и в купсидине, каждый второй октаэдр колонки связан (сцеплен) сразу с обоими тетраэдрами группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Однако, поскольку высота группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, равная 4,1—4,2 Å, больше ребра Са-октаэдра (3,7 Å), то группа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ искажается, стягивается, приближаясь по размеру к Са-октаэдру. Противоположное же ребро призмы, в которую группа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ вписана, наоборот, удлиняется, «задирается» кверху и книзу настолько сильно, что создается возможность связать между собой две последовательные (вдоль колонки) группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ всего лишь одним Si-тетраэдром, как это и показано на рис. 101, а.

Не следует быть слишком ригористичным в проведении аналогии: $\text{Mg} - \text{SiO}_4 - \text{Ca} - \text{Si}_2\text{O}_7$. В пироксеноиде — волластоните мы имеем на один период повтораемости (вдоль оси колонки) два Са-октаэдра и три Si-тетраэдра; одну диортогруппу и одну ортогруппу. На рис. 101, б показан и другой «способ» получения пироксеноидной цепочки, когда она связана не с ребрами Са-октаэдра, а с его одиночными вершинами. Тетраэдр SiO_4 между свободными O-вершинами двух последовательных (в одной колонке) Са-октаэдров стягивает их настолько, что между следующей парой O-вершин может поместиться лишь более длинная спаренная группа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (в самом волластоните кремнекислородные цепочки связаны с соседними колонками из Са-октаэдров обоими рассмотренными способами).

Если более известная пироксеновая цепочка в периоде (звене) имеет два Si-тетраэдра, направленные свободными вершинами в разные стороны от оси цепочки (рис. 102, а), то в периоде (звене) пироксеноидной цепочки три Si-тетраэдра: два ориентированы вершинами в одну сторону, третий — в другую (см. рис. 102, б). Общую формулу $[\text{SiO}_3]$, характеризующую как пироксеновую цепочку, так и пироксеноидную (волластонитовую), мы можем уточнить: в одном случае писать $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$, а в другом — $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$, или даже $[\text{Si}_{1+1}\text{O}_6]_\infty$ и $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$.

Торцовые сечения обеих структур с цепочками (пироксена и пироксеноида; рис. 103, а и б) сходны между собой. В них мы видим четыре этажа из полиэдров (и столько же слоев из атомов O), расположенных по централизованному закону. Нечетные этажи (1-й, 3-й, 5-й) составлены строеными колонками из октаэдров (толщиной в три октаэдра), в четных же находятся цепочки из Si-тетраэдров. В обеих структурах при луче зрения вдоль оси цепочки видны два Si-тетраэдра каждой цепочки, но в случае пироксена (см. рис. 103, а) это действительно два тетраэдра, составляющие звено, тогда как в пироксеноиде — волластоните за одним из Si-тетраэдров прячется еще один Si-тетраэдр из того же звена*. Наиболее ярко различие проявляется в проекции с лучом зрения, перпендикулярным к плоскостям слоев (этажей); это не только неодинаковые числа тетраэдров в звене, но и различные мотивы «основных» стержней структуры: зигзагообразные цепочки из Mg-октаэдров в пироксенах (рис. 104, а;

* Рис. 103, б кажется сильно отличным от рис. 87, также изображающего торцовое сечение ячейки волластонита; в действительности это одно и то же, но на рис. 103, б ячейка центрирована, чтобы легче было ее сопоставлять с всегда центрированной ячейкой пироксена. При правильной установке моноклиной структуры пироксена его ячейка обязательно будет центрирована, но для триклинного волластонита можно ограничиться примитивной ячейкой. Если триклинные параметры примитивной ячейки волластонита $a = 7,88$, $c = 7,07$, $b = 7,27$ Å; $\beta = 95^\circ 16'$, то для центрированной его ячейки $a_1 = a + c$, $c_1 = a - c$, т. е. $a_1 = 10,5$ Å, $c_1 = 11,04$ Å и $b_1 = b$.

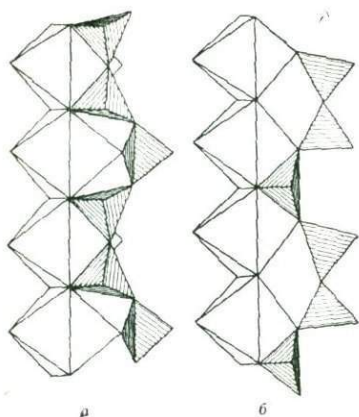
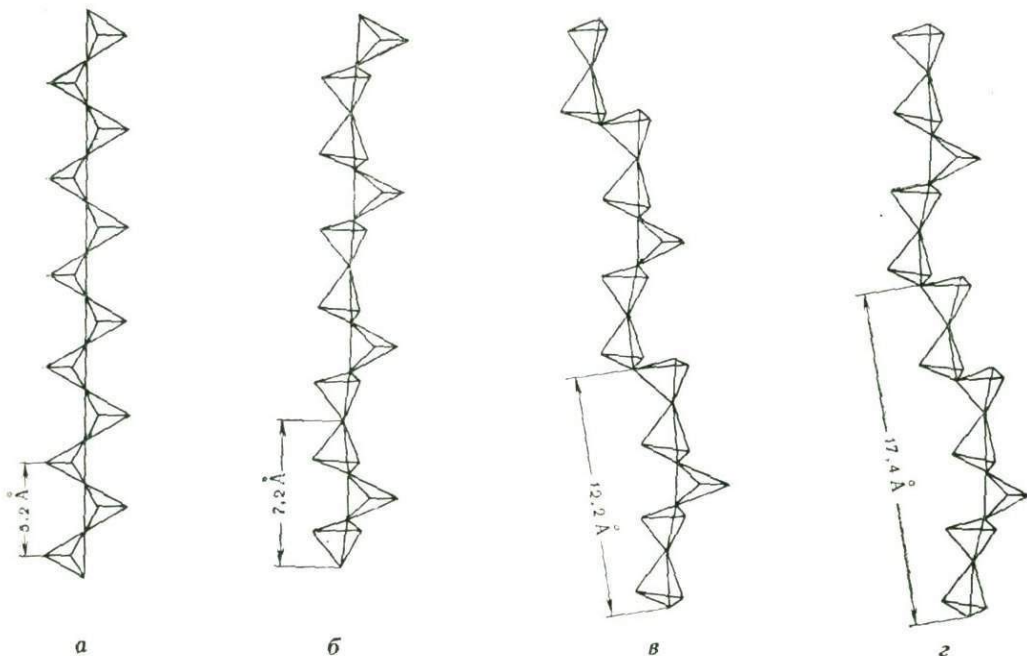


Рис. 101. Возникновение пироксеноидной цепочки $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_{\infty}$:

a — избыточная высота групп Si_2O_7 по сравнению с ребром Ca-октаэдра, *b* — стяжение группой SiO_4 свободных вершин соседних Ca-октаэдров в колонке

Рис. 102. Различные известные формы метасиликатных цепочек с общей формулой $[\text{SiO}_3]_{\infty}$:

a — пироксеновая со звеном $[\text{Si}_2\text{O}_6]$, *б* — пироксеноидная $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, *в* — родонитовая $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$, *г* — пироксмангитовая $[\text{Si}_4\text{O}_{21}]$



ср. с рис. 80 в «Синей книге» автора), и прямолинейные, цепочки-колонки из Ca-октаэдров в волластоните (рис. 104, б).

Еще в 1942 г. было указано и в 1949 г. подтверждено, что, кроме пироксенов, пироксеновые цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}$ с совершенно одинаковой геометрией являются характерной особенностью Na-титаносиликата рамзаита $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$. В 1956 г. то же было показано и для Fe-карфолита. Менее уверенно это можно утверждать в отношении Na-метасиликата. Такое разнообразие структур с одним и тем же радикалом $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}$ обусловлено преимущественно первичным выделением пироксенов из магмы в отличие от более поздних продуктов конденсации пироксеновых радикалов, т. е. амфиболов и тальков (и вообще

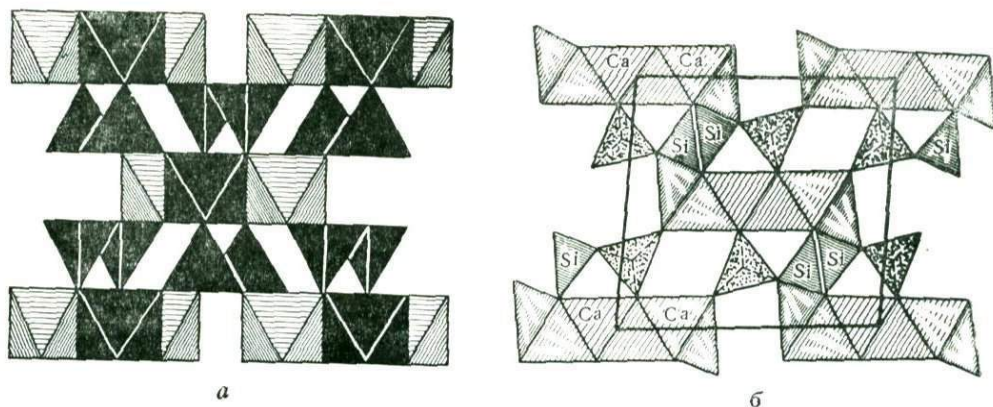


Рис. 103. Торцовые сечения через структуры цепочечных метасиликатов. В нечетных этажах — ленты из октаэдров, в четных — ленты из Si-тетраэдров: а — пироксен $MgSiO_3$; б — пироксенонид $CaSiO_4$

пластинчатых слоистых силикатов). Наоборот, гидротермальное происхождение минералов группы волластонита обуславливает первоначальное выделение минералов с кремнекислородными радикалами — конденсатами волластонитовых цепочек (см. далее), и сами волластонитовые цепочки фигурируют особенно часто лишь в однообразных продуктах разрушения (возникающих, например, при прокаливании цементных гидросиликатов) и поэтому не могут создать разнообразных минералов*.

Из пироксеновых цепочек (если трактовать вопрос сначала чисто геометрически) мы с помощью зеркальной плоскости получаем амфиболовую ленту (см. рис. 90, в и г). Соответствующая лента — двоякая волластонитовая цепочка создается с помощью горизонтально лежащей 2-ной оси (что не дает большого различия в плоской проекции, рис. 90, д и е); она названа ксонолитовой по имени минерала, в котором была открыта. Так как выполняющая геометрическое соединение линия симметрии (след плоскости, 2-ная ось) проходит через атомы O, то соответствующим химическим процессом будет конденсация, которая из двух звеньев (инкрементов) пироксеновой цепочки $[Si_2O_6]_{\infty}$ по уравнению $2Si_2O_6 - O = \dots$ создаст инкремент амфиболовой ленты $[Si_4O_{11}]_{\infty}$, а из звена (инкремента) волластонитовой цепочки $[Si_3O_9]_{\infty}$ по уравнению $2Si_3O_9 - O = \dots$ создаст инкремент ксонолитовой ленты $[Si_6O_{17}]_{\infty}$, точнее $[Si_{4+2}O_{17}]_{\infty}$.

Хотя в инкремент амфиболовой ленты, как это видно из рис. 90 в и г, входят только четыре Si-тетраэдра, характерной чертой в этой ленте вы-

* Впервые на вероятность в β -волластоните цепочки указанного типа $[Si_{2+1}O_9]_{\infty}$ было указано в 1954 г. К. Дорнбергер-Шифф, Ф. Лйбау и Э. Тило, которые исходили из близости параметров ячеек β -волластонита $(CaSiO_3)_x$, соли Маддреля $(NaPO_3)_x$ и $(NaAsO_3)_x$. Существование же в последнем соединении цепочечного радикала $[As_{2+1}O_9]_{\infty}$ выявилось уже в первых стадиях анализа (за счет большого атомного номера As по сравнению с Na и O) и окончательно подтвердилось работами Ф. Лйбау в 1956 г. Наша расшифровка β -волластонита появилась в начале 1956 г. и была следствием за год ранее расшифрованной нами же структуры ксонолита, причем были полностью отмечены все приоритетные заявки немецких авторов.

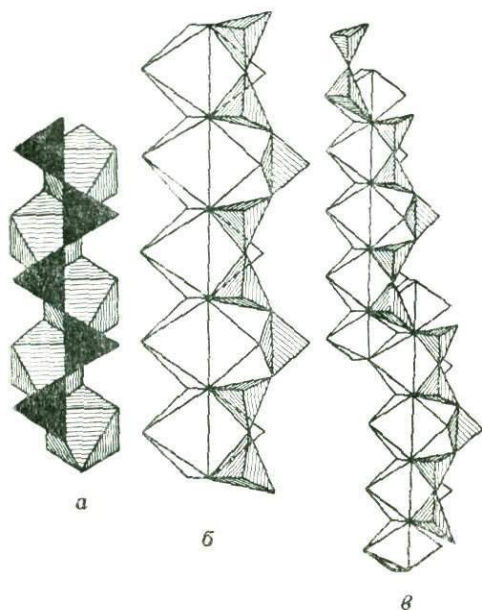


Рис. 104. Взаимосвязь форм метасиликатных цепочек $[\text{SiO}_3]_\infty$ с мотивами соответствующих цепочек из катионных октаэдров: а — в пироксенах, б — в пироксеноидах, в — в родоните

Как было сказано, большое число Са-гидросиликатов (цементных) при высоких температурах превращается в ориентированные волокна волластонита. Почти все они волокнистые или пластинчатые, легко разделяются на волокна и вдоль оси волокна имеют волластонитовый (ксонотлитовый) период повторяемости $\sim 7,2-7,3 \text{ \AA}$, т. е. равный длине двух ребер Са-октаэдра.

При низких температурах основной характеристикой по меньшей мере некоторых из них становятся ксонотлитовые ленты, с которыми, таким образом, хочется связать и ряд цементных свойств. Помимо ксонотлита, для которого существует полное структурное определение (см. рис. 105, а), ксонотлитовые ленты участвуют в структуре фошагита, гиллебрандита, различных тоберморитов. В одних цементных силикатах они входят в виде самостоятельных радикалов, в других конденсируются, но четко сохраняют индивидуальность.

Структуры ксонотлита, фошагита и гиллебрандита имеют так много общих черт, что мы помещаем их изображения рядом на рис. 105, а—в). Если параметры ячейки ксонотлита а, б, с, то у фошагита те же б и с, а у гиллебрандита те же а и б. Обе последние структуры получаются «известкованием» ксонотлита — введением в структуру $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (портландита):



В фошагите добавочное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ минимальное.

ступают шестерные кольца и точно так же при известковании с шестью Si-тетраэдрами в ксонотлитовых лентах кольца восьмерные (мостики из двух Si-тетраэдров в начале кольца и в конце его трансляционно идентичны).

Структура ксонотлита (рис. 105, а) значительно отличается от структуры амфибола. Ее ячейка не центрирована и в ней только два этажа; причем один из этажей составлен непрерывной стенкой (а не лентами) из Са-полиэдров. Существенно, что все ленты $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$ тождественны друг другу (а не двух ориентаций, как в амфиболе и даже в волластоните).

Подобно тому, как в амфиболах к атомам О из ленты $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ присоединяются дополнительные группы ОН, не входящие в кремнекислородный радикал, но, очевидно, являющиеся результатом гидратации потерянных было при конденсации атомов О по реакции: $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}$ (тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$), точно таким же образом гидроксильные группы дополняют и радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ в ксонотлите $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$.

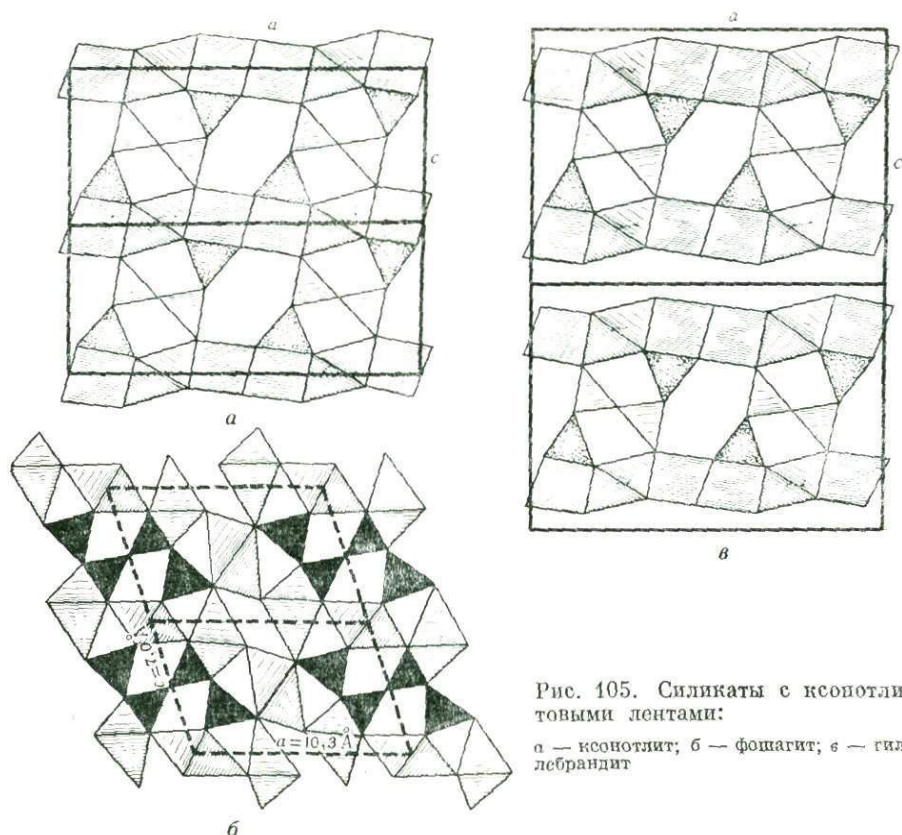


Рис. 105. Силикаты с ксонотлитовыми лентами:

а — ксонотлит; б — фосфagit; в — гиллебрандит

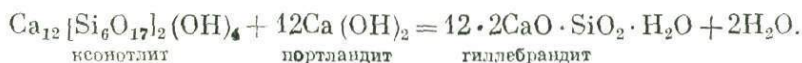
Как видно на рис. 105, б, «молекулы» $\text{Ca}(\text{OH})_2$ внедряются в виде добавочных Ca -октаэдров между ксонотлитовыми лентами, тем самым увеличивая размер a и не меняя двух других. Это внедрение позволяет сплошной стенке из Ca -поллиэдров в ксонотлите распадаться на ленты с тремя колонками из Ca -октаэдров, подобно тому, как это происходит в волластоните и широксенях.

Совершенно очевиден результат термической обработки фосфagита. По уравнению

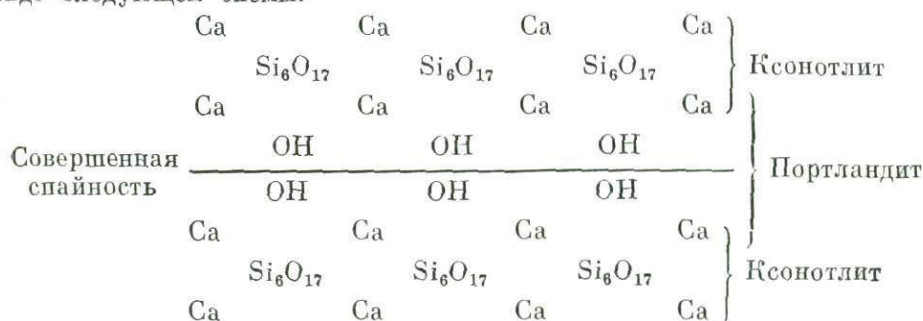


это будут ориентированные (параллельно оси b фосфagита) волокна волластонита плюс свободная известь, что весьма характерно для термического поведения фосфagита.

Иначе обстоит дело в наиболее просто синтезирующемся цементном гидросиликате — гиллебрандите. С ксонотлитом у него одинаковые размеры a и b , а размер c оказывается суммой размеров c ксонотлита и портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$; в виде такой же суммы можно представить и химическую формулу гиллебрандита:



Это простое уравнение, конечно, нельзя прочитывать в смысле буквального существования в гиллебрандите двух сортов «молекул». На рис. 105, в дана (несколько схематизированная) модель гиллебрандита, сравнение которой с моделью ксонотлита (рис. 105, а) показывает в чем дело. В ксонотлите непрерывный слой (стенка) из Са-полиэдров принадлежит одновременно двум слоям с ксонотлитовыми кремнекислородными лентами. В гиллебрандите каждый слой с ксонотлитовыми лентами имеет и сверху и снизу по собственному слою из Са-полиэдров. Вершины Са-полиэдров, расположенные со стороны ксонотлитовых лент, заняты атомами О, остальные — группами ОН, которые с помощью гидроксильных связей, как в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ связывают между собой ксонотлитовые пакеты. Перерезая эти не слишком сильные связи, проходит совершенная спайность гиллебрандита. Рисунок 105, в можно изобразить в виде следующей схемы:



Таким образом, входящие в формулу гиллебрандита «молекулы» портландита оказываются двумя «полумолекулами»: $\text{Ca}_{0,5}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0,5}$, между которыми проходит спайность портландита.

Если промежуточный портландитовый слой будет содержать $2 \cdot 0,5 + n$ «молекул» $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то мы будем говорить о прорастаниях или срастаниях гиллебрандита с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, с чем приходится иметь дело достаточно часто.

Гиллебрандит — один из немногих гидросиликатов, который при прокаливании дает не волластонит, а неориентированные кристаллики Са-ортосиликата, что происходит в две ступени. Подобно тому, как при 550°C портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ начинает диссоциировать, так при температуре 500°C начинается распад гиллебрандита по уравнению:



и затем при более высокой температуре вместо ориентированных волластонитовых волокон остаются беспорядочные зерна Са-ортосиликата:



Весьма большое число термических и рентгеновских характеристик целого ряда Са-гидросиликатов, используемых как в этом очерке, так и в последующих, собрано в вышедшем под редакцией Дж. Бернала специальном справочнике по Са-силикатам*.

* В области несиликатных структур до сих пор не установлено ни одной структуры с двойными цепочками-лентами. Аналогами пироксенов указаны MgGeO_3 , RbPO_3 , LiAsO_3 и $\text{NaLi}(\text{BeF}_3)_2$; аналогами пироксеноидов — помимо уже фигурировавших NaPO_3 и NaAsO_3 , также NaBeF_3 .

§ 4. Кремнекислородные сетки, строящиеся на основе волластонитовых цепочек и ксонотлитовых лент

По числу тетраэдров, составляющих звено (период повторяемости) в цепочке $[\text{SiO}_3]_{\infty}$, немецкие авторы называют пироксеновую цепочку — двухзвенной (Zweierkette), волластонитовую — трехзвенной (Dreierkette), родонитовую — пятизвенной (Fünferkette), пироксмангитовую — семизвенной (Siebenerkett). В двух последних названиях нет особой нужды, но первые два позволяют говорить об амфиболовых и ксонотлитовых лентах, как о двухзвенной (Zweierdoppelkett) и трехзвенной (Dreierdoppelkett) * лентах и соответственно о двух родах сеток: двухслойных (Zweierschicht) и трехслойных (Dreierschicht).

Первый род сеток — это хорошо известные кремнекислородные сетки из структур талька, каолина, слюд, хлоритов. Они возникают (при отальковании амфиболов) путем конденсации — обобществления крайних атомов О у двух рядом расположенных (по закону плоскости симметрии) амфиболовых лент при бесконечном продолжении такой конденсации в направлении, перпендикулярном к оси ленты. Легко видеть, что при этом попутно образуются (рис. 106) дополнительные амфиболовые ленты, «зажатые» между соседними первоначальными лентами. В получающейся сетке уже невозможно различить ленты исходные и вновь образовавшиеся. Вся сетка целиком составлена из шестиугольных колец (петель).

Такая удача — простота получающейся сетки связана с геометрической особенностью правильных шестиугольников, позволяющей заполнить ими без пропуска всю плоскость. Это геометрически невозможно с восьмиугольниками, поэтому в качестве соответствующей ксонотлитовым лентам сетки (Dreierschicht) обычно приводят мотив из восьмиугольных петель, чередующихся с четырехугольными (рис. 107). Большие восьмиугольные кольца деформируются — сжимаются таким образом, что сохраняются и

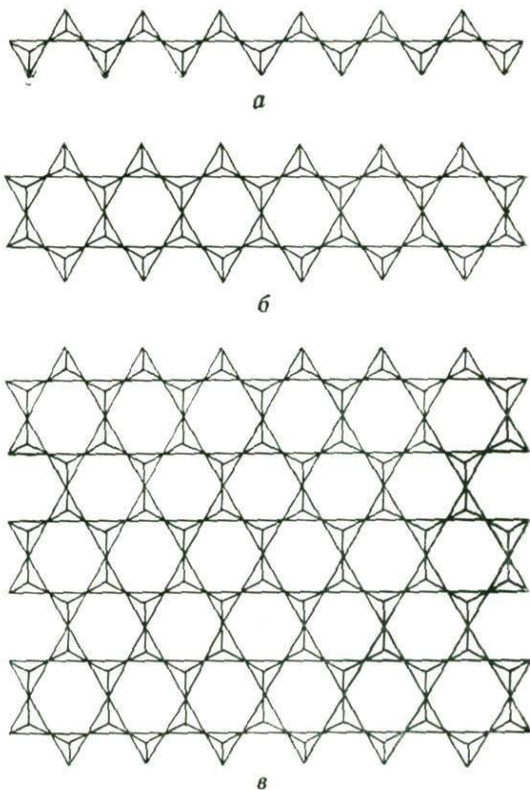


Рис. 106. Плоская сетка с шестичленными кольцами из Si-тетраэдров (б) как продукт конденсации пироксеновых цепочек (а) и амфиболовых лент (б)

* На рисунке 105, кроме двойных и тройных цепочек и лент, нами показаны также и однозвенные цепочки и ленты (Einerkette и Einerdoppelkette).

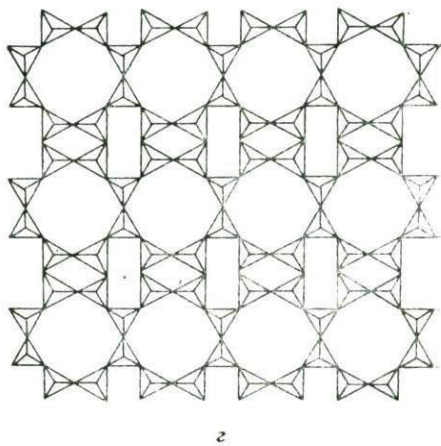
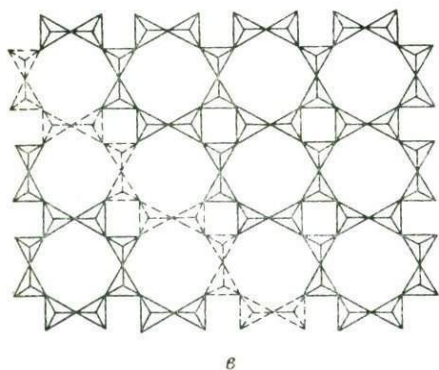
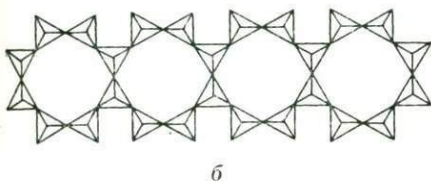
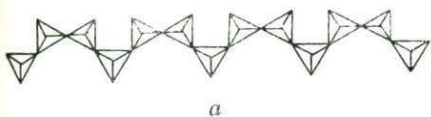
четырёхугольные кольца, и тетрагональная симметрия всего мотива. Мы получаем апофиллитовую сетку (рис. 108), характерную для тетрагональной слюды — апофиллита (а также и для джиллеспита). Апофиллитовые сетки редки, но в результате их конденсации в третьем измерении мы приходим к каркасам полевых шпатов, скаполитов, цеолитов и других минералов (соединений), в которых это чередование восьмерных колец с тетрагональными выступает особенно характерно.

Апофиллитовая сетка не может возникнуть в результате простой конденсации ксонотлитовых лент, поскольку в последних восьмичленные кольца не чередуются с четверными. Указанный Ф. Либав прямолинейный прием конденсации ксонотлитовых лент (см. рис. 107, *з*) кристаллохимически неэстетичен и нарушает принцип экономичности природных мотивов (три сорта колец: восьмерные, шестерные и четверные). Но если ксонотлитовые ленты конденсировать по закону плоскости скольжения, то мы получим сетку, в которой также без добавочных мостиков (рис. 109) восьмерные кольца чередуются с двойным числом пятичленных, подобно тому, как это имеет место в мелилите. Такие сетки (если исходить из размеров ячеек) характерны для слоистых Са-силикатов группы окенита, трускоттита, гиролита и др.

Само собой разумеется, что у всех изображенных нами как двухслойных (Zweierschicht), так и трехслойных (Dreierschicht) сеток одинакова валовая «диметасиликатная» формула: $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty\infty}$.

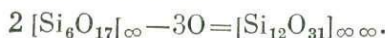
В двух изображенных нами мотивах (Dreierschicht)-сеток, сконденсированных из ксонотлитовых лент, на одно восьмичленное кольцо

Рис. 107. Два продукта конденсации волластонитовых цепочек (*а*) и ксонотлитовых лент (*б*): идеальная апофиллитовая сетка с добавочными мостиками $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (*г*) и теоретический продукт без мостиков (*з*)



приходится два невосемичленных кольца. По-видимому, согласно тому, что было сказано о ксонотлитовых лентах, восьмерные кольца выгодны для структур с крупными катионами, и в весьма распространенных слюдоподобных тоберморитах из тех же ксонотлитовых лент строятся сетки — также (Dreierschicht)-сетки, в которых на одно четырехчленное кольцо плюс одно шестичленное приходится три восьмичленных. Это достигается расположением конденсирующихся ксонотлитовых лент на двух уровнях, в результате чего сетка становится гофрированной или плиссированной. Подробности плиссировки видны из рисунков 109 и 110, дающих соответственно торцовое (торцы ксонотлитовых лент) сечение трех плиссированных слоев и вид сетки сверху. К сожалению, из этих проекций видно не так хорошо, как из пространственной модели, что попутно возникающие и ориентированные перпендикулярно к плоскости рис. 110 добавочные ленты состоят поочередно: одна из чередующихся колец шестичленного и четырехчленного, другая же только из восьмерных колец, откуда и вытекает указанное соотношение восьмерных колец и невосемьмерных.

При налезании одного кольца на другое сокращается период a в плоскости ксонотлитовых лент перпендикулярно к их оси, а именно: в полтора раза. Кроме того, в процессе конденсации объединяются не только две пары крайних (в плоскости ленты), но и одна пара налезавших друг на друга вершин. Это приводит к несколько отличной формуле тоберморитовой сетки:



В результате выявления кремнекислородного радикала экспериментальная формула тоберморита (после удвоения) приобретает рациональный вид:

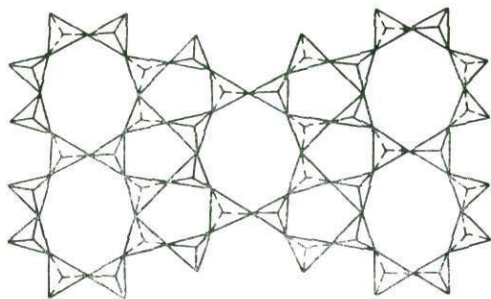


Рис. 108. Окенитовая сетка из тетраэдров как результат конденсации ксонотлитовых колец с помощью плоскостей скольжения

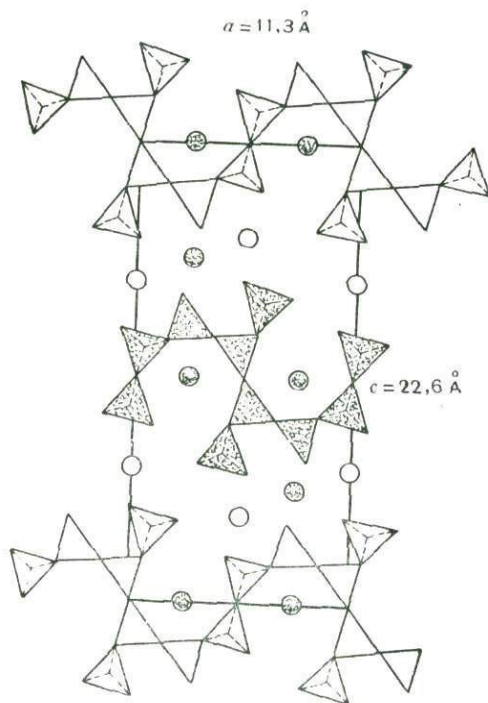


Рис. 109. Тоберморит. Торцовая проекция, луч зрения вдоль оси сконденсированных в плиссированную сетку трех ксонотлитовых лент. Кружки — катионы Ca. Молекулы межпакетной H_2O не показаны

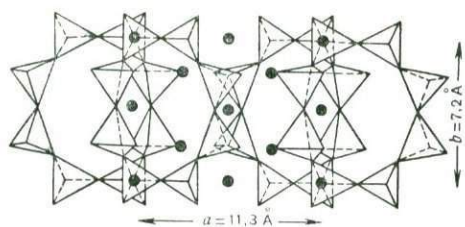
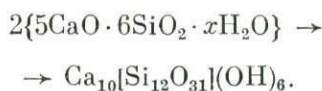
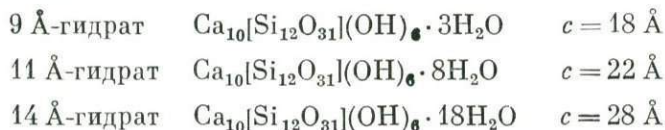


Рис. 110. Тоберморит. Механизм плиссировки — взаимного наложения ксонотлитовых колец



То, что мы написали, это постоянная часть тоберморита. Нормально для него характерны значительные количества воды; число молекул H_2O увеличивается скачкообразно и соответственно скачкообразно возрастает параметр c (при неизменных a и b), а именно:



Как видим, стоящие перед словом гидрат числа ангстремов являются половинами параметра c и отвечают межплоскостному расстоянию d_{002} той линии на порошковой диаграмме, по которой всегда различаются основные три тоберморита (прочие дебаевские линии определяются главным образом параметрами a и b и почти не изменяют своего положения на порошковой рентгенограмме), что свидетельствует о более или менее фиксированном положении около плиссированных Si-сеток как атомов Ca (показанных кружками), так и гидроксильных групп OH (не показанных).

При высоких температурах ($\sim 750^\circ \text{C}$) тобермориты с потерей воды превращаются в параллельно ориентированные волокна волластонита подобно ксонотлиту или фошагиту. «Ксонотлитовая природа» тоберморита характерно сказывается в поразительном сходстве инфракрасных полос поглощения у двух минералов (ксонотлита и тоберморита) в области 8—15 μ . Для тоберморита, однако, характерна еще полоса 6,2 μ , которая обычно связывается с межпакетной H_2O и действительно отсутствует у ксонотлита.

Все указанные пластинчатые Ca-гидросиликаты в согласии со своим «геометрическим» происхождением при прокаливании дают ориентированные волокна волластонита, что невозможно для апофиллитовых сеток.

Глава IX

КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ «ВТОРОЙ ГЛАВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ СИЛИКАТОВ»

§ 1. Новые страницы «Второй главы кристаллохимии силикатов»

Основной причиной для разделения кристаллохимии силикатов на две «главы» послужило несоответствие, «несоизмеримость» (по В. М. Гольдшмидту) ребра одиночного тетраэдра SiO_4 с ребрами октаэдров [вокруг крупных катионов

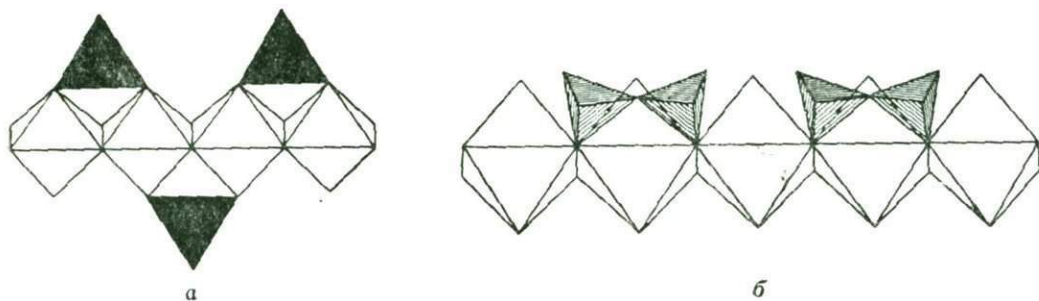


Рис. 111. Элементарные силикатные кирпичи (единицы) в кристаллохимии силикатов: ортогруппы $[\text{SiO}_4]$ в «Первой главе» (а) и диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ во «Второй главе» (б)

и прежде всего вокруг «лейкократовых» Ca, Na, K, в противоположность Mg-, Fe-, Al-октаэдрам, ребра которых соизмеримы с ребрами Si-тетраэдра (рис. 111, а).

Простейший способ согласования (когда одно лишь изменение координационного числа, как это характерно для Ca в флюорите или в гроссуляре, почему-либо невозможно) использует диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в качестве основных кремнекислородных единиц, обычно вписывающихся в тригональную призму, вертикальные ребра которой более или менее соизмеримы с ребрами крупных октаэдров вокруг Ca, Na. Ребро призмы 4,2 Å тогда как ребро (Ca, Na)-октаэдра 3,6—3,8 Å.

В целях лучшего приспособления тригональная призма претерпевает некоторое искажение (см. рис. 111, б) сокращающее одно ребро призмы до нужного размера, но соответственно удлиняющее одно или два других ребра (до 4,6 Å), что уже делает призмы несоизмеримыми даже с ребрами крупных октаэдров. Если, однако, две диортогруппы соединить между собой одиночным SiO_4 -тетраэдром, то сумма $4,6 + 2,7 = 7,3$ Å как раз даст удвоенное ребро Ca-октаэдра (см. рис. 101, а). Этот мотив чередования групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ с вошедшими и во «Вторую главу» ортогруппами $[\text{SiO}_4]$ лежит в основе первых кремнекислородных цепочек и лент «Второй главы кристаллохимии силикатов» с согласованием в периоде двух Ca (Na)-октаэдров и трех Si-тетраэдров. Цепочка, изображенная на рис. 101, а, характерна для волластонита $\text{CaSiO}_3 = \text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$. Лента, которая получается в результате сдвигания волластонитовой цепочки двойной осью, проходящей через свободные вершины одиночных SiO_4 -групп в волластонитовой ленте, характерна для ксонотлита $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ (см. рис. 81).

Выше было показано, что ксонотлитовые ленты лежат в основе сетчатых образований в слоистых цементных Ca-гидросиликатах: окенитах, тоберморитах и пр.

В ксонотлитовой ленте спарены только ортогруппы, но не диортогруппы, и все центры Si-тетраэдров восьмиугольного кольца лежат (более или менее) в одной плоскости. Если две одинарные волластонитовые цепочки соединить таким образом, чтобы сцеплялись своими свободными вершинами все три Si-тетраэдра элементарного звена (одна диортогруппа плюс одна ортогруппа), то мы приходим к еще одному типу кремнекислородных лент, который показан на рис. 112, б и в котором из каждых шести Si-тетраэдров четыре (их центры) остаются в одной плоскости, а два вынесены на другой уровень.

Если формула инкремента (повторяющейся единицы) в ксонотлитовой

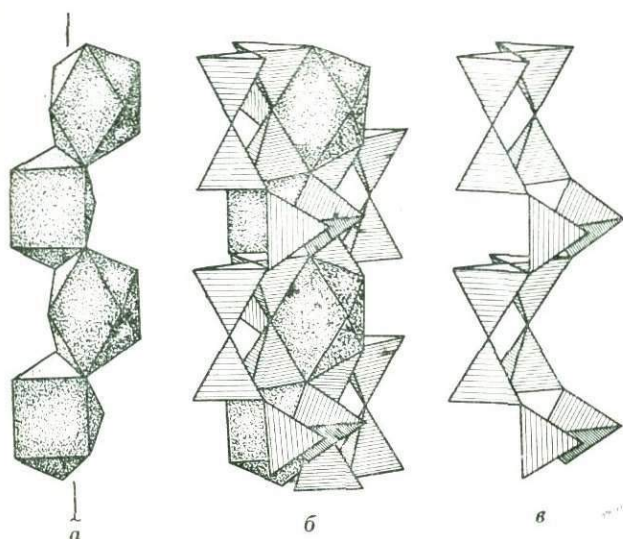


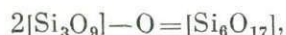
Рис. 112. Основные структурные мотивы в эпидидимите:

a — бесконечная колонка из закрученных кубов вокруг катионов Na; *b* — механизм сцепления колонки с лентой; *в* — эпидидимитовая лента из Si-тетраэдров

терная структура из таких кубов — это металлическая фаза CuAl_2 . Среди минералогических объектов закрученные кубы особенно четкие в гранатах: в grosсуляре подобные полиэдры окружают катионы Ca, а в Na-аналоге граната — криолитионите $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$ в закрученных кубах находятся атомы Na. Стенки, слои из закрученных кубов вокруг Ca и Y характерны для структур датолита — гердерита — гадолинита. В огранении этих полиэдров всегда налицо восемь коротких ребер, с парой из которых сцепляются ребрами одиночные SiO_4 -тетраэдры, как это характерно для гранатов. Но имеются еще восемь более длинных ребер — сторон квадратных граней, а также диагонали последних. По этим диагоналям квадратные грани обычно сломаны, так что фактически это 17-ое и 18-ое длинные ребра полиэдра, с которыми и сцепляются диортогруппы.

Колонка из подобных Na-полиэдров изображена на рис. 112, *a*. Закрученность «куба» приводит к тому, что в такой колонке вдоль ее оси непосредственным продолжением диагонали квадрата становится ребро квадрата следующего полиэдра, что соответствует чередованию групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и $[\text{SiO}_4]$. Механизм сцепления эпидидимитовой кремнекислородной цепочки с катионным стержнем структуры — колонкой из Na-полиэдров показана на рис. 112, *в*. Такое сцепление полиэдров служит хорошей иллюстрацией винтовой оси 2-го порядка с одной основной асимметричной фигурой, поворачиваемой на 180° при каждом шаге вдоль оси, на которую она нанизана.

ленте — двойной цепочке в результате спаривания лишь каждого третьего тетраэдра была

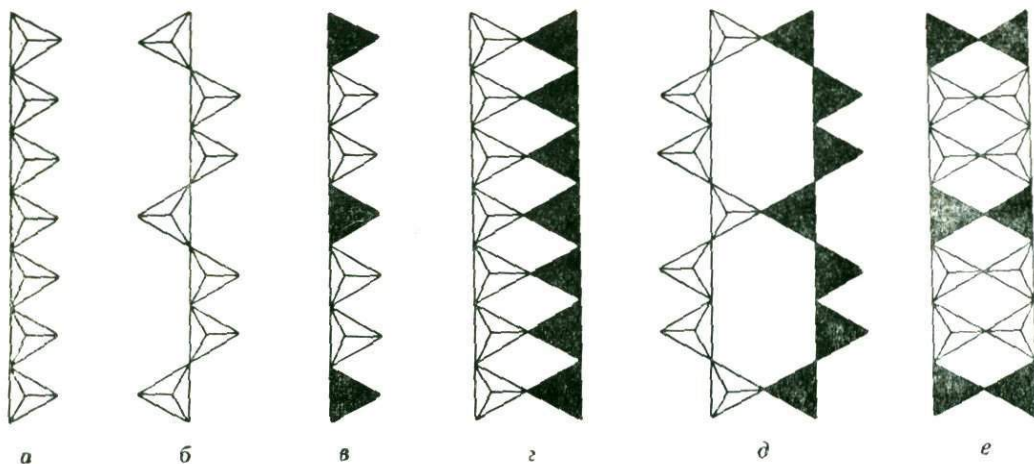


то формулой звена нового типа ленты (двойной цепочки) будет

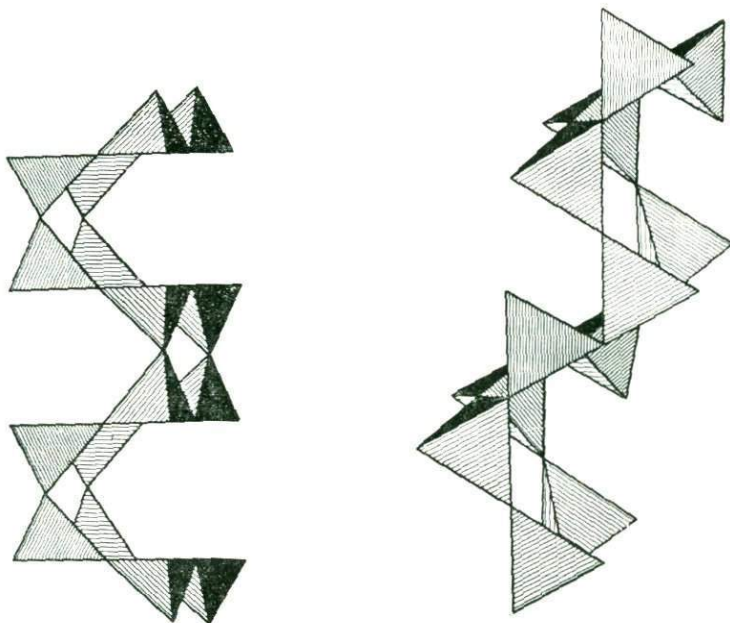


Такая цепочка (см. рис. 112, *б*) была установлена* в структуре Na, Be-силиката эпидидимита $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7\text{OH}$. Основными архитектурными стержнями в структуре этого силиката являются тянущиеся вдоль оси *b*, равной $7,3 \text{ \AA}$, колонки из Na-полиэдров, представленные, однако, не октаэдрами, а восьмивершинниками в форме закрученных кубов. Наиболее характер-

* Первое указание на нее было сделано автором в 1957 г.



113



114

115

Рис. 113. Кремнекислородные цепочки $[\text{SiO}_3]_\infty$ с различно ориентированными тетраэдрами и некоторые продукты их конденсации в ленты:

a — простейшая цепочка $[\text{SiO}_3]_\infty$ и *б* — волластонитовая цепочка $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_6]_\infty$, вид вдоль нормали к плоскости с центрами тетраэдров; *в* — то же, вид сбоку; *г* — силлиманитовая $[\text{Si}_2\text{O}_4]_\infty$, *д* — ксонотлитовая $[\text{Si}_{4+2}\text{O}_{11}]_\infty$ и *е* — эпидидимитовая $[\text{Si}_{4+2}\text{O}_{13}]_\infty$ ленты

Рис. 114. Кремнекислородная лента с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_4 = [\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty$, которую можно вырезать из Si, Al-каркаса в ортоклазе

Рис. 115. Эвидидимитовая лента

В структуре эпидидимита кремнекислородные ленты, параллельные оси b , соединены одиночными тетраэдрами BeO_3OH в бесконечные сетки, параллельные (001) и определяющие слюдоподобность минерала.

Как было указано, формула кремнекислородной эпидидимитовой ленты (ее звена) $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$, поэтому приведенную выше простейшую формулу эпидидимита необходимо удвоить до $\text{Na}_2\text{Be}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2$. В соответствии с формулой радикала, вероятно, вместо двух OH следует написать $\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Однако формула $\text{Na}_2\text{Be}_2[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ невозможна, поскольку вода из эпидидимита удаляется лишь при очень высокой температуре (800°C); поэтому формулу радикала мы должны написать в виде $[\text{Si}_6\text{O}_{14}\text{OH}]$ со статистическим распределением одной гидроксильной группы по 15 положениям, из которых 14 остаются «сухими» кислородными атомами.

С подобным нарушением одного из принципов силикатной химии (нежелательность непосредственной связи OH с атомом Si) мы встречаемся в третий раз. Предыдущие два случая были: афвиллит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_7\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и близкий к волластониту $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ пектолит с формулой $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{OH}$, а несколько ниже указан и четвертый пример — структура ловозерита. Второй гидроксил в формуле эпидидимита связан только лишь с атомами Be.

Эпидидимитовый кремнекислородный радикал геометрически и по брутто-формуле нужно сопоставить с давно известным радикалом силлиманита — муллита — с простейшим примером сдвоенной цепочки, в которой также спарены все тетраэдры. Они геометрически тождественны и лежат в одной плоскости, так что звено является одноэтажным, с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ (рис. 113, g). Если эту цепочку утроить, то мы получаем $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$, т. е. ту же формулу, что у эпидидимитовой цепочки. Основное различие в том, что в силлиманите все тетраэдры (их центры) находятся в одной плоскости и период вдоль оси цепочки равен одному ребру SiO_4 -тетраэдра, в эпидидимитовой же ленте каждая третья пара SiO_4 -тетраэдров выходит из плоскости двух остальных, направлена вершинами в противоположную сторону (см. рис. 113, e) и период вдоль оси ленты составляют три пары тетраэдров (волластонит-ксонолитовый). Кроме того, в силлиманитовой ленте половина тетраэдров заселена не Si, а Al, что делает истинный период равным двум тетраэдрам: $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}]$.

По форме эпидидимитовая цепочка $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$ весьма близка к той цепочке, которая легко выделяется в структуре полевых шпатов параллельно их оси [100]. Однако в полевых шпатах, в частности в ортоклазе, такие ленты (их звенья) не трехэтажные, как в эпидидимите, а четырехэтажные (рис. 114) со звеном $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$, составленным из одних диортогрупп. Более существенно, что такую ленту в полевых шпатах можно лишь вырезать из единого трехмерного алюмокремниевого каркаса из тетраэдров, тогда как в эпидидимите ленты с трехэтажными звеньями дискретны и связаны друг с другом только «слабыми» тетраэдрами BeO_3OH , создающими слюдоподобную спайность эпидидимита.

Моноклинная модификация ромбического эпидидимита — эвидимит, по-видимому, характеризуется изменением эпидидимитовой ленты в ленту, показанную на рис. 115 и имеющую, очевидно, ту же формулу $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$.

§ 2. Новый инвентарь бесконечных в одном измерении кремнекислородных и близких радикалов

Если согласиться с положенным в основу «Второй главы кристаллохимии силикатов» принципом, по которому роль кремнезема, кремнекислородных радикалов в природных и синтетических (керамических, цементных) силикатах сводится к обволакиванию ими (защитное покрытие) других технологически более важных архитектурных деталей кристаллической структуры («решетки» в обыденном значении этого слова), то естественно представить, что первой ступенью всякого обволакивания должно быть образование кремнекислородных цепочек с метасиликатной формулой $[\text{SiO}_3]_\infty$, но в разнообразных оформлениях, приспособленных к основному архитектурному мотиву.

В 1957 г. были известны лишь шесть бесконечных в одном измерении кремнекислородных радикалов: три одинарные цепочки и три сдвоенные — ленты. В 1961 г. было уже шесть одинарных цепочек, а сейчас мы имеем возможность еще увеличить этот список и, кроме того, детализировать некоторые типы, разбить их на подтипы.

В инвентаре, иллюстрируемом рис. 116, на первом месте стоят две цепочки из «Первой главы»: метагерманатная $[\text{Ge}_1\text{O}_3]_\infty$ и пироксеновая $[\text{Si}_{1+1}\text{O}_6]_\infty$, на третье место мы ставим цепочку $[\text{Si}_{2+2}\text{O}_{12}]_\infty$, поскольку она в наиболее чистом виде соответствует «Второй главе кристаллохимии силикатов», будучи составленной из одних четко выделяющихся ее силикатных кирпичей — диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Кроме того, эта цепочка сначала не отвечала реальному силикату, а была результатом «расплетания» нарсарсукитовой ленты $[\text{Si}_{4+4}\text{O}_{20}]_\infty$.

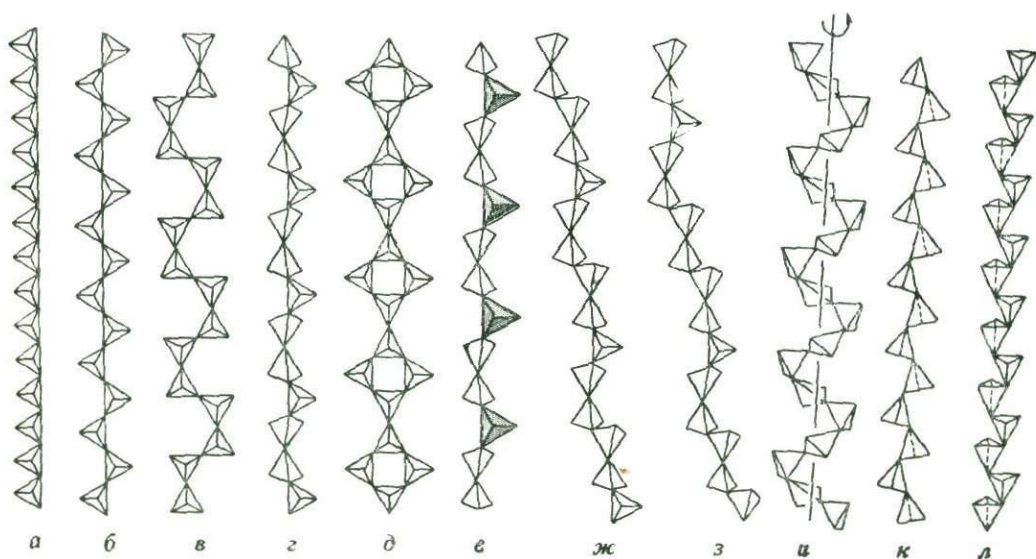


Рис. 116. Различные типы кремнекислородных (вообще из тетраэдров) цепочек:

а — метагерманатная $[\text{Ge}_1\text{O}_3]$, б — пироксеновая $[\text{Si}_{1+1}\text{O}_6]$, в — батиститовая $[\text{Si}_{2+2}\text{O}_{12}]$, г — (пироксеноидная) волластонитовая $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_6]$, д — власовитовая $[\text{Si}_{2+2}\text{O}_{11}]$, е — медилитовая (гардистонитовая) $[\text{Si}_2\text{Zn}_2\text{O}_6]$, ж — родонитовая $[\text{Si}_{2+1+2}\text{O}_{15}]$, з — пироксмангитовая $[\text{Si}_{2+2+1+2}\text{O}_{21}]$, и — метафосфатная $[\text{P}_{1+1+1+1}\text{O}_{12}]$ из $[\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_5]_x$, к — фторбериллатная $[\text{Be}_{1+1}\text{F}_6]$ из RbBeF_3 , л — барилитовая $[\text{Be}_{1+1}\text{O}_6]$

в которой две такие цепочки двумя заходами (спиралями) обвивают ось ленты 4_2 . Сейчас эта цепочка в идеальном виде, соответствующем рис. 116, *в*, установлена в (Na, Ba, Ti)-силикате батисите $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}$, а также в виноградовите.

На четвертое место (см. рис. 116, *г*) поставлена пироксеноидная (волластоитовая) цепочка, которую первоначально мы считали основной для «Второй главы кристаллохимии силикатов», сейчас же предпочитаем назвать компромиссной, поскольку в ней чередуются основные (диорто)силикатные кирпичи «Второй главы» с основными (орто)силикатными кирпичами «Первой главы кристаллохимии силикатов». Причины этого компромисса и важные его следствия для кристаллохимии и минералогии цирконо-, титано- и других силикатов и неоднократно рассматривались в этих очерках.

На пятом месте (см. рис. 116, *д*) стоит симметричное решение компромиссного случая. Если основными деталями считать диортогруппы, то соединительные ортогруппы $[\text{SiO}_4]$ можно вставлять не только с одной стороны шеренги из кирпичей $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, но одновременно и с другой, как это имеет место во власовитовой цепочке (ленте?) с брутто-формулой, отличной от $[\text{SiO}_3]$, а именно: $\text{Si}_{2+(1+1)}\text{O}_{11} = [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$.

Эта формула тождественна формуле (инкремента) ленты в амфиболах, но разница между двумя «изомерами» существенна: в амфиболовой ленте бросаются в глаза шестерные кольца, во власовитовой — четверные. Более того, эти четверные кольца отвлекают внимание от основной детали этих лент — диортогрупп, которым лишь «помогают» парами ортогруппы. Открытые в цирконосилкате — власовите цепочки оказались основной строительной деталью утяжеленной модификации SiO_2 — коэсита, а в условиях замены части Si-тетраэдров на Al-тетраэдры власовитовые цепочки строят и каркасы полевых шпатов.

На шестом месте (см. рис. 116, *е*) стоит еще одно компромиссное решение при построении цепочек, в которых основную роль играют диортогруппы. Если роль «третьих» тетраэдров в пироксеноидной цепочке считать вспомогательной, то в таких «третьих» тетраэдрах могут располагаться не только атомы Si, но также и другие, тяготеющие к четверной координации. Среди последних, помимо обычно заменяющих Si атомов Al, нужно выделить прежде всего Zn, но также Fe и Mg. Все это атомы достаточно крупные, что и заставляет цепочки с «третьими», более крупными инородными тетраэдрами выделить особо.

На седьмом и восьмом местах (см. рис. 116, *ж*, *з*) стоят более сложные компромиссные сочетания (диорто)силикатных кирпичей «Второй главы» и (орто)силикатных кирпичей «Первой главы кристаллохимии силикатов» в родонитовой цепочке $[\text{Si}_{2+1+2}\text{O}_{15}]_\infty$ и в пироксмангитовой $[\text{Si}_{2+2+1+2}\text{O}_{21}]_\infty$.

На девятом месте (см. рис. 116, *и*) поставлен кажущийся совершенно новым тип метасиликатной цепочки $[\text{SiO}_3]_\infty$, но по существу мало отличающийся от типов, поставленных на двух первых местах (*а*, *б*). Цепочка закручивается спиралью вокруг винтовой (псевдо)оси-4-го порядка. Она установлена в серебряном метафосфате AgPO_3 .

На десятом месте (см. рис. 116, *к*) фигурирует как новый тип цепочка, вообще говоря, отличающаяся от основного пироксенового типа кажущимися незначительными деталями оформления, но, как показывает рис. 117, явно относящаяся ко «Второй главе кристаллохимии силикатов», поскольку с основным

мотивом из октаэдров согласуется одинаковым образом лишь каждый второй тетраэдр. Пока она обнаружена только у одного из моделирующих силикаты фторобериллатов, а именно у RbBeF_3 .

Необходимо быть осторожными с формальным отношением цепочек к «Первой» или «Второй главе». И пироксеновая цепочка может стать радикалом «Второй главы», если она будет приспособливаться к мотиву из октаэдров, сцепляясь, например, только теми боковыми вершинами своих тетраэдров, которые направлены вершиной в одну какую-либо сторону от оси метасиликатной цепочки. В пироксенах (см. рис. 116, б) цепочка «работает» всеми теми наружными атомами O, которые ориентированы в одну сторону от плоскости чертежа, что и делает цепочку «инструментом» «Первой главы». В только что разобранный фторобериллатной цепочке тетраэдры связаны с трансляционно идентичными вершинами октаэдров только теми вершинами, которые направлены в одну сторону от оси.

В связи с этим особого внимания заслуживает еще один вид метаципечки, изображенной на одиннадцатом месте (см. рис. 116, л). Это также не кремнекислородная цепочка, а $[\text{Be}_{1+1}\text{O}_6]$, входящая в структуру барилита $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Ее несколько необычный вид вызван тем, что в то время как пироксеновые цепочки наиболее часто строятся в плотнейшей кубической упаковке с осью цепочки в одной из плотно упакованных плоскостей, в новой цепочке ее ось перпендикулярна к плоскостям плотнейшей упаковки. Если в пироксенах (см. рис. 116, б) на период вдоль оси цепочки приходится два ребра тетраэдра, то в барилитовой цепочке период определяется двумя высотами тетраэдра. И так как $h = a\sqrt{2}/3$, то этот период (звено) примерно на 20% короче периода в пироксенах.

Такая цепочка с двумя тетраэдрами в звене может возникнуть лишь в двуслойной гексагональной плотнейшей упаковке, которая, как мы увидим дальше вообще характерна для большого числа бериллиевых минералов. В качестве еще одной особенности барилитовой цепочки, отчетливо выступающей на рис. 116, л, нужно отметить полярность цепочки (вдоль ее оси). В самом барилите имеет место чередование равного числа цепочек с противоположной полярностью.

Мы не воспроизводим здесь сводной таблицы с кремнекислородными лентами (сдвоенными цепочками), новой в ней по сравнению с рис. 113 была бы лишь нарсарсукитовая лента. Напомним, что, конденсируя пироксеноидные цепочки, можно получать ленты (сдвоенные цепочки) с разными формулами в зависимости от того, как будут конденсирующиеся цепочки укладываться: одна на другую плашмя, так что в конденсации смогут участвовать все три тетраэдра элементарного звена волластонитовой цепочки, или будут соединяться «бокком», и в ней примет участие только лишь каждый третий (орто)тетраэдр цепочки.

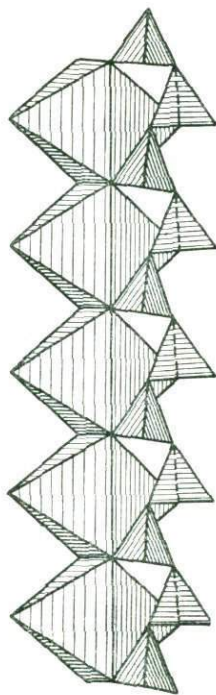


Рис. 117. Сочетание метаципечки $[\text{Be}_{1+1}\text{F}_6]_{\infty}$ с крупными Rb-октаэдрами

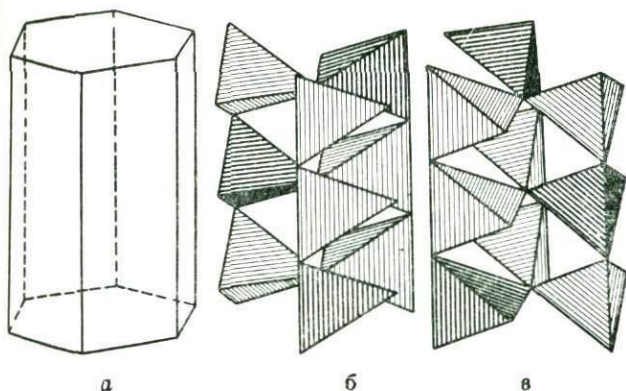


Рис. 118. Тройные призматические ленты из цепочек метагерманатного типа $[\text{Be}_2\text{Si}_1\text{O}_6]_\infty$ в структуре фенакита

a — призматическая оболочка ленты; *b* — левая и *v* — правая ленты; Si-тетраэдры — более темные

Более эффектно выглядит результат сцепления трех простейших цепочек метагерманатного типа в тройную ленту, изображенную на рис. 118 и характерную для фенакита Be_2SiO_4 (виллемита Zn_2SiO_4 , трустита $(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$, Ве-германата Be_2GeO_4). На каждом из сидящих на 3-ней оси атомов O сходится по три тетраэдра, что становится возможным в результате соотношения тетраэдров двух сортов (Be : Si), равного 2 : 1.

В трех тройках, показанных на рис. 118, атомы Si располагаются по спирали. Период, параллельный оси цепочки, определяется тремя тетраэдрами, если тетраэдры «раскрашены» (т. е. имеет место чередование Be—Be—Si), но будет равен ребру лишь одного тетраэдра, если на «окраску» не обращать внимания. В «раскрашенной» (строенной) фенакитовой ленте (см. рис. 118) центральная ось винтовая 3_1 или $3_{-1} = 3_2$, в «нераскрашенной» ленте (если тетраэдры в фенаките расположены неупорядоченно) ось становится поворотной 3-ней. Из этих основных деталей — строенных лент — структура фенакита складывается, как показано на рис. 119, т. е. вокруг центральной пустой гексагональной призмы располагается шесть призм со строенными лентами таким образом, что правые ленты (3_1) чередуются с левыми (3_{-1}). Левые ленты смещены в отношении правых по высоте на половину ребра тетраэдра, что позволяет уже всем атомам O быть общими для двух атомов Be и одного Si.

Чередование двух сортов винтовых осей (3_1 и 3_{-1}) с поворотной делает структуру фенакита ромбоэдрической и даже с центром симметрии в пустой центральной гексагональной призме. Структура теряет ромбоэдричность при невыраженной (или неучитываемой) «окраске» тетраэдров и становится гексагональной с группой (апатита) $R\bar{6}_3/m$. В связи с этим нужно считать неправильным изображение фенакита в виде ромбоэдрической ячейки, как это было сделано в более ранних статьях (1953 г.). Предпочтительнее гексагональная ячейка, но нужно отметить возникновение ромбоэдричности в результате «раскраски».

В работе автора «Кристаллохимия силикатов с крупными катионами» (1961) простейшая формула $[\text{GeO}_3]_\infty$, исключена из числа метасиликатных цепочек SiO_3 как до сих пор не выделенная в силикатных структурах. Однако она фигурировала в шестерке бесконечных в одном измерении радикалов, неоднократно воспроизводимой нами, начиная с 1957 г., поскольку продукт конденсации двух таких цепочек хорошо известен как силлиманитовая (муллитовая) лента, правда, с оговоркой, что в тетраэдрах такой ленты половина и более атомов Si замещена атомами Al.

В строенной фенакитовой ленте ось $3_1(3_2$ или 3 в неупорядоченной структуре) конкретно фиксируется центральными атомами O каждой тройки. В нарсарсуките на линии оси нет никаких отмечающих ее атомов, и две батиситовые цепочки, соединяясь в нарсарсукитовую ленту, завиваются двумя спиралями (ходами) вокруг центрального пустого цилиндра (Белов, 1960). По-видимому, в одном из силикатов мы имеем ленту строенную, как в фенаките, но завивающуюся вокруг центрального цилиндра (занятого атомами Na) тремя заходами, подобно тому, что имеет место (с двумя заходами) в нарсарсуките. Три захода (ср. со структурой вюрцита, из «Синей книги» автора) значительно сокращают период вдоль оси цепочки, а именно до $\sim 5 \text{ \AA}$.

Батиситовая цепочка $[\text{Si}_{2+2}\text{O}_{12}]_{\infty}$ извлеченная сначала из нарсарсукитовой ленты и лишь затем открытая как самостоятельная (см. рис. 116, в), часто встречается в сетках из тетраэдров и в каркасах. Батиситовая цепочка является основной деталью апофиллитовой сетки (Белов, 1961). Спаренные в ленту плашмя (не спиралями, как в нарсарсуките) батиситовые цепочки составляют одну из деталей структуры полевых шпатов (ортоклаза). О них упоминалось еще в 1953 г., но тогда мы могли им противопоставить лишь эпидидимитовую ленту с периодом не в четыре, а в три тетраэдра.

Конечно, разбить трехмерный каркас из тетраэдров на двумерные детали и особенно на одномерные можно различными способами. Выше было показано, что в качестве характерной бесконечной в одном измерении детали из каркаса ортоклаза могут быть выделены также и ленты, в которых зеркальной плоскостью связаны (плашмя наложенные друг на друга) две власовитовые цепочки. Получающаяся при этом призма, имеющая почти квадратное сечение, параллельна оси a и представляет микромодель расколотого по двум спайностям кристалла ортоклаза. Ранее было показано, что одинарные власовитовые цепочки характерно выступают (и не в одном только направлении) в утяжеленной модификации SiO_2 — коэсите.

§ 3. Пополненный инвентарь бесконечных в одном измерении кремнекислородных радикалов

Приведенный в предыдущем параграфе инвентарь включает 11 цепочек, а в 1963 г. автор описал восемь кремнекислородных лент (сдвоенных цепочек, утроенных и «шпигованных»), которые были предметом доклада автора на VI Международном кристаллографическом конгрессе в Риме. Доклад сразу вызвал

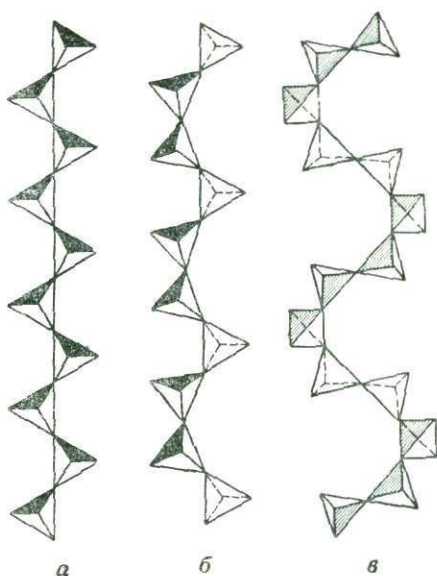


Рис. 119. Три метасиликатные цепочки $[\text{SiO}_3]_{\infty}$:

a — пироксеновая $[\text{Si}_{1+1}\text{O}_6]_{\infty}$; b — пироксен-оидная (волластонитовая) $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_8]_{\infty}$; v — стокситовая (уплотненная) $[\text{Si}_{2+3}\text{O}_{11}]_{\infty}$

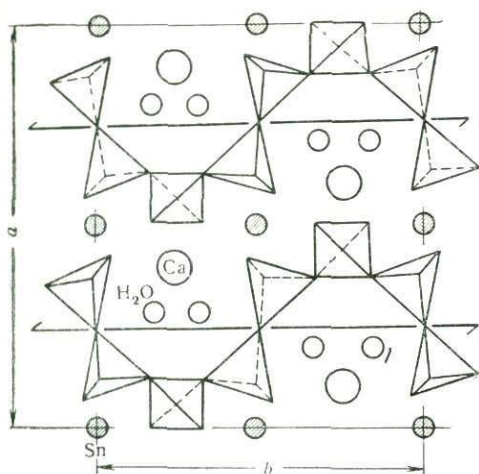


Рис. 120. Взаимосвязь двух сортов катионов с метацепочкой $[Si_6O_{18}]_{\infty}$ в структуре стоксита

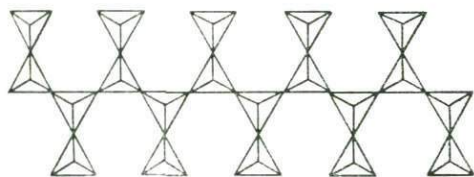


Рис. 121. Астрофиллитовая цепочка $[Si_4O_{12}]_{\infty} = [Si_{2+2}O_{12}]_{\infty}$

т. е. удобным по правилам («Второй главы кристаллохимии силикатов») ребром для Ca, находящегося здесь в восьмивершиннике. На рис. 120 хорошо выступают и малоискаженные октаэдры вокруг олова (по правилам «Первой главы»).

Однако неясно, к цепочкам или к лентам отнести бесконечный в одном измерении кремнекислородный радикал, который обнаружен в астрофиллите (рис. 121). Хотя вид этого радикала резко отличается от пироксеновой цепочки (довесками к ней), тем не менее он также имеет формулу $[SiO_3]$, в более же подробном виде — $[Si_2O_6]_{\infty} + [Si_2O_6] = [Si_4O_{12}]_{\infty}$.

Автор не уверен, достаточно ли такое написание формулы подчеркивает ее отличие от формулы $[Si_4O_{12}] = [Si_{2+2}O_{12}]_{\infty}$, которой мы обозначили «батиловую» цепочку.

§ 4. Энидидимит — эвидимит

В предыдущих параграфах (VIII и IX главы) было показано, что для минералов и синтетических соединений, входящих во «Вторую главу кристаллохимии силикатов», в частности для цементных Ca-гидросиликатов весьма важной строительной деталью служат кеонотлитовые ленты $[Si_6O_{17}]_{\infty}$.

отклик в виде поднесенного докладчику оттиска диссертации Атсо Ворма (Финляндия) с расшифровкой интересной силикатной структуры стоксита $CaSn[Si_3O_9] \cdot 2H_2O$, выполненной им во время стажировки в Кэвендишской лаборатории (Кембридж).

Силикатную основу этой структуры составляют метацепочки $[Si_3O_9]_{\infty}$ со звеном (согласно формуле) из трех Si-тетраэдров, как в волластоните. Но эти цепочки закручены в уплощенную спираль, вписывающуюся в бесконечный пенал (см. рис. 119), причем вдоль оси цепочки проходит хорошо выраженная винтовая ось 2_1 . Таким образом, три тетраэдра $[Si_3O_9]$ — это лишь полузвено (полуволна) и формально звено состоит из шести Si-тетраэдров, т. е. формула цепочки $[Si_6O_{18}]$. Как показано на рис. 119 и более подробно на рис. 120 в звене можно выделить разно ориентированные две диортогруппы $[Si_2O_7]$ и два ортотетраэдра $[SiO_4]$. Оси диортогрупп почти перпендикулярны к оси 2_1 , что делает расстояние между двумя атомами O крайних Si-тетраэдров (у входа в петлю) равным $\sim 4,6 \text{ \AA}$,

Уместен вопрос, чем вызывается образование в рамках той же «Второй главы» несомненно более редких лент $[\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}]_{\infty}$ и особенно эпидидимитовой $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty}$ * с бросающимся в глаза выходом каждой третьей пары Si-тетраэдров из плоскости кремнекислородной ленты (см. рис. 113). По-видимому, это связано с тем, что эпидидимит — это бериллосиликат, в котором Si^{4+} и Be^{2+} не только имеют одинаковое тетраэдрическое окружение, но и выполняют близкие строительные задачи. Ленты из Si-тетраэдров соединяются друг с другом через Be-тетраэдры в бесконечные сетки (слои), параллельные (001) и определяющие совершенную спайность и всегда отмечающуюся слюдоподобность эпидидимита. Последняя усугубляется сосредоточением между бериллосиликатными слоями катионов Na в виде деформированной, но плоской гексагональной сетки. Это в свою очередь определяет псевдогексагональность эпидидимита и его склонность образовывать тройники арагонитового типа.

В едином слое-сетке из тетраэдров атомы O, общие для Si^{4+} и Be^{2+} (и следовательно, в основном с суммой валентных усилий $1/4 + 2/4 = 1/2$), недостаточно насыщаются катионами Na. Для устойчивости структуры желательно иметь максимальное число связей Si—O—Si, что и достигается сменой формулы (и соответственной конструкции) $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}$ на $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty}$, а также статистическим распределением одного протона по опасным местам конструкции, т. е. по трем атомам O на стыках Si- и Be-тетраэдров, ибо, как уже указывалось, истинная формула эпидидимитового радикала $[\text{Si}_6\text{O}_{14}\text{OH}]$.

Но в наиболее простой ленте, отвечающей формуле $\text{Si}_6\text{O}_{15} = 3\text{Si}_2\text{O}_5$, — в силлиманитовой (см. рис. 113, з), нехороши углы SiOSi. Нормальное значение этих углов $140\text{--}150^\circ$, в силлиманитовой же ленте половина углов SiOSi равна 180° , остальные $\sim 120^\circ$. Натяжение устраняется при отказе от кристаллографической эквивалентности всех Si-тетраэдров с выводом одной трети их из плоскости, в которой сосредоточены другие, что и составляет идею эпидидимитовой ленты (см. рис. 113, е).

В моноклинной форме $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7\text{OH}$ — эвдидимите, весьма близком к эпидидимиту, неожиданно был открыт кремнекислородный радикал с той же формулой $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$, точнее $[\text{Si}_6\text{O}_{14}\text{OH}]$, но в оформлении, вполне соответствующем представлению, которое у нас обычно связывается с диметасиликатным отношением Si : O = 2 : 5, а именно: в виде кремнекислородной сетки, бесконечной в двух измерениях.

Таким образом, два представителя этой диморфной пары весьма близких минералов оказались принадлежащими к разным группам в общепринятой систематике силикатов: ромбический эпидидимит — ленточный (иносиликат), моноклинный эвдидимит — сеточный (филлосиликат). Все же в соответствии с минералогией этих двух бериллосиликатов их структуры весьма близки. В обоих кремнекислородные радикалы построены из волластонитовых цепочек, которые далее конденсируются в более сложные комплексы вокруг основных архитектурных несиликатных стержней по законам «Второй главы кристаллохимии силикатов».

В эвдидимите такими стержнями служат витые колонки (барочного типа) из Na-полиэдров, но более низкая симметрия позволяет не слишком крупному катиону Na ($R_i < 1 \text{ \AA}$) из восьмерного окружения (закрученный куб) в эпиди-

* Другие подобные ленты — силлиманитовая $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$ и нарсарсукитовая $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_{\infty}$. В квадратных скобках указан инкремент ленты, ее повторяющееся звено.

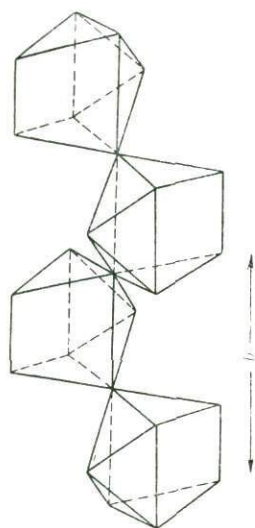


Рис. 122. Колонка из Na-семивершинников в структуре эвидимита

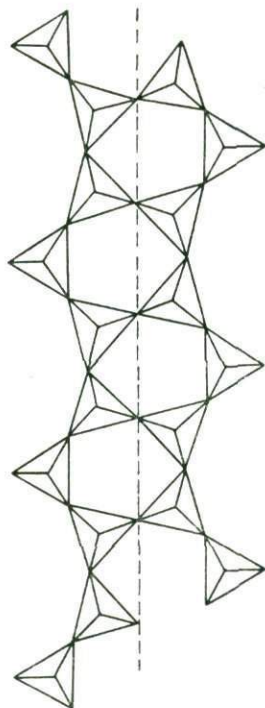


Рис. 123. Эвидимитовая лента как продукт спаривания двух волластонитовых цепочек с помощью центров симметрии (псевдоплоскости скольжения)

полагающиеся в общих атомах O центры симметрии (те самые, которыми связаны Na-полиэдры), в результате чего диортогруппы из двух спаренных цепочек оказываются на разных уровнях вдоль оси Na-колонки, показанной на рис. 123 прерывистой линией с лежащими на ней центрами симметрии.

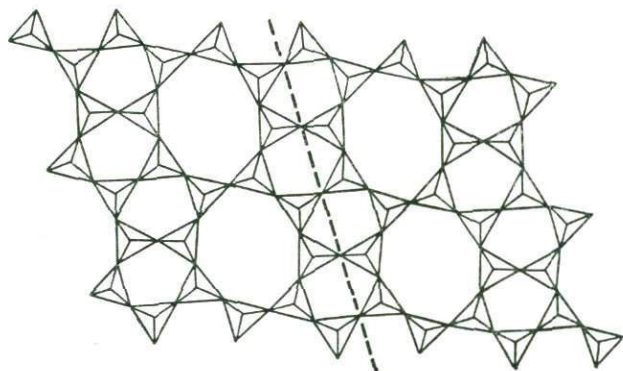
В наружных, наиболее удаленных от оси колонки вершинах «третьих» (одиночных) Si-тетраэдров каждого звена волластонитовой цепочки также располагаются центры симметрии*, которыми первоначально возникшие эвидимитовые ленты, соединяются по схеме, приведенной на рис. 124, в бесконечные сетки с обычной для сеток формулой $Si_6O_{15} = 3Si_2O_5 = 6Si_1O_{1+1,5}$. Легко проверить по схеме, что действительно у каждого атома Si один собственный неразделенный атом O и три O разделенных, т. е. одновременно участвующих в двух Si-тетраэдрах.

Возникающие в структуре эвидимита кремнекислородные сетки оказываются не плоскими, а гофрированными, причем две половинки каждой складки

димите перейти в эвидимите в наиболее характерный для Na(Ca) координационный полиэдр — семивершинник из тригональной призмы плюс полуоктаэдр (рис. 122).

В витых колонках приходится на период $b = 7,38 \text{ \AA}$ (характерный для «Второй главы») два Na-полиэдра связаны друг с другом не двойной винтовой осью (2_1), как в эпидимите, а лишь центрами симметрии. В эвидимите Na-колонки также обвиты гирляндами (барокко?) из параллельных волластонитовых цепочек с тремя Si-тетраэдрами в каждом звене $[Si_{2+1}O_9]$ — одна диортогруппа $[Si_2O_7]$ плюс одна ортогруппа $[SiO_4]$. Волластонитовые цепочки по бокам связаны друг с другом, но не зеркальной плоскостью, которая в эпидимите проходит через общие атомы O и спаривает две цепочки в дискретную ленту. Здесь связующими (осуществляющими конденсацию) элементами симметрии служат рас-

* Группа симметрии эвидимита — моноклинная центрированная $C_{2h}^6 = C2/c$, поэтому в ее ячейке 16 центров симметрии; из них используются соединительными атомами O — двенадцать!



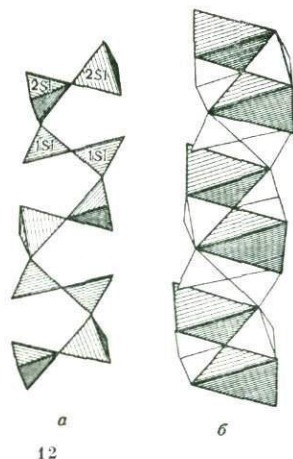
124

Рис. 124. Эвидимитовая сетка, возникающая в результате конденсации ксонолитовых лент с помощью плоскости скольжения

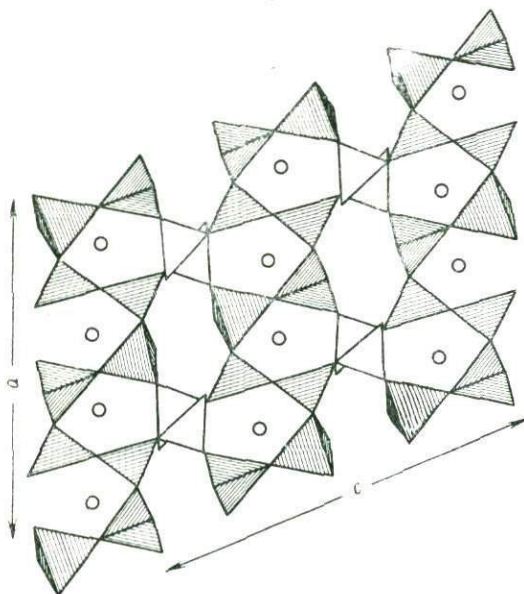
Рис. 125. Гофрировка эвидимитовой сетки:

a — неэквивалентность двух полуволин гофрировки, *b* — Na-колонки в петлях гофрировки

Рис. 126. Эвидимитовый каркас из тетраэдров как результат скрепления кремнекислородных слоев одиночными Ве-тетраэдрами (не заштрихованы)



125



126

неэквивалентны. Гофрировка показана на рис. 125, *a* при луче зрения вдоль оси Na-колонки. Сравнивая этот рисунок со схемой рис. 124, нетрудно увидеть, что одна полуволна составлена вдвоенными тетраэдрами, а вторая — одиночными. На рис. 125, *b* также показаны Na-колонки и отчетливо видно, что «тяжелые» (из вдвоенных тетраэдров) полуволины кремнекислородных гирлянд обвивают колонки, а «легкие» (одиночные тетраэдры) перекидываются к соседним колонкам и связывают эвидимитовые ленты в единую сетку. Если кремнекислородный радикал эвидимита обозначить $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$, то в эвидимите будем иметь $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$.

На схеме рис. 125, *a* также отчетливо видно, что в эвидимитовой ленте, как и в эвидимитовой, две трети Si-тетраэдров сосредоточены в одной пло-

скости, а одна треть выходит из нее, но не в одну сторону, как в эпидидимите, а по одной шестой в разные стороны. Сочленение лент в сетку и осуществляется за счет этих выступающих с двух сторон каждой ленты тетраэдров.

Для авторов, расшифровавших структуру эвдидимита, до некоторой степени было неожиданным уже по окончании работы увидеть, что эвдидимитовая сетка $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty}$ представляет собой не что иное как окенитовую сетку, впервые изображенную еще в 1959 г. Поскольку анализ окенита до сих пор не доведен до конца, в реальности окенитовой сетки допустимы сомнения, каких не может быть в отношении эвдидимитовой сетки, поскольку здесь мы имеем совершенно конкретный результат. Конечно, два независимых результата служат взаимным подтверждением, и окенитово-эвдидимитовую сетку сейчас можно считать утвердившейся в инвентаре кремнекислородных радикалов.

Другим интересным следствием подробного рентгеноструктурного анализа было обнаружение в эпидидимите липшей полумолекулы воды, что, кстати, соответствует и результатам химического анализа: вместо $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7\text{OH}$ получается $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, после удвоения $\text{Na}_2\text{Be}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{Be}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_4$.

Формула с H_2O даже несколько лучше удовлетворяет требованиям баланса. Если считать анионы, связанные только с катионом Be, за OH и H_2O (статистическое распределение), то сумме валентных усилий (второе правило Л. Паулинга) $5/8$ противопоставляется $(1 + 0) : 2 = 1/2$. Несомненно, добавочная молекула H_2O также активно участвует в укреплении слабых мест конструкции из тетраэдров.

Если в бериллосиликате — эпидидимите выполняющие анионную функцию Be-тетраэдры соединяют дискретные ленты из Si-тетраэдров в слои, то в бериллосиликате — эвдидимите несущие ту же функцию Be-тетраэдры спивают (рис. 126) слои из Si-тетраэдров в единый трехмерный каркас $\text{Si}_3\text{Be}(\text{O}, \text{OH})_8 = = (\text{SiBe})(\text{O}, \text{OH})_2$. В эпидидимите две спайности: очевидная совершенная, которая проходит между слоями Si- и Be-тетраэдров через Na-атомы, и менее совершенная, между кремнекислородными лентами через более слабые Be-тетраэдры. В эвдидимите совершенная спайность только одна, разрезающая Si-Be-каркас на чисто кремнекислородные слои через соединительные Be-тетраэдры.

Кремнекислородные радикалы обеих структур сохраняют свой приоритет в отношении оптических свойств. С лентами из Si-тетраэдров связан положительный знак эпидидимита, а со слоями — отрицательный характер эвдидимита.

Глава X

ОСТРОВНЫЕ СИЛИКАТЫ

§ 1. Новые незо-, соро- и циклосиликаты

В заголовке мы не сделали оговорки, что в соответствующем «острове» должно быть не менее двух Si-тетраэдров. Один такой новый островной «соросиликат» — это титаносиликат бафертисит $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH}, \text{F})_2$ с формально островными группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Как и в силикатах группы велерита — сейдозерита в брутто-формуле бафертисита $\text{Si} : \text{O} = 1 : 4 = 2 : 8$, но восьмой атом O не участвует в Si-тетраэдрах и играет роль, аналогичную роли входящих в состав минерала двух групп OH (которые могут быть замещены на F).

Островной группой $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ представлен также кремнекислородный радикал в редкоземельном титаносиликате чевкините — перрьерите $(\text{Ce}, \text{Ca})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti})_2\text{Ti}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_8$.

Этот минерал близок к ряду велерита — сейдозерита и по отношению $(\text{Ca}, \text{Ce}) : (\text{Ti}, \text{Fe}) \approx 1$, и по ортосиликатной брутто-формуле с четырьмя «свободными атомами» $\text{O}(\text{F})$ на каждую диортосиликатную группу $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Тем не менее, чевкинит оказался более сходным с эпидотом — цоизитом. Основным для структуры последних колонкам из Al-тетраэдров в чевкините соответствуют колонки из Ti-октаэдров.

Вскоре после открытия в баотите четырехъядерных островных (цикло)групп $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, они были продемонстрированы в кайнозите $\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{Ce})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором они предполагались еще задолго до структурного анализа. Расшифрованная структура несколько напоминает структуру датолита — гердерита — гадолинита. Ее архитектурную основу составляют цепочки (колонки) из крупных восьмивершинников вокруг Ca и TR, сдвоенные в ленты продольной зеркальной плоскостью и лежащими в плоскостях лент треугольниками CO_3 (рис. 127, а). Эти восьмивершинники весьма схожи, но тем не менее атомы Ca и TR здесь не перемешаны статистически, а чередуются, занимая дискретные самостоятельные позиции.

Сцепляясь друг с другом, дискретные колонки создают трехмерный каркас, в котором, если смотреть вдоль оси b , торцы колонок чередуются в шахматном порядке, причем пустым клеткам соответствуют устья каналов прямоугольного сечения, в которых зажаты дискретные четверные кремнекислородные кольца $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ и треугольники CO_3 .

В биотите четверным кольцам соответствовала и тетрагональная симметрия всей структуры. В кайнозите при параллельности плоских групп $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ и CO_3 высокая симметрия невозможна, и в моноклинной структуре четырехъядерное кремнекислородное кольцо характеризуется лишь продольной пло-

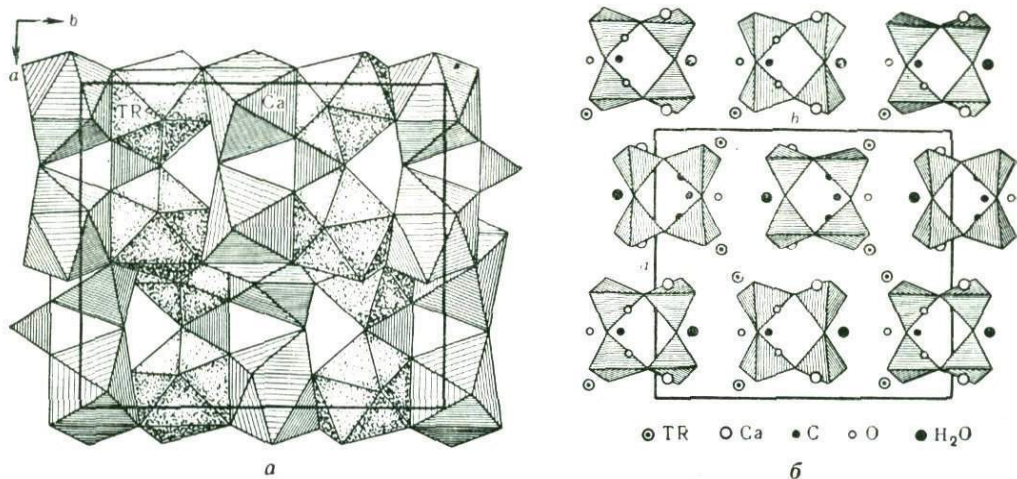


Рис. 127. Структура кайнозита $\text{Ca}_2\text{TR}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

a — чередование сдвоенных лент из крупных Ca- и TR-полиэдров. По оси каждой ленты располагаются склеивающие треугольники CO_3 ; b — мотив из четверных кремнекислородных колец $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$

костью симметрии — общим наибольшим делителем групп $4m\bar{2}$ (кольцо) и $3m$ (треугольник).

В 1952—1953 гг. были расшифрованы структуры родственных минералов — эпидота и цоизита. В них, вопреки пятому правилу Л. Паулинга, представлено два рода островных кремнекислородных радикалов: ортогруппы $[\text{SiO}_4]$ и диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Теми же двумя радикалами характеризуется близкий к эпидоту редкоземельный ортит.

Начиная с 1951 г. в Институте кристаллографии АН СССР и частично за рубежом в результате структурного исследования в целом ряде минералов были обнаружены диортосиликатные группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, в частности в ряде минералов, ранее считавшихся ортосиликатами (ильваит, эпидот, цоизит, ловенит). В известной книге В. Л. Брэгга, положившей начало кристаллохимии силикатов, фигурировали лишь два диортосиликата: тортвейтит и каламин (гемиморфит). Открытие большого числа минералов с диортогруппами, в частности в цементных силикатах, привело вскоре к пониманию причин преимущественного появления групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в определенных соединениях. Эти группы оказались основными силикатными кирпичами «Второй главы кристаллохимии силикатов», т. е. характерными для тех минералов, в которых ведущая роль принадлежит крупным катионам: Ca, Na, K, Ba, создающим вокруг себя катионные полиэдры, с ребрами которых соизмеримы только крупные группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, но не $[\text{SiO}_4]$.

Более редки обратные метаморфозы, когда минерал, формула которого в справочниках изображалась диортосиликатной с выделенными группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, становится ортосиликатом с дискретными одиночными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$. Это случай клиноэдрита; формулу его в результате структурной расшифровки вместо $\text{Ca}_2\text{Zn}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ нужно писать так: $2\text{CaZn}[\text{SiO}_4] \times \text{H}_2\text{O}$.

Клиноэдрит оказался аналогом не каламина, как это предполагалось ранее, а эвклаза с одинаково специфичной ролью группы $[\text{SiO}_4]$.

§ 2. Эканит — тетрагональный аналог миларита с двухэтажными кремнекислородными кольцами

Структуре миларита $\text{KCa}_2(\text{Be}_2\text{Al})[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ уделено в этой книге много внимания. Необычным и неожиданным казался открытый в нем диметасиликатный радикал — двухэтажное шестерное кремнекислородное кольцо $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] = [\text{Si}_6 \cdot 2\text{O}_{30}]$, повторно затем обнаруженное в кальциевом кордиерите — осумилите. В главе VIII было дано объяснение причин образования этого островного (кольцевого) циклорадикала в свете идей «Второй главы кристаллохимии силикатов» с ее единицей — силикатным кирпичом — диортогруппой $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, которая противопоставляется силикатному кирпичу «Первой главы» — одиночному тетраэдру $[\text{SiO}_4]$. Шесть единиц «Первой главы» строят одноэтажное шестерное кольцо в берилле, диоптазе, турмалине, ловозерите, Mg-кордиерите; шесть единиц «Второй главы», сцепляясь, образуют двухэтажное шестерное кольцо миларита (и осумилита).

Одноэтажные тройные кольца $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, характерные для бенитоита $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, катаплеита $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вадеита $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, позволяли ожидать аналогичное двухэтажное тройное кольцо в структуре эльпидита $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что, однако, не подтвердилось. Структурный анализ

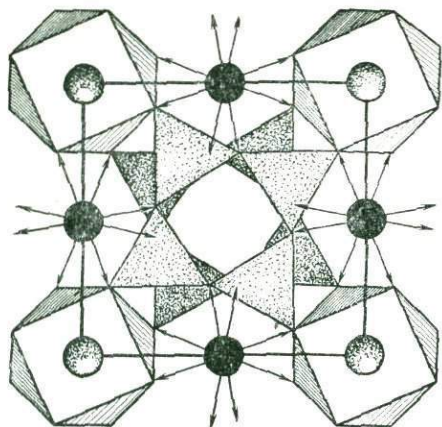


Рис. 128. Эканит. Проекция xy .
Атомы Th скрыты в скрученных томсоновских кубах. Над ними катионы К (светлые шарики). На Th-уровнях посередине ребер квадратной ячейки (черные шарики) — катионы (Ca, Na)

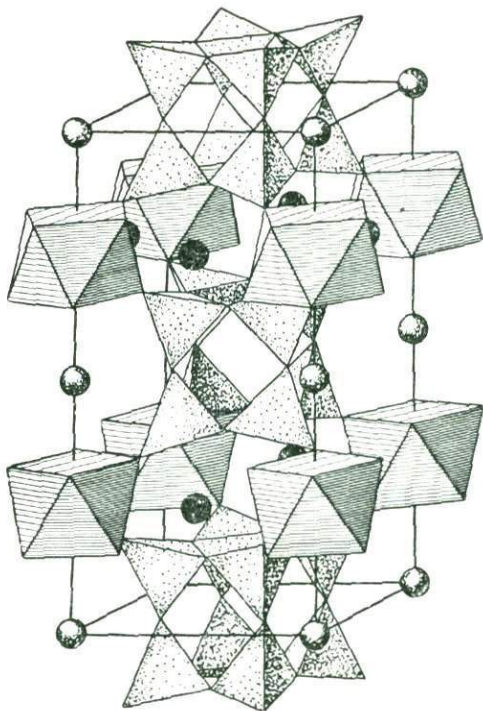


Рис. 129. Эканит. Аксонометрия.
Условные обозначения те же, что и на рис. 128. Хорошо виден взаимный поворот двухэтажных колец. Обе половинки каждого двойного кольца связаны горизонтальной зеркальной плоскостью

показал, что в эльпидите колонка из таких колец развернута в диметасиликатную цепочку с той же формулой, но с соответственным подстрочным индексом: $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$. Эта sdвоенная цепочка аналогична по геометрии такой же цепочке в эпидимите.

Осторожное указание на возможность двухэтажного четверного кремнекислородного кольца можно найти с соответствующей иллюстрацией в первой подробной статье по структуре миларита, которая появилась задолго до того, как были обнаружены одноэтажные четверные кольца $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ в баотите и кайнозите. Шестью годами позже (после баотита), в 1965 г., было, наконец, обнаружено и двухэтажное четверное кольцо $[\text{Si}_8\text{O}_{20}] = 2[\text{Si}_4\text{O}_{12}] - 4\text{O} = [\text{Si}_4 \cdot 2\text{O}_{20}]$ в открытом на о. Шри Ланка и в Средней Азии ториевом силикате — эканите $\text{KTh}(\text{Ca}, \text{Na})_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$.

Две проекции дают возможность составить полное представление об этой тетрагональной структуре (рис. 128 и 129). На 4-ных осях, проходящих через вершины высокой элементарной ячейки ($a = 7,58$; $c = 14,82 \text{ \AA}$), размещаются по два атома Th, заключенные в скрученные (томсоновские) кубы из атомов O. Между атомами Th на тех же осях, но в центрах симметрии располагаются катионы К в кислородных 12-вершинниках, имеющих с томсоновскими кубами общие основания.

Совместно два сорта полиэдров создают параллельные оси [001] бесконечные колонки, которые дважды по высоте ячейки (на Th-уровнях) соединяются между собой «поперечинами» — (Ca, Na)-восьмивершинниками, имеющими общие ребра с Th-полиэдрами. Эти восьмивершинники — также скрученные кубы, но не строго тетрагональные. Если у Th-кубов верхняя квадратная крышка повернута относительно нижней на $42^\circ 30'$, то у (Ca, Na)-восьмивершинника крышки не точно квадратные и, кроме того, сломаны по диагоналям, которые (верхняя и нижняя), перекрещиваясь, образуют угол 21° .

Внутри катионного «сруба» располагаются островные кремнекислородные радикалы — двухэтажные четверные кольца $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$. Приходящиеся на период c (высота ячейки) два двухэтажных кольца взаимно повернуты на $22^\circ 30'$ и геометрически связаны друг с другом вертикальными плоскостями скольжения s («координатными» и диагональными), как это характерно и для пар взаимно повернутых шестерных колец в миларите (и берилле).

Эканит можно назвать тетрагональным аналогом гексагонального миларита. В федоровских (пространственных) группах симметрии этих двух минералов — $P6/mcc$ и $P4/mcc$ — буквенные символы (плоскостей симметрии трех сортов) одни и те же, и лишь шестерке в одной группе соответствует четверка в другой.

Весьма интересно, что в структуре эканита из музея г. Коломбо с формулой $\text{ThCa}_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ остаются вакантными положения К, присутствующего в среднеазиатском эканите, а положения (Ca, Na) полностью заняты одним Ca.

§ 3. Архитектурные компромиссы в силикатных мотивах

Структура волластонита, его кремнекислородного радикала, была названа компромиссной, поскольку в единой бесконечной волластонитовой цепочке $[\text{Si}_3\text{O}_9] = [\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]$ «на равных правах» чередуются силикатные кирпичи «Второй главы кристаллохимии силикатов» с кирпичами «Первой главы», т. е. диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ с ортогруппами $[\text{SiO}_4]$. Менее или совсем мало подчеркивалось участие в структуре эпидота дискретных, островных, не связанных друг с другом кирпичей из разных «глав»: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OH}$. Лишь значительно позднее были продемонстрированы две разновидности цепочек — чистых представителей «Второй главы»: батситовая с метасиликатной формулой $[\text{Si}_{2+2}\text{O}_{12}]$ и эпидидимитовая — эльпидитовая с диметасиликатной формулой $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$.

Как широксеновая, так и эпидидимитовая цепочки могут закручиваться в кольца. Первая — в одноэтажные метасиликатные тройные $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ в бенитите, катаплеите, вадсите и многочисленных синтетических, включая фторо-бериллатные, их аналогах, четверные $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ в баотите и кайнозите, шестерные $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ в берилле, диоптазе, турмалине и кордиерите; вторая — в двухэтажные диметасиликатные четверные $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ в эканите, шестерные $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ в миларите и его аналоге армените.

Все эти кольца обладают осями симметрии порядка, соответствующего числу звеньев, но шестерное кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ в Na, Zr-силикате ловозерите имеет лишь одну и к тому же горизонтальную (лежащую в плоскости кольца) 2-ную ось. Высказывалось предположение, что это может быть связано с вхождением в процессе выветривания в кремнекислородное кольцо гидроксильной воды. Это весьма обычное допущение отпало, когда было открыто такое же шестерное кольцо с горизонтальной 2-ной осью, но чисто кислородное $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

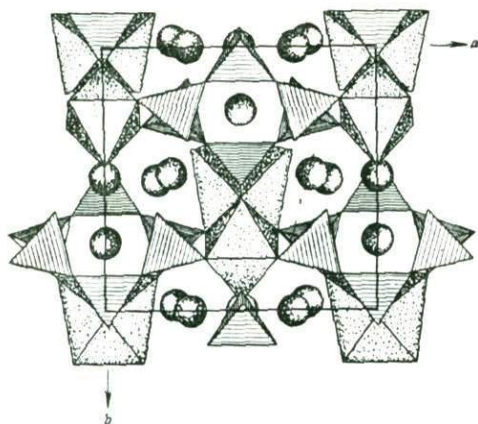
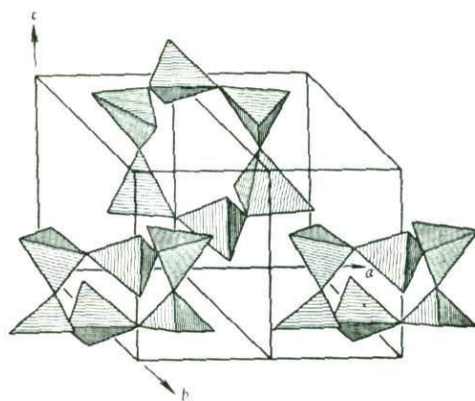


Рис. 130

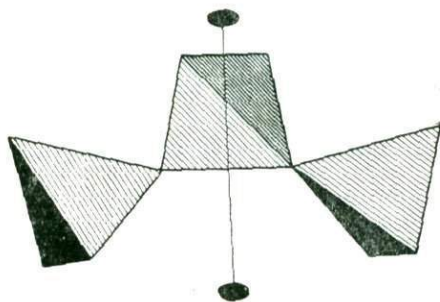
Рис. 130. Na, Cd-метасиликат (фаза К). Псевдоцентрированная проекция структуры на плоскость xy . Кроме Si-тетраэдров (метацепочки) выделены полиэдры вокруг Cd. Шарики — катионы Na



31

Рис. 131. Na, Cd-метасиликат. Шестерные (псевдотетрагональные) кольца в аксонометрии. Верхнее и два нижних связаны клиноплоскостью скольжения

Рис. 132. Новый кремнекислородный (гроздевой) радикал («скоба») $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$



в синтетическом (Na, Cd)-метасиликате $\text{Na}_2\text{CdSi}_2\text{O}_6 = \text{Na}_6\text{Cd}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (фаза К в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$).

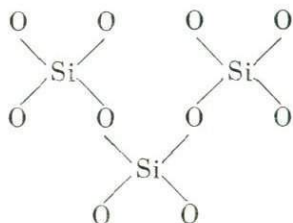
Структура этого метасиликата ромбическая псевдотетрагональная. В проекции параллельно (псевдо)четверной оси (рис. 130) шестерное кольцо выглядит тетрагональным, составленным из четырех звеньев (рис. 131): двух диортогрупп с осями, параллельными (псевдо)четверной оси и (между ними) двух ортогрупп; одна на уровне верхнего и другая на уровне нижнего этажей диортогруппы (в соответствии с горизонтальной 2-ной осью).

Таким образом, и здесь сказалось компромиссное чередование кирпичей «Первой и Второй глав», хотя результат, как и в случае самого волластонита, выразился чисто метасиликатной формулой $\text{Si}_{4+2}\text{O}_{18} = [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. На рис. 130 видно, что в дозерите диортозвенья натянута на крупные Zr-октаэдры, тогда как ортозвенья связаны с короткими ребрами восьмивершинников вокруг Na.

Можно отметить существенное различие метасиликатных кремнекислородных радикалов в двух химически близких (оба синтетические) силикатах $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и $\text{Na}_2\text{Cd}[\text{Si}_2\text{O}_6] = \text{Na}_6\text{Cd}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. В первом это бесконечные перекрещивающиеся, но индивидуальные метацепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$, во втором — метакольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

§ 4. Гроздевые (соро)силикаты

К гроздевым (соро)силикатам первоначально были отнесены природные и синтетические минералы с островными кремнекислородными радикалами, т. е. с конечными группами (гроздьями) из Si-тетраэдров. Сейчас диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ стали признаваться до некоторой степени «монообразованиями», основными (элементарными) кирпичами «Второй главы кристаллохимии силикатов», и они были исключены из раздела (соро)силикатов. Та же участь постигла выделенные в самостоятельный класс циклосиликатов все кольцевые одно- и двухэтажные группы из Si-тетраэдров. В итоге в разделе гроздевых радикалов остался лишь один зуньитовый радикал $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]$ или после замены центрального Si на Al (такое представление предпочитает автор этих очерков) $\text{AlSi}_4\text{O}_{16} = \text{Al}[\text{SiO}_4]_4$. Положение исправилось в 1967 г., когда на протяжении нескольких месяцев были открыты островные кремнекислородные радикалы, достаточно схожие между собой, каждый из трех Si-тетраэдров, не замыкающихся в кольцо, с формулой $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, или в развернутом виде:



Подобный уголкового радикала «скоба» (рис. 132) обнаружен в двух синтетических (Na, Cd)-силикатах: $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ и $\text{Na}_2\text{Cd}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^*$, а также в природном арденните.

В полностью расшифрованной (и уточненной) структуре первого силиката архитектурный мотив чрезвычайно прост (рис. 132, 133). На двух уровнях моноклинной базоцентрированной *C*-ячейки располагаются пары (с общим ребром) Cd-полиэдров, переложенные (соединяющими их в каркас) строеными Si-тетраэдрами **. Вдоль короткой оси $b = 5,83 \text{ \AA}$ создаются каналы, в которых зигзагами (винтовая ось 2_1) выстраиваются обычные наполнители силикатных структур — катионы Na одного сорта (см. рис. 133). Вторая половина атомов Na находится в трельяжных стенках (рис. 134) из Cd- и Si-полиэдров. На эти почти перпендикулярные оси *a* стенки разбивается вся структура, но пронизывающие ее каналы тянутся не через кольца, а вдоль оси *b*, поскольку шестерные кольца, показанные на рис. 134, в следующем (по оси *b*) этаже перекрываются соответственными участками верхней (сдвинутой на $1/2 b$ по *C*-закону) трельяжной стенки.

У выращиваемых в весьма суровых условиях кристаллов Na, Cd-силиката любопытна координация обоих катионов. У катиона Cd это полуктаэдры, связанные в пары через общее ребро почти квадратных базисов. В середине этого

* Продукты гидротермального синтеза из системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ при $T 450^\circ \text{C}$, $P 2 \text{ кбар}$ и концентрации NaOH 30—40%.

** Индивидуальность, собственная кристаллохимическая значимость этого гроздевого радикала подчеркивается 2-ной поворотной осью, проходящей через средний тетраэдр «скобы» (см. рис. 131).

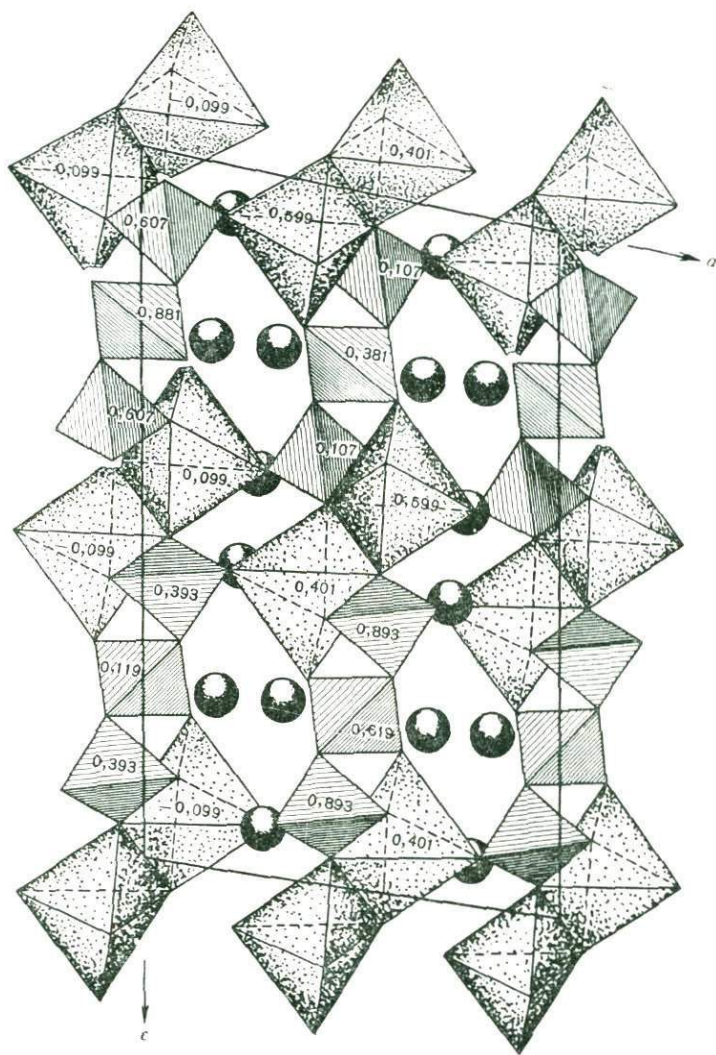
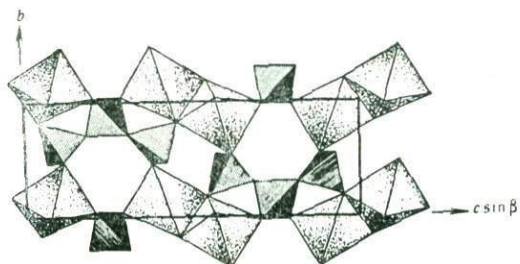


Рис. 133. $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$. Проекция структуры, рассматриваемой вдоль содержащих Na (шарики) сквозных каналов.

Цифры указывают высоту над плоскостью (010) в долях оси b ячейки

Рис. 134. $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_2\text{O}_{10}]$. Трельяжная стенка из Cd-полуоктаэдров и угловых («скоба») групп $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$. На середине общего ребра двух Cd-полуоктаэдров — центр симметрии. Через средний в радикале тетраэдр проходит двойная (горизонтальная) ось



ребра располагается центр симметрии, т. е. от спаренных полуоктаэдров видны разные стороны: либо квадратная головка, либо (сломанный) четырехугольный базис (см. рис. 133 и 134). Подобно тому, что описано для полученного в таких же суровых условиях (большая концентрация щелочи) Na, Ti-силиката, катион Cd(Ti) проваливается в одну половину более обычного для этих катионов октаэдра, тем самым оказываясь в пятерной координации.

У обоих сортов катионов Na координация четверная, весьма близкая к строго тетраэдрической. Эта кажущаяся странной координация сравнительно крупного атома Na повторяется систематически в ряде соединений, полученных в условиях высокой щелочности, поэтому теперь уже не должна вызывать удивления четверная координация в антифлюоритовой структуре Na_2O (а также K_2O , Rb_2O , Cs_2O), как в соединении с максимально возможной (>100%) щелочностью.

§ 5. Родонит

Еще в 1954 г. Ф. Лобау с достаточной убедительностью показал, что характерной особенностью Mn-силиката — родонита $\text{MnSiO}_3(\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}])$ нужно считать метацепочки $[\text{SiO}_3]_\infty$ с периодом повторяемости из пяти тетраэдров в соответствии с его развернутой формулой. Также более или менее доказательно было установлено, что в звене (инкременте) цепочки $[\text{SiO}_3]_5 = [\text{Si}_5\text{O}_{15}]_\infty$ содержится две диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и между ними одна ортогруппа $[\text{SiO}_4]$, т. е. развернутая формула родонитового радикала $[\text{Si}_{2+1+2}\text{O}_{15}]$. Друг с другом выделенные пятичленные звенья соединяются концами диортогрупп.

Причины некоторой странности родонитовой цепочки вскрыты Х. С. Мамедовым (1958), исходившим из фундаментального для «Второй главы кристаллохимии силикатов» положения, что основные архитектурные черты — идеи кристаллической структуры силикатов диктуются не анионами, а более крупными катионами, к полиэдрам которых «приспосабливаются» более «эластичные» кремнекислородные радикалы, в частности метасиликатные цепочки.

Силикатными кирпичами в Mg-, Fe-, Al-минералах в соответствии с небольшими размерами их октаэдров служат соизмеримые с ними (имеющие одинаковые ребра) ортотетраэдры $[\text{SiO}_4]$; силикатными кирпичами в минералах с крупными катионами Ca, Sr, Ba, TR становятся диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, вписанные в призму и тем самым лучше соизмеримые (по ребрам) с крупными катионными октаэдрами.

У пироксенов типа MgSiO_3 основной мотив — это достаточно хорошо выраженная плотнейшая укладка кислородных атомов, из которой отбирается одна треть октаэдров для Mg(Fe) по реценту: в четных слоях все октаэдры пустуют, в нечетных же заселены две трети по схеме рис. 135, на котором зигзаги из заселенных октаэдров чередуются с их зеркальным отражением, но из пустых октаэдров. Оставшаяся треть — это также заселенные октаэдры, которые с двух сторон «инкрустируют» основную цепочку из (Mg, Fe)-октаэдров. В клиноэстатите зигзаг и «инкрустация» составлены (Mg, Fe)-октаэдрами, в диопсиде зигзаг из Mg-октаэдров, «инкрустация» из Ca-октаэдров. На зигзаги пустых октаэдров ложатся своими основаниями тетраэдры метацепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$.

В волластоните CaSiO_3 катионные линейки построены из крупных Ca-октаэдров, и с каждым вторым из них сцепляется силикатный кирпич — диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, а через нечетные Ca-октаэдры перебрасывается мостик

Рис. 135. Пироксеповый мотив выделения в слое октаэдров, две трети которых заселены. С основным зигзагом из более темных (заселенных) октаэдров «черно-белой» плоскостью симметрии связан такой же зигзаг из светлых (пустых) октаэдров. В центрах создающихся шестиугольников помещается вторая треть заселенных октаэдров — «инкрустирующие» октаэдры (зачерненные) Са в диопсиде и Mg в клиноэнстатите

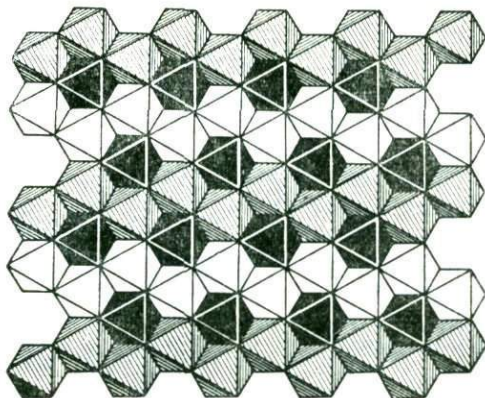
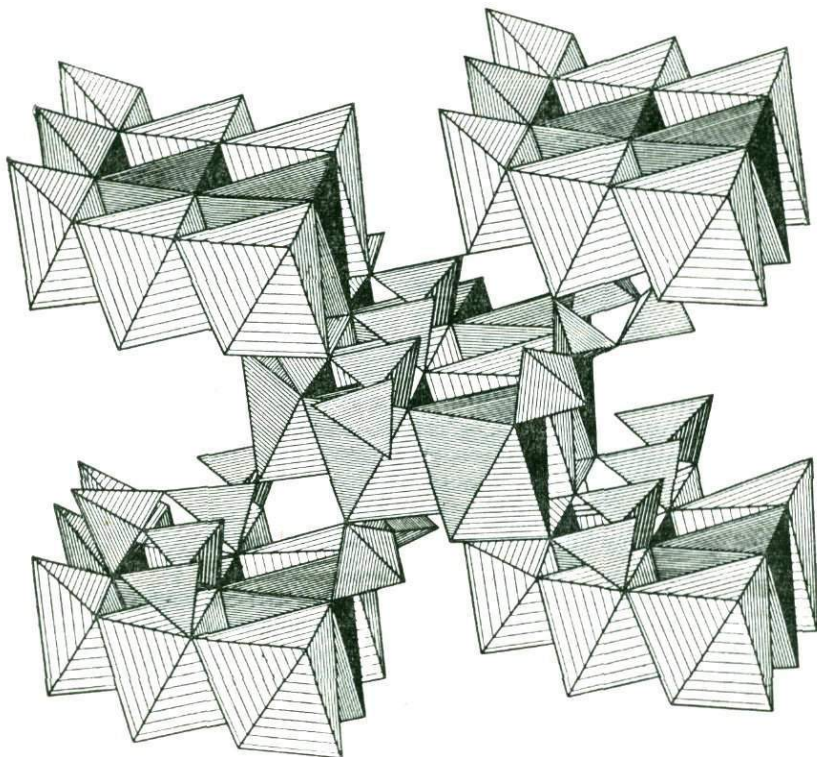


Рис. 136. Структура бустамита $\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Волластонитовые цепочки $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$ тянутся вдоль линеек, в которых чередуются Са- и Mn-октаэдры



в виде ориентированной в другую сторону от оси цепочки ортогруппы $[\text{SiO}_4]$ (см. рис. 87). Таким образом, в звене волластонитовой кремнекислородной цепочки $2 + 1$ тетраэдр, и формула ее $\text{Si}_{2+1}\text{O}_9 = [\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ с привязанностью цепочки к одной и той же линейке из Са-октаэдров.

Двухвалентный марганец Mn^{2+} достаточно похож на Ca^{2+} , и потому замена в волластоните до 50% Са марганцем мало изменяет волластонитовый тип

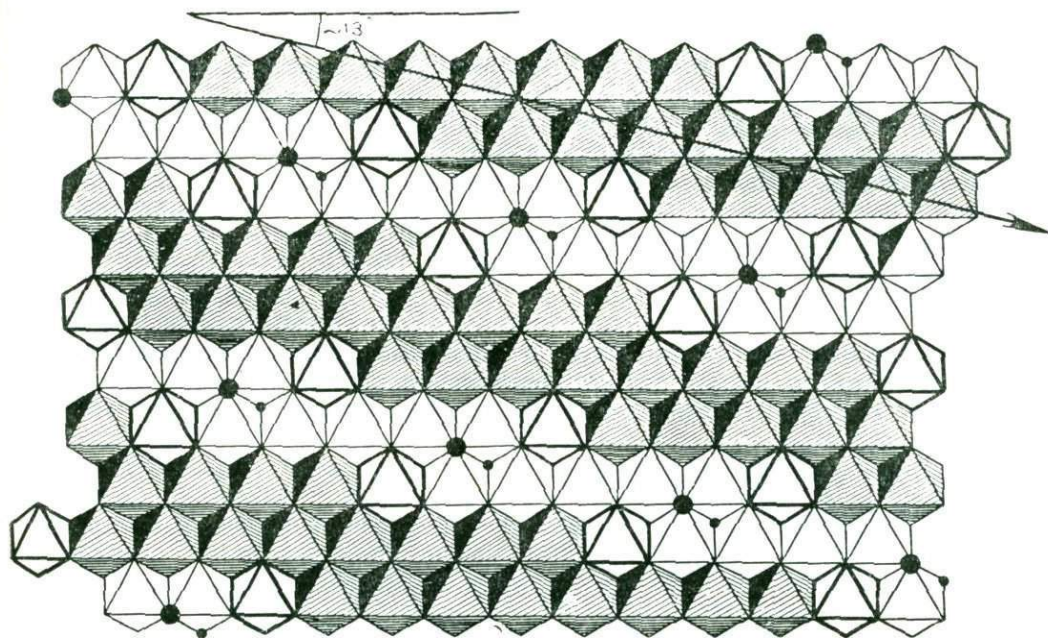


Рис. 137. Родонитовый мотив выделения из слоя плотноупакованных октаэдров, из которых две трети заселены. В каждой линейке чередуются 10 заселенных и 5 пустых октаэдров. Из соответствующего числа кислородных атомов катионные октаэдры оставляют неиспользованными по одной паре на каждую последовательность $10 + 5$

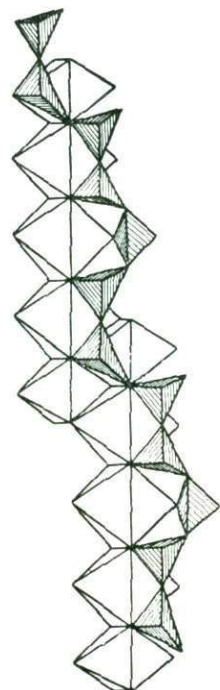


Рис. 138. Родонитовый мотив сцепления метасиликатной цепочки $[\text{SiO}_3]_{\infty}$ с линейками из октаэдров.

Проходящая сверху (и снизу), но вкось (под углом $\sim 13^\circ$) к ним цепочка из тетраэдров в каждой линейке использует лишь три октаэдра: с первым и третьим связаны по две диортогруппы, над вторым делает перескок мостиковый ортотетраэдр, и далее цепочка экономит одну ортогруппу, перескакивая на соседнюю линейку сразу диортогруппой, начинающей следующее звено родонитовой цепочки

структуры в бустамите $\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, хотя при этом весьма четко в катионных колонках выступает различие между Ca- и Mn-октаэдрами (рис. 136).

Почти весь Ca заменен на Mn в пироксеноеиде родоните, которому часто приписывают простейшую формулу $\text{Mn}[\text{SiO}_3]$, а более подробно $\text{Mn}_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$. Хорошо известная асимметричность катионов Mn^{2+} изменяет пироксен-пироксеноидный принцип выделения заселенных двух третей октаэдров в нечетных этажах двухслойной плотнейшей упаковки: в родоните в каждой линейке из октаэдров чередуются десять заселенных и пять пустых с таким взаимным сдвигом заселенных десятков, что «головка» предыдущей примыкает к центральной группе следующей десятки (рис. 137), а «хвост» последней оказывается у средней части предыдущей.

Таким образом, общее направление (ось вытянутости) «потока» из сплошь заселенных октаэдров идет под углом (13°) к основным линейкам упаковки $10+(5)+10+(5)+\dots$. Эту ось можно провести точно, например через стыки пятого и шестого полиэдров каждой десятки. Параллельно оси катионного

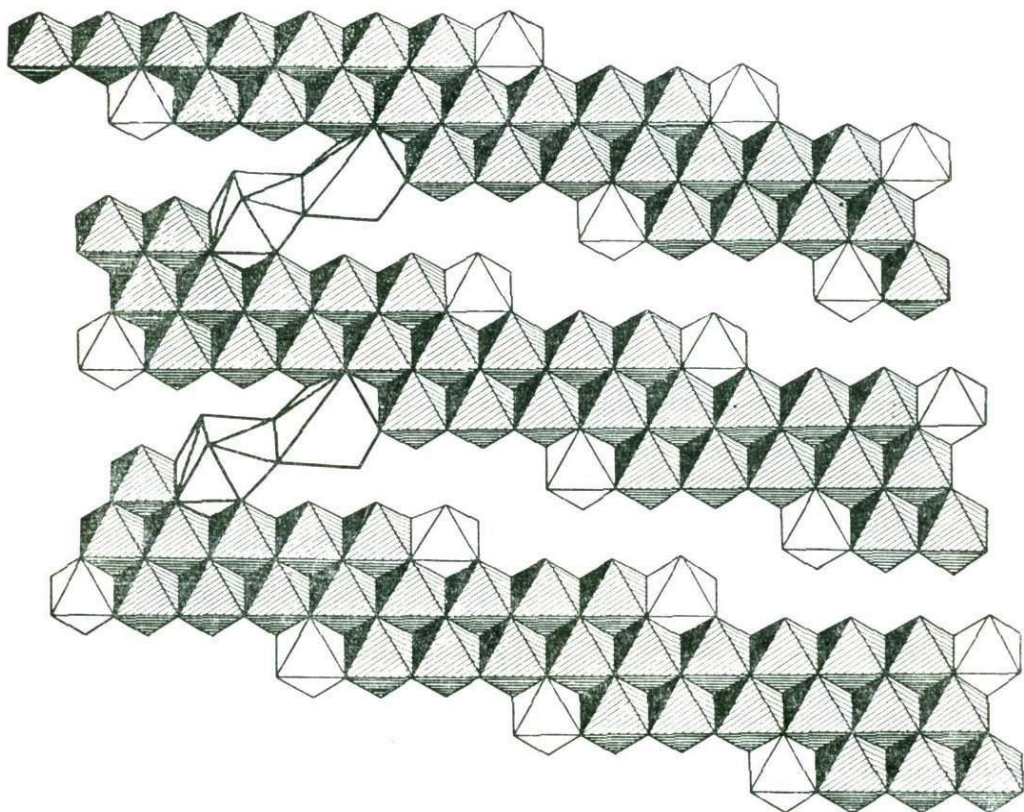


Рис. 139. Реальный родонитовый мотив из катионных полиэдров. От идеального родонитового мотива, показанного на рис. 137, он отличается сдвигом потоков из полиэдров на половину длины ребра октаэдра, что приближает два неиспользованных атома O к заселенным Ca концевым катионным октаэдрам и позволяет им превратиться в томсоновские кубы

«потока» тянется и непрерывная метасиликатная цепочка $[\text{SiO}_3]_{\infty} = [\text{Si}_5\text{O}_{15}]_{\infty}$, которая носиками своих тетраэдров прикрепляется к средней части десятки из октаэдров по волластонитовому закону, т. е. с четвертым полиэдром (начиная слева) связана диортогруппа и то же относится к шестому полиэдру, а над пятым полиэдром цепочка делает перескок, и носик ортотетраэдра упирается в атом О из другой кислородной линейки (рис. 138). В следующем звене $(2+1+2)$ цепочки повторяется тот же прием сцепления с тремя средними октаэдрами соседней десятки. Пятичленные звенья метасиликатной цепочки прикрепляются друг к другу непосредственно концами диортогрупп, при этом экономится один ортотетраэдр. Родонитовая цепочка таким образом оказывается составленной из усеченных звеньев волластонитовой цепочки: $2[\text{Si}_3\text{O}_9] - \text{SiO}_3 = [\text{Si}_5\text{O}_{15}]$.

Давно отмечается почти обязательное участие в родоните кальция с отношением $\text{Ca} : \text{Mn} = 1 : 4$. Подробный структурный анализ показал, что это отношение нужно считать стехиометрическим, т. е. писать формулу родонита в виде $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ и не говорить о частичной замене кальция марганцем, что является обычным в минералогических анализах. В «секциях» (катионных десятках) крайние с обоих концов более крупные Са-катионы подобно тому, что имеет место в диопсиде, несколько деформируют упаковку, чтобы создать себе координацию — координационный многогранник в виде достаточно совершенного скрученного томсоновского куба (рис. 139 и 140). Эти концевки связывают непосредственно десятки из n -ной линейки с «хвостами» десятков $n + 1$ -ой линейки (см. рис. 137).

При выделении в слое плотноупакованных октаэдров двух третей заполненных по правилу 10 : 5 над катионами в верхнем и нижнем кислородных слоях остаются неиспользованными пары анионов, отмеченные кружками.

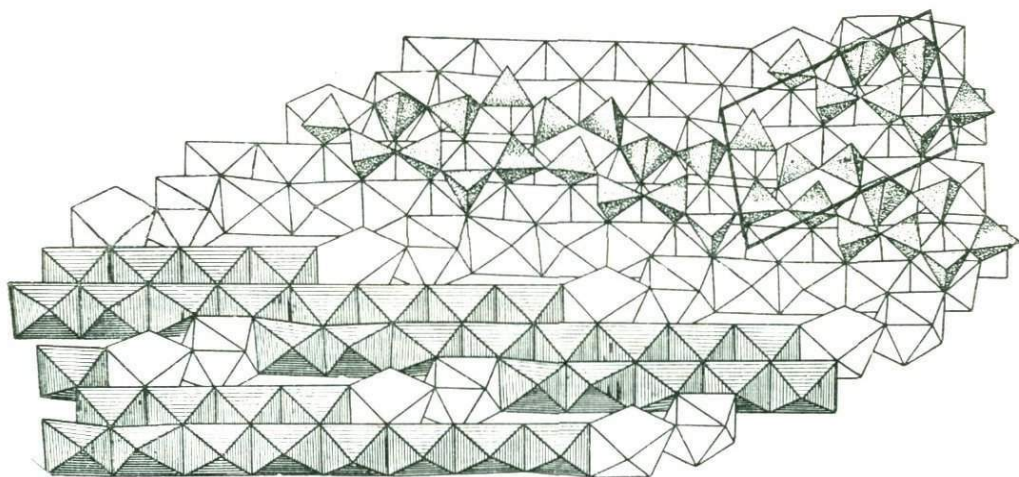


Рис. 140. Структура родонита $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ в аксонометрии.

В нижней части представлены катионные десятки $\text{Ca} + 8\text{Mn} + \text{Ca}$. В верхней также изображены связанные центрами инверсий метасиликатные цепочки $[\text{Si}_{2+1+2}\text{O}_{15}]_{\infty}$ двух ориентаций (смотрящие вверх и вниз). Справа сверху выделена элементарная ячейка с началом на стыке пятого и шестого полиэдров в катионной десятке

Они находятся как раз между «головными» октаэдрами десятков в n -ой линейке и «хвостовыми» октаэдрами десятков в $n + 1$ -ой линейке. В этих концевых октаэдрах катионы Mn заменяются катионами Ca, которые стремятся подтянуть к себе свободные пары атомов O для повышения своего координационного числа. Для этого или в результате этого стремления вдоль пустот длиной в пять октаэдров последовательные линейки из октаэдров смещаются на половину длины ребра октаэдра (см. рис. 139) и таким образом для Ca облегчается возможность (с помощью добавочных атомов O) создать вокруг себя более просторные полиэдры — томсоновские кубы. Их общие ребра (пропущенные было пары атомов O) связывают десятки из n -ой линейки с десятками из $n + 1$ -ой.

На сложном «мотивном» изображении структуры родонита (см. рис. 140), выполненном Ю. А. Харитоновым, интересно фиксировать центры симметрии: 1) посередине десятки, т. е. на стыках (общих ребрах) пятого и шестого полиэдров (начало выделенной справа вверх моноклиной ячейки), 2) в центральном октаэдре пустой пятерки, 3) на стыках (общих ребрах) соседних томсоновских кубов вокруг Ca, 4) на стыках третьих (справа) полиэдров «головки» линейки и третьих (слева) полиэдров ее «хвоста». В слоях с одними Si-тетраэдрами четыре центра симметрии находятся в пустых октаэдрах между аналогичными парами тетраэдров, один из которых «смотрит» вверх по оси упаковки (к верхнему слою октаэдров), а другой — вниз (к нижним линейкам из октаэдров).

Глава XI

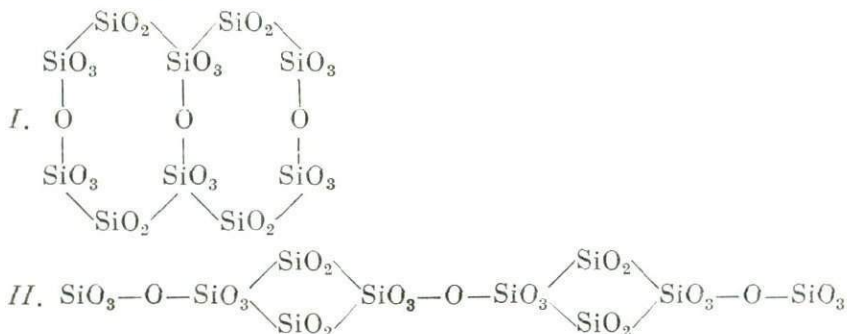
КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В СИЛИКАТАХ С КРУПНЫМИ КАТИОНАМИ

§ 1. Двухстадийный механизм образования силикатных кирпичей «Второй главы кристаллохимии силикатов»

В ряде статей и очерков, посвященных «Второй главе кристаллохимии силикатов» констатировалось, что в тех случаях, когда профилирующими структуру можно считать крупные катионы в октаэдрах (прежде всего Ba, но наиболее часто Ca), с ребрами которых ребро ортотетраэдра $[\text{SiO}_4]$ уже не согласуется, то в соответствующих постройках (например куспидина $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$, велерита — розенбушита, волластонита) силикатным кирпичом становится диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$. В связи с этим возникал вопрос, каким образом столь крупная частица с большим зарядом может быть вырвана из силикатного расплава. Еще раз подчеркиваем, что $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ — это только статическая единица в «готовой» структуре, а не динамическая. Последней может быть лишь небольшая нейтральная «молекула» $[\text{SiO}_2]$, перескакивающая из одной конденсированной фазы в соседнюю с помощью описанного выше качельного механизма.

В ряде петрографических статей автора и его учеников различие между характерными для первой стадии магматической дифференциации посадочными площадками из периклаза MgO и столь же характерными для контактов площадками из извести CaO сводилось при одинаковом NaCl-типе структуры лишь к разной длине ребер Mg- и Ca-октаэдров. Но ведь для Ca наиболее характерно координационное число 7, т. е. в отличие от Mg-октаэдра на Ca-октаэдр (или тригональную призму) обычно «наклеена» шапочка — пирамида с седьмой кислородной вершиной, и эта шапочка обязательна для активных наружных граней Ca-октаэдров. Ребра добавочных пирамид уже соизмеримы с Si-тетраэдрами, и две «молекулы» SiO₂, приземлившись (качельный механизм) первая на одно укороченное ребро, а вторая на соседнее (3O + SiO₂ + SiO₂ = [Si₂O₇]), создают диортогруппу, причем мы тут же «на бумаге» отнимаем у Ca, но только условно, три его основных атома O и окончательно седьмой, ставший мостиковым атомом O в пользу атома Si, и говорим о группе [Si₂O₇], хорошо согласующейся с ребром не семивершинника, а Ca-октаэдра. При нормальной (с помощью качельного механизма) дальнейшей силификации шеренги из диортогруппы возникает волластонитовая цепочка: Si₂O₇ + SiO₂ = [Si₂₊₁O₉]_∞.

В 1961 г. каталог кремнекислородных лент (двойных цепочек) пополнился, кроме амфиболовой, еще одной лентой с той же формулой [Si₄O₁₁], а именно: власовитовой. Если для звеньев первой характерны шестерные кольца, то для второй — четверные, но механизм образования двух лент почти одинаков: обе они получаются в результате двусторонней силификации первоначально образовавшихся диортогрупп, которые в первом случае (амфиболы) выстроены в шеренгу, параллельно друг другу, а во втором (власовит) вытянуты в кильватерную колонку (гуськом):



§ 2. Полимеризованные кремнекислородные цепочки-ленты (сдвоенные, цилиндрические, призматические). Полиморфизм кремнекислородных радикалов с формулой [Si₂O₅]_n

Выше был приведен новый инвентарь, содержащий 11 (а—л) различных одиарных цепочек из тетраэдров, преимущественно кремнекислородных (см. рис. 116). Одна из этих цепочек — власовитовая — выскакивает из своего ряда, что отразилось и на формуле, приближающей ее к полимеризованным цепочкам-лентам. Список последних пополнился мало со времени первого описания трех цепочек-лент, показанных на рис. 141, а, б, в. Эти ленты многократно приводились и рассматривались как продукты конденсации — спаривания

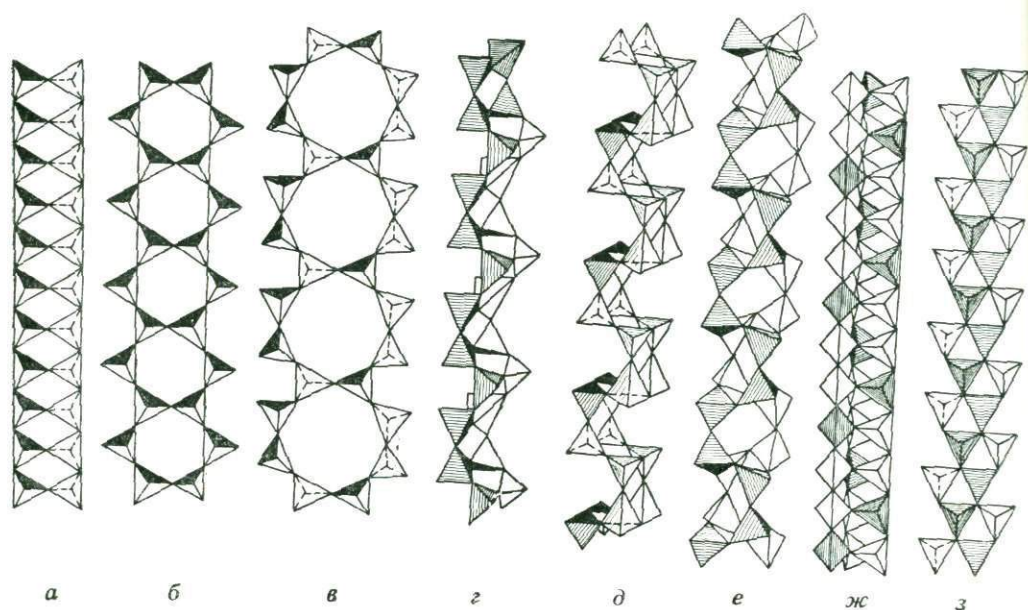


Рис. 141. Новый инвентарь кремнекислородных лент:

a — силлиманитовая $[\text{Si}_{1+1}\text{O}_6]_{\infty}$, *б* — амфиболовая $[\text{Si}_{2+2}\text{O}_{11}]_{\infty}$, *в* — ксенозитовая $[\text{Si}_{4+2}\text{O}_{17}]_{\infty}$, *г* — эпидимитовая (эпидидимитовая) $[\text{Si}_{4+2}\text{O}_{15}]_{\infty}$, *д* — ортоклазовая $[\text{Si}_{4+4}\text{O}_{26}]_{\infty}$, *е* — парсарсукиитовая цилиндрическая $[\text{Si}_{4+4}\text{O}_{26}]_{\infty}$, *ж* — феякаитовая призматическая $[\text{Be}_2\text{SiO}_{1+6}]_{\infty}$, *з* — эвклазовая «инкрустированная» $[\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{6+4}]_{\infty}$

простейших одинарных метасиликатных цепочек с периодом в один, два и три тетраэдра.

Значительно позднее было продемонстрировано, что цепочку с периодом в три тетраэдра — волластонитовую — можно сдвигать двумя способами, располагая плоскость симметрии, осуществляющую конденсацию, один раз перпендикулярно к плоскости зигзагов одинарной цепочки, а другой — параллельно к ней, плашмя. В этом последнем случае результирующим продуктом будет лента, которая на рис. 141 обозначена буквой *з* и которая впервые фигурировала под названием эпидидимитовой.

Неодинаковое положение волластонитовой цепочки относительно конденсирующей плоскости приводит к различным формулам получающихся лент соответственно уравнениям: $2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{O} = [\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}$ (ксенозитовая), $2\text{Si}_3\text{O}_9 - 3\text{O} = [\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty}$ (эпидидимитовая).

Из-за некоторой неожиданности последней ленты мы были в ней не совсем уверены и одним из аргументов в пользу ее существования (помимо прямого рентгеновского определения) приводили возможность вырезки аналогичной ленты из структуры ортоклаза (но с периодом не в три пары тетраэдров, а в четыре). В свое время такие ленты были выделены еще первым исследователем структуры полевых шпатов В. Х. Тэйлором (1937). Именно с помощью этих пружинящих лент (см. рис. 141, *д*) объясняются хорошо известные особенности призматической спайности ортоклаза и его механические константы.

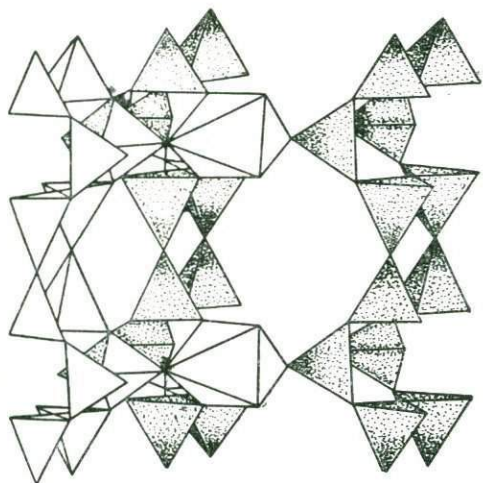


Рис. 142. Основной мотив структуры эльпидита $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ из эпидидимитовых лент и Zr-октаэдров

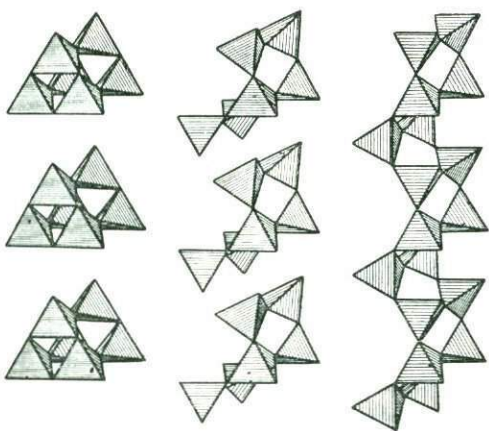


Рис. 143. Схема разворачивания двухэтажных тройных колец из тетраэдров в эльпидитовую (эпидидимитовую) ленту

Поэтому было особенно приятно воочию увидеть эпидидимитовую кремнекислородную ленту $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$ в (Na, Zr) -силикате эльпидите $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На рис. 142 показана часть этой структуры с тремя эпидидимитовыми лентами. Совершенно очевидна трансляционная связь между двумя из них вдоль оси a , но вдоль оси b две соседние цепочки зеркально равны, будучи связаны проходящей через них плоскостью (100) — плоскостью скольжения $yz = b$ в ромбической структуре как эпидидимита, так и эльпидита.

Первоначальная слишком прямолинейная трактовка формулы радикала $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ (отчасти под влиянием расшифрованной в 1949 г. структуры миларита с двухэтажными кольцами $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ предположила в эльпидите двухэтажное тройное кольцо. «Трехмерный» (высшая форма рентгеноструктурного анализа) патерсоновский синтез развернул кольцо в эпидидимитовую ленту (рис. 143) в согласии с морфологией всегда волокнистых образцов эльпидита.

Хорошо известен полиморфизм — диморфизм метасиликатных радикалов, сводящийся к тому, что одной и той же метасиликатной формуле $[\text{SiO}_3]_n$ при $n = \infty$ соответствует либо пироксеновая цепочка $[\text{Si}_2\text{O}_6]$, либо одна из десяти, представленных на рис. 141, а при $n = 3, 4, 6$ — островные одноэтажные кольца: тройное $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (в бенитоите, катаплените [5], высокотемпературном родоните — волластоните), четверное $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (в баотите [7], кайнозите [8]), шестерное $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (в берилле, кордиерите, диоптазе, турмалине и ловозерите).

Сейчас можно говорить о совершенно аналогичном диморфизме диметасиликатных радикалов. Единой брутто-формуле $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$ при $n = \infty$ соответствуют бесконечные ленты — сдвоенные цепочки одного из типов, указанных на рис. 141, тогда как при $n = 3, 4$ и 6 мы получаем сдвоенные двухэтажные кольца, из которых пока известно лишь (дважды) шестерное $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ в миларите, осумилите, четверное в эканите и тройное в Ni-силикате.

Необходимо отметить, что формулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$ при $n = \infty^2$ будет выражаться бесконечный в двух измерениях кремнекислородный радикал — сетка из Si-тетраэдров, в наиболее чистом виде представленная в тальке, пирофиллите; при условии же замены $1/4$ Si-тетраэдров на Al-тетраэдры это будет сетка из структуры слюды и многочисленных хлоритов.

Две цепочки могут быть соединены (полимеризованы) в единую ленту не только элементом симметрии 2-го порядка (2-ная ось, зеркальная плоскость), но и более высоким, в частности винтовой осью 4-го порядка. Нарсарсукитовую ленту (см. рис. 141, е) создают двумя заходами (винтовая ось 4_2) две батиситовые цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$. Формула результирующей «цилиндрической» ленты та же, диметасиликатная, с отношением Si : O = 2 : 5, а именно: $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$.

На предпоследнем месте (см. рис. 141, ж) помещена призматическая лента с тригональной симметрией, которую легко вырезать из структуры фенакита Be_2SiO_4 — виллемита Zn_2SiO_4 . Она возможна в том случае, если в исходной цепочке из тетраэдров T_1O_3 лишь одну треть составляют Si-тетраэдры (или Ge-тетраэдры), две же трети тетраэдров заселены двухвалентными атомами: Be в фенаките и Zn в виллемите. Тогда в общей кислородной вершине могут сойтись по три тетраэдра из трех элементарных цепочек. В фенаките каждая из трех сходящихся на общей оси цепочек самого простого типа — метагерманатная T_1O_3 . Если не различать тетраэдры по цвету (Si, Be), то основной осью будет 3-ная поворотная, при различии тетраэдров по цвету ось становится винтовой 3_1 (правой или левой $3_{-1} = 3_2$).

На последнее место (см. рис. 141, з) поставлена лента также до некоторой степени «неправильная», поскольку в некоторых обших ее O-вершинах сходятся по три тетраэдра. Тетраэдры одного цвета в ней составляют метацепочку, фигурировавшую на рис. 93, л и названную нами барилитовой цепочкой. В известных минералах с такой лентой основную метацепочку образуют либо Be-тетраэдры (эвклаз, барилит), либо Zn-тетраэдры (клиноэдрит, гонейт, фосфопиллит). Эту цепочку «инкрустируют» тетраэдры другого цвета и сорта: Si-тетраэдры в эвклазе, барилите, клиноэдрите, P-тетраэдры в гонейте, фосфопиллите*.

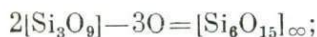
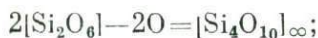
Помещение «инкрустированной» цепочки-ленты в инвентарь в качестве равноправного члена диктуется, помимо ее распространенности, также способностью ее конденсироваться. Спаривание такой ленты осуществляется именно через «инкрустирующие» тетраэдры. В барилите таким образом создаются диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, через которые основные метацепочки $[\text{Be}_2\text{O}_6]_\infty$ соединяются в пары и затем в бесконечные сетки из тетраэдров. В бертрандите цепочки $[\text{Be}_2\text{O}_6]$ через инкрустирующие тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ после спаривания последних в $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ создают в конечном результате трехмерный каркас из тетраэдров.

§ 3. Трубочатые кремнекислородные радикалы

Первый трубочатый (бесконечный в одном измерении) силикатный радикал был открыт в нарсарсуките $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11} = \text{Na}_2\text{TiO}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. В «толстой» нарсарсукитовой ленте прежде всего бросалось в глаза квадратное (в проекции) сечение этого радикала (симметрия $\bar{4}2m$), но с нешироким каналом-стволом. Если вино-

* Во вьяйринените $\text{MnBePO}_4(\text{OH})$ — Mn, P-аналоге эвклаза $\text{AlBeSiO}_4(\text{OH})$ — P-тетраэдры «инкрустируют» цепочку $[\text{Be}_2\text{O}_6]_\infty$.

градовитовую ленту считать конденсатом двух пироксеновых цепочек, а эпидидимитовую — эльпидитовую — конденсатом двух волластонитовых, то нарсарсукитовая лента оказывается конденсатом двух батиситовых цепочек $[\text{Si}_{2+2}\text{O}_{12}]_{\infty}$. Во всех этих конденсациях участвует каждый тетраэдр * из трех метасиликатных цепочек $[\text{SiO}_3]_{n=2, 3, 4}$, поэтому в результате всякий раз получалась диметасиликатная лента $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{n=2, 3, 4}$, конкретно:



Ленточный аспект диметасиликатной формулы с отношением $\text{Si} : \text{O} = 2 : 5$ и одной бесконечностью $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$ сейчас стал кристаллохимически не менее важным, чем прежде исключительный сеточный аспект с двумя бесконечностями $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$. В свете представления о диортогруппе $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ как об элементарном кирпиче «Второй главы кристаллохимии силикатов» диметасиликатные ленты становятся простейшими цепочками «Второй главы» и, подобно метасиликатным, способны закручиваться в диметасиликатные кольца — миларитовое $[\text{Si}_2\text{O}_5]_6 = \text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, эканитовое $[\text{Si}_2\text{O}_5]_4 = \text{Si}_8\text{O}_{20}$; их можно считать отрезками трубок разного диаметра **.

На рис. 144 нетрудно увидеть, что такие «простейшие» цепочки и кольца «Второй главы» возникают тогда, когда аналогичные цепочки и кольца «Первой главы» ложатся друг на друга плашмя. Если таким же образом соединить (сконденсировать) две батиситовые цепочки, то мы получим ленту $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_{\infty}$, которая в изолированном виде (см. рис. 144, з) пока не обнаружена, но из таких лент собирается структура ортоклаза и других полевых шпатов. В «ортоклазовой» ленте $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_{\infty}$ налицо и вертикально ориентированные диортогруппы, и горизонтальные; в нарсарсукитовой ленте-трубке горизонтальных (перпендикулярных к оси ленты) диортогрупп нет, а имеются лишь вертикальные; две батиситовые цепочки завиваются вокруг двухзаходной оси 4_2 в достаточно тонкую трубку (см. рис. 74).

Значительно более широкий канал-ствол в силикатной трубке бавенита $\text{Ca}_4\text{Be}_2\text{Al}_2[\text{Si}_9\text{O}_{26}](\text{OH})_2 = \text{Ca}_4\text{Be}_2\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{16}][\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. В нем трубка возникает из двух параллельных пироксеновых цепочек, которые на чередующихся уровнях (рис. 145) скрепляются ортотетраэдрами $[\text{SiO}_4]$. При конденсации часть кислорода теряется:



Если сразу не писать выпадающие атомы O, а именно:



* В отличие от амфиболовой и ксонотлитовой конденсаций, в которых участвует лишь по одному тетраэдру из двух- и трехчленного звена: $2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{O} = [\text{Si}_4\text{O}_{11}]$; $2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{O} = [\text{Si}_6\text{O}_{17}]$.

** В конце 1968 г. Ю. И. Смолиным в структуре Ni-кремнеорганического соединения $\text{Ni}_{n_2}\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 8,7\text{H}_2\text{O}$ обнаружено тройное двухэтажное диметасиликатное кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$.

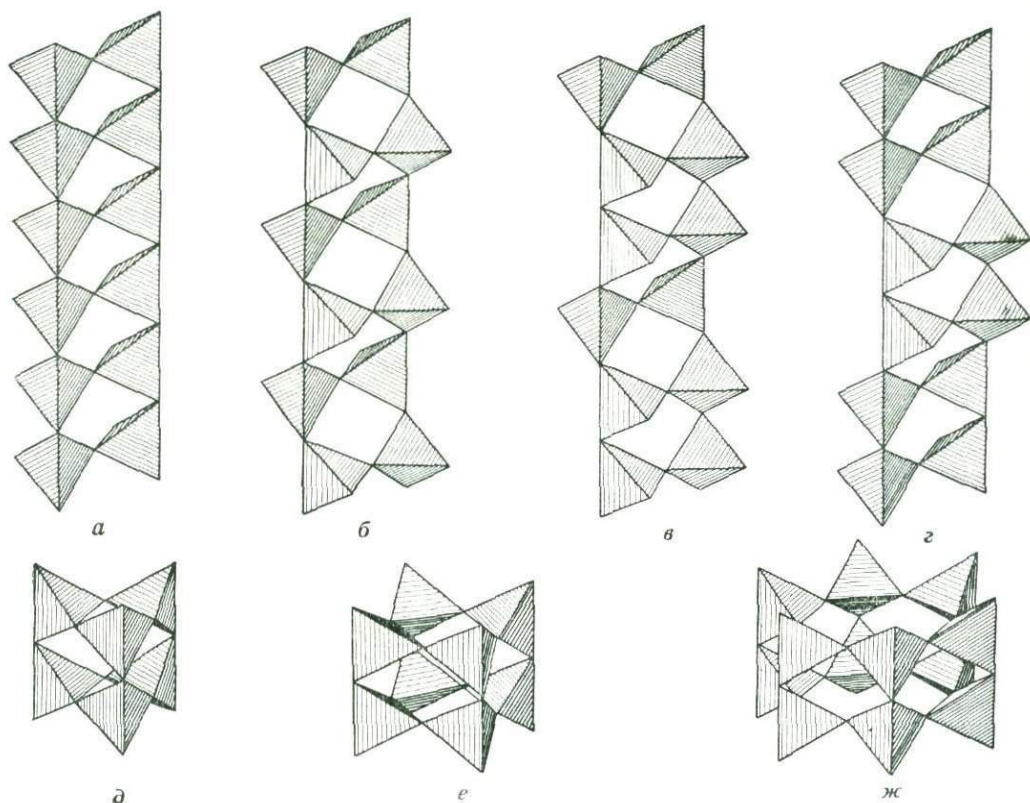
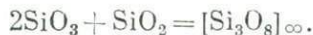


Рис. 144. Простейшие цепочки и кольца «Второй главы кристаллохимии силикатов» с диэктаформулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$, где $n = \infty, 3, 4, 6$:

$a-g$ — цепочки (ленты): a — силиманитовая, b — виноградитовая, c — эпидидимитовая, g — ортоклазовая; $d, e, ж$ — двухэтажные кольца: d — новое тригональное, e — экацитовое, $ж$ — миларитовое

то можно говорить о силификации (по А. Е. Ферману) метаципечек избыточным кремнеземом по упрощенной схеме:



Бавенитовую трубку с шестиугольным сечением, приближающимся по форме к вытянутому эллипсу, можно разбить на строительные детали и иным образом, считая ее членистой или ребристой с членами ребрами-полукольцами, насаживающимися одно на другое по закону 2-ной винтовой оси (рис. 146). Полукольцо состоит из трех Si-тетраэдров. Средний это тот, который был только что назван силифицирующим, крылья триортогруппы — тетраэдры из двух пироксеновых цепочек, основных в бавенитовой трубке. С силикатным радикалом-полукольцом («скобой») мы уже встречались в ловозерите и синтетическом Cd-чкаловите, но там в островном радикале было всего лишь два полукольца, связанных в шестерное, но псевдотетрагональное кольцо, в котором крылья верхнего полукольца оказались над крыльями нижнего и их связывала псевдоплоскость симметрии. В членистой бавенитовой трубке крылья бесконечного

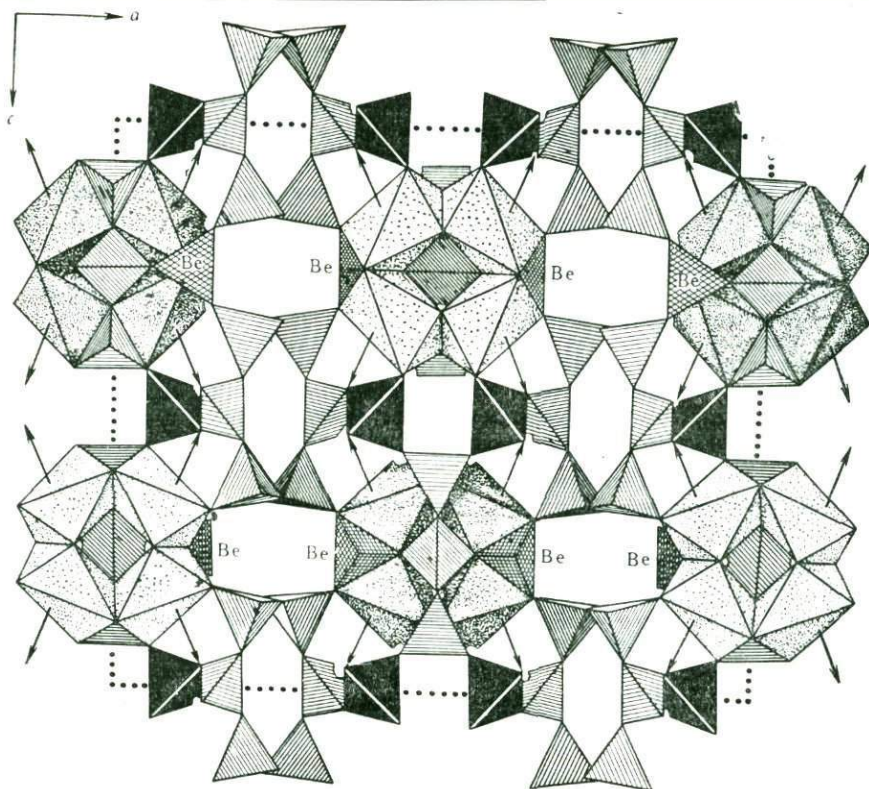


Рис. 145. Бавенитовый (алюмо) кремнекислородный радикал $[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}]_\infty$ (торец)

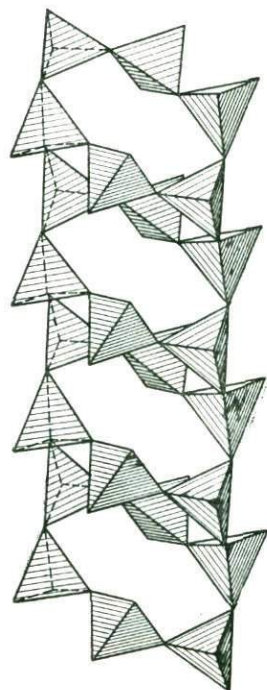


Рис. 146. Бавенитовая трубка, собранная из элементарных полуколец $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$

числа полуколец ориентированы в одном направлении (см. рис. 146) вдоль оси трубки и образуют две бесконечные пироксеновые цепочки.

Выделение в бавенитовой трубке полукольцевых ребер, т. е. триортотетраэдров с формулой (до конденсации) $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, тем более оправдано, что в той же структуре бавенита имеются и независимые вполне дискретные триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ (см. рис. 145), которые, чередуясь с квадруполями — четверками Са-полиэдров, образуют более толстые (но без внутренних каналов) колонки, параллельные основным бавенитовым трубкам $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]_{\infty}$.

В бавените с формулой $\text{Ca}_4\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}(\text{OH})_2$ для большинства катионов (точнее центральных атомов в анионных полиэдрах) характерна четверная координация, т. е. структура должна быть каркасом из тетраэдров с формулой XO_2 , но ее «портит» Be, часто не разделяющий одну вершину своего тетраэдра с другими «партнерами», $([\text{X}_{13}\text{O}_{26}]_{\infty\infty\infty})$. В бавените все три тетраэдрических компонента — Si, Al и Be — занимают собственные кристаллографически независимые комплексы точек, поэтому выделенные выше два силикатных радикала вполне конкретны. Атомы Al, число которых составляет $\frac{2}{9}$ от числа атомов Si, находятся в островных (более крупных) ортотетраэдрах (см. рис. 145), которые связывают трансляционно идентичные (силифицирующие) Si-тетраэдры между собой и одновременно связывают крылья островных триортогрупп. Существенно, что совместно с Si-ортотетраэдрами (из бавенитовой трубки) Al-ортотетраэдры строят добавочные пироксеновые цепочки AlSiO_6 , которые еще более укрепляют бавенитовые трубки. Утолщенная уже алюмосиликатная трубка приобретает точную диметаформулу $[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}]_{\infty}$ с отношением $\text{X} : \text{O} = 2 : 5$. По два Be-тетраэдра, присоединяясь к центральному тетраэдру в островной триортогруппе, превращают ее в крестообразную фигуру и одновременно служат связями между соседними бавенитовыми трубками. Четвертая OH-вершина Be-тетраэдра не связана с другими тетраэдрами.

Трубками с наиболее широкими восьмиугольными каналами характеризуется структура редкого хибинского минерала канасита $\text{K}_2\text{NaCa}_5\text{Na}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30} \times (\text{OH}, \text{F})_4$. Многие черты этого минерала, в частности волластонитовый период $b = 7,2 \text{ \AA}$, при четком полупериоде $b' = 3,6 \text{ \AA}$, оправдывали предположение, что перед нами один из производных от волластонита — ксонотлита цементных минералов, по параметрам ячейки близкий к окениту, со слоями-стенками из Ca, Na-октаэдров, переложенными окенитовыми сетками, но не одинарными, а двойными, двухэтажными. Наличие второй спайности, перпендикулярной к основной, т. е. параллельной сеткам, подсказало результат тщательного рентгеновского анализа — разрыв сеток на широкие ленты, остающиеся двухэтажными. Этот разрыв был ключом к разрешению другого недоразумения, а именно: двухэтажные сетки как конденсаты за счет двух обычных диметасеток из-за наличия свободных связей не могут иметь диметаформулы: одна должна быть $[\text{SiO}_2]_{\infty\infty}$.

Четыре наиболее известных типа диметасеток (рис. 147) все характеризуются диметаформулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty\infty}$. Мы привыкли считать их плоскими, но это лишь потому, что в более известных примерах они опираются на сердечники из плотно упакованных Al- или Mg(Fe)-октаэдров. Чередуясь с более рыхлыми катионами — полиэдрами вокруг Ca, Na, Li, сетки становятся волнистыми. Эта волнистость особенно характерна для сеток, в которых чередуются полосы разного рода с неодинаковыми петлями: окенитовой (эвидимитовой) $\{8; 5 + 5\}$ * и тоберморитовой $\{8; 6 + 4\}$, и тогда на максимумах и минимумах синусоиды будут располагаться полосы одного сорта, а на подъемах (спусках) полосы другого сорта.

* Одна восьмерная (восьмиугольная) петля и две пятерных (пятиугольных).

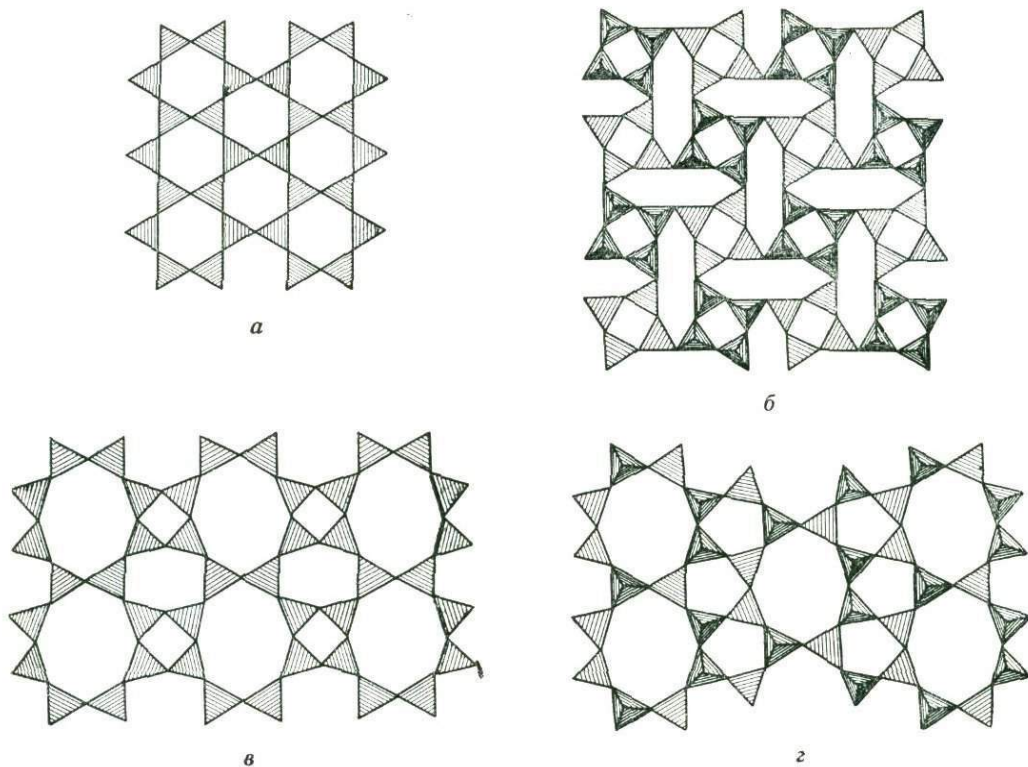


Рис. 147. Четыре наиболее известных типа диметасеток $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty\infty}$:

a — с шестерными кольцами (6 ; 6); *б* — с чередованием восьмерных колец: *б* — с равным числом четверных (8 ; 4), *в* — с равным числом шестерных (8 ; 6 + 4), *г* — с двойным числом пятерных (8 ; 5 + 5)

Однако, если в точке перегиба (строго вертикальном участке) синусоиды нижняя полуволна пойдет не вперед, по направлению волны, а вернется назад (рис. 148), и это будет повторяться систематически, то это означает разрыв сетки на полные ленты, и достаточно очевидно, что формулой такой двухэтажной (полной) ленты останется диметатип, но уже только с одной бесконечностью $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$. Участок (фрагмент) одноэтажной сетки замкнулся на самого себя. Очевидна полная аналогия с распадением обычной метаципочки $[\text{SiO}_3]_n$ на кольца:

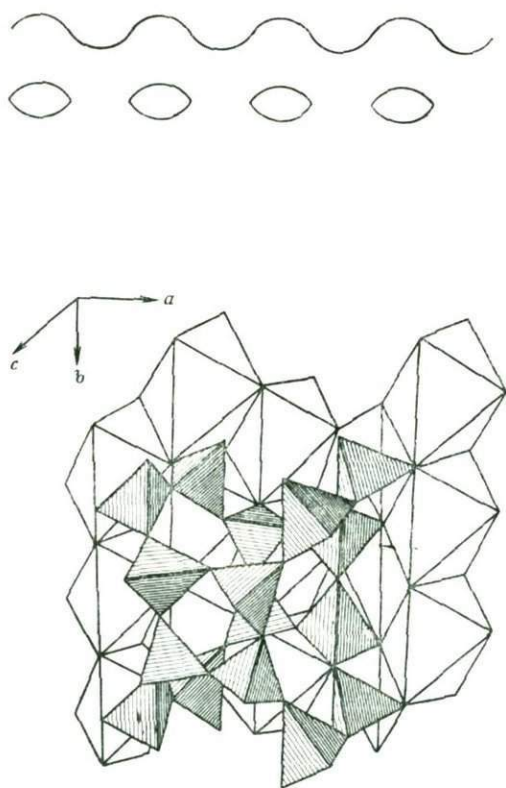


В канасите (рис. 149) на самое себя замыкается не окенитовая (эвдидимитовая) $\{8; 5 + 5\}$, а тоберморитовая сетка $\{8; 6 + 4\}$ и таким образом, что слоям из Ca- и Na-октаэдров (максимумы и минимумы синусоиды) параллельны полосы из шестерных и четверных колец, им перпендикулярны полосы из восьмерных колец, т. е. ксонотлитовые ленты (рис. 150).

Канаситовую трубку можно считать результатом конденсации двух ксонотлитовых лент или четырех волластонитовых цепочек. Стволы-каналы

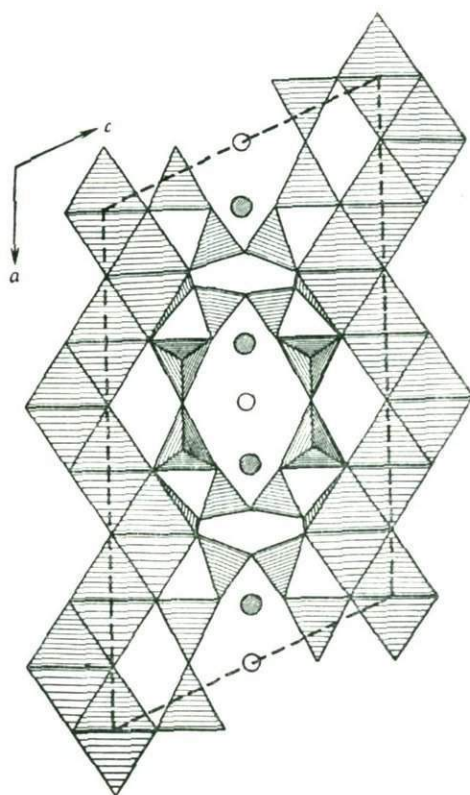
канаситовых трубок с восьмиугольным сечением настолько просторны, что в них (как и в каналах полевошпатовых структур) размещается увеличенное число ионов — крупные катионы K и двойное количество Na (см. рис. 149). Канаситовая трубка — полая лента с диметаформулой, но только с одной бесконечностью $[Si_{12}O_{30}]_{\infty}$ *, становится пятой полиморфной модификацией радикала $[Si_2O_5]_n$ после диметасетки, диметаленты типа виноградита (силлиманита) эпидидимита (эльпидита), нарсарсукитовой трубки и диметакольца в миларите

* Результат конденсации (не плавления!) двух ксонотлитовых лент: $2[Si_6O_{17}] - 4O = [Si_{12}O_{30}]$.



150

Рис. 148. Разрыв синусоиды на дискретные линзы



149

Рис. 149. Канасит. Торцовое сечение через волнистые стенки из Ca, Na -октаэдров, между которыми виден ствол трубчатого диметасиликатного радикала с размещающимися внутри него катионами K и Na (заштрихованные и пустые кружки)

Рис. 150. Канасит. Боковая проекция. На фоне стенки из Ca, Na -октаэдров показано звено кремнекислородной трубки — ствола с двумя восьмиугольными окнами, которые принадлежат двум составляющим трубку ксонотлитовым лентам

§ 4. Недостающее звено, многорядные кремнекислородные ленты (строенные, учетверенные?, пятирядные)

В стандартном изложении основ кристаллохимии силикатов раздел бесконечных кремнекислородных радикалов начинается с пироксеновых цепочек, далее они конденсируются в двоянные цепочки — амфиболовые ленты, а от последних сразу делается переход к бесконечному числу «полимеризовавшихся» параллельных лент или цепочек, т. е. к сеткам. Введение новых цепочек волластонитового типа и других их разновидностей не изменило положения дел. Пока возможно лишь их удвоение (ксонотлитовая лента), далее идут соответствующие сетки *. Вероятность строенных, учетверенных и т. п. цепочек была указана, исходя из параметров некоторых Ва-силикатов, но продемонстрирована лишь в 1970 г. (кафедра кристаллографии МГУ) при структурной расфировке синтетического $Ba_4Si_6O_{16}$.

На рис. 151 и 152 показана эта моноклинная структура (с углом моноклинности $93^{\frac{1}{2}}^\circ$). На торцевой проекции четко выступает строительная основа структуры — рифленые стенки из Ва-полиэдров, обычных семивершинников (тригональная призма + полуоктаэдр). Колонки таких полиэдров сначала

* Лишь иногда сетки свертываются в трубки, сохраняющие сеточное отношение $Si : O = 2 : 5$ подобно тому, как у цепочек, свернувшихся в кольцо, сохраняется метаотношение $Si : O = 1 : 3$.

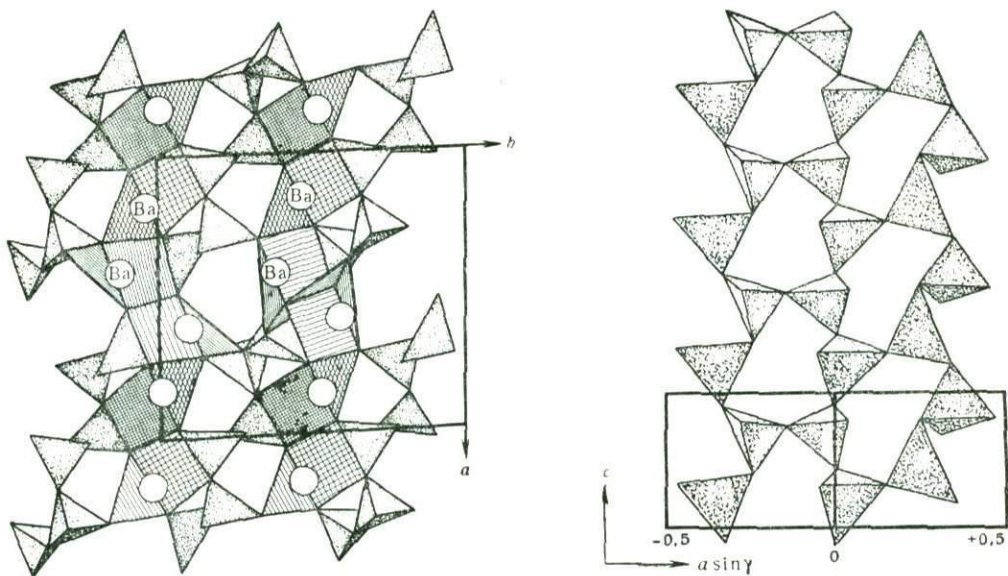


Рис. 151. $Ba_4[Si_6O_{16}]$. Торцевая проекция.

Видны комлы Ва-полиэдров, объединенных сначала парами в пилястры, а далее в стенки с косою ориентацией пилястр. Между стенками — торцы двухсторонних кремнекислородных лент

Рис. 152. $Ba_4[Si_6O_{16}]$. Трехрядная лента из трех пироксеновых цепочек — вырезка из санборнитовой сетки с двухсторонними шестерными кольцами (вид сбоку)

сдваиваются в пилыстры, ориентированные под углом к линиям стенок, что делает последние ребристыми. Между стенками видны торцы цепочек, на которые разорвалась находящаяся там кремнекислородная сетка. На боковой проекции строенная цепочка-лента представлена полностью. В ней сразу видны составляющие ее три пироксеновые цепочки и шестерные кольца, характерные как для амфиболовых лент, так и для слюдяных (хлоритовых) сеток; и все же эту ленту трудно признать промежуточным звеном. И в пироксенах, и в амфиболах, и в слюдах кремнекислородные радикалы полярные: все составляющие их SiO_4 -тетраэдры направлены вершиной в одну сторону, тогда как в разбираемой структуре тетраэдры ориентированы в обе стороны, и в этом отношении трехрядную цепочку можно назвать вырезкой также из двухсторонней сетки в Ва-силикате санборните.

Некоторые особенности соотношений Ва и Si, нашедшие свое отражение в структурах санборнита и BaSiO_3 , позволили Х. Качеру и Ф. Либбау высказать предположение о возможности и более многорядных лент (четверных и выше) в Ва-силикатах с формулой $\text{Ba}_{n+1}\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n+1}$.

Описываемый в этом очерке Ва-силикат — третий член гомологического ряда, соответствующий $n = 3^*$, четвертым должен быть $\text{Ba}_5[\text{Si}_8\text{O}_{21}]$, а при $n = \infty$ мы приходим к формуле санборнита $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$. В нашем описании для третьего члена дана формула с удвоенными индексами, что соответствует периоду из двух тетраэдров в каждом пироксеновом ряду цепочки. Остается заметить, что такой гомологический ряд вероятен и во фторобериллатных моделях Ва-силикатов $\text{Rb}_{n+1}\text{Be}_{2n}\text{F}_{5n+1}$ с последним членом $\text{Rb}_2[\text{Be}_2\text{F}_5]$.

Полимеризация (конденсация) кремнекислородных радикалов путем поглощения освобождающегося кислорода в восстановительной обстановке маловероятна. Считается наиболее вероятным механизм силификации при помощи нейтральных легко подвижных «молекул» SiO_2 . В нашем случае это выглядит

* Первый член гомологического ряда $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, второй — $\text{Ba}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ (?).

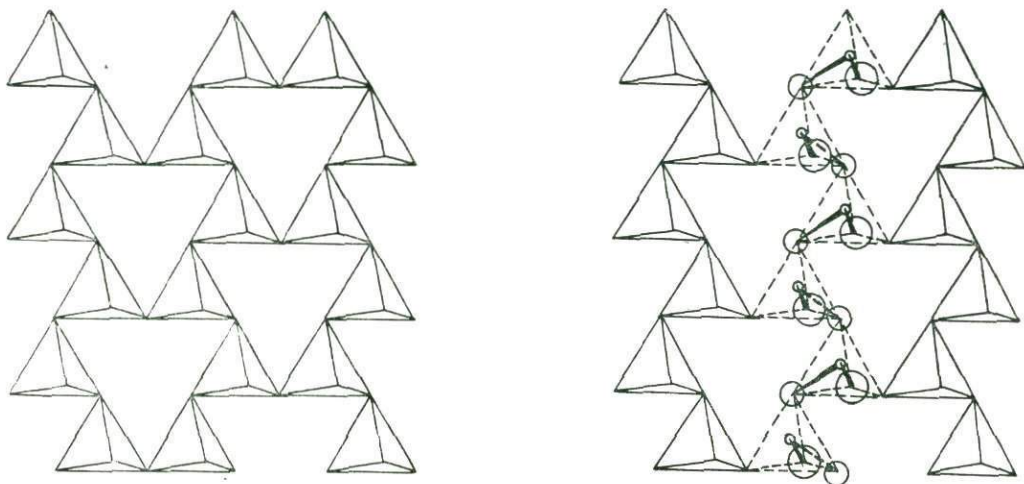
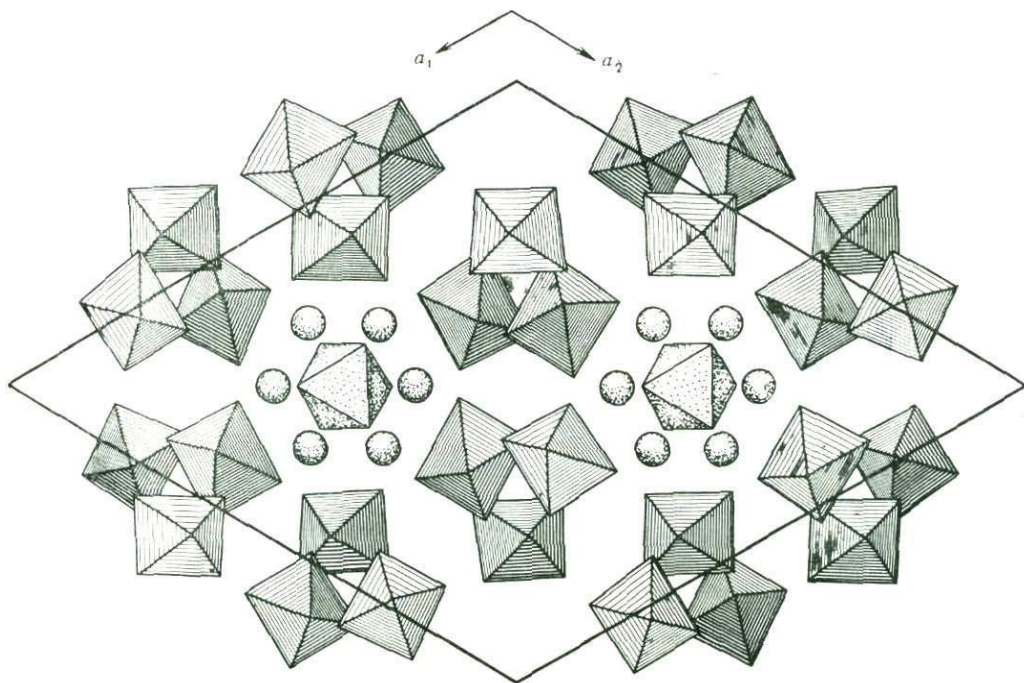
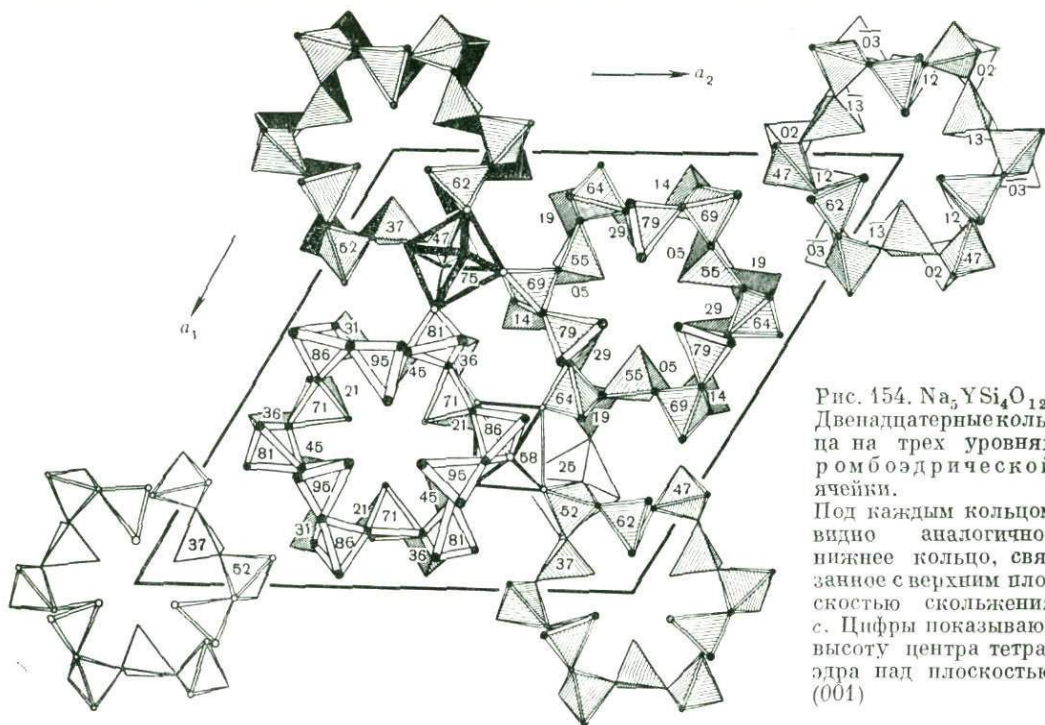


Рис. 153. Механизм силификации двух параллельных пироксеновых цепочек $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}^{2-}$ дискретными молекулами SiO_2



особенно просто: на каждую ступень двух соседних пироксеновых цепочек садится «молекула» SiO_2 и «раскрыв свои щупальцы» производит силификацию: $2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\text{SiO}_2 = \text{Si}_6\text{O}_{16}$ (рис. 153). Как показывает рис. 152 «средняя» цепочка оказывается весьма отличной от наружных, в связи с чем возникает принципиальный вопрос: возможны ли многорядные цепочки (ленты) с четным числом рядов? В этом отношении весьма интересно сообщение Х. Качера об экспериментальном ориентировочном обнаружении более сложной ленты — пятирядной цепочки. Во всяком случае, достаточно очевидна невозможность получения силификацией трехрядной амфиболовой ленты: $\text{Si}_6\text{O}_{16} = \text{Si}_4\text{O}_{11} + \text{Si}_2\text{O}_5$ (??).

§ 5. Новые анионные (из тетраэдров) мотивы на редкоземельной основе

В очерках неоднократно проскальзывает мысль, что редкоземельные элементы это лишь шлейф к пышному кристаллохимическому убранству их мощного гегемона — кальция. По-видимому, это верно лишь для всей совокупности редких земель (TR), мыслимых как один элемент, что так часто наблюдалось в природе и потому прочно сидело в сознании минералога 25—30 лет назад. При современной индивидуализации редкие земли проявляют интересные качества, отличные от кальция и иногда характерные только для отдельных элементов или их узкой группы. Здесь мы останавливаемся на «порожденных» именно редкими землями новых из тетраэдрических анионов мотивах — кремнекислородных и привлекающих все большее внимание их германатных аналогах.

В очерках была описана структура природного Са, Се-кайнозита, одного из первых соединений с четверными кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$.

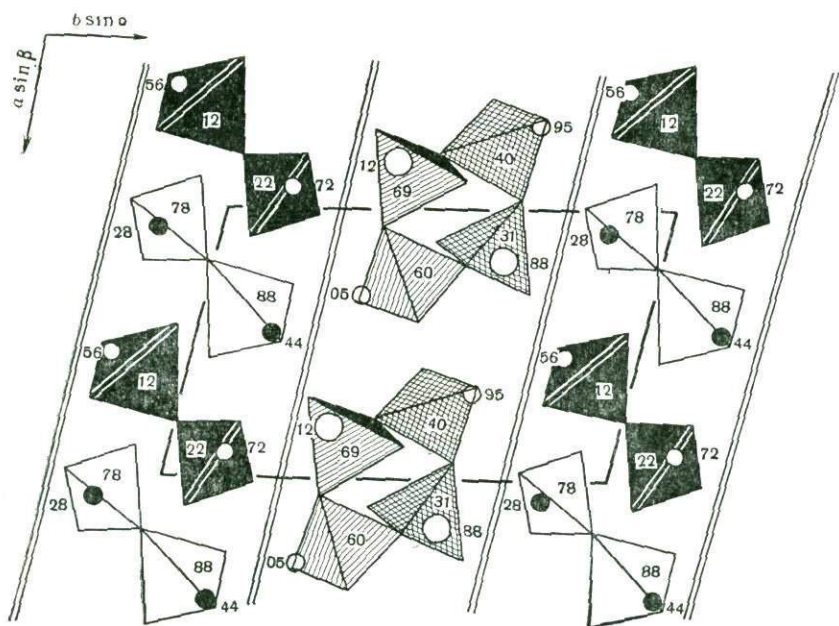


Рис. 156. Слой из четверных колец и двойного числа диортогруппы в структуре $\text{Na}_2\text{Pr}_6[\text{Ge}_2\text{O}_7]_2[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$

Синтетический $K_3Y[Si_3O_8(OH)_2]$ был одним из первых с триортогруппой. Затем также в Y-силикате было впервые продемонстрировано двенадцатерное кольцо $[Si_{12}O_{36}]$ (рис. 154) с кремнекислородными тетраэдрами на трех уровнях с 6-ной зеркальной осью и центром симметрии. Как и в берилле, два располагающихся одно над другим кольца связаны плоскостью скольжения c , и на рис. 143 «спрятанное» кольцо достаточно четко «выглядывает» из-под верхнего.

В этой ромбоэдрической структуре (на рис. 155 она показана в рамках дважды центрированной гексагональной ячейки с основными кольцами на трех уровнях) интересно увидеть уложенные правым и левым винтами колонки из Y-полиэдров. Меньше обращают на себя внимания многочисленные катионы Na.

В празеодимовом (плюс Na) германате $Na_2Pr_6[Ge_2O_7]_2[Ge_4O_{12}]$ впервые демонстрируется совместная упаковка четверных колец и двойного числа диортогрупп, и при этом в дискретных параллельных слоях (рис. 156).

Групповые закономерности — смена анионных мотивов при постоянной общей формуле по мере возрастания атомного номера редкоземельных элементов — рассмотрены в статье А. В. Чичагова, Б. Н. Литвина и Н. В. Белова «О синтетической морфотропной серии $NaTRSiO_8$ ».

§ 6. Стронциевый гидроалюмоалюминат. Третья полиморфная разновидность лент $[Si_4O_{11}]_\infty$

Структурная расшифровка синтетического стронциевого гидроалюмината $2SrO \cdot 3Al_2O_3 \cdot H_2O$ превращает «диморфизм» лент из тетраэдров с формулой $[Si_4O_{11}]_\infty$ (амфиболовая и власовитовая ленты) в «триморфизм» с оговоркой, что третья лента составлена из Al-тетраэдров $[Al_4O_{11}]$. Она воспроизведена на рис. 157. В ней приложены друг к другу своими удлинненными сторонами восьмерные (ксонотлитовые) кольца без общих тетраэдров, в результате чего лента кажется составленной из восьмерных и четверных колец. Как это характерно и для самих ксонотлитовых лент, кольца двусторонние, т. е. составляющие их Al-тетраэдры обращены своими свободными вершинами в обе стороны от плоскости кольца. У одной половины тетраэдров (как в амфиболах и во власовите) одна неразделенная вершина, у второй половины — две. Таким образом,

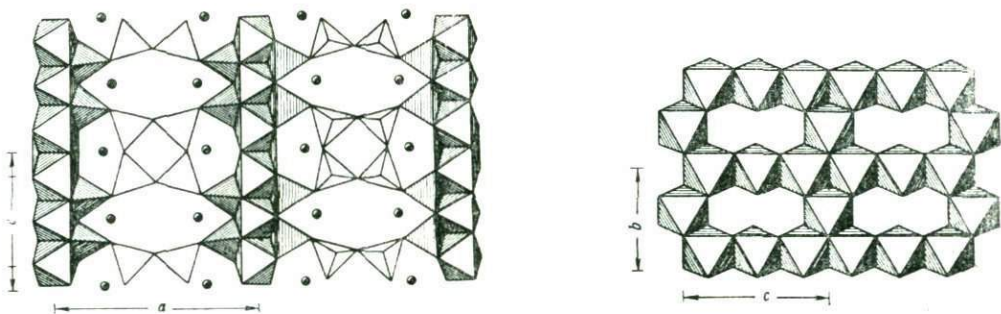
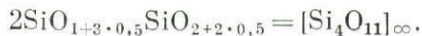


Рис. 157. Sr_2A_3H . Проекция структуры на (010). Кружки — атомы Sr

Рис. 158. Sr_2A_3H . Стенка из Al-октаэдров

В структуре отсеки с лентами (см. рис. 157) разделяются стенками (рис. 158) из Al-октаэдров. Как и в мусковитовом сердечнике, стенки представляют собой одноэтажный слой плотноупакованных октаэдров, в котором пустует каждый третий октаэдр. Но в мусковитовом сердечнике пустуют третьи октаэдры в каждой плотноупакованной линейке, в Sr-алюминате сплошь заселенные линейки чередуются с линейками, в которых пустуют по два октаэдра из трех.

Ленты из Al-тетраэдров отделены друг от друга Sr-полиэдрами, которые на рис. 157 показаны шарами.

В развернутой формуле Sr-гидроалюмоалюмината выделен в скобках «разорванный» слюдоподобный анионный радикал: $Sr_4Al_4O_2[Al_8O_{18}(OH)_4]$.

§ 7. Кремнекислородная одноэтажная сетка $[Si_3O_8]$

Неоднократно подчеркивавшаяся кристаллохимическая аналогия Zn и Be (по отнюдь не изоморфизм!) позволяет первому принимать активное (до 50%) участие в кремнекислородных постройках — анионных радикалах, в частности помогать кремнию в создании бесконечных в трех измерениях каркасов $[ZO_2]_{\infty\infty\infty}$, состоящих из одних тетраэдров. Крупность Zn-тетраэдров ($r_{Si} = 0,39$, $r_{Zn} = 0,83$ Å, по В. М. Гольдшмидту) позволяет достаточно наглядно выключать их из трехмерного аниона, и перед нами остается чисто кремнекислородный радикал, иногда неожиданно новый. Эффектным примером этого может служить структура Zn-чкаловита: после удаления Zn-компонента из его каркасного радикала $[Z_3O_6]_{\infty\infty\infty}$ (где $Z_3 = ZnSi_2$) остались метасиликатные, пироксенового типа, цепочки $[Si_2O_6]_{\infty}$, взаимно перекрецающиеся под углом $\sim 90^\circ$ и при этом не скрепленные с колонками из достаточно крупных октаэдров вокруг Mg, Ca, Na, Mn, Ti, как это характерно для метасиликатных цепочек в пироксенах, рамзаите, нептуните и виноградите.

Не менее эффектно аналогичное выделение нового кремнекислородного радикала из синтетического $Na_2ZnSi_3O_8$, также со смешанным бесконечным каркасом Z_4O_8 , где $Z_4 = ZnSi_3$. Здесь после исключения Zn-тетраэдров остаются одноэтажные плоские сетки из Si-тетраэдров с одними восьмерными петлями (рис. 159), все одного сорта.

Привычные для глаза кристаллохимика сетки с шестерными кольцами в лекциях по элементарной кристаллохимии рассматриваются как третья ступень конденсации: пироксеновые цепочки — амфиболовые ленты — тальковые (слюдяные) сетки.

После открытия ксенолитовой ленты с восьмерными кольцами — несомненной второй ступени вслед за волластонитовой цепочкой — встал вопрос

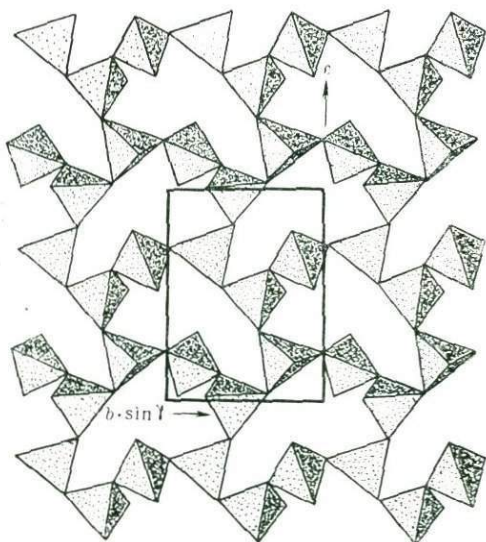


Рис. 159. $Na_2Zn[Si_3O_8]$. Кремнекислородная сетка Si_6O_{16} с восьмерными кольцами. В каждом кольце противоположные (вдоль b) пары тетраэдров трансляционно идентичны. Соседние вдоль оси c кольца связаны винтовой осью $2_1 (c)$.

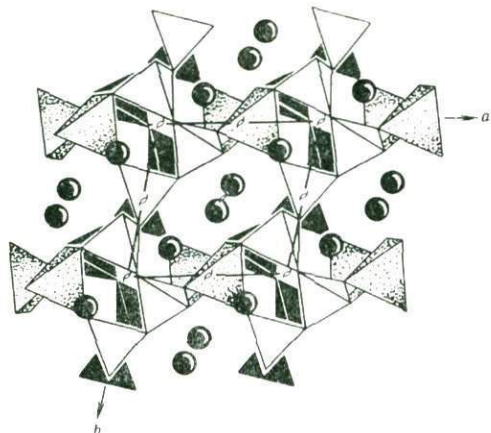


Рис. 160. $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$. Апофиллитовая сетка (8; 4). Ее можно вырезать из трехмерного смешанного каркаса. Кружки — атомы Na

восьмерных колец достигается благодаря геометрической неодинаковости соединяющихся в кольце тетраэдров. Как и в ксонотлите, повторяющимся инкрементом структуры будут не восемь тетраэдров кольца, а только шесть (две тройки) и в каждой тройке два тетраэдра имеют по одной неразделенной кислородной вершине, тогда как у третьего тетраэдра две неразделенные вершины, что и приводит к формуле $\text{Si}_3\text{O}_{2(3 \cdot 0,5+1) \cdot 2 \cdot 0,5+2} = [\text{Si}_3\text{O}_8]_{\infty\infty}$.

Две стороны сетки (верхняя и нижняя) геометрически эквивалентны, ибо в самой сетке лежит переворачивающий элемент симметрии. Эта винтовая ось 2_1 (единственная в федоровской группе всей структуры), которая не только объединяет разнонаклоненные кольца, но и связывает тетраэдры внутри каждого кольца.

Если рассматривать находящиеся между кремнекислородными сетками одиночные Zn-тетраэдры, то в получившемся трехмерном каркасе можно выделить (рис. 160) более привычные апофиллитовые сетки с отношением $\text{Si} : \text{O} = 8 : 4$, которые, однако, не самостоятельны, а смыкаются с обеих сторон с соседними.

Формально можно говорить о трех полиморфных модификациях радикала $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$: помимо только что описанной сетки с двумя подстрочными бесконечностями, давно уже известна трубчатая лента $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ в бавените и плоская трехмерная сетка в синтетическом соединении $\text{Ba}_4[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$.

§ 8. Трехмерные кольчуги

Двумерными кольчугами были названы кремнекислородные сетки (из колец), одевающие в слюдах сердечники из Al, Mg- и Fe-октаэдров. Соответствующие структуры становятся пачками из трехслойных, а иногда и только двухслойных пакетов.

о сетке из восьмерных колец, который до последнего времени решался отрицательно. Если конденсирующим элементом симметрии взять зеркальную плоскость, то получается сетка с равным числом восьмерных колец и четверных (апофиллитовая), если конденсирующей берется плоскость скольжения, то результатом будет сетка из восьмерных колец, переложенных двойным числом пятерных (эвидимитовая). В обоих случаях приходим к диметасиликатной формуле $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty\infty}$.

Как было отмечено, сетка из одних восьмерных колец была продемонстрирована в структуре недавно синтезированного Na, Zn-силиката $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ (см. рис. 159). В ней малосимметричные кольца, но все одинаковые, расположены по псевдоцентрированному мотиву. Возможность иметь сетку из одних

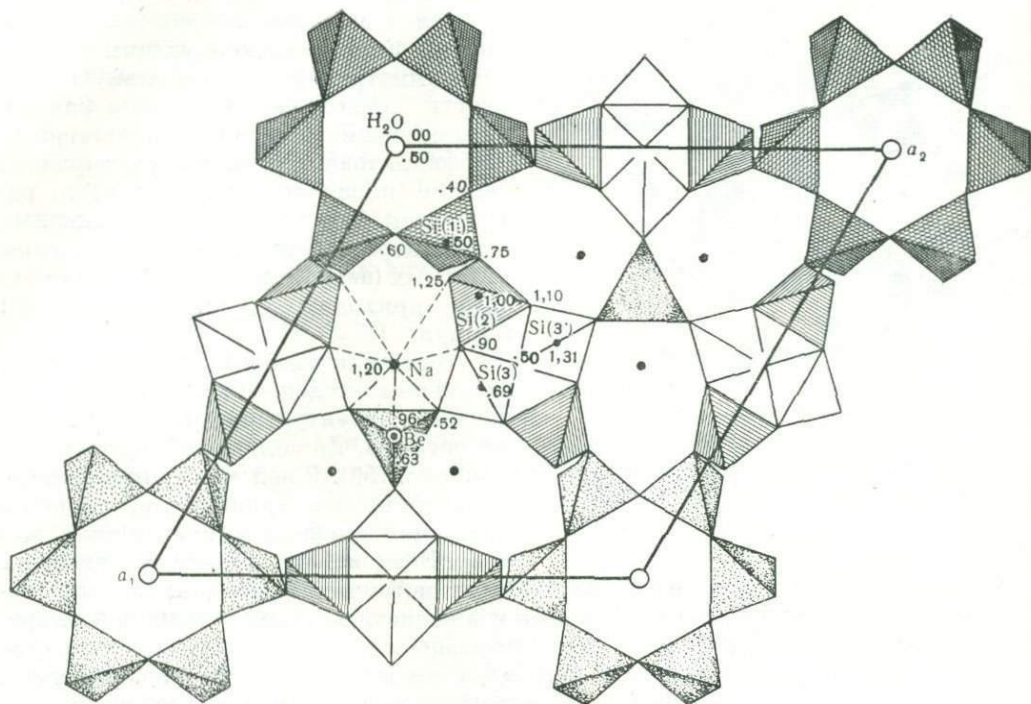


Рис. 161. Карпинскит — лейфит. Базисная проекция структуры. В тетраэдрах три сорта атомов Si(Al) и атомы Be. Черные кружки — катионы Na. На 6-ных осях молекулы H_2O

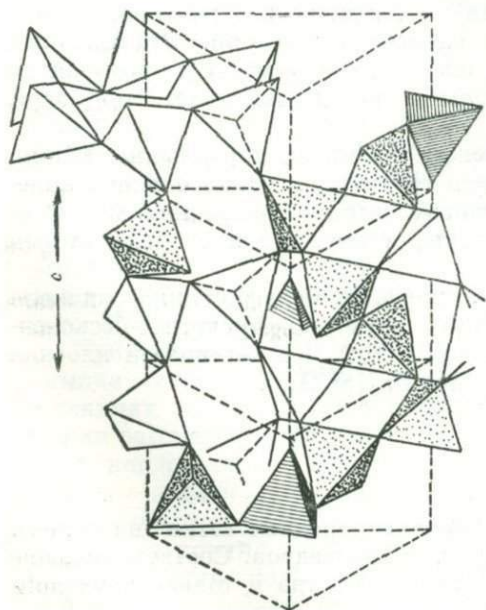


Рис. 162. Карпинскит — лейфит в аксонометрии

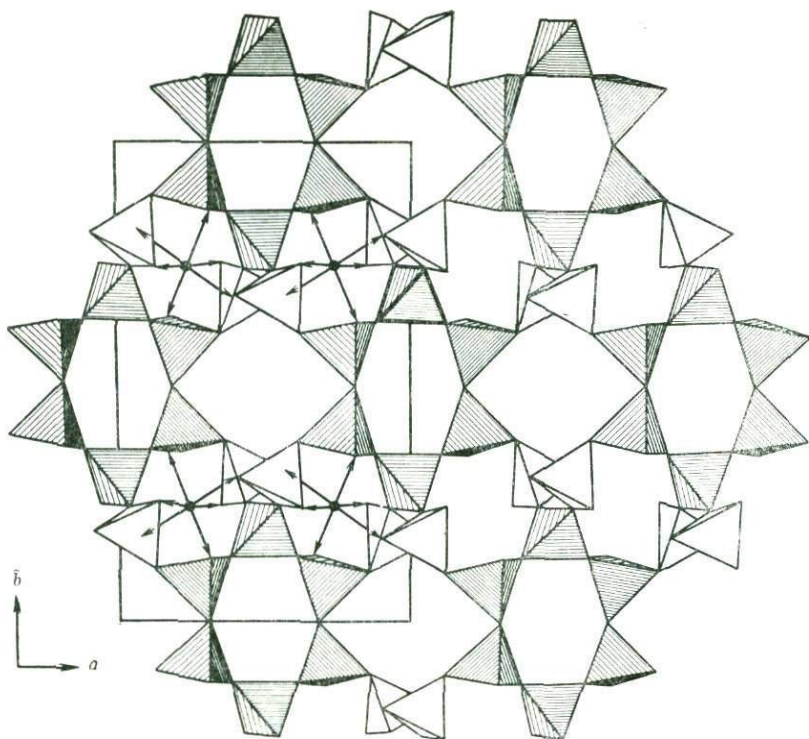


Рис. 163. Лемуанит. Проекция структуры, параллельная плоскостям колец бериллового типа. Стрелками показана связь Zr—O

Если такие сетки или их фрагменты — кольца объединяются и в третьем измерении кольцами, но уже иначе ориентированными, то можно говорить о трехмерных кольчугах. Наиболее эффектно они представлены в Na-бериллоалюмосиликате карпинскита — лейфита $\text{Na}_6\text{Si}_{16}\text{Al}_2(\text{BeOH})_2\text{O}_{39} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Гексагональная (тригональная) структура карпинскита — лейфита воспроизведена на рис. 161 и 162. При значительном горизонтальном ребре элементарной ячейки $a = 14,352 \text{ \AA}$, вертикальное — очень короткое, $c = 4,852 \text{ \AA}$, так что вдоль него помещается только одно шестерное кольцо бериллового типа (симметрия $\bar{3}m$ — 6-ная зеркальная ось, плоскость симметрии). На рис. 162 видны отдельные тетраэдры, соединяющие трансляционно идентичные тетраэдры из соседних (по вертикали) берилловых колец и тем самым создающие шестерные кольца и в вертикальной плоскости.

Между соседними кольцами в базисной плоскости выделяются четверные кольца. На 3-них осях между тремя берилловыми кольцами располагаются Be-тетраэдры с собственными «четвертыми» атомами O(OH). Последние не участвуют в трехмерном каркасе, поэтому его формула будет не $[\text{X}_{20}\text{O}_{40}]$, а $\text{X}_{20}\text{O}_{40-2 \cdot 0,5} = [\text{X}_{20}\text{O}_{39}]$. Может показаться, что соединительных тетраэдров (их два сорта) меньше, чем основных берилловых. Секрет гексагональных структур

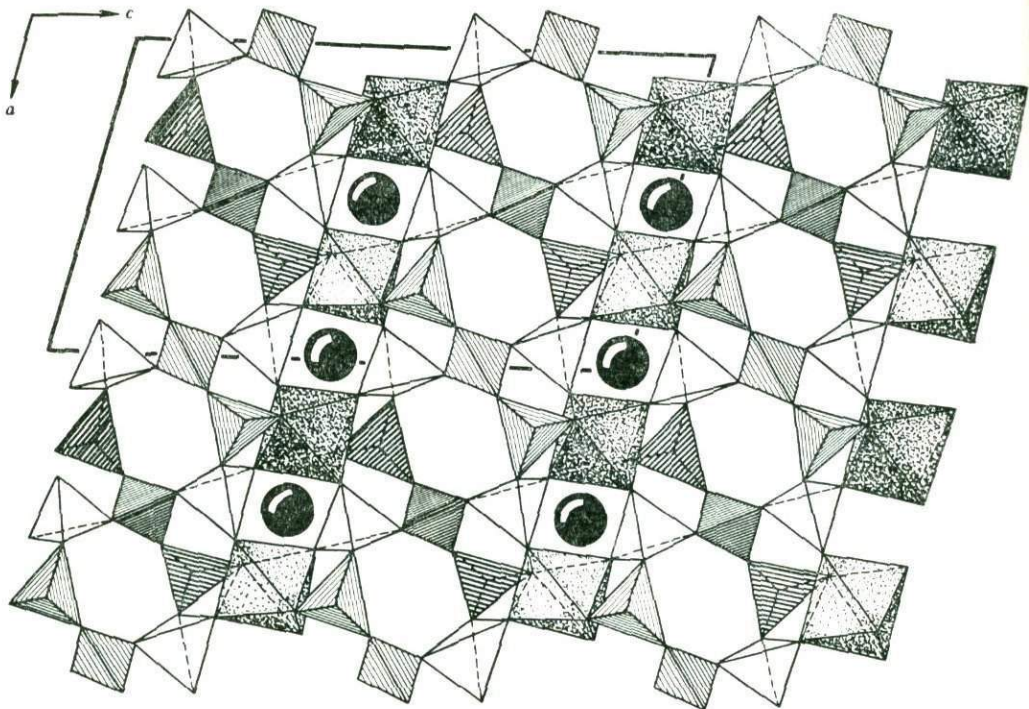


Рис. 164. Лемуанит. Пачки колец бериллового типа, косо насаженных на осях (видны верхние половинки). Пачки объединены в каркас одиночными Zr-октаэдрами. Шары — атомы Na

в том, что шести атомам, располагающимся около начала ячейки, в данном случае вокруг зеркальной оси 6-го порядка, соответствует тройное количество светлых пар вокруг зеркальных осей 2-го порядка, т. е. центров симметрии, а всего их также шесть.

Менее заметные атомы Na и молекулы H_2O расположены в крупных каналах структуры (см. рис. 161).

В лемуаните $(Na, Ca)_3[Zr_2Si_{10}O_{26}] \cdot nH_2O$ шестерные бериллового типа кольца (рис. 163) наизываются на ось x , оставаясь к ней наклоненными под углом $\sim 50^\circ$, и связываются дополнительными Si-тетраэдрами в «толстый» слой из одних тетраэдров (рис. 164), параллельный (001). Далее такие слои объединяются одиночными Zr-октаэдрами в «смешанный» каркас с четырехвалентными ядрами (Si, Zr) $[Zr_2Si_{10}O_{26}]$. Атомы Na и частицы H_2O находят место внутри кольчуг из параллельных берилловых колец.

Глава XII ЦЕОЛИТЫ

§ 1. Молекулярные сита

Раздел минералогии, посвященный цеолитам и сейчас в значительной степени узурпированный химией и химической технологией, представляется хорошим примером эффективности принципов «Второй главы кристаллохимии силикатов».

В 1949 г. в бериллиевом минерале миларите был открыт новый тип кремнекислородного радикала — гексагональное кольцо, подобное хорошо известному берилловому, но двухэтажное с формулой $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ (рис. 165, а, б). В 1958 г. показано, что это кольцо нужно считать основным кольчатым кремнекислородным радикалом во «Второй главе кристаллохимии силикатов», подобно тому как в «Первой главе» основным видом кольца должно быть одноэтажное. Первое состоит из шести диортогрупп Si_2O_7 , которым, во «Второй главе кристаллохимии силикатов» принадлежит та же роль элементарных силикатных кирпичей, какую в «Первой главе» играют ортогруппы SiO_4 , второе — из шести одиночных тетраэдров SiO_4 . Распределение силикатов по главам диктуется ведущими катионами, компенсирующими отрицательный заряд (алюмо) кремнекислородных анионов, и во «Вторую главу» попадает большое число силикатов, где катионами являются Са и Na. Поскольку именно эти катионы вместе с молекулами H_2O находятся в полостях цеолитов, то в последних вместо гексагональных колец бериллового типа ведущую роль должны играть двухэтажные миларитовые кольца.

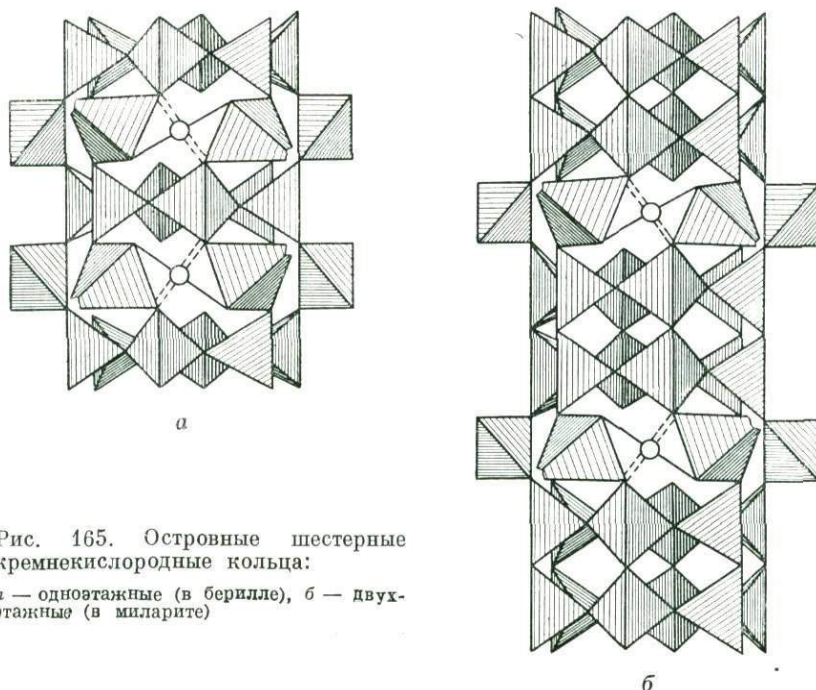


Рис. 165. Островные шестерные кремнекислородные кольца:

а — одноэтажные (в берилле), б — двухэтажные (в миларите)

Один из наиболее распространенных цеолитов — шабазит (хабазит) $(Ca, Na_2)[Si_4Al_2O_{12}] \cdot 6H_2O$. Структура этого ромбоэдрического (*R3m*) цеолита привлекала внимание давно, но ее упорно пытались решить, окружая полости одноэтажными берилловыми кольцами, и потому результаты получались малоубедительными и противоречащими опыту. Было установлено, что в полости обезвоженного шабазита быстро проникают и поглощаются молекулы аргона с поперечным сечением $3,84 \text{ \AA}$, метана ($4,25 \text{ \AA}$); молекулы пропана ($4,9 \text{ \AA}$) и *n*-бутана (нормального) поглощаются с трудом, а молекулы изобутана совершенно не поглощаются. Между тем свободный диаметр бериллового кольца составляет всего $2,9 \text{ \AA}$, а если допустить расстояния $Si(Al) - O$ выше нормальных — $1,6 - 1,7 \text{ \AA}$, то получим не более $3,1 \text{ \AA}$.

И, наоборот, было установлено, что цеолиты с расшифрованной структурой, в частности анальцим исключительно с берилловыми кольцами, в состоянии поглотить лишь наиболее «мелкие» полярные молекулы: H_2O , NH_3 ($\sim 3 \text{ \AA}$). Давно известна другая основная функция цеолитов — способность обмена катионами. Натрийсодержащий цеолит, погруженный в раствор с Ca -катионами, поглощает последние, обменивая их на Na -катионы и наоборот (пермутиты). Но и эта способность обмена ограничена размером катиона, и у разных цеолитов ее пределы не одинаковы.

Ниже показана пермутитовая способность простейших цеолитов в отношении катионов разных размеров: *

	Обменивает	Не обменивает
Ультрамарин (содалит)	K	Cs
Анальцим	Rb	Cs
Шабазит	Cs	$N(CH_3)_4$
Фожазит	$N(CH_3)_4$	$N(C_2H_5)_4$

Шабазит построен согласно принципам «Второй главы кристаллохимии силикатов», т. е. из миларитовых двухэтажных колец, и это сразу разъясняет все противоречия. При построении кремнекислородного каркаса из таких колец, расположенным параллельно друг другу и перпендикулярно 6-ным осям колец (в структуре эти оси становятся зеркальными 6-ными), в полостях трехмерного каркаса создаются окна — восьмерные кольца с диаметром $3,9 \text{ \AA}$, через которые уже без труда проталкиваются «эластичные» углеводороды с диаметром $4,9 \text{ \AA}$ (в результате тепловых колебаний решетки и энергии активации, которая, конечно, увеличивается для более крупных молекул) и поглощаются ими.

Миларитовые шестерные двухэтажные кольца $Si_{12}O_{30}$ (характерны почти для всех цеолитов; в них значительная часть Si в тетраэдрах замещена Al , в шабазите отношение $Si : Al = 2$) сейчас стали основными силикатными кирпичами в химии цеолитов и в соответствующих иллюстрациях изображаются просто гексагональными призмами с 12 вершинами [атомы $Si(Al)$ в центрах тетраэдров] и с шестью боковыми квадратными гранями (Si_4O_{12}). На рис. 166 с помощью этих призм представлена структура ромбоэдрического шабазита и виден механизм образования боковых восьмерных колец-окон, обеспечивающих пропуск крупных молекул во внутреннюю полость, нормально содержащую два катиона Ca или четыре катиона Na и 12 молекул H_2O . Катионы могут быть обменены полностью или частично, молекулы же воды удаляются пол-

* Заимствовано из работы Р. М. Баррера — пионера введения цеолитов в химическую технологию, остающегося до сих пор крупнейшим авторитетом в этой области.

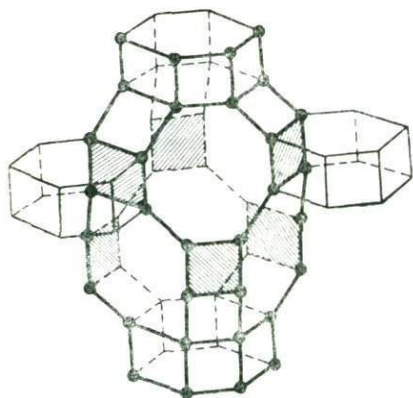


Рис. 166. Ромбоэдрическая структура шабазита.

Показаны только Si(Al)-атомы в центрах тетраэдров, сцепляющиеся в двухэтажные (миларитовые) шестерные кольца (гексагональные призмы). Заптрихованные квадраты — места примыкания гексагональных призм (квадратными боковыми гранями) к обширной центральной полости. Между гексагональными призмами возникают большие восьмиугольные окна, соединяющие соседние полости и обеспечивающие свободный проход из одной полости в другую абсорбирующихся посторонних молекул

кольца — входы в полости цеолита, показывает рис. 168, на котором изображены все атомы O, опускаемые в схематических рисунках (см. рис. 166, 167).

В шабазите и гмелините имеются 3-ние (6-ные) оси только одного направления и все миларитовые кольца параллельны друг другу. Если их ориентировать нормально к четырем 3-ним осям кубического комплекса симметрии, то мы приходим к структуре редкого в природе кубического цеолита фожазита, который в настоящее время в больших количествах изготавливается синтетически под названием линдеских молекулярных сит X.

Основной деталью в структуре цеолита — ультрамарина является известный «китайский фонарик» (рис. 169, а). «Впуск» в его внутреннюю полость (см. рис. 169, б) осуществляется через шесть узких окон — четверных колец и восемь более широких — шестерных колец. Обратим внимание на то, что симметрия фонаря не голоэдрическая, а лишь гемиморфная (не $O_h = m\bar{3}m$, но $T_d = \bar{4}3m$): тройные оси, проходящие через противоположные шестерные кольца, оказываются полярными; с одного их конца видны тупые основания тетраэдров, а с другого лишь вершины, и только четыре (из восьми) таких кольца могут быть наращены до двухэтажных — миларитовых и при этом все же окажутся сдвоенными все 24 тетраэдра исходного фонаря (см. рис. 169, в).

ностью только при достаточно высоких температурах и при низких температурах замещаются различными молекулами подходящих размеров.

Если ромбоэдрический закон с расположением гексагональных призм на трех уровнях ячейки заменить на «гексагональный» с призмами только на двух уровнях [ср. плотнейшие шаровые упаковки: трехслойную кубическую (ромбоэдрическую) и двухслойную гексагональную] и заменить также укладку групп Si_2O_7 в кристобалите на тридимитовую, то мы приходим к структуре гмелинита (рис. 167). Для этой структуры, помимо таких же боковых восьмерных колец, как в шабазите, характерен весьма широкий центральный канал ($\sim 6,5 \text{ \AA}$), однако молекулы соответствующего размера могут использовать для входа в этот канал только «поры», открывающиеся на концах кристаллов, что, конечно, делает их роль чрезвычайно ограниченной, и поглощательная способность гмелинита и шабазита одинакова. При равенстве горизонтальных размеров элементарных ячеек их оси c , очевидно, относятся как 3 : 2. Два уровня из трех у шабазита одинаковы с обоими у гмелинита — это причина постоянных сростаний и прорастаний этих двух минералов. Как на самом деле выглядят шестерные и восьмерные

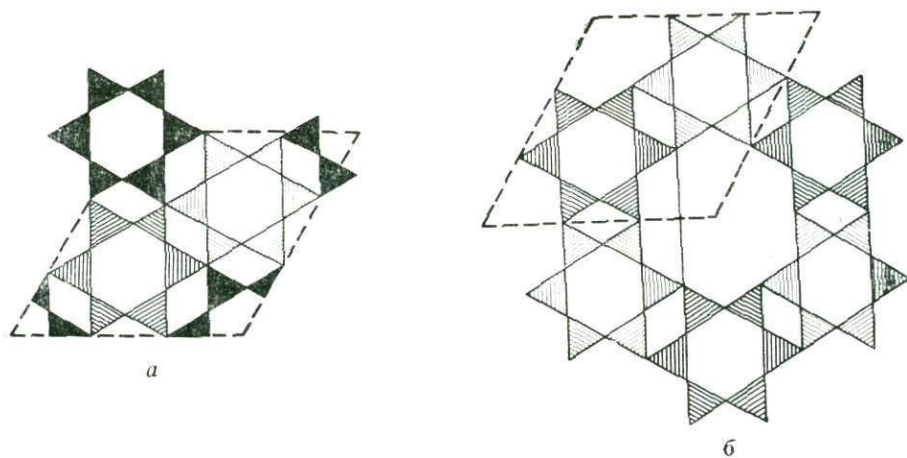


Рис. 167. Структуры шабазита (а) и гмелинита (б) в плане. Боковые восьмерные окна в обеих структурах одинаковы, но в гмелините имеется еще центральный широкий канал — ствол, параллельный шестерной оси

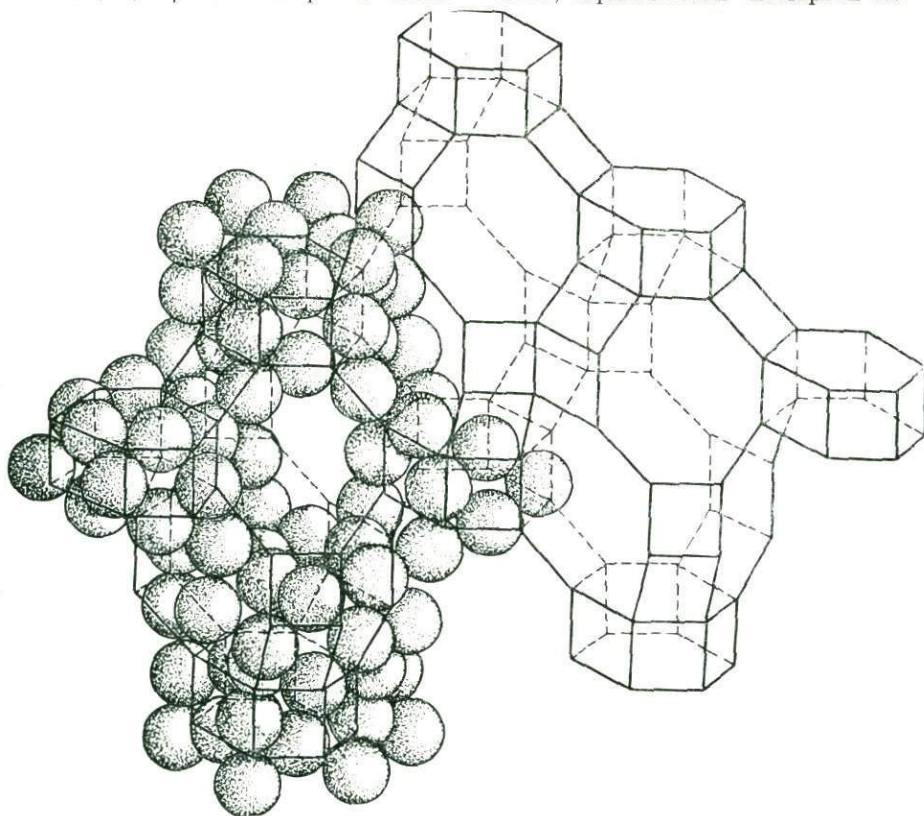


Рис. 168. Три примыкающие друг к другу полости структуры шабазита. Около одной из полостей полностью показано кислородное окружение для правильного представления о диаметрах восьмерных отверстий

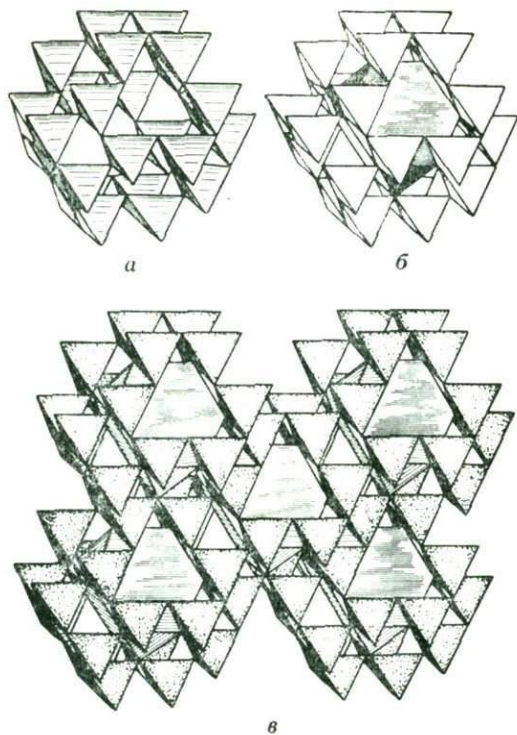


Рис. 169. Детали структуры содалита (ультра-марина):

a — ажурный фонарь с полостью, окруженной 24 тетраэдрами, которые образуют шесть четвертных и восемь шестерных колец; *б* — фонарь со вставленным лавесовским полиадром; *в* — диагональный разрез через пять фонарей элементарного куба

нием (рис. 171); оси сечения 10,4 и 8,9 Å (в анальциме каналы идут вдоль 3-ных осей) *.

Кубооктаэдры — содалитовые фонари могут быть распрямлены так, что в их четверных кольцах тетраэдры будут иметь по одному ребру вдоль псевдо-четверных осей фонарей. Если кубооктаэдры соединять между собой через эти ребра — в упрощенной модели это будет соединение кубооктаэдров с помощью тетрагональных призм, — то мы получим линдевское сито *A*, давно изготавливаемое синтетически с очень большим объемом полости, но со сравнительно узкими окнами — восьмерными кольцами (рис. 172).

Интересно сравнить структуру сита *A* со структурой содалита. В последнем, как и в сите *A*, по вершинам элементарного куба мы найдем кубооктаэдры, но в содалите они соединены между собой одноэтажными кольцами

В фожазите наращивание осуществляется сцеплением одного фонаря с аналогичным, но имеющим противоположную ориентацию вдоль 3-ных осей. Таким образом, в фожазите каждый фонарь окружен четырьмя аналогичными фонарями (но с противоположной ориентацией) по «алмазному» закону. Основной мотив получающейся структуры показан на рис. 170. Двадцать четыре центра тетраэдров каждого фонаря образуют кубооктаэдр (федоровский), но кислородное окружение атомов Si(Al) позволяет вводить соединительные гексагональные призмы только по четырем из восьми шестиугольных граней каждого кубооктаэдра. Видны входы в мелкие полости внутри гексагональных призм из 12 тетраэдров, а также входы в более крупные кубооктаэдрические полости. Между кубооктаэдрами и гексагональными призмами создаются громадные полости с входами — двенадцатерными кремнекислородными кольцами. Последние ориентированы параллельно (110), т. е. перпендикулярно к диагональным двойным осям кубической ячейки; вдоль этих осей в фожазите наблюдаются каналы с эллиптическим минимальным сече-

* Фожазит попал в поле зрения химической технологии в самое последнее время, но сейчас он производится в больших масштабах под названием линдевского сита 13X, т. е. сита, поглощающего молекулы с диаметром до 13 Å, например, такие, как молекулы циклогексана, пиридина, триэтилбензола и др.

$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, и шестерные кольца внутри куба создают еще один фонарь (см. рис. 169, *е*). В сите *A* кубооктаэдры соединены двухэтажными четверными кольцами $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ («Вторая глава кристаллохимии силикатов»); это не дает возможности образоваться еще одному кубооктаэдру в центре элементарного куба, и тем самым там создается большая пустота с восьмерными кольцами-окнами. Размер ребра элементарного куба содалита с двумя полостями в ячейке $8,9 \text{ \AA}$, тогда как у сита *A* с одной крупной полостью ребро $12,3 \text{ \AA}$, у сита *X* (фожазита) $24,9 \text{ \AA}$ и, наконец, у паулингита (нового цеолита, пока не освоенного технологией) 35 \AA .

Сейчас производством синтетических цеолитов — молекулярных сит — заняты многие химические предприятия. Основное применение синтетических цеолитов — фракционирование различных молекул по принципу их прохождения или непрохождения — абсорбции в колонках с цеолитами — молекулярными ситами. Одним из наиболее эффективных примеров является разделение бензина высшей марки — октанового C_8H_{18} на фракции октановую и изооктановую. Вторая отличается от первой лучшими антидетонационными свойствами,

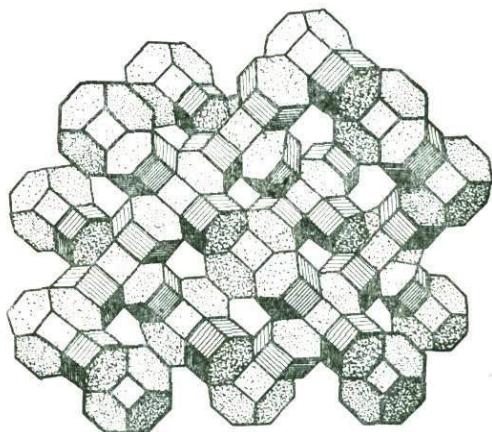


Рис. 170. Кубическая структура фожазита (линдовское сито *X*) из федоровских кубооктаэдров, соединенных между собой гексагональными призмами — двухэтажными милларитовыми кольцами по алмазному закону. Широкие входные окна — двенадцатерные кольца из тетраэдров

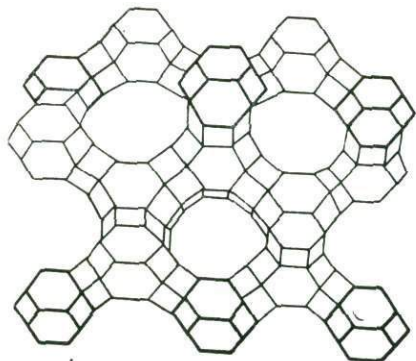


Рис. 171. Широкие каналы эллиптического сечения вдоль диагональных двойных осей кубической структуры фожазита

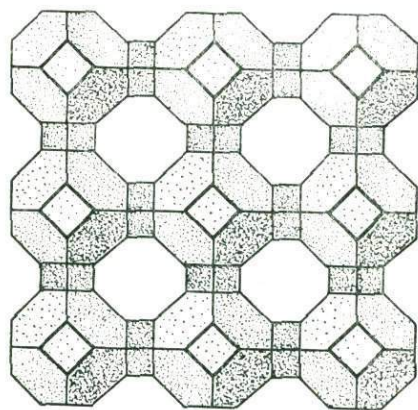


Рис. 172. Линдовское сито *A* — примитивная кубическая структура из федоровских кубооктаэдров и тетрагональных призм с большой центральной полостью, но сравнительно узкими входными окнами — восьмерными кольцами

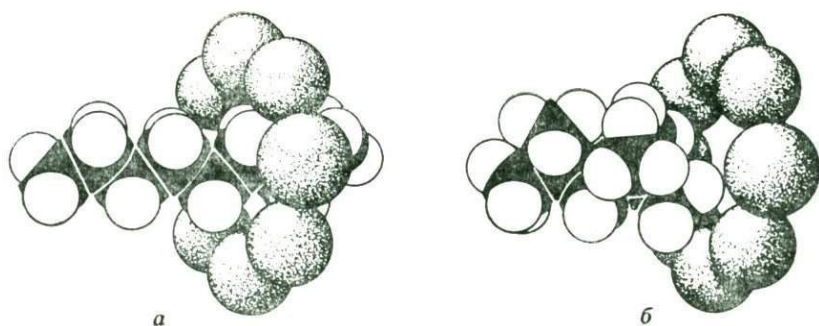


Рис. 173. Разделяющий эффект восьмерных кремнекислородных колец на компоненты октанового бензина:

а — *n*-октановая молекула; *б* — изооктановая

но при тождественной брутто-формуле и большом сходстве физических свойств двух октанов их экономичное разделение считалось невозможным. Сейчас эта задача решается очень просто при помощи сит с восьмерными входными кольцами, через которые узкие ленты нормального *n*-октана проходят и поглощаются (рис. 173, *а*), а изооктановые комки не проходят (см. рис. 173, *б*) и собираются на конце колонки. Поглощенный *n*-октан далее легко выталкивается из сит с помощью струи пара или другим вытеснителем (N_2).

Синтезируемые сейчас при умеренных температурах и давлениях молекулярные сита сохраняют устойчивость при весьма высоких температурах вплоть до $800^\circ C$, когда они теряют всю воду с тем, чтобы потом стать особо эффективными поглотителями следов этой воды, представляющих опасность в компримированных газах. Поглощающая способность цеолитовых сит во многом связана с химическими особенностями абсорбируемых молекул: сита наиболее эффективны в отношении полярных молекул (H_2O , NH_3), а также ненасыщенных углеводородов (этиленов); в отношении любых молекул — мы обычно имеем сложную, но четкую зависимость поглощения от термодинамических параметров.

Отметим две характерные детали: так как всякая решетка находится в состоянии тепловых колебаний, то отдельные атомы и молекулы легче проходят — проталкиваются — в полости сит и задерживаются там при повышенных температурах, но не могут этого сделать при пониженных. Нижние пределы температуры зависят от индивидуальных особенностей данного вещества, поэтому знание соответствующих функций помогает осуществить большее число разделений. Вторая характерная деталь относится к катионам, обязательно присутствующим в полостях для нейтрализации несущего отрицательный заряд каркаса $[(Si, Al)O_2]_x^{n-}$. Этими катионами могут быть *n* катионов Na (либо других одновалентных катионов) или половинное число атомов Ca, обменивающихся с Na в соотношении 1 : 2. Полное количество катионов Na обычно блокирует входные окна, и частичное их удаление согласно схеме $2Na - Ca$ оказывается эффективным средством для регулировки активности сит в отношении многих разделений. В частности, именно по указанному принципу блокировки входных

колец катионами сита X разделяются на сита «13X» и «10X», т. е. на сита с эффективными поперечными сечениями 13 \AA и 10 \AA *.

Представления цеолитной теории о кристаллах с крупными полостями, которые могут быть либо пустыми, либо заселяться различными молекулами подводимыми к ним извне, Л. Паулингом положены в основу представлений об анестезии, о соответствующем воздействии на сознание лишь определенных молекул, которые способны закупорить полости имеющих в мозгу крупных органических цеолитоподобных комплексов. Исходным положением является анестезирующее действие криптона — благородного газа, который, казалось бы не способен к химической реакции, и потому его анестезирующий эффект целиком должен быть отнесен за счет соответствия размеров его молекул размерам закупориваемой полости. По-видимому, этот объемный момент остается решающим даже в отношении таких достаточно известных анестезирующих агентов, как хлороформ и др.

Несколько отличный класс кристаллических сорбентов представляют собой бентониты, основа которых — «раздвигающиеся» монтмориллонитовые слоистые силикаты. Характерное сжатие их кристаллической решетки, связанное с удалением межпакетной воды, можно предотвратить, если находящиеся между теми же слоями катионы Na^{1+} и Ca^{2+} предварительно обменять на замещенные катионы аммония: $\text{CH}_3\text{NH}_3^{1+}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^{1+}$, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^{1+}$ и до $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{1+}$.

Оставляя монтмориллонитовые пакеты раздвинутыми, эти катионы в то же время недостаточно плотно заполняют пространство, в которое без труда проталкиваются инертные газы, пары неорганических веществ, нормальные и парафины, нафтены и их производные. Этим сорбентам могут быть приданы резко селективные свойства. Они более чувствительны к высоким температурам, не так задерживают абсорбированные молекулы как каркасные цеолиты, но главное — из-за случайно неправильной формы их пор соответствующие разделения не могут быть строго количественными.

§ 2. Природные и синтетические цеолиты — молекулярные сита

Вопрос о природных и синтетических цеолитах — молекулярных ситах приобрел настолько важное значение в химической технологии, что мы излагаем его снова, не боясь повторений. Пермутитовые качества — способность к катионному обмену некоторых природных и синтетических минералов — известны и вошли в практику достаточно давно. Наиболее простые и легко синтезируемые пермутиты — анальцим $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ультрамарин (содалит) $3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{NaCl}$. Первый является типичным цеолитом, второй становится им, если в его фонаре (см. рис. 169) Cl заменить на $\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или использовать уже замещенный природный минерал гидросодалит.

В обезвоженном состоянии гидросодалит чрезвычайно энергичный поглотитель влаги, а также молекул с поперечником до 3 \AA (CO_2 , NH_3), что соответствует диаметру более крупных окон — шестерных колец бериллового типа, ведущих во внутреннюю полость (гидро) содалитового фонаря (см. рис. 169). Еще один природный цеолит — шабазит оказался гораздо более эффективным

* Чтобы осуществить замену 90% Na из линдвесского сита A на такие катионы, как Ca, Ag, Tl, достаточно обычно трех перколяций, каждая продолжительностью около двух суток при температуре 95°C .

ситом, поглотителем молекул с диаметром до 5 \AA . Как показано выше, это определяется тем, что хотя шабазит и построен шестерными кремнекислородными кольцами, но они не одноэтажные бериллового типа, а двухэтажные миларитового типа, при параллельной укладке которых по ромбоэдрическому закону между ними без всяких добавочных деталей создаются окна в виде восьмерных колец, пропускающих более крупные молекулы (см. рис. 166). Шабазит не поддается синтезу по причинам, которые будут рассмотрены дальше, но несколько лет назад было показано, что такие же и даже более эффективные сита можно получить исходя из гидросодалитовых фонарей. Не будучи сами очень эффективными ситами, они являются основной строительной деталью наиболее мощных современных сит, и мы должны рассмотреть их более подробно (см. рис. 169).

Гидросодалитовый фонарь составлен 24 тетраэдрами, которые образуют шесть четверных колец по граням куба и восемь шестерных по граням октаэдра. Каждое четверное окно с горизонтальной ориентацией (001), будучи дном одного фонаря, в то же время служит крышкой для нижележащего, и такова же роль боковых окон: каждое из них принадлежит двум соседним фонарям, соединяя их полости. Мы сейчас покажем, что то же относится и к шестерным окнам. Как основная деталь сит на соответствующих структурных картинах содалитовый фонарь обычно изображается просто кубооктаэдром (рис. 174) с шестью квадратными и восемью шестиугольными гранями. Ребра квадратов и шестиугольников одинаковы, ибо вершины кубооктаэдра — это атомы Si(Al) в центрах кубооктаэдров.

Кристаллографам нетрудно узнать в кубооктаэдрах фигурирующие во всех советских курсах кристаллографии знаменитые федоровские кубооктаэдры (гептапараллелоэдры), фигуры, которыми можно выполнить пространство без пропусков. Если восемь таких кубооктаэдров поместить в вершинах кубической ячейки так, чтобы их квадратные грани стали общими (см. рис. 174), то в центре куба создается полость, очертания которой в точности повторяют кубооктаэдры в вершинах, и ее можно занять девятым кубооктаэдром, аналогичным восьми исходным и имеющим с каждым из них общую октаэдрическую грань. При нашем способе изображения эта грань и представляет собой шестерное кольцо, общее для двух фонарей.

Если поставить требование, чтобы каждое четверное кольцо «принадлежало» только одному фонарю — одному кубооктаэдру, то для этого, очевидно, нужно четверные кольца удвоить; и нетрудно увидеть, что в полиэдрической модели сдваивание выразится в том, что между каждой парой накладывающихся кубооктаэдров окажется тетрагональная призма, мало отличающаяся от куба (рис. 175, а, б). Центральная полость возрастет весьма значительно, но, главное, входные окна, ведущие в нее (см. рис. 172), становятся восьмерными кольцами из восьми тетраэдров. Эти окна геометрически тождественны тем окнам, которые характерны для структуры шабазита. Такова в кубооктаэдрах и квадратных призмах структура линдевского сита А, весьма легко синтезирующегося при взаимодействии алюмината NaAlO_2 с жидким стеклом, хотя и не существующего в виде природного минерала.

Ситовые качества цеолита определяются диаметром входных отверстий, и в этом отношении в сите А повторяются свойства шабазита, поскольку в обоих ситах входные окна восьмерные, но объем полости в сите А в два раза больше объема полости в шабазите. Этот объем обычно измеряется максимальным

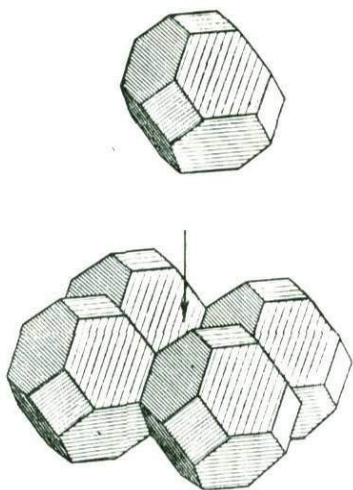
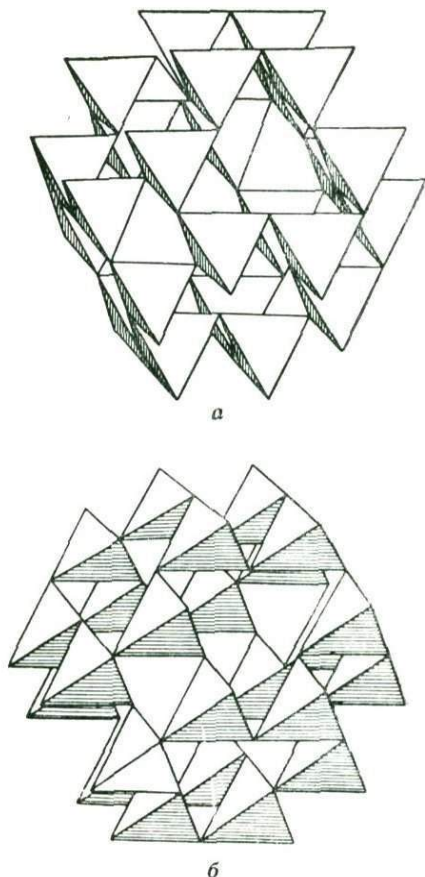


Рис. 174. Непрерывное заполнение пространства гептапараллелоэдрами (федоровскими кубооктаэдрами) по закону кубической объемноцентрированной решетки

Рис. 175. Чередование в сите А вдоль ребра кубической ячейки содалитовых фонарей в разной ориентации:

а — прямой, б — обратной



количеством абсорбируемой воды; в цеолите оно выражено формулой насыщенного минерала: шабазит $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, линдевское сито А $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \times 27\text{H}_2\text{O}$.

Как уже указывалось выше, обезвоженные сита (а их свободно можно нагревать до 750°C) являются чрезвычайно энергичными поглотителями органических молекул, а также их разделителями. В разделении важную роль играет эффективный диаметр входных отверстий, который можно регулировать и изменять на $\pm 25\%$ за счет катионного обмена. В структуре содалита (гидросодалита) у каждого шестерного окна находится катион Na. Эти катионы обмениваются на другие по классическому валентному принципу, например $2\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$. Те же катионные заслоны сохраняются у входных окон сита А, и, очевидно, замена части или всех катионов Na на половинное число равновеликих катионов Ca существенно увеличит эффективный диаметр окон. Чисто Na-линдевское сито А обычно квалифицируют как 4-ангстремное, а чисто Ca-сито — как 5-ангстремное в соответствии с их эффективными диаметрами — 4 и 5 Å.

Хотя полость сита А окружена восемью гидросодалитовыми фонарями, но каждый фонарь является стыком восьми полостей, т. е. в общем на одну по-

лость приходится один фонарь. Как уже указывалось, сами фонари также являются ситами для мелких молекул с диаметром до 3 \AA , но в сите *A* их ситовые свойства отходят на задний план; еще в большей мере это относится к квадратным призмам между фонарями (можно посчитать, что их три на каждую полость), т. е. к двоянным четверным кольцам с диаметром входных отверстий, равным $0,414$ диаметра аниона O (закон Магнуса — Гольдшмидта).

Существует еще одна геометрическая особенность возникновения сита *A*. В содалите на период вдоль ребра кубической ячейки приходится один фонарь, следующий представляет собой трансляционное повторение, которое, однако, возможно только в том случае, если два последовательных фонаря имеют общие квадратные грани — общие четверные кольца. Если же фонари индивидуальные (как в сите *A*), то верхний фонарь, прежде чем лечь на нижний, должен повернуться на 90° (см. рис. 175). Трансляционным повторением будет лишь третий фонарь. Таким образом, на рис. 186 не восемь ячеек сита *A* (8 полостей + + 8 фонарей), а лишь одна. Рентгенометрической характеристикой сита *A* будет удвоенное ребро (период) куба — $24,28 \text{ \AA}$ при ярко выраженном половинном периоде $12,14 \text{ \AA}$, отвечающем псевдоячейке с одной полостью и одним фонарем.

Второе замечание относится к кристаллохимической невозможности для двух фонарей соединиться общими ребрами Si-тетраэдров. Содалитовый фонарь предварительно должен так расправиться, чтобы сливались только по одной O -вершине от двух Si-тетраэдров (см. рис. 175). Распрямление до конца, т. е. до угла $Si-O-Si = 180^\circ$, также невозможно, оно доходит до угла 150° . Распрямление уменьшает различие между двумя последовательными фонарями вдоль ребра куба и псевдопериод на рентгенограммах сита *A* выступит еще более резко по сравнению со «сверхструктурными» линиями, соответствующими истинной ячейке с восемью полостями.

На механизме образования (по крайней мере, геометрическом) из гидросодалитовых фонарей линдевского сита *X*, соответствующего природному цеолиту фожазиту, мы подробно уже останавливались. Было сказано, что в элементарном кубе фонари и чередующиеся с ними полости располагаются по алмазному закону, т. е. каждый фонарь окружен соседними только по четырем граням из восьми, и в элементарном кубе с ребром $24,7 \text{ \AA}$ имеется восемь фонарей и восемь полостей. Но столько же более или менее кубических полостей в элементарном кубе истинной ячейки сита *A* с ребром $24,28 \text{ \AA}$. Таким образом, объемы полостей в обоих основных типах промышленных сит одинаковы, как о том свидетельствуют и формулы двух цеолитов в расчете на одну полость: $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$ у сита *A*, $Na_6Ca_2Al_{10}Si_{14}O_{48} \cdot 30H_2O$ у сита *X*. Числовая характеристика, придаваемая каждому сити — $4-5 \text{ \AA}$ для сита *A* и $10-13 \text{ \AA}$ для сита *X* — определяется лишь эффективным диаметром наибольших окон; в ситах *A* они восьмерные, в ситах *X* — двенадцатерные.

Различие между двумя типами сит очень хорошо видно и на еще одной модели. Сито *A* можно представить как плотнейшую упаковку полиэдров двух сортов типа церовскита («Синяя книга» автора, с. 147—148), которая воспроизводится на рис. 176, *a, б*) и в которой кубооктаэдры переложены равным числом октаэдров. Сито *X* (фожазит) представляется укладкой лавесовских полиэдров типа $MgCu_2$ («Синяя книга» автора, с. 186), которая детально воспроизведена на рис. 177, *a, б, в* и в которой лавесовские полиэдры чередуются с равным числом тетраэдров. Мелкие фигурки на схемах (см. рис. 177, *б, в*), используя отчасти пространство внутри крупных, превращаются в содалитовые

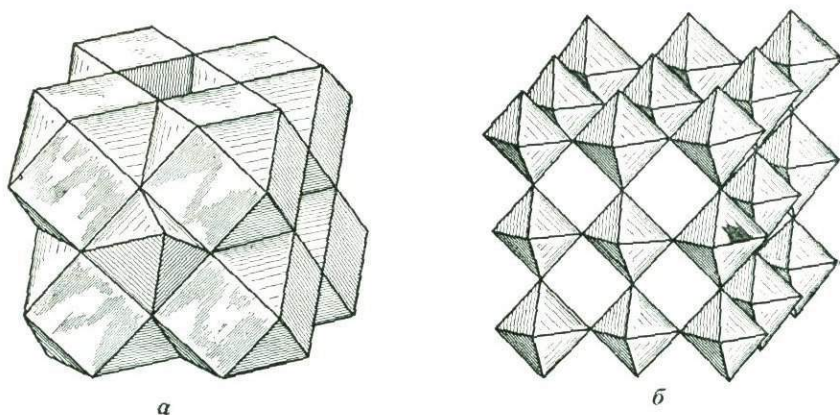


Рис. 176. Структура перовскита из (архимедовых) кубооктаэдров и равного числа октаэдров как модель сита *A*:

a — укладка из кубооктаэдров, *b* — укладка из октаэдров

фонари. На квадратных гранях кубооктаэдров расположены дитетрагональные (восьмерные) окна сит *A*, на шестиугольных гранях лавесовских полиэдров — дигексагональные (двенадцатерные) окна сит *X*. Первых шесть, вторых четыре, но соответственно равенству $6 \times 8 = 4 \times 12$ объемы полостей в двух ситах одинаковы.

Совершенно очевидно, что каналы, прорезывающие сита *A*, проходят параллельно ребрам куба, а рис. 178, *a* показывает, что в сите *X* каналы идут по $[110]$, т. е. параллельно диагоналям граней куба. Из рис. 178, *b* видно, почему эти каналы имеют эллиптическое сечение. В самом деле, отверстия, через которые каналы выходят в лавесовские полиэдры, круглые, но они наклонены к оси канала (см. рис. 178, *b*) поочередно на угол $\pm 65^\circ$, что и приводит к эллиптическому сечению канала с отношением осей $\sqrt{2} : 3 = 0,82$.

В отличие от сит *A* в ситах *X* эффективный диаметр *Na*-сит (10 \AA) меньше эффективного диаметра *Ca*-сит (13 \AA), хотя и здесь катионный обмен осуществляется по валентному принципу: восемь катионов *Na* замещается лишь четырьмя катионами *Ca*. Очевидно, четыре исчезающих катиона размещаются в наиболее глухих углах полостей,* а четыре остающихся лежат ближе к осям каналов; в этом случае замена Na^{1+} на более активный Ca^{2+} уменьшает эффективное сечение окон.

Сравнительная легкость получения сит обоих видов, более или менее одинаковые объемы их полостей и соответственно почти одинаковые количества насыщающих количеств воды и, наоборот, неудача с синтезом шабазита, ситовые свойства которого близки к свойствам сита *A*, но только емкость полостей в шабазите в два раза меньше, чем у сит *A*, — все эти технические факторы

* Глухие уголки нетрудно указать. В содалите *Na*-катионы располагаются снаружи фонариков у шестерных колец. При сдваивании последних, как это характерно для структуры фожазита, катионы оказываются пойманными внутри гексагональных призм — сдвоенных шестерных колец, откуда их с некоторыми трудностями можно извлечь, но загнать туда *Ca*-катионы совершенно невозможно.

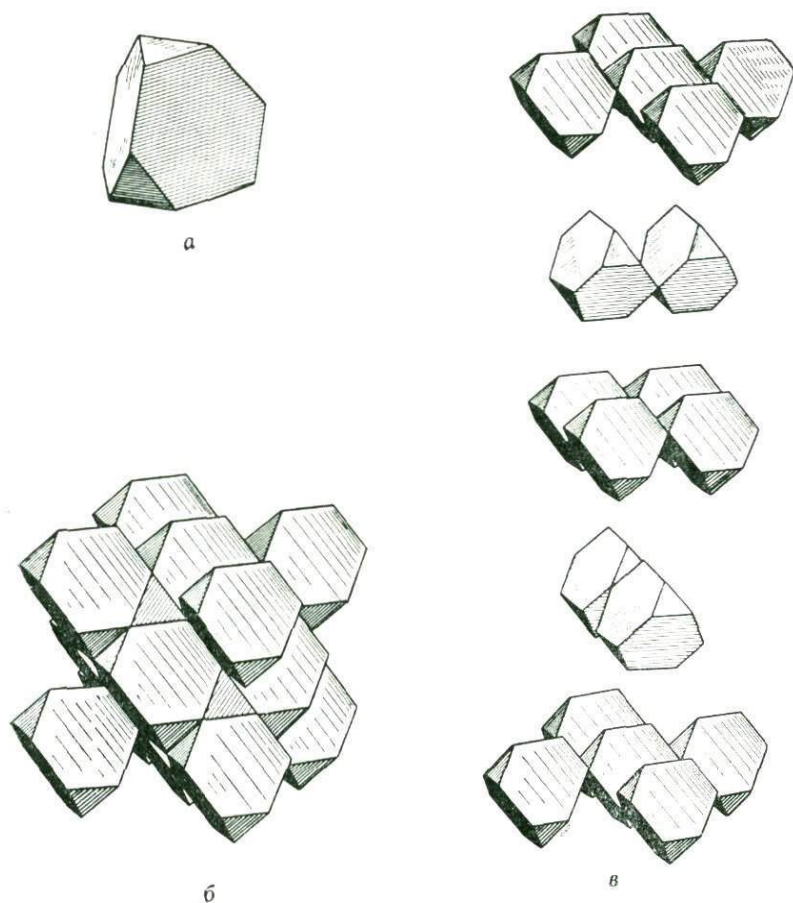


Рис. 177. Структура фазы $MgSi_2$ из лавесовских полиэдров и равного числа тетраэдров как модель сита X:

а — отдельный лавесовский полиэдр, б — гранецентрированная элементарная ячейка (алмазная), в — детали укладки лавесовских полиэдров в двух ориентациях

можно объяснить в свете идей «Второй главы кристаллохимии силикатов», в частности положения о крайней пассивности кремнезема (атомов кремния) в кислородных тетраэдрах и легкости адаптации этих тетраэдров к изменению условий кристаллообразования.

Ранее не раз приводился яркий пример приспособления архитектурного мотива силиката к мотиву заправки, которая на первый взгляд кажется посторонним образованием. Это структура диоптаза $Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$; ее ядром служит почти точно вырезанное из структуры льда ромбоэдрическое кольцо $(H_2O)_6$, к которому сначала сверху и снизу приспосабливается, принимая ромбоэдрическую симметрию, шестерное кольцо Si_6O_{18} , а далее — все прочие элементы структуры как ближнего, так и дальнего порядка.

С 1952 г. Л. Паулинг, а за ним Х. Пауэлл и Дж. Бернал энергично развивают новые представления о воде, ее молекулах и более крупных, чем частица

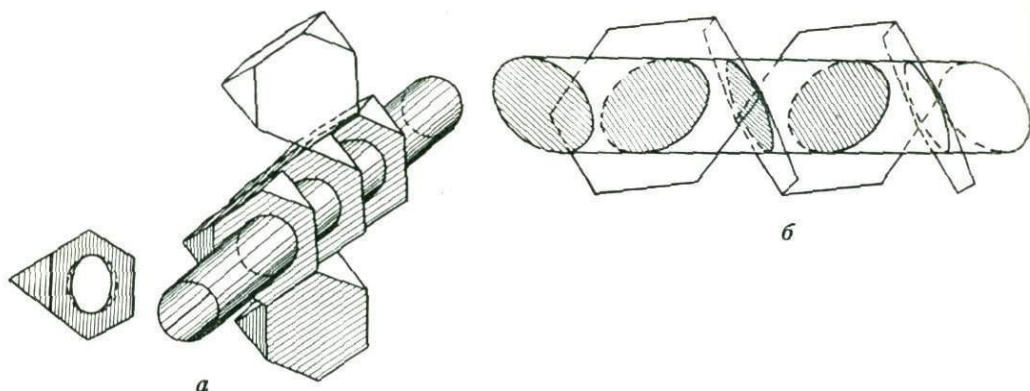


Рис. 178. Каналы в линдевских ситах X:

а — ориентация их в кубической элементарной ячейке, *б* — причины овального сечения

H_2O , молекулярных агрегатах. Они могут быть разными, но весьма устойчив агрегат — крупная молекула из 21 частицы H_2O : одной центральной и 20 ее окружающих и располагающихся по 20 вершинам правильного или почти правильного додекаэдра.

Грани идеального додекаэдра — правильные пятиугольники — весьма удобны для удовлетворения «естественных потребностей» частиц H_2O : их углы по 108° близки к тетраэдрическому углу 109° , поэтому при размещении 20 молекул H_2O в 20 вершинах почти правильного додекаэдра по 30 ребрам последнего * совершенно непринужденно под должными углами укладываются 60 из 80 валентных черточек — наружных 20 частиц H_2O . По общепризнанным представлениям Бернала — Фаулера, для частицы H_2O характерны четыре направленных валентности под тетраэдрическим углом 109° одна к другой, каждая силой в $1/2$ единицы, две положительные и две отрицательные. Наиболее четко тетраэдричность частицы H_2O проявляется в алмазоподобной структуре льда.

Додекаэдрические молекулы воды были совершенно конкретно обнаружены Л. Паулингом и Р. Маршем в структуре гидрата элементарного хлора $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ **. Шесть таких формульных единиц размещается в кубической (псевдо) центрированной ячейке с ребром $11,88 \text{ \AA}$, т. е. в ячейке, почти одинаковой с (псевдо) ячейкой сита A ($12, 14 \text{ \AA}$). В $(8 \cdot 1/8)$ вершинах куба и его центре (рис. 179) располагается по одной кружной молекуле $\text{H}_2\text{O} \cdot 20aq$ *** в виде двух взаимно повернутых

* В правильном додекаэдре 12 граней и 20 вершин, и по теореме Эйлера $12 + 20 - 2 = 30$ ребер.

** Они также выступили в структуре гидратов брома, ксенона CH_4 и др.

*** В названной нами додекаэдрической молекуле воды удобно выделить центральную H_2O и гидратную оболочку из $20\text{H}_2\text{O}$, которая может возникнуть, например вокруг молекулы CH_4 , атома Xe и проче всего вокруг 21-й частицы H_2O .

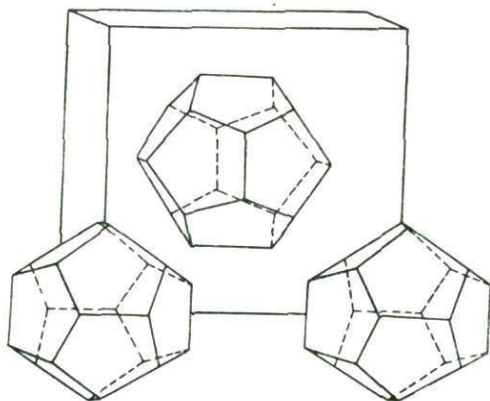


Рис. 179. Кристаллическая псевдоцентрированная структура гидрата элементарного хлора $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с двумя додекаэдрическими крупными молекулами воды $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Oaq}$ (в вершинах ячейки и в центре)

нию с Cl -гидратом в элементарном кубе сита A одна молекула $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Oaq}$ остается в центре, а $8 \cdot \frac{1}{8}$ крупных угловых молекул заменяются на основные цеолитные кирпичи — кубооктаэдры, т. е. на содалитовые фонари, которые далее связываются в единый непрерывный каркас из $\text{Si}(\text{Al})$ -тетраэдров. Из этого кристаллогеометрического анализа следует, что в формуле сита A , рассчитанной на (псевдо) элементарную ячейку с одной полостью, должно быть на одну крупную молекулу, т. е. на 21 частицу H_2O меньше, чем в ячейке Cl -гидрата, и действительно, приписываемая полностью оводненному ситу A формула $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12} \times \text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, пожалуй, чрезмерно точно содержит $48 - 21$ частиц H_2O , т. е. додекаэдрическую молекулу $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Oaq}$ плюс шесть соединительных частиц H_2O в кубах на ребрах ячейки плюс ($8 \cdot \frac{1}{8}$) в вершинных кубооктаэдрах. Двенадцати атомам Cl в гидрате сита A соответствуют 12 катионов Na , необходимых для нейтрализации отрицательного заряда каркасного аниона $\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}^{12-}$ в этом цеолите.

Выше было указано, что фактически ребро элементарного куба у сита A не 12,14 Å, а в два раза больше, т. е. 24,28 Å, и в кубе с удвоенным ребром находится не одна полость плюс один кубооктаэдрический фонарь, а $8 + 8$. Ребро элементарного куба у сита X -фожазита 24,7 Å, т. е. лишь немногим больше ребра куба у сита A , и в «алмазной» ячейке сита X также восемь фонарей — кубооктаэдров плюс восемь полостей, по которым размещается восемь формульных единиц $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_{10}\text{Si}_{14}\text{O}_{48} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, количество H_2O лишь незначительно превышает ее содержание в сите A *, и нужно думать (точно локализовать воду в структуре сит до сих пор не удается), что в ситах A и X основным ядром-затравкой служит все та же крупная додекаэдрическая молекула

* Отличие сита A от сита X состоит в том, что соединительные между фонарями призмы в первом квадратные (кубические) с диаметром входных отверстий в 0,414 диаметра O . тогда как во втором призмы гексагональные с диаметром окна, точно равным диаметру O , и потому еще в этих призмах (их две на каждый фонарик) могут разместиться частицы (цеолитной) H_2O , избыточные по сравнению с содержанием H_2O в ситах A .

на 90° додекаэдров (пентагондодекаэдры {210} и {120}). Выше мы говорили о шестидесяти валентных (водородных) связях уже самонасыщающихся на поверхности каждого додекаэдра. Еще восемь связей от тех частиц H_2O , которые находятся на выходах четырех 3-ных осей, сохраняющихся в пентагондодекаэдре, направляются почти под правильными углами к остальным трем валентностям угловых частиц H_2O — к восьми соседним додекаэдрам. Двенадцать остающихся из восьмидесяти валентных связей насыщаются шестью частицами H_2O , заполняющими в структуре Cl -гидрата вместе с 12 атомами Cl свободное пространство между основными додекаэдрами ($48 = 2 \cdot 21 + 6$). По сравнению

$H_2O \cdot 20aq$. Секрет синтеза сит обоих сортов сводится таким образом к наиболее деликатному (низкие температуры и давления, близкие к нейтральному рН) обращению с нормальной молекулой $H_2O \cdot 20aq$. Одевшая эту молекулу в результате характерной для Si-тетраэдров адаптации к «задающему мотив» водному ядру аморфная оболочка из геля SiO_2 в $NaAlO_2$ по законам реберного роста превращается в трехмерную ферму (каркас), которая становится в дальнейшем* настолько прочной, что без разрушения выдерживает нагрев до $750^\circ C$ с полной потерей исходного водяного ядра. При низких температурах сито либо жадно восстанавливает это ядро, либо меняет его на различного рода молекулы с надлежащим поперечным сечением.

Теперь кажется очевидной причина неудач с синтезом шабазита. В этом цеолите-сите $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 12H_2O$ на одну ромбоэдрическую полость содержится 12 H_2O , т. е. почти в два раза меньшее число частиц H_2O , чем в одной «нормальной» додекаэдрической молекуле воды. Решение задачи синтетического получения шабазита должно быть следствием удачного получения затравок — молекул с половинным числом частиц H_2O .

Если в начале описания мы старались вместо слов «содалит», «содалитовый фонарь» употреблять слова «гидросодалит», «гидросодалитовый фонарь», то далее мы говорили уже только о «содалите» и «содалитовых фонарях», и в этом можно найти внутренний смысл. Хорошо известно, что Cl не находит себе места в минералах изверженных пород до тех пор, пока блуждающие анионы Cl с их высокой симметрией не будут одеты алюмосиликатным гелем, который далее в порядке приспособления Si(Al)-тетраэдров к центральному Cl-ядру создаст вокруг него высокосимметричные содалитовые фонари, в окнах которых разместятся катионы Na — будущие партнеры Cl-анионов в гидротермальной обстановке.

§ 3. Молекулярные сита и «генерирующие» их крупные регулярные агрегаты из частиц H_2O — большие молекулы воды

Молекулярные сита находятся в центре внимания большого числа химиков-технологов, беспокоящихся прежде всего о надлежащей форме выдачи сит потребителю — мелкими шариками диаметром около 2 мм для наиболее удобного заполнения ими фильтрующих колонок. Еще существеннее вопросы самой экономической и эффективной регенерации сит после успешно осуществленного разделения.

Более четко разработаны представления об образовании в массе воды многочисленных камер вокруг крупных молекул воды. Одиночно образовавшиеся камеры, их оболочки, закрепленные на каком-либо ядре, служат затравками и центрами кристаллизации. Алюмосиликатный гель, возникший вокруг некоторых молекул по законам реберного роста, превращается в цеолит, кристаллик которого по достижении «критических размеров», определяющихся немногими микронами, становится настолько прочным, что сохраняет свою структуру, и после удаления при $700-800^\circ C$ всей породившей гель воды превращается в молекулярное сито.

* Это произойдет весьма скоро. Размеры кристаллитов в промышленных ситах не превышают одного-двух десятков микронов, и основным вопросом технологического получения сит является закрепление этих микрокристаллов на прочной основе (бентонитовой) с последующим легким обжигом.

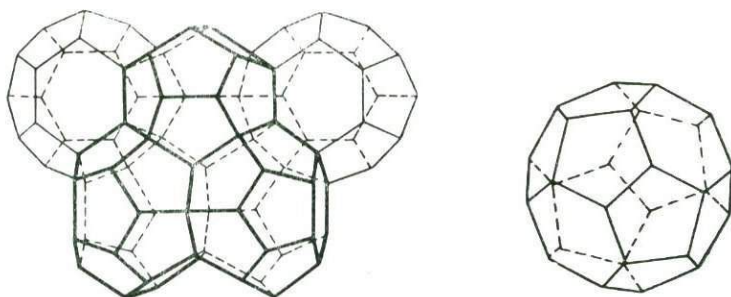


Рис. 180. Две формы больших молекул воды (агрегатов) в гидрате хлора: 12-гранники с 20 вершинами и 24-гранники с 14 вершинами

Рис. 181. Крупные молекулы воды (агрегаты) с тетраэдрической симметрией: 28-вершинники с 16 гранями — 12 пятиугольных и четыре шестиугольных

Мы уже описывали весьма совершенные в смысле внутренней гармонии гидроксильных (водородных) связей крупные додекаэдрические молекулы воды, впервые обнаруженные (рентгеноструктурным анализом) в структуре гидрата хлора $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($6\text{Cl}_2 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$). Каждая такая молекула состоит из 20 частиц H_2O , располагающихся по тому же числу вершин правильного или почти правильного додекаэдра, окружающего центральную H_2O , вместо которой может быть взята и другая простейшая частица (H_2S , CH_4). Такими молекулами-додекаэдрами, однако, невозможно выхолнить пространство без пропуска, и в той же структуре гидрата хлора, помимо приходящихся на элементарную кубическую ячейку (см. рис. 179) двух додекаэдров с $1 + 20$ частицами H_2O , можно увидеть еще тройное число 24-вершинников из тех же H_2O ($2 \cdot 21 + 6$). Каждый такой 24-вершинник представляет собой 14-гранник с 12 пятиугольными и двумя шестиугольными гранями (рис. 180), т. е. он имеет псевдосимметрию 12-ной зеркально-поворотной оси [против (псевдо) 10-ной в додекаэдре], и таким образом и здесь искажение тетраэдрического угла ($109^{1/2}^\circ$) остается небольшим. Объем этих 14-гранников-24-вершинников несколько больше объема додекаэдра, и в разбираемой структуре в каждом из них размещается целая молекула:



В кристаллическом гидрате хлороформа $\text{CHCl}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ на 16 пентагондодекаэдров приходится восемь более крупных полиэдров с 28 вершинами при четырех шестиугольных и 12 пятиугольных гранях. Как показывает рис. 181, этот полиэдр с 28 частицами H_2O в вершинах и 1-2 частицами H_2O или другими внутри характеризуется симметрией правильного тетраэдра и потому является удобным ядром — затравкой для создания сит X емкостью около 30 частиц H_2O и с полостями тетраэдрической формы (см. рис. 177, а, б, в).

Глава XIII

ЦЕМЕНТНЫЕ СИЛИКАТЫ

§ 1. Цементная фаза Y (деллаит)

При описании кристаллических структур, в частности силикатных, весьма удобно, если в структуре можно выделить стенки (более «толстые» сетки), бесконечные в двух измерениях, лучше всего из октаэдров (но также и из семи- и восьмивершинников), и далее рассматривать содержащийся между стенками остальной строительный материал.

В структурах типа $Mg(OH)_2$ — $Ca(OH)_2$ (брусит—портландит) весь мотив сводится к чередованию сплошных стенок из заселенных октаэдров со стенками (геометрически тождественными — зеркальными отражениями) из пустых октаэдров («черно-белая» симметрия). Хорошо известны структуры слюд и близких им минералов, в которых стенки («сердечники») из Mg , Fe - или Al -октаэдров бронированы, т. е. с двух сторон одеты кольчугами из кремнекислородных тетраэдров.

В структуре санборнита двусторонние кремнекислородные кольчуги (с «классической» диметасиликатной формулой $[Si_2O_5]_{\infty\infty}$) становятся общими для соседних стенок из крупных Ca -октаэдров. В зусманите две кольчуги из соседних пакетов (предварительно разорвавшись на дискретные кольца) сливаются при помощи соединительных (также дискретных) колец в трехэтажные образования с «силифицированной» формулой $Si_2O_5 + SiO_2 = [Si_3O_7]_{\infty\infty}$, которые и разделяют основные стенки из Fe -октаэдров. В хочкинсоните приходится говорить о «подушке» из Si - и Zn -тетраэдров между стенками из Mn -октаэдров. В сейдозерите бесконечные стенки из Na , Mn , Ti -октаэдров связаны с аналогичными параллельными стенками помимо диортогрупп Si_2O_7 короткими поперечными из сдвоенных Zr -октаэдров.

В известных до недавнего времени структурах подобные основные «опорные» стенки располагались друг от друга на равных расстояниях, даже если они не были трансляционно идентичными. Такие одинаковые Ca -стенки (кристаллографически связанные через центры симметрии между ними), но с неодинаковыми (двух чередующихся сортов) расстояниями между ними описаны в структуре тундрита.

Более интересна в этом отношении центросимметричная структура фазы Y^* , которая всегда присутствует среди продуктов гидратации клинкера, а сейчас найдена в толще природных Ca -силикатов. В фазе Y стенки из Ca -семивершинников и октаэдров одноэтажные трельяжного типа (рис. 182) и через их окна проходят связывающие стенки-шесты из Ca -октаэдров. Толщина шестов — два октаэдра, длина участков между стенками — то один, то два октаэдра, т. е. в этих раздувах то два Ca -октаэдра, то четыре (рис. 183). Между стенками одинаковые Ca -звенья из соседних параллельных шестов связываются островными кремнекислородными группами: пары Ca -октаэдров — двумя ортогруппами SiO_4 , четверки Ca -октаэдров — двумя диортогруппами Si_2O_7 (рис. 184). Между парой ортогрупп можно увидеть пустой кислородный октаэдр, пустой октаэдр располагается также между сближившимися тетраэдрами, например левым

* Слабо гидратированный двухкальциевый силикат $C_6S_3H = 6CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O = 3Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$.

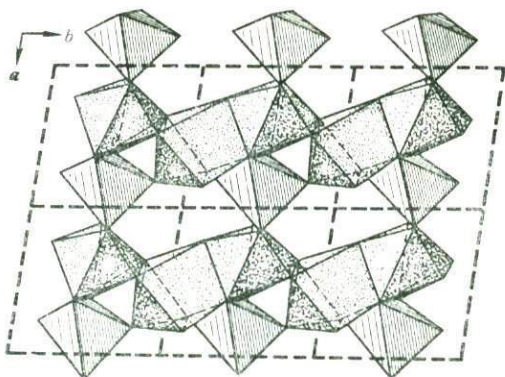
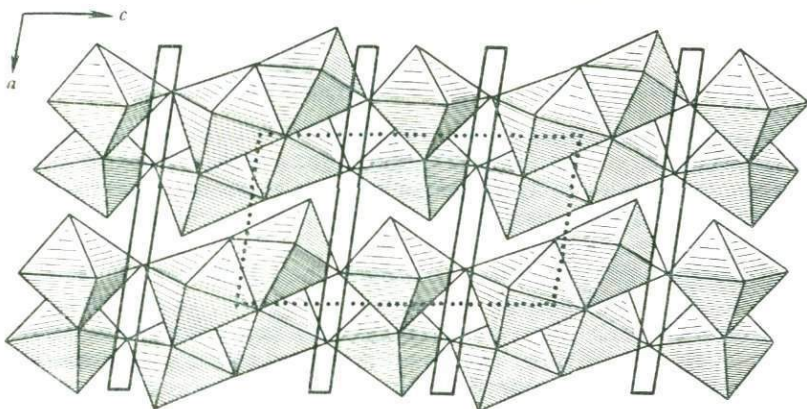


Рис. 182. Структура фазы Y. Трельяжная стенка из Ca-полиэдров трех сортов

Рис. 183. Фаза Y. Проекция *xz*. Выделены бесконечные ленты из Ca-октаэдров с раздувами разной длины (четверки и пары) между основными трельяжными стенками (показаны условно)



тетраэдром одной диортогруппы и правым Si-тетраэдром второй. В каждом пустом октаэдре находится один из восьми центров симметрии, которыми характеризуется всякая примитивная ячейка centrosymmetrichnoy федоровской группы.

Располагаясь между основными стенками, эти центры симметрии объединяют стенки кристаллографически, позволяя им в то же время поочередно то

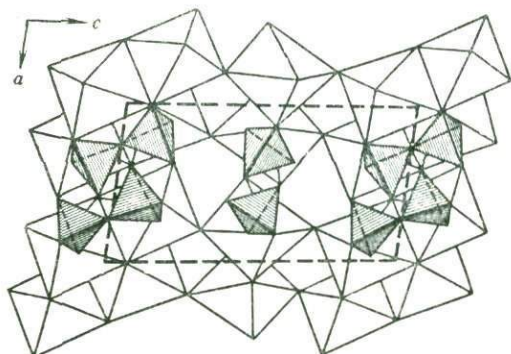


Рис. 184. Фаза Y. Проекция *xz*. Трельяжные стенки выброшены и показаны пары ортосиликатных групп, соединяющих короткие раздувы параллельных лент из Ca-октаэдров, и пары диортогрупп, соединяющих длинные (из четырех Ca-полиэдров) раздувы тех же лент (шестов)

сближаться, то расходиться. Таким образом, формула $Y = Ca_6Si_3O_{12} \cdot H_2O$ разворачивается в $Ca_6[Si_2O_7][SiO_4](OH)_2$. Двенадцатый атом O из брутто-формулы не принимает участия в разрывающемся на две неодинаковые части кремнекислородном радикале и вместе с H_2O порождает две гидроксильные группы.

В структуре фазы Y до некоторой степени повторяется результат структурной расшифровки эпидота — цоизита $Ca_2(Al, Fe)_3Si_3O_{12}OH$, в которой 12-й атом O также выводится из всегда предполагавшегося ортосиликатного радикала, но он все же не порождает гидроксильную группу, а вместе с уже представленной в формуле гидроксильной группой OH играет роль реле в перераспределении валентных усилий: $Ca_2(Al, Fe)_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$. В эпидоте оба сорта островных кремнекислородных групп активно участвуют во всем архитектурном комплексе, тогда как в фазе Y те же группы кажутся запрятанными в отсеках трельяжного каркаса из Ca-полиэдров. Эта «запрятанность» кремнезема, по-видимому, характерна для основных компонентов цементного камня.

§ 2. Новый ряд кальциевых силикатов с триортогруппой Si_3O_{10}

При описании структур кальциевых соединений весьма часто отмечается, что катион Ca находится в наиболее обычной для него семерной координации, в частности в полиэдре — тригональная призма плюс полуоктаэдр (шапочка). Но все же для Ca достаточно часто и симметричная октаэдрическая координация в таких «привычных» соединениях как $CaCO_3$, CaO , $Ca(OH)_2$, а также восьмерная с полиэдром — скрученным томсоновским кубом; наиболее известными примерами с такой координацией служат Ca-гранаты, гипс, ангидрит. В этих структурах скрученные Ca-кубы формируют колонки, в которых они чередуются с тетраэдрами SiO_4 или SO_4 , и эти колонки натянуты на двойные поворотные оси, проходящие через короткие боковые ребра скрученных кубов (рис. 185). В структуре граната (гроссуляра) подобные колонки укладываются в трехмерный сруб — прекрасную иллюстрацию федоровской пространственной группы с непересекающимися двойными осями (перекрещивающимися в трех измерениях). Иногда, однако, создается впечатление, что Ca «суется» в октаэдрической координации и в одной и той же структуре перебрасывается в восьмерную координацию. Это показано для диоксида и родонита, но особенно впечатляющим примером можно считать структуру природного Ca-силиката кильхоанита и его синтетических аналогов.

Исходим из структуры ларнита — Ca-аналога оливина γ - Ca_2SiO_4 , в котором все Ca находятся в несколько искаженных октаэдрах. Подобно тому как из оливина путем небольшой гидратации получается ряд хондродита — гумита, так и из ларнита синтетическим путем строится Ca-хондродит со всеми атомами Ca в октаэдрах. В «Синей книге» автора подробно описано, как производные оливина, а следовательно, и Ca-хондродит получают путем перекладывания блоков с оливиновой структурой специальными $Mg(OH)_2$ -блоками* со все уменьшающейся пропорцией последних. В структуре природного кильхоанита $6CaO \cdot 4SiO_2$, а также в других синтетических производных ларнита роль вста-

* $Mg(OH)_2$ — в «мокрых» гумитах — хондродитах, MgF_2 — в «сухих». 100%-ная взаимозаменяемость $Mg(OH)_2$ и MgF_2 — давно известная характеристика этой группы минералов.

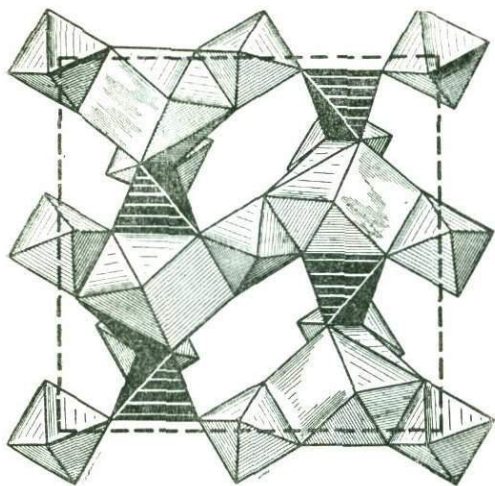


Рис. 185. «Материализованные» двойные оси... $\text{Ca}-\text{SiO}_4-\text{Ca}-\text{SiO}_4$...в структуре граната

правлениях; если слева закон упаковки ... $AB\ AB\ AB$..., то справа он ... $BA\ BA\ BA$...

Если при образовании производных от оливина вставлялись блоки из двух половин Mg-октаэдра плюс два OH, т. е. «молекулы» $\text{Mg}(\text{OH})_2$, при образовании производных от ларнита новые катионы не вводятся, а две половинки октаэдров из соседних «основных» блоков через «пустой» промежуток с помощью O

вляемых полосок играют те самые Ca-кремнекислородные блоки, которые образуют трехмерную клетку — каркас в гроссуляре и которые можно считать «материализованными» двойными поворотными осями с весьма любопытным эффектом.

Структура оливина — ларнита — это замечательный пример плотнейшей гексагональной двухслойной упаковки: если в нижнем этаже треугольные крышки всех октаэдров направлены своими вершинами вверх по оси b , то во втором этаже они направлены вниз. Узенькие «гранатовые» колонки из чередующихся Ca и SiO_4 , работая как материализованные двойные оси, переворачивают ларнитовые (оливиновые) блоки: на рис. 186 и 187 по разные стороны от вставленной балки крышки октаэдров смотрят в противоположных на-

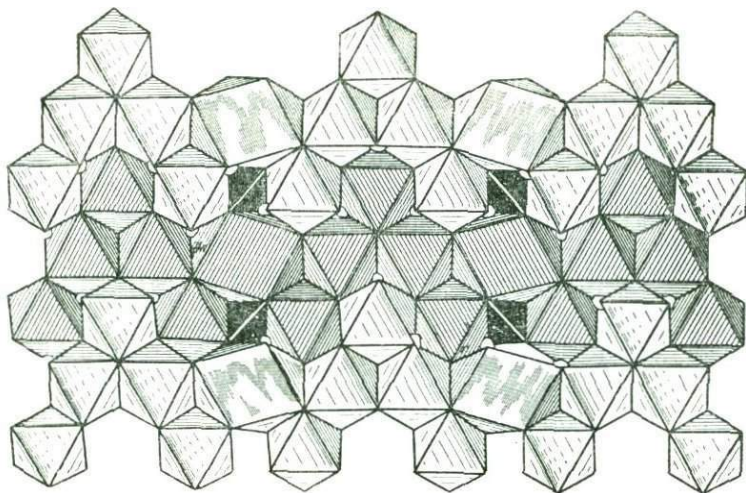


Рис. 186. Идеализированная упаковка из правильных октаэдров в кильхоаните, разбитая «гранатовыми» прослойками на блоки с противоположной ориентацией полиэдров

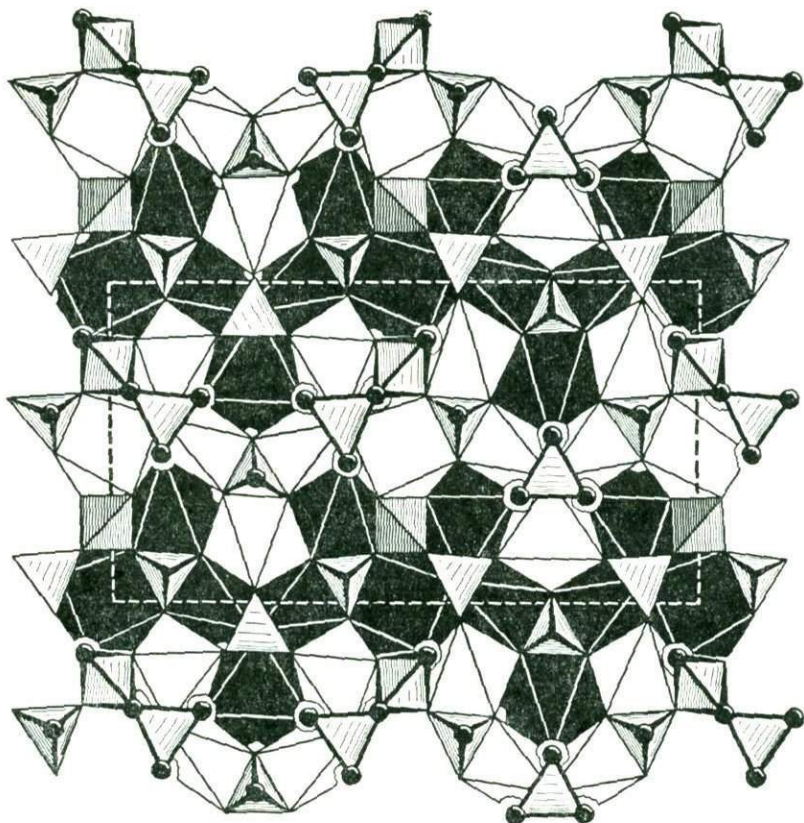


Рис. 187. Упаковка из реальных октаэдров с орто- и триортогруппами в кильхоаните; последние все одинаковой полярности

от вставляемой молекулы SiO_2 объединяются в крупные восьмивершинники — томсоновские кубы, перекладывающиеся как в гранате дополнительными Si -тетраэдрами. При этом готовый анионный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ не может присоединиться к существующей структуре. «Силифицировать» способна лишь нейтральная молекула SiO_2 (угловая), которая при приближении к цели выпускает еще два своих «щупальца» к паре атомов O ; последние же мы в физико-химических архитектурных целях «экспроприруем» у химических «собственников» и далее говорим о строительной единице SiO_4 . Так мы, в частности, описываем реакцию образования оливина — форстерита $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$. Это, однако, не годится для продуктов силификации ларнита, поскольку здесь атакуемые атомы O принадлежат уже двум соседним кремнекислородным тетраэдрам, и в результате силификации мы приходим (см. рис. 187) к группам $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ — триортогруппам, которые стали за последние пять лет частыми объектами кристаллохимии силикатов.

Возникновение кильхоанита из ларнита может быть описано уравнением силификации:



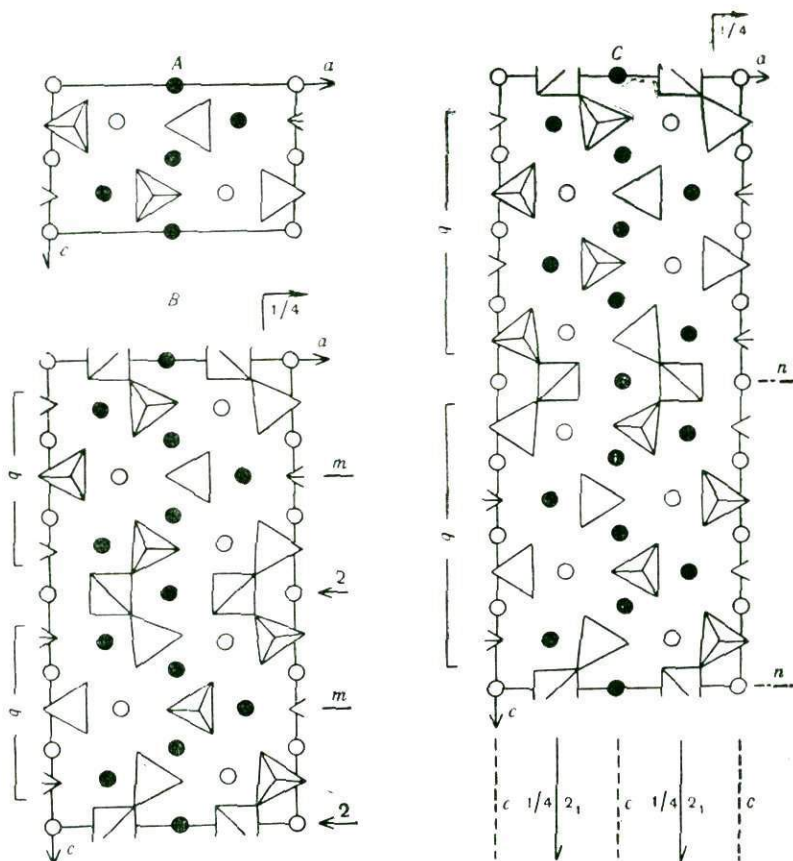


Рис. 188. Схематические структуры ларнита (А), кильхоанита (В) и синтетического кальцевого силиката (С)

На рис. 188 и особенно на схематическом рис. 188 видна одинаковая полярность всех триортогрупп в кильхоаните. Это результат нечетности числа ларнитовых групп на один блок с силифицирующим тетраэдром SiO_4 . Если число ларнитовых групп четное, как это имеет место в синтетическом $8\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 = \text{Ca}_8[\text{SiO}_4]_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, то вставляемые силифицирующие блоки поочередно образуют триортогруппы с противоположной полярностью (рис. 189, 190), что ликвидирует полярность всей структуры и делает ее голоэдрической*.

Таким образом, в «новом параграфе» кристаллохимии силикатов одновременно участвуют два сорта островных кремнекислородных радикалов: ортогруппы $[\text{SiO}_4]$ и триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ с отношением 1 : 1 в кильхоаните и со все увеличивающимся отношением в пользу ортогрупп по мере расширения ларнитовых блоков.

* До некоторой степени обратной той, которая имеет место в производных оливина, где нечетному числу оливиновых блоков соответствует ромбическая симметрия, четному — моноклиная.

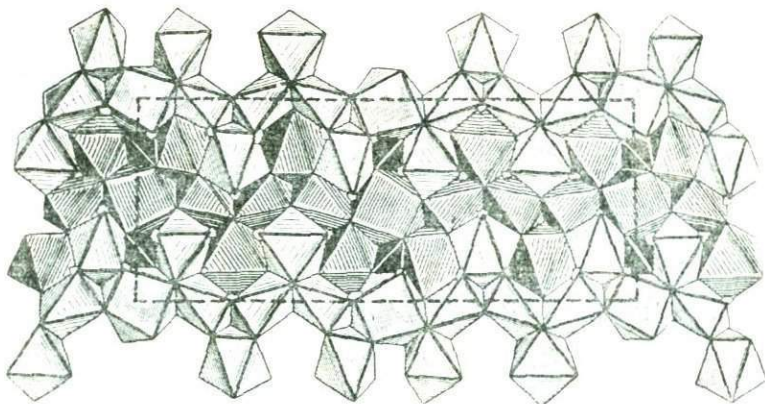


Рис. 189. Синтетический кальциевый силикат $8\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$. Идеализированная упаковка из правильных октаэдров

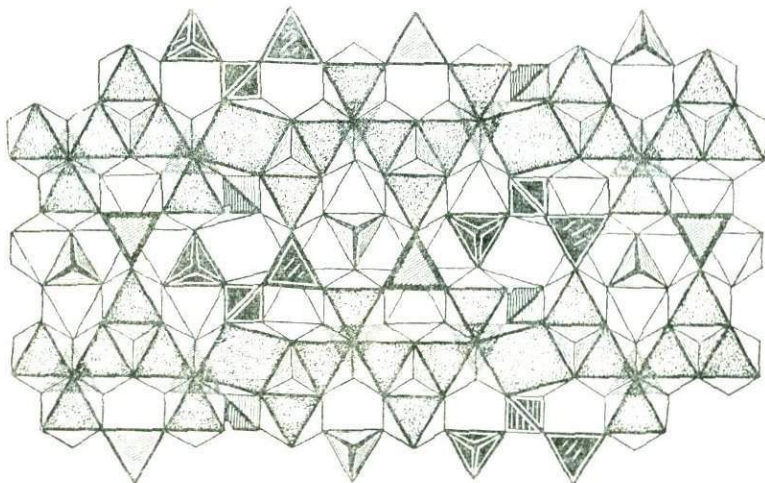


Рис. 190. Упаковка реальных октаэдров вместе с орто- и триорто-группами в синтетическом кальциевом силикате; последние в двух ориентациях

В двухслойных упаковках ряда оливин — хондрит и двух рядов, производных от ларнита, заселенные полиэдры всех сортов чередуются с пустыми полиэдрами, и то же относится к Ca-полиэдрам и четвертым тетраэдрам SiO_4 (кстати, последние с ориентацией, не соответствующей плотнейшей упаковке). Иными словами, буквально вырезанных из структуры гроссуляра и натянутых на одну двойную ось линеек Ca—Si—Ca—Si—Ca нет, но звенья Ca—Si, паницированные каждое на свою собственную двойную ось, располагаются поочередно то в одном, то в другом этаже двухслойной упаковки (см. рис. 189, 190) *.

* В структуре кридита аналогичные цепочки просто разорваны на двучленные звенья Ca... SO_4 .

В Институте кристаллографии АН СССР были синтезированы кристаллы Са-хондродита и детально расшифрована его структура. Основная черта структуры Са-хондродита — чередование в ней ларнитовых блоков с прокладками $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что делает вполне естественным у синтетических кильхоанитов прорастания их Са-хондродитом со следствиями: вхождением в кильхоанит воды и проявлением спайности, чего нет в природных образцах.

«Средним арифметическим» от ортогруппы $[\text{SiO}_4]$ и триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ будет диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, и поэтому в соответствии с валовой формулой $\text{Ca}_6[\text{Si}_4\text{O}_{14}]$ кильхоанит первоначально фигурировал в разделе диортосиликатов $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

§ 3. Са, Al-содалит и его гидрат. О связях их цеолитных качеств с цементными

Трудности изучения силикатов, их свойств, в особенности реакционных, методами обычной аналитической химии заставили В. М. Гольдшмидта и других исследователей обратиться к «ослабленным» (с менее сильными связями) силикатным моделям — легче растворимым фторобериллатам. Последние геометрически достаточно хорошо моделировали структурные мотивы ряда силикатов. Однако другие и весьма важные качества силикатов не могут быть аналогичными во фторобериллатах, поэтому приходится «возвращаться» к элементу физически и химически более близкому и к тому же обычно заместителю Si в кислородных тетраэдрах — к Al, сначала в алюмосиликатах, а последнее время — и в чистых алюминатах.

Нельзя, конечно, просто заменить четырехвалентный Si трехвалентным Al, и во многих алюминатах с аналогичными радикалами из тетраэдров в имеющуюся пустоту — каверну — вводится компенсирующий одновалентный катион: $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^{+}$. Но если связать Si^{4+} с Na^{+} , а Al^{3+} с Ca^{2+} , то химические и геометрические неудобства исчезают. Земная кора на 60% представлена полевыми шпатами, в которых на равных правах (объем, сумма валентностей) участвуют анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (анортитовая и альбитовая составляющие). С многих точек зрения более богатый Al анортит имеет ряд преимуществ: лучшую кристалличность, легкость химических реакций, за что он и «расплавляется», будучи намного быстрее выветривающимся компонентом полевых шпатов в процессе деанортитизации, которую обычно именуют альбитизацией, и в результате которой образуются плохо кристаллизующиеся, химически пассивные плагиоклазы низких номеров (малый % содержания анортита).

В идеальном анортите $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, в его вязи-каркасе, каждый SiO_4 окружен четырьмя AlO_4 , и наоборот, т. е. анортит можно считать ортосиликатом с формулой $\text{CaAl}_2[\text{SiO}_4]_2$. И действительно, высокопроцентный (плагиоклаз № 100) анортит хорошо подчиняется критерию Чермака, т. е. подобно оливицу—нефелину, растворяется в сравнительно слабых кислотах с образованием прозрачной жидкости, не мутнеющей на протяжении часов и даже суток. Плагиоклаз № 0 — альбит весьма стоек к сильным кислотам.

Весьма велика разница (количественная, но не качественная) между двумя «миналами»: не имеющим конкретной формулы $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (основной компонент жидкого стекла) и фазой с точной формулой $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, кубические кристаллы которой крайне быстро реагируют с водой (о них будет сказано дальше).

Сходным образом ведут себя силикаты и алюминаты в технологии цемента, где алюминаты, в частности кальциевые, характеризуются быстротой схватывания. Они хорошо кристаллизуются, но чрезмерно малый размер зерен и их изъеденность за счет склонности к быстрой реакции мешали установлению их структуры. Огромные успехи в создании чувствительной аппаратуры позволили преодолеть трудности, и сейчас рентгеноструктурный анализ Са-алюминатов помогает ближе вникнуть в механизм затворения не только алюминатов, но и цементных силикатов. В этом отношении особенно поразительны результаты сравнительного анализа упомянутого $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (на языке цементщиков C_4A_3 — четырехкальциевый триалюминат) и его гидрата $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ (четырехкальциевый тригидротриалюминат $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

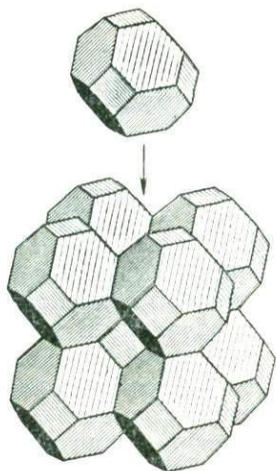
В расшифрованной кубической структуре первого полностью повторяется хорошо известный содалитовый мотив:



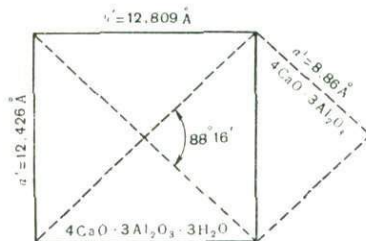
с заменой $4\text{Na} \rightarrow 4\text{Ca}$; $3\text{Si} \rightarrow 3\text{Al}$ плюс компенсирующая валентность $(\text{Cl}, \text{OH}) \rightarrow \text{O}$.

Структура содалита, в частности как элементарного цеолита (гидросодалит), воспроизводилась и описывалась выше неоднократно. Эту «вязаную» структуру (с алюмокремнекислородным каркасом) удобно представить как укладку ажурных «китайских фонарей» из Si, Al-тетраэдров. В восьми окнах каждого фонаря (см. рис. 169) находится катион Na, а в самой полости — крупный анион (Cl, OH). Соединив прямыми отрезками центры Si, Al-тетраэдров с ближайшими подобными тетраэдрами, получаем полиэдр — 24-вершинник с восемью шестиугольными гранями и шестью квадратными — федоровский кубооктаэдр. В таком виде он фигурирует в литературе как основной кирпич для ряда более сложных цеолитов — молекулярных сит. Структура содалита, как простейшего цеолита, эффектно иллюстрирует важнейшее геометрическое свойство федоровского кубооктаэдра: он — параллелоэдр; совокупность таких фигур выполняет пространство без пропусков по объемноцентрированному закону (рис. 191).

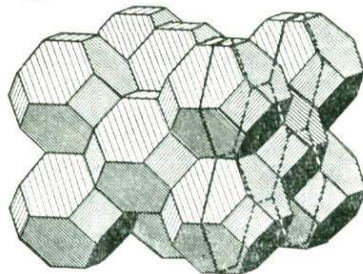
Содалитовый мотив (при близком параметре a кубической ячейки) повторен в C_4A_3 с $4 + 9 = 13 = 12 + 1$ атомами O. Все тетраэдры заняты Al, в окнах — Ca, в центре фонаря для компенсации валентности вместо хлора — кислород. Согласование с принципом плотнейшей упаковки кислородных атомов снижает голоэдрическую симметрию укладки из кубооктаэдров ($I\bar{m}3m$) до тетраэдрической ($I\bar{4}3m$) в каркасе из ажурных фонарей. При гидратации кубического алюмината до $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3 = 4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (четырехкальциевый тригидротриалюминат) призматические кристаллы остаются однородными и сохраняют форму (изучался обратный процесс дегидратации $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{A}_3$), т. е. имеет место топотаксическая реакция, ибо рентгенометрический анализ обнаруживает многие существенные изменения в дифракционной картине. Ячейка становится псевдоквадратной — ромбической с высотой — ребром прежнего куба при боковых ребрах, почти равных диагоналям квадратных граней исходного куба ($c' = a$; $a' = b' = a\sqrt{2}$; рис. 192). Если бы такой тетрагонализации мы подвергли обычную ячейку из федоровских кубооктаэдров (параллелоэдров), то получили бы фигуру со всеми центрированными гранями (рис. 193) — квадратной крышкой и прямоугольными боковыми гранями (сим-



191



192



193

Рис. 191. Структура содалита.

Китайские фонарики (см. рис. 183, а) показаны в виде сплошных федоровских кубооктаэдров — параллеледров, которые выполняют пространство по объемноцентрированному закону

Рис. 192. Взаимосвязь ромбической — псевдотетрагональной ячейки (сплошные линии) гидрата Са, Al-содалита и кубической ячейки (пунктир) сухого Са, Al-содалита

Рис. 193. Объемноцентрированная укладка федоровских кубооктаэдров в тетрагональном аспекте со всеми центрированными гранями элементарной ячейки

метрия укладки из кубооктаэдров $Im\bar{3}m$, после же тетрагонализации и поворота $F4/m\bar{3}m$). Но в ромбической ячейке $C_4A_3H_3$ центрированной остается лишь одна грань $A = bc$, и группа симметрии производится от указанной голоэдрической из кубооктаэдров:

$$F4/m \equiv n (a \equiv b); \quad m \equiv n (b \equiv c); \quad m \equiv n (a \equiv c).$$

При снижении симметрии до ромбической уцелевшая центрированная грань сохраняет лишь один знак тождества и одно чередование:

$$\begin{array}{ccc} z & x & u \\ A & a & b \equiv c & m(a) \dots \end{array}$$

или в обычном ромбическом порядке $Ab \equiv c; m(a); a = Abma = D_{2h}^8$. Восстанавливается центр симметрии.

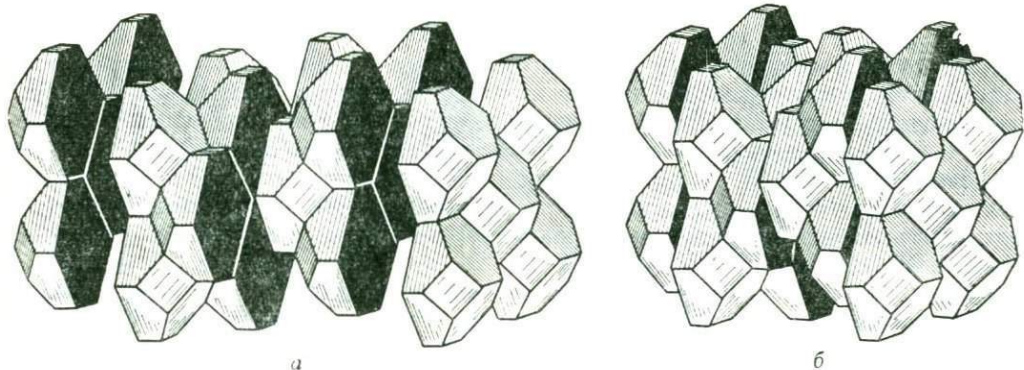
Топотаксический характер реакции гидратации C_4A_3 особенно ярко выразился в том, что патерсоновские проекции вдоль псевдочетверной оси, а за ними и проекции электронной плотности у C_4A_3 и $C_4A_3H_3$ почти тождественны, и следовательно, координаты x и y для большинства атомов в обеих структурах одни и те же, т. е. налицо одна из основных черт топотаксических реакций.

Однако полное решение структуры дала лишь не сразу удавшаяся боковая проекция (на нецентрированную грань). Из рисунков 194, а, б ясно, почему xy -проекция $C_4A_3H_3$ тождественна проекции C_4A_3 (на любую грань). В ней мы видим все полиэдры — кубооктаэдры безводной структуры, но каждый кубооктаэдр разрезан пополам вдоль новой меридиональной плоскости (100) и одна половина сдвинута относительно другой на четверть вертикальной трансляции ($1/4c$); этот сдвиг не отражается на проекции вдоль оси c .

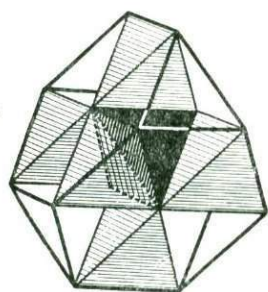
Заглянув внутрь первоначального фонаря в две его половинки, мы сначала видим лишь немного изменившуюся его геометрию, связанную с внешне мало проявившимся внедрением трех H_2O в каждый фонарь. Его внутреннее содержание мы неоднократно изображали в виде «лавесовского полиэдра» — укрупненного тетраэдра из четырех октаэдров вокруг центрального тетраэдра, при этом одна (верхняя) пара октаэдров перпендикулярна другой (нижней; рис. 195). При разрезании фонаря рассекается и оказавшаяся в плоскости разреза нижняя пара октаэдров (рис. 196, а); далее пара нижних полуоктаэдров поворачивается вокруг оси, проходящей через общее ребро перпендикулярно к плоскости разреза, чтобы совместиться самой с собой. Таким образом, рассеченная пара октаэдров остается на месте, но два других октаэдра из лавесовской четверки (верхние на рис. 196, а) сейчас оказываются на разных уровнях относительно пары, сохранившей свое положение. В сухом алюминате четыре октаэдра укладывались в трехмерную фигуру — двухэтажный тетраэдр, в гидрате та же четверка становится плоским одноэтажным ромбом, наклоненным к плоскости разреза — плоскости сдвига (см. рис. 196, б, в).

Разрезания с последующим поворотом на 180° , очевидно, не только одной половинки кубооктаэдра, но и целой вертикальной ленты из подобных половинок (см. рис. 194, б) физически невыполнимы, и мы должны выяснить суть топотаксической реакции $C_4A_3 \rightarrow C_4A_3H_3$ с таким конечным внешним результатом.

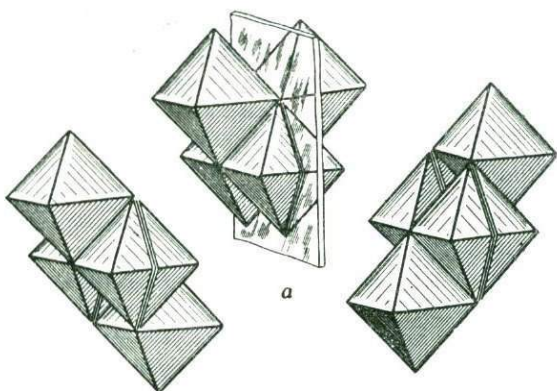
В исходной и в гидратированной структурах (см. рис. 196, а, б, в) мы видим у плоскости разреза четыре геометрически одинаковых октаэдра, в конечной гидратированной структуре они только переставлены, но в процессе гидратации именно эти октаэдры претерпевают существенное материальное изменение. В безводном C_4A_3 октаэдры пустуют, и четыре атома Са размещаются в их общих вершинах (вокруг О в центральном тетраэдре), участвуя вместе с 12 анионами О в единой вырезке из (кубической) плотнейшей упаковки. Подобную роль катионы Са (почти равноправного заместителя О) выполняют в перовските $CaTiO_3$, аналоге известного Ва-титаната $BaTiO_3$. Но если для весьма крупного катиона Ва роль равноценного участника в плотнейшей шаровой упаковке вместе с объемистыми анионами вполне понятна, то для значительно меньшего катиона Са подобная роль (в двенадцатерной координации, при наиболее частом у Са координационном числе 7—8, а в клинкерных соединениях $CaCO_3$, CaO , $Ca(OH)_2$ и еще меньшем — 6) менее естественна, и при гидратации на место четырех атомов Са в позициях плотнейшей упаковки становятся три вводимых H_2O плюс ранее зажатый в центральный тетраэдр из четырех Са «цеолитный» атом О. Сами же катионы Са «топотаксически» смещаются в более обычные для них «клинкерные» позиции, в октаэдры, некогда пустовавшие, когда в половине их вершин были атомы Са. Теперь же в лавесовской четверке все вершины стали чисто анионными, кислородными и гидроксильными, на что уходит четыре из шести введенных с H_2O протонов; еще одна их пара оказывается в центре топотаксической перестройки.



194



195



196

Рис. 194. Структура гидратированного Ca, Al-содалита (C_4A_3) в аспекте с крупными полиэдрами — кубооктаэдрами.

Каждый кубооктаэдр разрезан пополам плоскостью (100), одна половина сдвинута относительно другой на четверть высоты кубооктаэдра, но уплотненные контакты между примыкающими кубооктаэдрами (их половинками) внутри отдельных лент сохранены:

а — половинки раздвинуты (для наглядности), б — половинки сохраняют тесную связь

Рис. 195. Разложение лавесовского полиэдра (крупного усеченного тетраэдра), который выполняет внутреннюю полость китайского фонарика, на четыре октаэдра вокруг внутреннего тетраэдра, куда втиснут атом Cl (Na-содалит) или O (Ca, Al-содалит).

Все октаэдры пусты, четыре вершины центрального тетраэдра — атомы Ca (в Al-содалите), прочие 12 вершин — атомы O

Рис. 196. Разрезание лавесовского полиэдра при гидратации Ca, Al-содалита и варианты порландитового результата:

а — лавесовский полиэдр, б — смещение вниз правого верхнего октаэдра, в — смещение вниз левого верхнего октаэдра

Несомненно, что три гидратирующие молекулы H_2O входят в содалитовый фонарь через цеолитные каналы, т. е. сквозь крупные шестерные окна (шестиугольные грани кубооктаэдра). Столкнув три ближайших Ca с «плотнейших» позиций, вторгшиеся молекулы сами становятся на их места, а затиснутый среди

четырёх атомов Са атом О подменяет четвертый Са. Почему последний смещается не в «верхний» пустующий октаэдр, а в нижний, в результате чего лавесовская тетраэдрическая группа из четырёх октаэдров в C_4A_3 (см. рис. 195) превращается в плоский ромб также из четырёх (но уже заселенных) октаэдров в $C_4A_3H_3$ (см. рис. 196, а, б, в)? В C_4A_3 в числе шаров плотнейшей упаковки мы имели $4Ca + 12O$. Вводимые шесть протонов создают шесть гидроксильных групп, которые становятся почти равноправными вершинами уже не одного центрального (в лавесовском полиэдре) тетраэдра, а пары их в сердечнике ромба с 16 вершинами ($100 + 60H$) *.

Плоские одноэтажные слои из Са-октаэдров характерны для всех клинкерных Са-соединений, начиная с портландита (гашеная известь $Ca(OH)_2$) и кончая C_3S (трехкальциевый силикат), и по аналогии одноэтажные слои должны характеризовать также быстро схватывающиеся алюминаты. В портландитовом ромбе десять ($2 \cdot 3 + 2 \cdot 2$) наружных О упираются в глубоколежащие стыки Al-тетраэдров; две группы OH — концы общего ребра двух центральных тетраэдров и полностью насыщены связями с тремя Са, но четыре (две пары) OH, т. е. анионы, заменившие четыре катиона, связаны только с двумя Са и требуют «помощи» от Al. Для этого разрываются две О-связи ($2O + 2H_2O = 4OH$) между парами Al-тетраэдров в квадратном окне — крышке содалитового фонаря (кубооктаэдра), и одна пара Al приближается освободившимися вершинами к «жаждущим» OH (рис. 197), а к другой присоединяются вершины опустившегося Са-октаэдра из верхней ячейки **. На рис. 197, 198, а, б с «условными» кубооктаэдрами это требует смещения четырехэтажной упаковки, одной ее половины относительно другой на один этаж.

Но если необходимый сдвиг Al-октаэдра осуществить «вслепую», подчинившись первому глобальному отображению (см. рис. 194) экспериментального результата топотаксической реакции $C_4A_3 \rightarrow C_4A_3H_3$, т. е., если понять буквально смещение левой половины разрезанного кубооктаэдра относительно правой на $1/4$ высоты кубооктаэдра, то мы сразу приходим к катастрофе. В кубической плотнейшей упаковке, в ее колонках из тетраэдров (параллельных четверной оси) последние чередуются в двух ориентациях (рис. 199), и опускание всего Al-тетраэдра на один этаж невозможно без нарушения в каждом анионном слое плотнейшей упаковки, которая, как показал наш эксперимент (две структурные расшифровки), сохраняется. Мы уже не говорим о том, что при таком сдвиге не сошлись бы и половинки разрезанных октаэдров (высота каждого два этажа), а выше было сказано, что геометрический механизм смещения хорошо описывается поворотом на 180° правых половинок двух нижних (в лавесовском большом тетраэдре) октаэдров вокруг горизонтальной оси, перпендикулярной общему ребру двух нижних октаэдров. Конечно, повернуться могут и левые половинки (см. рис. 196, а, б, в).

Существенно, что ось не проходит через центр октаэдра, и в результате поворота либо правый верхний (неразрезанный) октаэдр (первый случай), либо левый (другой случай) окажутся внизу под разрезанными октаэдрами (см. рис. 196, б и в). Но физическая невозможность такого поворота уже была пока-

* Три OH с одной стороны ромба по вершинам пустого тетраэдра, видного на рис. 196 снизу, и три OH с другой, не видной стороны ромба.

** На рис. 197, а пары Al-октаэдров в крышке кубооктаэдра перекрываются, так что места их присоединения нужно считать сдвоенными.

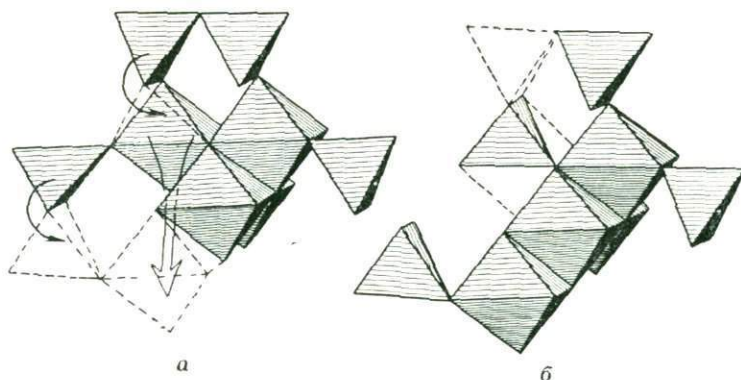


Рис. 197. Микродетали превращения сухого содалита (а) в гидратированный (б) с перескоком Al из одного тетраэдра в соседний (по общему ребру) пустой, дематериализацией одного октаэдра и проявлением другого

зана, поскольку половина кубооктаэдра — это только звено в бесконечной ленте из таких половинок («глобальный») и немислимы ни индивидуальный поворот каждого звена, ни тем более всей бесконечной ленты.

Все недоумения ликвидируются, если принять (более того, считать доказанным результатами двух структурных расшифровок), что небольшой атом Al нельзя представить себе тесно зажатым среди четырех крупных анионов O(OH), но Al может достаточно свободно (пусть при несколько повышенной температуре) перемещаться, перескакивать через общее кислородное ребро в соседний пустой тетраэдр, не нарушая при этом упаковку достаточно объемистых и потому менее подвижных анионов O(OH). Это положение было высказано

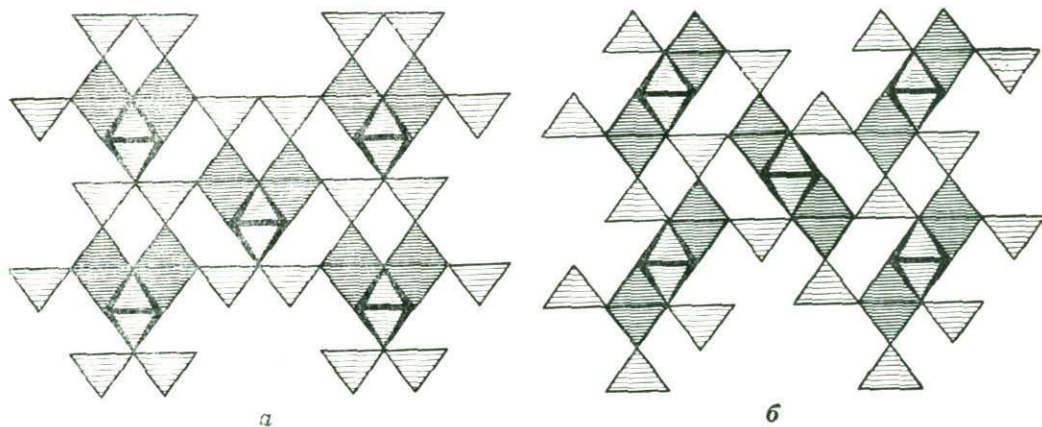
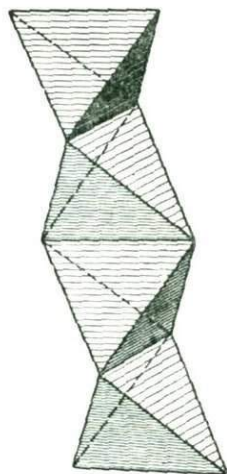


Рис. 198. Структурные схемы сухого Ca, Al-содалита (а) и гидратированного (б) с компактными четверками октаэдров в первом и порландитовыми ромбами двух ориентаций во втором

Рис. 199. Колонка из тетраэдров, противоположно ориентированных, но имеющих общее ребро (два на период повторяемости в кубической плотнейшей упаковке)



Х. Тейлором⁷ и Л. Дент-Глассер в отношении главного тетраэдрического элемента Si, но вначале оно казалось недостаточно обоснованным. Нам представляется убедительным эксперимент $C_4A_3 \rightarrow C_4A_3H_3$, если не с самим Si, то с его заместителем — Al. На рис. 197, а, б изображены детали процесса $C_4A_3 \rightarrow C_4A_3H_3$ у самой плоскости разреза лавесовского полиэдра внутри кубооктаэдра. Видны тетраэдры, заселенные (сплошные линии) и пустые (пунктирные). На рис. 197, а первые (C_4A_3) связаны плоскостью симметрии (то же относится и к пустым, но их показано недостаточно число), на рис. 197, б ($C_4A_3H_3$) в результате «перескока» Al в правой половине заселенные и пустые тетраэдры поменялись местами.

В свете сказанного о материальной природе изображенных октаэдров демонстрируется и причина смещения: у пустого (C_4A_3) тетраэдра одна из вершин была не кислородная, а катионная — кальциевая. В $C_4A_3H_3$ она стала кислородной и для насыщения, как было показано выше, и понадобился сдвиг Al. В $C_4A_3H_3$ уже все вершины кислородные (вперемежку с гидроксильными: $10 + 6$). Можно отметить еще одну деталь. На рис. 197 полужирной стрелкой показано смещение верхнего октаэдра вниз на место октаэдра, очерченного на рис. 197, а пунктиром. Конечный результат виден на рис. 197, б. Как было отмечено выше, на схеме а оба сменяющих друг друга октаэдра пустые и лишь на схеме б заселен нижний (как и три других) тем (теми) Ca, который играл роль участника плотнейшей шаровой упаковки C_4A_3 .

В правой половине разрезанного кубооктаэдра с его ажурным (из тетраэдров) окружением перемен не происходит, и на рис. 197, а мы видим слева пунктирный покинутый тетраэдр и сплошной вновь заселенный, тогда как справа сплошными линиями показан непокинутый тетраэдр и пунктиром — оставшийся незаселенным.

Не изменилось положение вещей и в тесно примыкающей (по параллелоэдрическому закону) левой половине соседних кубооктаэдров, входящих в одну полосу при разрезе кубооктаэдров, но смещение будет иметь место в правой их половине, входящей после разреза в другую полосу (см. рис. 194). На рис. 198, а, б, где подытоживается операция гидратации $C_4A_3 \rightarrow C_4A_3H_3$, видно, что если первый рассмотренный нами порландитовый ромб был наклонен к плоскости разреза по закону: левая половина вниз, правая вверх, то соседний порландитовый ромб, будучи смещенным книзу, имеет зеркальную ориентацию: левая половина вверх, правая внизу. В C_4A_3 неразрезанные кубооктаэдры были связаны косой (центрирующей) трансляцией $1/2(a + c)$, в $C_4A_3H_3$ порландитовые ромбы связаны плоскостью скольжения s . Эта плоскость ранее чередовалась с зеркальной m (через центр кубооктаэдра) за счет прежней косой трансляции, которая пропала одновременно с m , но сохранилась центрировка грани $A = bc$, из-за которой плоскость bc становится одновременно плоскостью скольжения и b , и c .



ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

Геокристаллохимия минералов

Глава XIV

КРИСТАЛЛОХИМИЯ БОРАТОВ

§ 1. О структурной аналогии между диортосиликатами и ортоборатами

В 1959 г. было показано, что два Са-диортосиликата — куспидин $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{F}, \text{OH})_2$ и тиллеит $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{CO}_3)_2$ — тесно связаны между собой по структуре; это подсказывалось общностью двух параметров элементарной ячейки при третьих, различающихся в полтора раза (табл. 4). Куспидин может быть «на чисто» расчленен вдоль оси *c* на «тиллейтовые ленты» (см. рис. 96, 99, б), тогда как в самом тиллейте (см. рис. 98) эти ленты проложены линейками из добавочных («пятых») Са-октаэдров и треугольных групп CO_3 . Линейки в два раза уже тиллейтовых лент и определяют соотношение 3 : 2 третьих параметров тиллейта и куспидина.

Тогда же предложено аналогичное решение структуры гексагонального гидрата трехкальциевого силиката $\text{TSH} = \text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$. Два его ортогексагональных параметра повторяют параметры куспидина (см. табл. 4) и точно также из формулы TSH легко выделяется куспидиновая «молекула»; $\text{TSH} = \text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$, в соответствии с чем в структуре TSH (см. рис. 100) тиллейтовые ленты (-куспидиновые «молекулы») прокладываются тонкими линейками из спаренных Са-октаэдров (в окружении О и дополнительных ОН). В результате создается псевдогексагональный мотив, однако остаются некоторые сомнения в этой структуре, которая не допускает прецизионного решения из-за исключительной мелкодисперсности образцов TSH . Ее строгая

Таблица 4
Основные кристаллографические данные минералов группы куспидина

Минерал, его формула	Федоровская группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>Z</i>
Куспидин $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{F}, \text{OH})_2$	C_{2h}^5	10,41	10,15	7,55	4
Тиллеит $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	C_{2h}^5	14,46	10,27	7,50	4
Гидрат трехкальциевого силиката $\text{TSH} = \text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7] \times (\text{OH})_6 = \text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$	(D_{2h})	17,3	10,0	7,48	4

Примечание. В таблице допущены некоторые изменения по сравнению с оригинальными данными. Обозначения осей унифицированы по их длинам, моноклинной осью в куспидине сейчас служит ось *a*, перпендикулярная к тиллейтовым лентам, а в тиллейте это ось *b*, совпадающая с направлением ленты. Всюду выбрана прямоугольная (псевдо) ячейка, и потому в таблице нет моноклиных углов. Приведенное для куспидина значение *b* на самом деле представляет собой $b \cdot \cos \alpha$ и аналогично указанное для тиллейта $\alpha \cdot \cos \beta$.

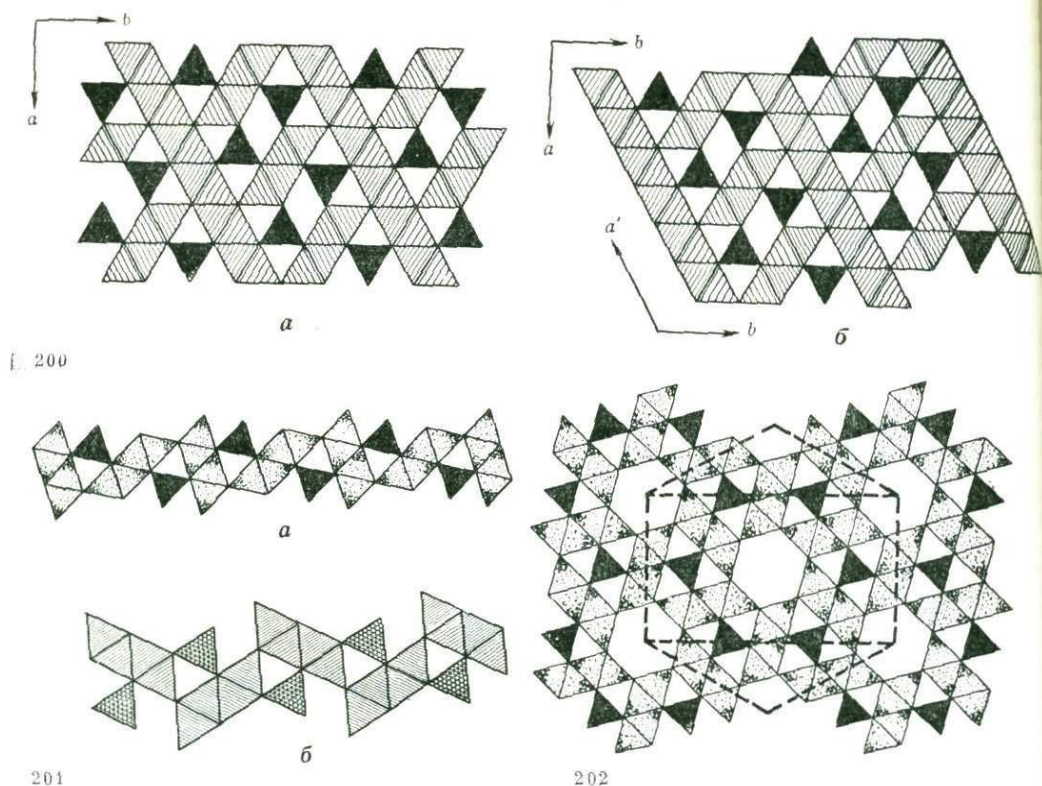


Рис. 200. Структура сейдозерита:

a — идеальная из неискаженных тиллеитовых лент, *б* — реальная со ступеньками из лент

Рис. 201. Ленты из октаэдров, проложенные островными треугольниками в сходных структурах:

a — цементного TSH, *б* — малахита

Рис. 202. Структура TSH с идеальной гексагональной (тригональной) симметрией

гексагональность была вне сомнения, и несомненен был также больший, чем нужно, параметр $b = a\sqrt{3} = 17,3$ против $15,0 \text{ \AA}$ в аналогично (2 ленты + 2 линейки) построенной структуре тиллеита.

При анализе структуры сейдозерита выяснилось, что хотя тиллеитовые ленты весьма необходимы при составлении структурного плана Са-диортогосиликатов, однако иногда они коробятся: повторяющиеся инкременты («волны») тиллеитовой ленты систематически «соскакивают» и от идеальной структуры сейдозерита (неизмененные тиллеитовые ленты, рис. 200, *a*) мы переходим к реальной (см. рис. 200, *б*), в которой последовательные волны тиллеитовой ленты спускаются на полпериода, создавая подобие лестницы с широкими ступенями. Если образование ступеней в тиллеитовой ленте связано еще и с взаимным поворотом двух пар Са-октаэдров на каждой ступени, то возникает модификация ленты, показанная на рис. 201, *a*, *б*. Плотная укладка лестниц вместе

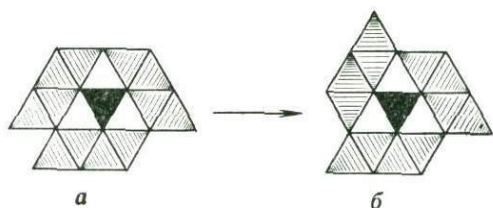
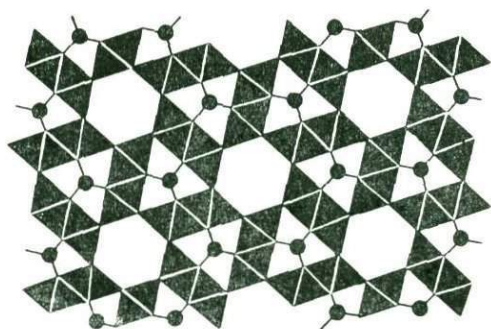


Рис. 203. Центральная деталь структуры TSH: *a* — до процесса гексагонализации, *б* — после него

Рис. 204. План структуры флюоборита



с парами промежуточных Са-октаэдров порождает строго гексагональный мотив TSH, который приводится на рис. 202, где выделена полная (трехкратная) гексагональная ячейка. Ступенчатость составляющих тиллеитовых лент ликвидирует продольные (параллельные гексагональной оси) зеркальные плоскости. Так как в каждой Са-колонке (по высоте) два октаэдра, то в структуре исчезает $6(6_3)$ -ная ось, и симметрия мотива всего лишь тригональная: $P3$, как это и указывалось первыми исследователями структуры TSH. На рис. 203 нетрудно увидеть, что вдоль ортогексагональной оси *b* повторение мотива достигается не через шесть слоев, а через семь, т. е. действительно этот период у TSH должен быть на 16% больше, чем у тиллеита (14,5 Å и 17,2 Å).

TSH, куспидин и тиллеит — характерные диортосиликаты; на рис. 204 воспроизведена структура типичного ортобората флюоборита $Mg_6B_2O_6(OH, F)_6$. Нетрудно увидеть, что в плане это полное повторение мотива TSH, но вместо вписанных в тригональные призмы двухэтажных группы Si_2O_7 в основаниях пустующих призм флюоборита находятся параллельные треугольники BO_3 . Отсутствие в ортоборате того атома O, который был центральным в группе Si_2O_7 , делает излишним удвоенный «истинный» период *c*, и псевдопериод TSH, тиллеита и куспидина становится в боратах строгим периодом. Однако нужно считать с масштабным сокращением аналогичных параметров в боратах за счет меньшего радиуса B, а также отсутствия «распирающего» атома O в тригональных призмах ($a = 10,0$ Å в TSH, $a = 9,06$ Å во флюоборите).

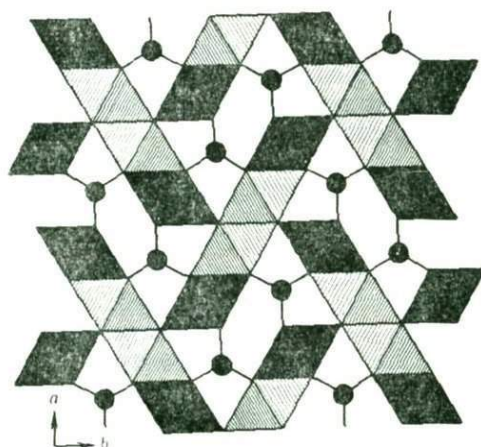
Таким образом, ортоборат построен по мотиву силикатов с крупными катионами, но здесь роль крупного катиона играет Mg. Во «Второй главе кристаллохимии силикатов» указывалось, что существенный фактор — это отношение радиусов основных катионов к радиусам анионообразователей. Атом Si мал по сравнению с атомом Са, но по сравнению с атомом Ва малым становится атом Al; точно так же катион Mg оказывается большим по отношению к катионам P, а также B.

Утверждение, что бораты — это «плоские модели» силикатов, высказывалось довольно часто. Трудно, однако, «трехмерный» SiO_4 -тетраэдр подменить «двумерным» плоским BO_3 -треугольником. Все объемные соотношения сохраняются, если вписанную в тригональную призму группу Si_2O_7 заменить двумя параллельными треугольниками BO_3 , остающимися в основаниях той же призмы. Этой заменой достигается геометрическая (объемная) и одновременно электростатическая эквивалентность анионов $[Si_2O_7]^{6-}$ и $[2BO_3]^{6-}$, т. е. диортосиликатного аниона и (удвоенного) ортоборатного.

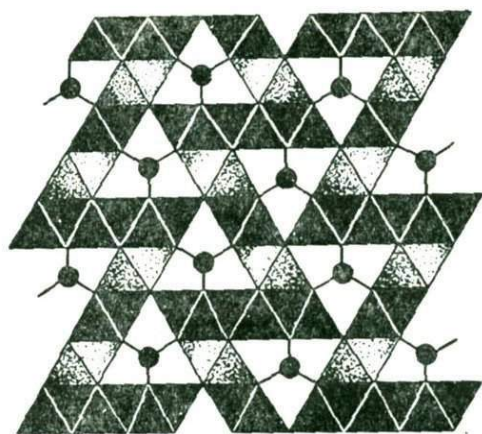
В диортосиликатах тригональная призма с вписанной группой Si_2O_7 вдоль (псевдо) гексагональной оси чередуется с пустой призмой (не содержащей центрального седьмого O); в ортоборатах все призмы пусты, и таким образом соответственный период у них в два раза меньше, чем у диортосиликата (коэффициент $1/2$ уменьшается не только за счет масштабного фактора, но также из-за отсутствия расталкивающего седьмого O; TSH — 7,48 Å, флюоборит — 3,06 Å).

При несомненности мотива TSH и невозможности прецизионного анализа этого мелкодисперсного Са-гидросиликата особое значение приобретает тот факт, что существует и ортоборатный аналог куспидина — варвикит $3(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \times \text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 = (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})_4 \cdot \text{B}_2\text{O}_6\text{O}_2$. На рис. 205 приведена его структура в полиэдрах. Составленные из Mg-октаэдров четверные ленты двух ориентаций полностью повторяют мотив, характерный для группы куспидина—велерита—ловенита. Между лентами зажаты центрированные треугольники, которые в куспидине соответствуют торцам призм с группами Si_2O_7 , в варвиките же это повторяющиеся через 3,1 Å группы BO_3 . В ортоборате (характерно и для группы гумита—хондродита) часть Mg, Fe-октаэдров заменена равновеликими Ti-октаэдрами в отношении 3 : 1, и на рис. 205 две колонки в четверных лентах светлые, чисто «магниевые», тогда в двух темных Mg, Fe-октаэдры чередуются с Ti-октаэдрами, т. е. повторяется мотив велерита—сейдозерита, где «цветными» катионами Zr, Mn и др. переложены более крупные катионы Са и их «напарники» катионы Na.

В структурах и флюоборита, и варвикита одновременно с сокращением вдвое периода с отчетливо выступает горизонтальная зеркальная плоскость: во флюоборите симметрия увеличивается до $P = 6_3/m$, в варвиките моноклинная группа $P 2_1/a$ (куспидина) сменяется на ромбическую голоэдрию $Pnmt$.



205



206

Рис. 205. Структура варвикита с четверными лентами из Mg-октаэдров и треугольниками BO_3

Рис. 206. Структура людвигита с пятерными лентами из (Fe, Mg)-октаэдров и дополнительными соединительными октаэдрами вокруг треугольников BO_3

Синтезирован ряд подобных варвикиту соединений (табл. 5), которые не очень удачно названы бороферритами. Для них характерны весьма близкие размеры и общая федоровская группа. В них Mg^{2+} в октаэдрах последовательно заменен на Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , а также на Cu^{2+} , но невозможно получить аналогичное соединение с Zn^{2+} в связи с предпочтением у Zn четверной координации.

На хорошо кристаллизующихся ортоборатах прослеживаются дальнейшие усложнения основного мотива, общего для диортосиликатов и ортоборатов; эти усложнения трудно наблюдать в первых из-за исключительной дисперсности Са-гидросиликатов при сравнительной редкости и метамиктности минералов групп ловенита—ринкита—сейдозерита.

В табл. 5 за соединениями со структурой варвикита следуют соединения со структурами типа людвигита. Для них также характерны добавочные по сравнению с куспидином—варвикитом октаэдры: на одну группу B_2O_6 — шесть вместо четырех. Одна половина новых октаэдров появляется в результате замены четверных куспидиновых лент на пятерные, другая — через введение соединительных октаэдров между концами пятерных лент одинаковой ориентации (рис. 206). Получающийся людвигитовый-I мотив остается близким к куспидиновому—варвикитовому; поэтому последний назван типом варвикита—людвигита-II. В обоих мотивах эффектно выступают две взаимно перпендикулярные плоскости скольжения.

В ортоборате — пинакиолите $Mn_2O_3 \cdot 3MgO \cdot MnO \cdot B_2O_3$ (см. табл. 2) также шесть октаэдров (два дополнительных) на две группы BO_3 (на одну возможную диортосиликатную), но его основной структурный мотив (рис. 207) сейдозеритовый с бесконечными стенками из октаэдров, которые соединены поперечинами. В самом сейдозерите (см. рис. 200) каждая поперечина состоит из двух катионных колонок, в пинакиолите — из трех колонок; последние соединены между собой добавочными октаэдрами, в результате чего создаются промежуточные стенки между основными стенками сейдозеритового мотива. Два сорта стенок различаются ориентацией составляющих октаэдров (см. рис. 207).

Таблица 5

Основные кристаллографические данные бороферритов

Формула минерала	Федоровская группа	a, Å	b, Å	c, Å	d, Å
$B_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4FeO$	$D_{2h}^3 - Pbam$	9,44	12,26	3,065	4,808
$B_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4CoO$		9,35	12,28	3,03	5,018
$B_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4NiO$		9,248	12,26	3,04	5,107
$B_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4CuO$		9,397	12,02	3,13	5,112
$B_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 3MgO \cdot (Fe, Mg)O$ (людвигит-I)	$D_{2h}^{16} - Pnam$	9,14	12,45	3,05	3,86
$B_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 2MgO$ (людвигит-II)		9,258	9,427	3,104	3,78
$B_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 2FeO$		9,243	9,468	3,158	4,45
$B_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 2CoO$		9,243	9,39	3,135	4,60
$B_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 2NiO$		9,141	9,351	3,047	4,80
$B_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot 3MgO$ (варвикит)		9,20	9,45	3,01	—
$B_2O_3 \cdot Mn_2O_3 \cdot 3MgO \cdot MnO$ (пинакиолит)		$C_{2h}^2 - P2_1/m$	5,36	5,98	12,73

Примечание. Угол β у пинакиолита $120^\circ 34'$.

Рис. 207. Структура пинакиолита с бесконечными сейдозеритового типа стенками из Mn, Mg-октаэдров и тройными поперечными лентами двух ориентаций $\overline{3}2/m$

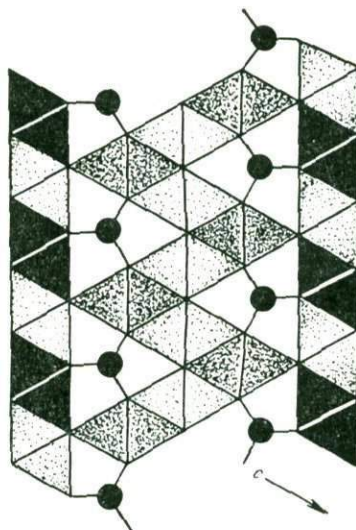
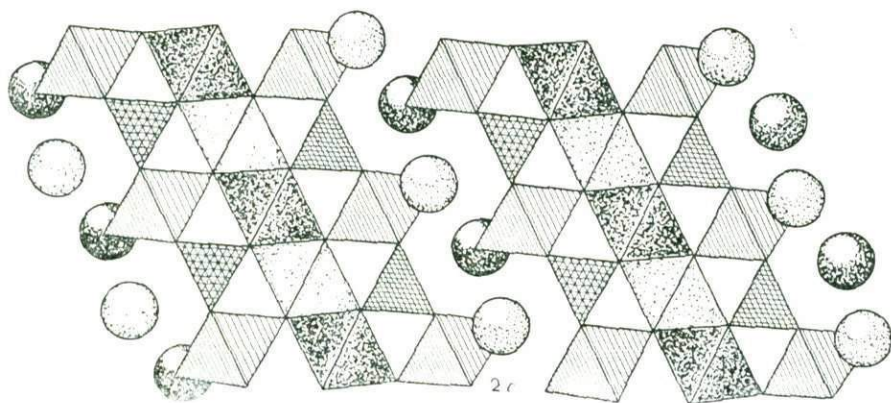


Рис. 208. Структура бафертисита типа пинакиолита с бесконечными сейдозеритового типа стенками из Fe-октаэдров и поперечными тройными лентами из Ва-октаэдров, зажатых среди двух Ti-октаэдров



Мотив пинакиолита, впервые изученный на ортоборате, оказался повторенным в Ва-ферротитаносиликате—бафертисите. Его структура (рис. 208) описана как слюдоподобная, состоящая из сэндвичей-пакетов с железными сердечниками, наружные кольчуги которых составлены из Si-тетраэдров и Ti-октаэдров. Выступающие O-вершины последних в межпакетном промежутке чередуются с катионами Ва. Было подчеркнуто, что в указанные кольчуги кремнезем входит в виде дискретных диортогрупп Si_2O_7 (поэтому структуру бафертисита можно рассматривать как вклад в раздел диортосиликатов). Если катионы Ва окружить кислородными октаэдрами, то нетрудно увидеть (см. рис. 208), что бафертисит становится диортосиликатным аналогом пинакиолита, как о том свидетельствует и размерное соответствие (с учетом масштабного фактора):

$$\begin{aligned} \text{пинакиолит: } & a = 2 \times 5,36 \text{ \AA}; & b = 2 \times 5,98 \text{ \AA}; & c = 12,73 \text{ \AA}; & \beta = 120^\circ 34'; \\ \text{бафертисит: } & a = 10,60 \text{ \AA}; & b = 13,64 \text{ \AA}; & c = 12,47 \text{ \AA}; & \beta = 119^\circ 30'. \end{aligned}$$

С этими размерами надо сопоставить размеры ячейки розенбушита (сейдозеритовый тип структуры):

$$a = 11,39; \quad b = 2 \cdot 7,27; \quad c = 10,12 \text{ \AA}$$

и отметить характерное для баффертисита—пинакиолита увеличение параметра c на 25% за счет замены поперечин из двух октаэдров на поперечины из трех октаэдров.

В розенбушите основные сейдозеритовые стенки составлены из крупных октаэдров, в баффертисите им соответствуют «лепидомелановые» стенки из Fe-октаэдров, а поперечины составлены тройками наружных Ti-октаэдров при центральных Ва-октаэдрах. Последние же создают «добавочные» пинакиолитовые стенки.

Мы начали описание с совершенно аналогичных по основному структурному мотиву — диортосиликата TSH и ортобората — флюоборита. Остается добавить что с флюоборитом был отождествлен содержащий большую примесь Са ночерит.

Остановимся еще на одном ортоборате, структура которого в плане в точности повторяет структуру флюоборита, — на еремеевите $Al_6B_5O_{15}(OH)_3$. В результате замены Mg-октаэдров на меньшие Al-октаэдры горизонтальное ребро гексагональной ячейки у еремеевита сокращается до 8,54 Å. Наиболее характерная особенность этого бората в том, что $\frac{2}{5}$ общего количества В в ней оккупированы в октаэдрах, чередуясь с двойным числом Al, но все такие атомы В сдвинуты к одной из граней октаэдра так, что координационное число В, равное трем, сохраняется, и все треугольники BO_3 располагаются своей плоскостью параллельно гексагональной оси. Формальная замена Al на В — еще одна очевидная причина сокращения горизонтального размера ячейки. Лишь $\frac{2}{5}$ указанного в формуле числа атомов В находится в «горизонтальных» треугольниках, как и в описанных ортоборатах. Поскольку эти треугольники не должны иметь общих вершин с вертикальными группами BO_3 , то в еремеевите под каждым темным треугольником в ранее приведенных схемах ортоборатных и диортосиликатных структур группы BO_3 располагаются так, что после двух уровней с группами BO_3 третий пустует; это увеличивает вертикальный параметр еремеевита в три раза по сравнению с таковым флюоборита. Если учесть масштабное сокращение в результате замены $3Mg$ на $2Al + B$, то параметр увеличивается не в три раза, а несколько меньше — до 8,17 Å.

Таким образом, в целях сопоставления формулы флюоборита и еремеевита должны быть переписаны в виде:



В еремеевите, во-первых, три атома Al «заменяются» на В, и во-вторых, вместо третьей группы BO_3 появляется «пустой» треугольник из трех OH. Заметим, что у BO_3^{3-} , и у группы $(OH)_3^{3-}$ одинаковая отрицательная валентность, т. е. повторяется та же ситуация, что и в гидрогранатах, где четырехзарядная группа $[SiO_4]^{4-}$ также «заменяется» на четырехзарядную $(OH)_4^{4-}$ с сохранением всех объемов.

В таблицах 6 и 7 приведены диортосиликаты, близкие по формуле, но в порядке условного «полиморфизма» разбивающиеся на группу вёлерита, которая часто геометрически подчиняется куспидину, и на группу ринкита.

Таблица 6

Основные кристаллографические данные минералов группы вёлерита—ловенита и их боратных аналогов

Минерал и его формула	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	Z
Вёлерит $\text{Ca}_2\text{NaZr}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	10,82	10,28	7,27	—	108° 57'	—	4
Ловенит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mn})_3(\text{Zr}, \text{Ti})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	10,95	10,01	7,19	—	110° 18'	—	4
Гелландит $(\text{Ca}, \text{TR}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	109° 45'	—	—
Гуаринит $\text{Ca}_2\text{NaZr}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	10,93	10,31	7,33	90° 29'	108° 50'	90° 08'	4
Гиортдалит $\text{NaCa}_2\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	10,91	10,29	7,32	90° 29'	108° 50'	90° 08'	4
Ниокалит $\text{Ca}_{3,5}\text{Nb}_{0,5}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH}, \text{F})$	10,83	10,42	7,38	—	109° 40'	—	4
Куспидин $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{F}, \text{OH})_2$	10,35	10,43	7,55	—	110° 04'	—	4
Людвигит-II $\text{Mg}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{O}_6]\text{O}_2$	9,26	9,43	3,10	—	—	—	2
Варвикит $\text{Mg}_3\text{Ti}[\text{B}_2\text{O}_6]\text{O}_2$	9,20	9,45	3,01	—	—	—	2

Таблица 7

Основные кристаллографические данные минералов группы ринкита

Минерал и его формула	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	Z
Ринкит $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Ti}, \text{Ce})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	18,51	5,68	7,47	—	91° 13'	—	4
Ионструит $(\text{Ca}, \text{Na})_3(\text{Ti}, \text{Ce})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	—	—	—	—	93° 04'	—	4
Мезандрит $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{TR})_{2-3}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce}) \cdot [\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH}, \text{F})$	18,41	5,64	7,43	—	93°	—	4
Лампрофиллит $\text{Na}_3\text{Sr}_2\text{Ti}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2$	19,09	5,35	7,06	—	—	—	2
Розенбушит $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr}) \cdot [\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	10,14 (c)	11,41 (a)	7,28 (b)	91° 21'	99° 38'	111° 54'	4
Сейдозерит $\text{Na}_2\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,75}\text{Mn}_{0,5} \cdot [\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	18,30	5,53	7,10	—	102° 43'	—	4

Таблица 8

Основные кристаллографические данные дигортосиликата TSH и его ортоборатного аналога

Минерал и его формула	Федоров-ская группа	a, Å	c, Å	Z
Гидрат трехкальциевого силиката $\text{TSH}=\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$	C_3	10,0	7,48	4
Флюоборит (почерит) $\text{Mg}_6[\text{B}_2\text{O}_6]\text{F}, \text{OH})_6$	$C6_3/m$	9,06	3,01	4

Таблица 9

Основные кристаллографические данные диортосиликата бафертисита и его ортоборатного аналога пинакиолита

Минерал и его формула	Федоров- ская группа	a, Å	b, Å	c, Å	β	Z
Бафертисит $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 =$ $= \text{BaXFe}_2\text{TiX}'\text{OZ}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$	$C(2)/m$	10,60	13,64	12,47	$119^\circ 30'$	4
Пинакиолит $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 =$ $= \text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{Mg}_3\text{O}_2[\text{B}_2\text{O}_6]\text{O}_2$	$P2_1/m$	10,72	11,96	12,73	$120^\circ 34'$	4

Примечание. При исключительном сходстве геометрических параметров пинакиолита и бафертисита удлинение вызывает несходство их формул: шести катионам пинакиолита в бафертисите соответствует лишь четыре. Это следствие того, что в тех тройных соединительных лентах, которые так характерны для плана обеих структур, в бафертисите имеет место чередование Ti-колонок с Ba-колонками при явной несоизмеримости соответствующих катионов. Это несогласие разрешается таким образом, что в бафертисите при сплошных колонках из Fe-октаэдров Ti- и Ba-колоники ажурные: в них заселены лишь каждый второй октаэдр. Это в свою очередь делает ненужными десятки атомов O в формуле пинакиолита. В таблице приведена развернутая формула бафертисита, в которой «пропускаемые» Ba, Ti и O обозначены X, X' и Z.

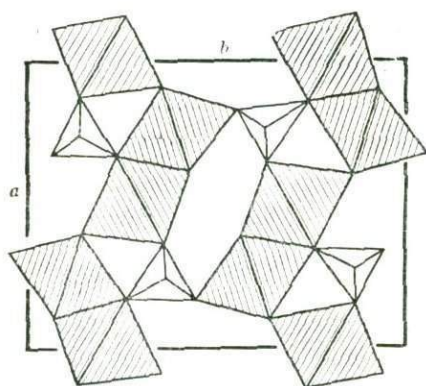
Исходя из структурной аналогии, табл. 6 пополнена соответствующими ортоборатами. Таблицы 8 и 9 содержат рассмотренные в настоящем параграфе новые диортосиликатные и ортоборатные структуры, несомненно, близкие к структурам минералов, указанных в табл. 6 и 7, но с несколько усложненным мотивом. На первом месте в этих двух таблицах мы сочли правильным поместить диортосиликаты: TSH и бафертисит.

§ 2. О геометрическом изоморфизме (изоструктурности) между минералами с анионами ортотреугольниками и диортотетраэдрами

В кристаллохимии весьма часто подчеркивается структурная аналогия между треугольными анионами $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{NO}_3]^{1-}$, геометрически почти тождественными, но с разницей в заряде.

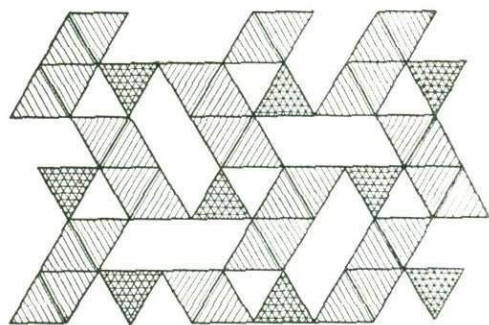
В достаточно длинной серии ортоборатов, приведенной выше, соответствующие октаэдры заселены главным образом катионами трехвалентного Fe, но с большой их склонностью к двухвалентности. Заменяв $[\text{BO}_3]^{3-}$ на $[\text{CO}_3]^{2-}$, можно ожидать, что соответствующий катион будет двухвалентным со склонностью к одновалентности; таким катионом в большом «семействе» железа, т. е. в строке Периодической системы элементов от Ti и до Ge (с незначительно различающимися «средними» величинами ионных радиусов) оказывается Cu. Действительно, структура малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ уже с первого взгляда (рис. 209 и 210) представляется хорошим дополнением к уже разобранным типам соединений с анионами ортотреугольниками.

Если ранее мы имели дело с основными — четвертными, пятерными, бесконечными лентами из катионных октаэдров, а двойными были лишь поперечные (в мотиве) ленты-связки, то в структуре малахита все ленты двойные двух ориентаций. Более внимательное рассмотрение, однако, обнаруживает полное геометрическое сходство структуры малахита с людвигом-1, в котором



209

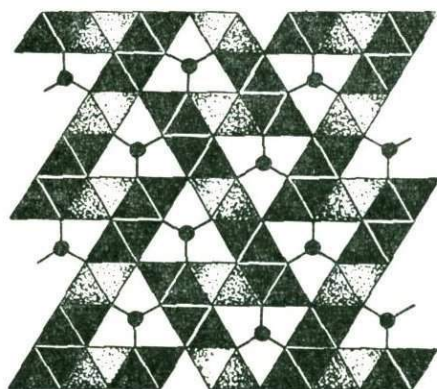
Рис. 209. Структура малахита (по Уэллсу) из Cu -октаэдров и CO_3 -анионов. Показана элементарная ячейка



210

Рис. 210. Идеализированная структурная схема малахита

Рис. 211. Структура людовигита-I, в которой отмечена одна треть октаэдров (светлая), выпадающих при переходе к структуре малахита



211

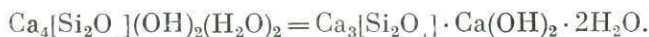
эффектно выступают z-образные зигзаги из пятерных лент, причем пятерные ленты одного направления соединены с параллельными аналогами — шестыми октаэдрами. В структуре малахита последние отсутствуют и выпали (пустуют) также средние октаэдры в каждой пятерной ленте, что и показано на рис. 211. Таким образом в отношении анионов формулы (и структуры) людовигита-I и малахита тождественны, катионов же в последнем только четыре против шести в людовигите-I:



При описании гексагонального TSH нами в качестве основной детали была выделена лента, «складыванием» которой получается вся структура (см. рис. 201, а). На весьма похожие ленты (см. рис. 201, б) легко разбивается и структура малахита. Параллельно этим лентам, т. е. по (010), проходит менее совершенная спайность малахита. Основная (001) режет Ca -октаэдры параллельно плоскости треугольников CO_3 .

Если вернуться к исходной точке зрения и представлять структуры с колонками из ортотреугольных анионов моделями по В. М. Гольдшмидту, то

формула диортосиликата, моделью которого был бы малахит, будет следующей:



Этот Са-гидросиликат оказывается дигидратом куспидина и должен обладать хорошими цементными свойствами.

§ 3. Водные бораты

Хорошо известны и успели войти в учебники неорганической химии не укладывающиеся в рамки классических валентных представлений особенности боратоводородов. Что касается кислородных соединений, то в первые годы развития кристаллохимии многие ожидали увидеть боратные радикалы построенными из плоских «моделей» тетраэдров SiO_4 , а именно — из треугольников BO_3 , которые, конденсируясь, давали бы в первую очередь метаборатные цепочки $[\text{B}_2\text{O}_4]_\infty$ и т. п. Цепочки такого рода и были обнаружены в редко встречающемся гамбергите. Данбурит был первым примером бората — боросиликата с атомом В в четверной координации. В дальнейшем группы $\text{BO}_4 - \text{V}(\text{O}, \text{OH})_4$ и $\text{BO}_3 - \text{V}(\text{O}, \text{OH})_3$ фигурировали одинаково часто и даже совместно; более того, «стекляшки» стали говорить о том, что, регулируя отношение $\text{BO}_4 : \text{BO}_3$, они получают возможность управлять и многими свойствами соответствующих стекол. К «ортоборатам» с V^{III} помимо аналога кальцита ScBO_3 относятся еремеевит, турмалин, сассолин (H_3BO_3); ортобораты с V^{IV} — тиллеит, бандилит. В координационном окружении бора, кроме аниона О, деятельно участвует анион (ОН).

За последние годы в целом ряде водных боратов: иньоните $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \times 4\text{H}_2\text{O}$, синтетическом $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мейергофферите $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \times \text{H}_2\text{O}$ и, наконец, в индерите $\text{Mg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обнаружен кольцевой радикал $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ с тремя атомами В: двумя в тетраэдрах и одним — в треугольнике. На особенностях структуры индерита (рис. 212) с таким кольцевыми анионами мы остановимся ниже, здесь же укажем на характерную способность этих тройных колец конденсироваться в бесконечные цепочки, которые можно назвать лентами (ср.: цепочки из четверных колец во власовите). Впервые они были обнаружены в колеманите, а сейчас зафиксированы и в гидроборачите. Структура последнего приведена на рис. 213. Хорошо выступающий бесконечный радикал $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ отчасти похож на инкрустированные ленты, но именно в «основной» цепочке имеет место чередование BO_4 -тетраэдра с BO_3 -треугольником, а в роли инкрустирующих единиц фигурируют вторые BO_4 -тетраэдры. Расстояния В—О в двух сортах В-тетраэдров достаточно близки, но (как обычно) они значительно превышают расстояния В—О в треугольнике. Расстояния получаются более или менее одинаковыми в изолированных тройных В-группах индерита.

Любопытно сравнение формул анионных радикалов в индерите и гидроборачите. В последнем за счет конденсации общее число (О, ОН) на единицу меньше, чем в первом. число атомов О в гидроборачите на единицу больше, чем в индерите в соответствии с третьим правилом строения боратных радикалов в водных боратах: те анионы О, которые не общие для двух атомов В, должны быть гидроксилами, разделенные же анионы О остаются двухвалентными. Совершенно очевидно, что если в индерите три связующих атома О, то в гидроборачите за счет конденсации колец это число увеличивается до четырех на каждое кольцо.

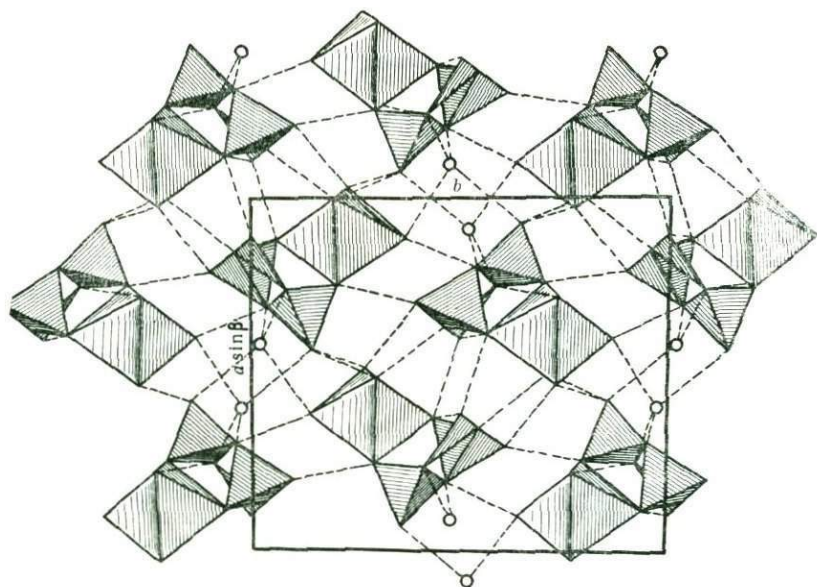


Рис. 212. Кристаллическая структура андерсона с дискретными молекулами из Mg-октаэдра и тройного кольца $V_3O_3(OH)_5$

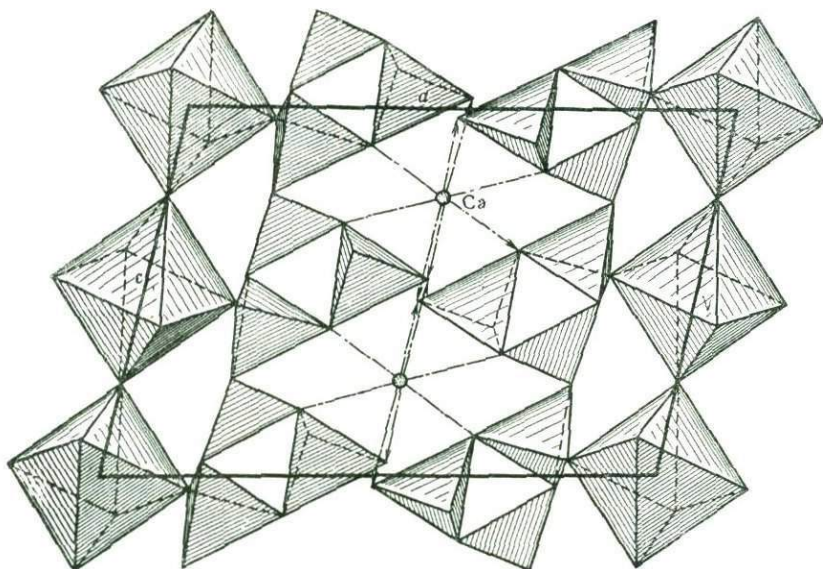


Рис. 213. Кристаллическая структура гидроборацита [с бесконечными борокислородными цепочками, звенья которых — тройные кольца из двух V-тетраэдров и одного V-треугольника]

§ 4. Индерборит

Индерборит имеет формулу $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O} = \text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На рис. 214 и 215 даны две проекции структуры этого природного Ca, Mg-бората с большим количеством воды как гидроксильной — конституционной, так и кристаллизационной. Эти структуры и соответствующие их проекции произвели впечатление на авторов расшифровки своеобразной «художественной изысканностью». Показанные на рис. 214 и 215 основные «сучковатые» стержни структуры таковыми и являются на самом деле. В них чередующиеся Mg и Ca-полиэдры («сучки») переложены, кроме того, характерными островными борнокислыми радикалами — тройными кольцами, состоящими каждое из двух В-тетраэдров и одного В-треугольника. Вершины радикала, общие для двух В, — это атомы О, прочие — группы OH; формула трехъядерного радикала — $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$. Обычно более симметричные катионы Mg находятся в октаэдрах и даже в кристаллографических центрах симметрии, катионы Ca — в мало искаженных закрученных — томсоновских — кубах со слегка надломленными псевдоквадратными основаниями. Ca-полиэдры («сучки») располагаются на 2-ных поворотных осях, перпендикулярных к оси основного стержня, причем 2-ные оси проходят через центры двух противоположных боковых ребер закрученного куба (как в гранате — гроссуляре, в ангидрите и других Ca-структурах).

В «инкременте», том отрезке основного стержня, который вырезается высотой c элементарной ячейки, пары Mg-октаэдров, Ca-полиэдров и две пары кольцевых радикалов связаны друг с другом плоскостью скольжения c (как в пироксенах). Стержни уложены в пучок по закону почти плотнейшей упаковки. В выделенной на рис. 216 элементарной псевдоортогексагональной ячейке (для индерборита — центрированная моноклинная) отношение $a : b = 1,63$ и угол $\beta = 90^\circ 45'$ при идеальном (для плотно упакованных стержней круглого сечения) $a : b = \sqrt{3} = 1,732$ и угле $\beta = 90^\circ$.

По закону плоскости скольжения c с двух сторон стержня, чередуясь в виде острых шипов, парами выступают В-треугольники, которые своими третьими OH-вершинами, как «клещами», захватывают Ca-полиэдры из соседних стержней и таким образом собирают стержни в ажурные стенки, параллельные (100), дискретные и не имеющие непосредственной связи с параллельными стенками. Слабым цементом между ажурными стенками служат водородные связи плюс «одиннадцатые» молекулы H_2O , располагающиеся между стенками и играющие роль буферов, или реле, перераспределяющих водородные связи от тех H_2O и OH, которые непосредственно участвуют в строении стенок (ср. с аналогичным перераспределением водородных связей через буферные H_2O в $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, индерите и др.).

В каждом стержне с Mg и Ca связаны только В-тетраэдры, но не В-треугольники. Распадение структуры на «стенки», параллельные (100), у индерборита определяет совершенную спайность (100), а также отрицательный оптический знак.

Уже отмечалось, что островные трехъядерные кольцевые радикалы $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ характерны еще для четырех водных боратов: чисто магниевого (индерита) и трех чисто кальциевых. В индерборите с тем же боратым кольцом ассоциируют и Ca, и Mg, и его формула $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ особенно близка к формуле гидробората $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эти формулы отличаются лишь

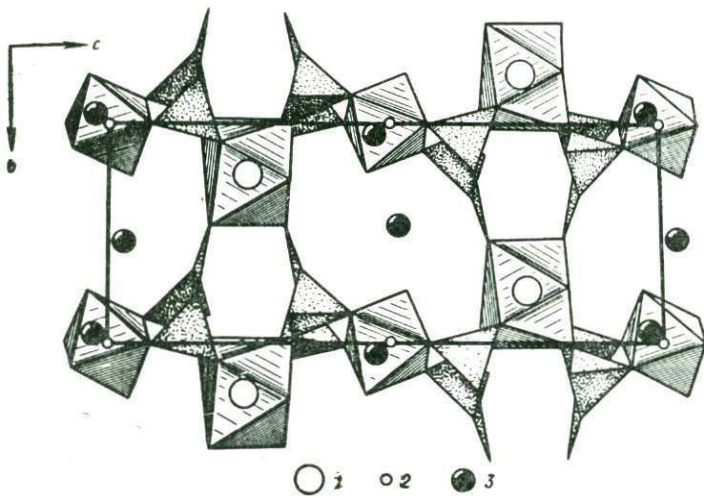
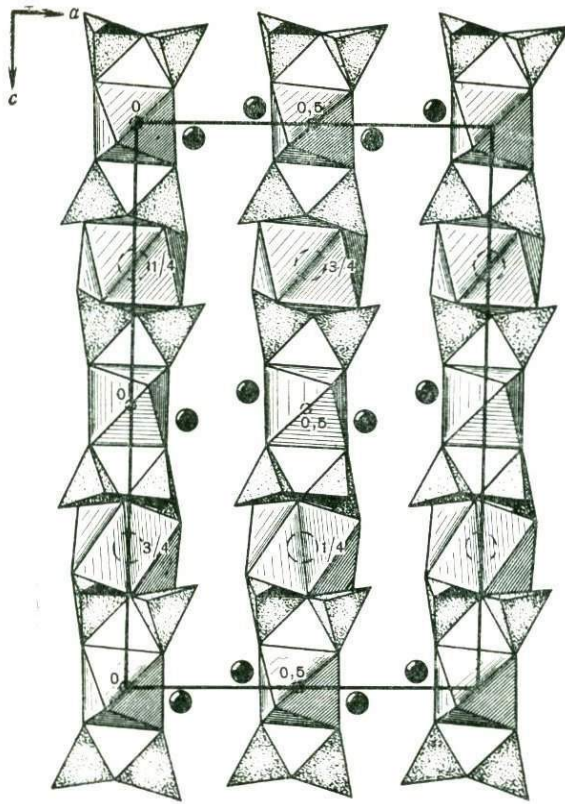


Рис. 214. Проекция xz структуры индерборита в полиэдрах.
Дроби — y -координаты атомов Mg и Ca

Рис. 215. Одна ажурная стенка структуры индерборита и свободные молекулы H_2O , связывающие две соседние стенки.
Проекция на плоскость yz ; 1 — Ca, 2 — Mg, 3 — H_2O

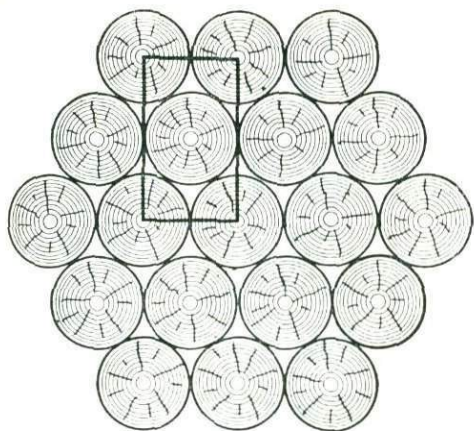


Рис. 216. Плотнейшая укладка стержней круглого сечения. Выделена ортогексагональная ячейка с отношением $a : b = \sqrt{3} = 1,732$

на пять частиц H_2O , что оправдывает второе название индерборита — метагидроборатит. Однако рассмотрение рис. 213 показывает существенное структурное различие двух боратов, в которых вода играет важную конституционную роль. В результате потери на то же количество атомов В пяти молекул H_2O в гидроборатите островные трехъядерные кольца конденсируются в бесконечные цепочки с заменой каждой двух групп OH на O, и формула радикала становится $[B_3O_4(OH)_3]^{2-}$. Более того, в гидроборатите изолированные Mg-октаэдры также «конденсируются» в бесконечную цепочку с формулой $[AX_5]_{\infty}$, до сих пор особенно часто фигурировавшую в Ti-соединениях.

§ 5. Орто-(3)-бораты — мета-(4)-бораты

Параллелизм диортосиликатов и орто-(3)-боратов в основном, по-видимому, имеет изоструктурный характер, функциональная же связь между радикалами $[SiO_4]^{4-}$ и $[BO_3]^{3-}$ достаточно велика. Так, ортоприрода треугольных групп $[BO_3]^{3-}$ выразительно проявляется в возможности «изоморфного» замещения этих боратных анионов равнообъемными и равнозарядными группами $(OH)_3^{3-}$, аналогично многократно отмечавшимся изоморфным замещениям (также равнозарядных и равнообъемных) групп $[SiO_4]^{4-} \rightarrow [(OH)_4]^{4-}$. В цементном камне замещение может идти и в обратную сторону, и, по-видимому, равновесие $[BO_3]^{3-} \rightleftharpoons (OH)_2^{2-}$ должно читаться в обе стороны.

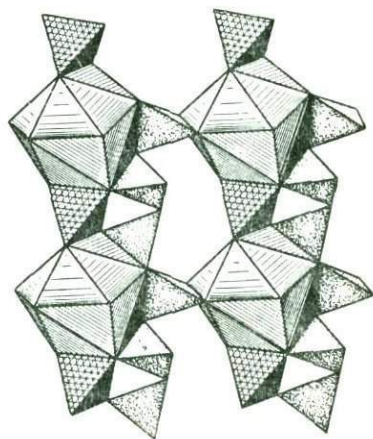
На основании этих изоморфных соотношений — равновесий мы приходим к любопытным следствиям в отношении мета-(4)-боратов. До сих пор в свете господствовавшей функциональной аналогии $SiO_4 \rightarrow BO_3$ под метаборатами разумелись мета-(3)-бораты, получающиеся в результате конденсации — полимеризации уложенных в одну линию BO_3 -треугольников: $2[BO_3] - 2O = [B_2O_4]_{\infty} = [BO_2]_{\infty} = [BO_{1+2 \cdot 0,5}]_{\infty}$. Соответствующие метацепочки мы видим в Са-мета-(3)-борате $Ca[B_2O_4]$.

Однако были обнаружены мета-(4)-боратные радикалы с формулой цепочки $[BO_3]_{\infty}$, т. е. с формулой, вполне аналогичной метасиликатным цепочкам $[SiO_3]_{\infty}$, получающимся при конденсации SiO_4 -тетраэдров. Соответствующий боросиликат — стилвеллит $CaBSiO_5$ а priori трактовался как $Ca[SiO_3]BO_2$, т. е. как метасиликат с кольцевым радикалом $[Si_3O_9]$ и одновременно как метаборат (с прокладывающими метасиликатные кольца метатреугольниками $[B_3O_6]$).

Детальная структурная расшифровка показала, что стилвеллит — это ортосиликат с дискретными тетраэдрами SiO_4 , которые инкрустируют бесконечную цепочку из сконденсированных тетраэдров BO_4 , т. е. мета-(4)-цепочку $[BO_3]_{\infty}$ с периодом — вдоль оси цепочки — три тетраэдра $[B_3O_9]_{\infty}$.



217



218

Рис. 217. Мета-(4)-боратная $[B_3O_9]$:
а — фронтальная проекция, б — план

Рис. 218. Основные архитектурные стержни стилвеллита (рабдофанита) из крупных 8(9)-вершинников вокруг Se, чередующихся с Si(P)-тетраэдрами

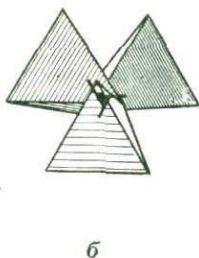
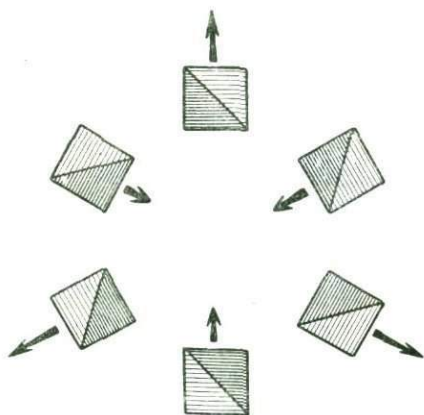
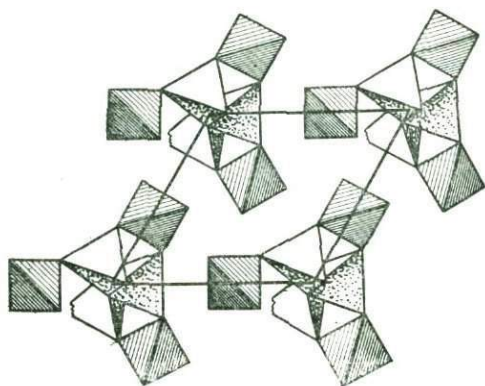


Рис. 219. Гексагональный (тригональный) мотив расположения основных стержней в структуре стилвеллита (рабдофанита)

Рис. 220. Структура стилвеллита. Основной тетраэдрический мотив из В-цепочек, инкрустированных Si-тетраэдрами



219



220

В соответствии с тригональной симметрией эта метаборатная цепочка не повторяет известную волластонитовую цепочку $[\text{Si}_2\text{O}_9]_\infty$, в которой вдоль оси цепочки два тетраэдра, смотрящие «влево» от оси, чередуются с одиночным, смотрящим «вправо» тетраэдром. В В-цепочке три тетраэдра, составляющие звено, закручиваются вдоль 3-ней винтовой оси (3_1 или 3_{-1}), так что мы получаем новую двенадцатую разновидность в инвентаре из установленных цепочек.

Подобная цепочка (рис. 217, а, б) уже была описана как входящая в виде структурной детали в структуру борного ангидрида V_2O_5 , но там она была лишь вырезкой из трехмерного каркаса из тетраэдров, более сложного, чем в модификациях кремнезема, в которых на одном атоме О сходятся всегда по два Si-тетраэдра, тогда как в $[\text{B}_2\text{O}_3]_{\infty\infty\infty}$ на одном О чаще всего сходятся по три тетраэдра.

К любопытным результатам приводит сопоставление стилвеллита CeBSiO_5 с рабдофанитом $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также гексагональным (тригональным) с весьма близкими параметрами ячейки. Для обеих структур характерны одни и те же основные (более массивные) архитектурные детали-стержни, в которых чередуются (рис. 218) крупные восьмивершинники вокруг редкоземельного Се и ортотетраэдры $[\text{SiO}_4]$ в стилвеллите и $[\text{PO}_4]$ в рабдофаните. Эти колонки подобны аналогичным из Y-восьмивершинников и P-тетраэдров в ксенотиме YPO_4 , Zr-полиэдров и Si-тетраэдров в цирконе ZrSiO_4 , Ca-полиэдров и SO_4 -тетраэдров в ангидрите и гипсе, наконец, перекрещивающимся колонкам из Ca-полиэдров и Si-тетраэдров в кубическом гранате (гроссуляре). В тетрагональном ксенотиме и цирконе, псевдотетрагональном ангидрите и в кубическом гранате эти колонки плотно упакованы вдоль 4-ной оси, тогда как в стилвеллите и рабдофаните колонки расположены менее плотно шестерками вокруг (псевдо) гексагональной оси (рис. 219), и в создающихся каналах тянутся мета-4-боратные цепочки $[\text{B}_3\text{O}_9]_\infty$ (рис. 220). Инкрустирующие кремний SiO_4 -тетраэдры участвуют каждый в двух метацепочках из разных каналов, и обратно — у каждого из В-тетраэдров два атома О заимствуются из двух ортогрупп SiO_4 . В рабдофаните вместо метаборатных цепочек вдоль оси канала протягивается (также винтовая, закрученная) цепочка из молекул H_2O .

Кажущегося на первый взгляд большим несоответствия между содержимым каналов в двух сходных структурах на самом деле нет, ибо два атома О в формуле $[\text{BO}_3]_\infty$ присутствуют в обеих структурах как входящие в ортотетраэдры SiO_4 и PO_4 , а каждый третий (соединительный между В-тетраэдрами в стилвеллите) атом О заменен в рабдофаните на H_2O ; таким образом нехватает лишь по одному В на каждую H_2O . Из сравнения формул вытекает, что имеет место замена $[\text{BO}]^{1+}$ на $(\text{H}_2\text{O})^0$ плюс лишний заряд в ортотетраэдре (вместо $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+}$).

Эта «изоморфная», точнее «изоструктурная», подстановка приобретает более логичный вид, если учесть, что мета-4-цепочку $[\text{B}_3\text{O}_9]_\infty$ мы можем представить себе и в орто-3-боратном виде как «лестницу» из островных BO_3 -треугольников, перпендикулярных к тройной оси, из плоскости которых слегка выходят атомы В. Ступени-ортотреугольники BO_3 можно заменить равнообъемными и равнозарядными треугольниками $(\text{OH})_3^{3-}$. Далее, однако, атомы Н на тех двух О, которые одновременно входят в ортотетраэдры вокруг сильных анионообразователей (Si^{4+} , P^{5+}), будут отодвинуты к третьей вершине В-треугольника; последняя превращается в OH_3 , но третий Н компенсируется заменой в ортотетраэдрах центрального Si^{4+} на P^{5+} . Итого: $[\text{BO}_3]^{3-} + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [\text{O}_2\text{H}_2\text{O}]^{4-} + \text{P}^{5+}$.

§ 6. Аксинит

В 1952 г. появилась работа японских исследователей по структуре аксинита, в которой были предположены независимые BO_3 -треугольники и также островные четверные кремнекислородные кольца: $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{AlAl}(\text{OH})[\text{BO}_3] \times [\text{Si}_4\text{O}_{12}]$.

Несмотря на малую доказательность анализа и вопреки ряду возражений, в частности со стороны автора, это малоубедительное представление 17 лет тяготело над минералогией и кристаллохимией силикатов (боросиликатов). В исследовании 1969 г., которое выполнено на уровне современных рентгеноструктурных работ*, ликвидированы и дискретные BO_3 и четверные кремнекислородные кольца**.

В новой, представляющейся надежной структуре аксинита основной чертой (для надлежащей клетки в классификации минералов) надо считать оригинальный анионный радикал (рис. 221, а) — центросимметрическую островную боросиликатную группу $[\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}]^{22-}$. Для этого анионного радикала характерно шестерное кольцо (бериллового типа), состоящее из двух параллельных диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, замыкающихся с концов тетраэдрами $(\text{BO}_4)^{***}$. К наружным O двух В-тетраэдров прикрепляется еще по одной диортогруппе, которые играют роль придатков (хвостов) к центральному кольцу (см. рис. 221, б). Если собственностью В считать только не связанный с Si четвертый атом O, то аксинитовый радикал представится в виде четырех групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ плюс две (BO) , а именно $[(\text{BO}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_4] = [\text{Si}_8\text{B}_2\text{O}_{30}]$.

Совпадающая с вектором В — О псевдотройная ось достаточно точно объединяет три ближайших Si-тетраэдра и даже три диортогруппы (рис. 222, а, б), но в аксинитовом радикале более четко выделяются (см. рис. 222, в) связанные центром инверсии с общими атомами O две вырезки из родонитовой цепочки каждая из двух диортогрупп плюс один В-ортотетраэдр (см. рис. 222, в).

Как видно из рис. 221, б, плоские боросиликатные радикалы укладываются достаточно тесно в один слой, который можно считать сеткой из Si, В-тетраэдров, расчлененной на островные группы. Между тетраэдрическими сетками, двусторонними за счет центров симметрии (как в санборните), находятся «сердечники» — одноэтажные слои из октаэдров. Такой слой в идеализированном виде показан на рис. 223. Выделенные колонки из четырех $\text{AlO}_5(\text{OH})$ -октаэдров с обоих концов замыкаются $(\text{FeMn})\text{O}_6$ -октаэдрами. Эти Al, Fe-колонки центросимметричны (центры инверсии на общем ребре двух средних $\text{AlO}_5(\text{OH})$ -октаэдров, а также в пустом октаэдре между двух Fe) и чередуются (переложены) с параллельными колонками из Ca-октаэдров, но более разорванными — $(2 + 1 + 1)$ заполненных + 3 пустых (вместо $6 + 1$ пустой).

На рис. 223 все октаэдры показаны одинаковыми (идеальная плотнейшая упаковка). В реальной структуре аксинита одиночные CaO_6 -октаэдры, между

* После не оправдавшей надежд попытки лишь откорректировать первоначальный вариант, авторы использовали так называемые прямые методы расшифровки, т. е. без попытки предварительного создания одной или нескольких моделей, которые далее подтверждаются или отвергаются рентгеновским анализом.

** Тем самым подтвержден советский приоритет открытия четверных колец в баотите и кайновите.

*** Обязательность присутствия в аксините не В-треугольников, а В-тетраэдров, а также отсутствие метасиликатной группировки были показаны по ИК-спектрам И. И. Плюшиной и Ю. А. Харитоновым в 1964 г.

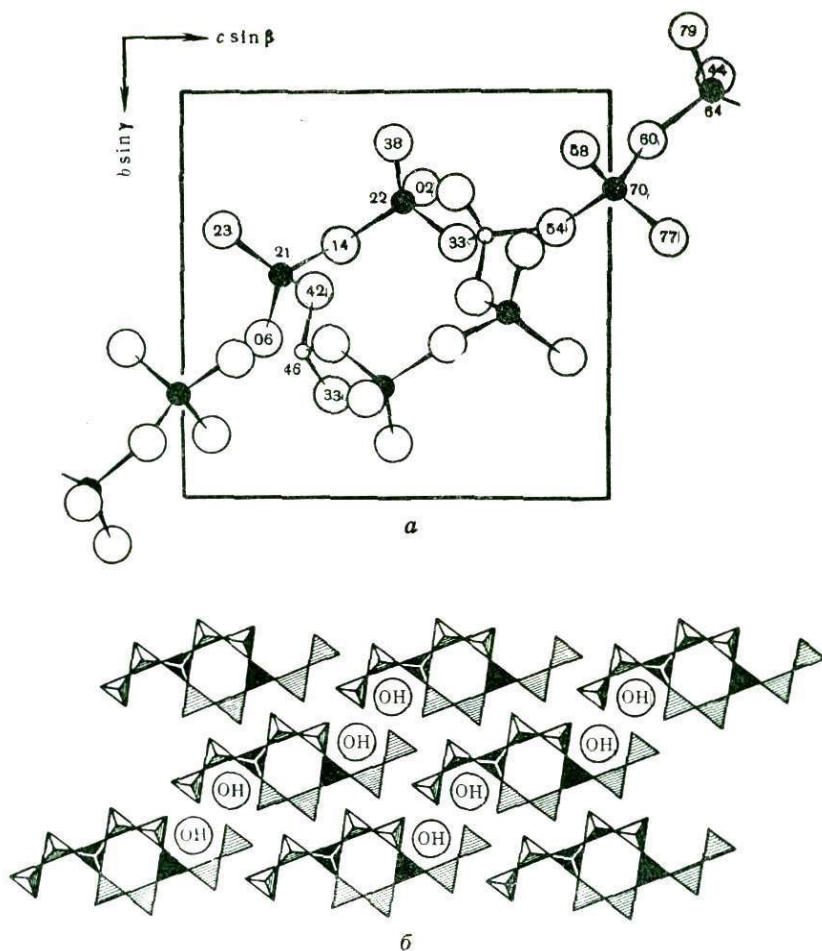
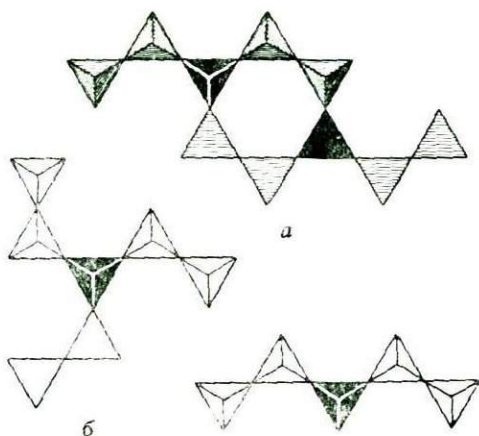


Рис. 221. Структура акшнита:

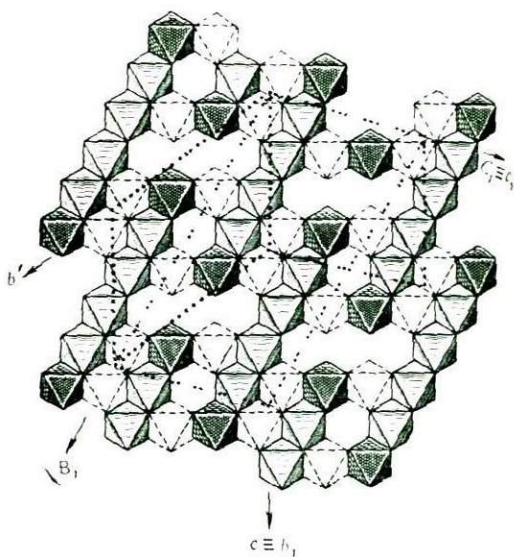
a — боросиликатный анионный радикал с кольцом бериллового типа из двух диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, скрепленных двумя концевыми В-тетраэдрами. К последним присоединено еще по одной «хвостовой» группе $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Цифры в кружках — высота x над плоскостью чертежа; *b* — тот же радикал, размноженный трансляциями в слюдоподобную сетку из тетраэдров. В разорванных кольцах из восьми тетраэдров видны группы ОН, играющие роль аналогов слюдяных ОН

которыми посажены шестерные кольца $(\text{BO}_2)_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$, и вдвоенные $\text{CaO}_5(\text{OH})$ -октаэдры, связанные с концевыми диортогруппами Si_2O_7 , сильно растянуты в направлении, перпендикулярном к оси колонки (рис. 224); этим самым они дают возможность диортогруппам Si_2O_7 сочетаться своими гантелями прямо с ребрами удлиненного Са-октаэдра («Вторая глава кристаллохимии силикатов»).

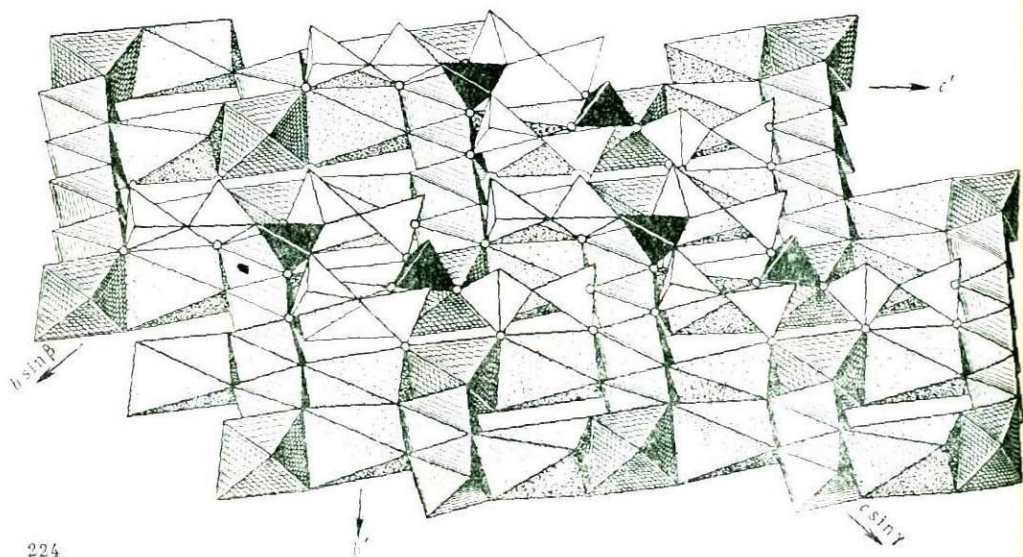
Тетраэдр BO_4 (по правилам «Первой главы кристаллохимии силикатов») одним своим ребром сцеплен непосредственно с ребром Fe-октаэдра, а другим — с коротким ребром Са-октаэдра. Отличие (по балансу валентности) свободного



222



223



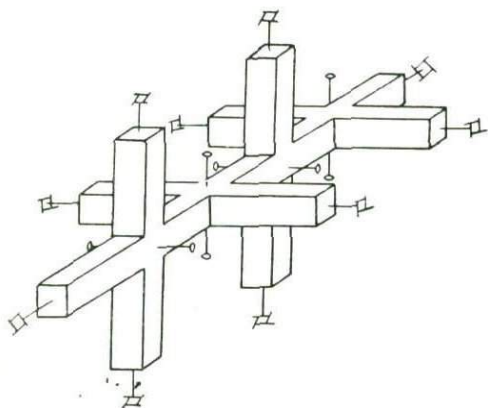
224

Рис. 222. Готовые детали в акснитовом радикале

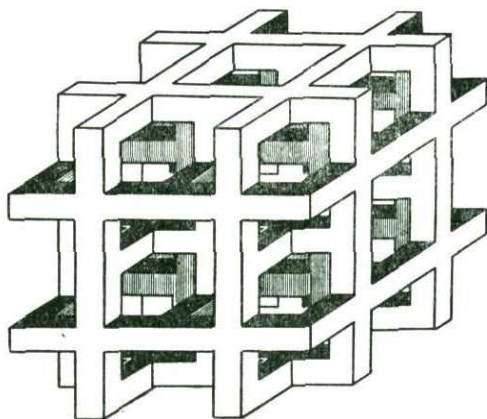
a, b — трисональные мотивы вокруг В-тетраэдра из родонитовых (волластонитовых) приврезентов (e)

Рис. 223. Сердечник слюдоподобной структуры из Al(Fe, Mn) и Са-октаэдров в аксните

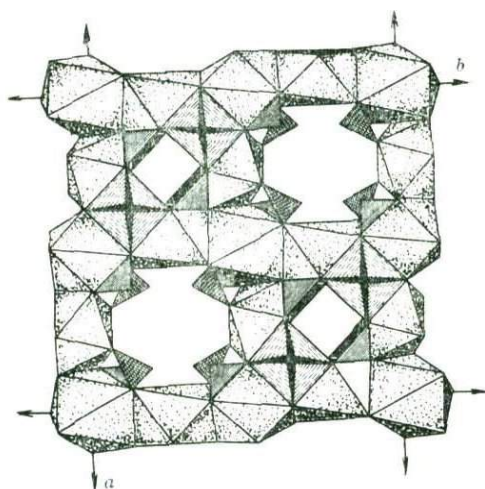
Рис. 224. Слюдоподобное сочетание слоя (разорванного) из Si, В-тетраэдров с сердечником из октаэдров в аксните



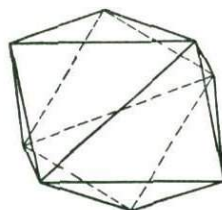
225



226



227



228

Рис. 225. Федоровская группа $O^{10} = 1\ 4_1(4_3)32$.

В каждом узле пересекаются взаимно перпендикулярные две 4-ые винтовые оси и одна 2-ная поворотная.

Рис. 226. Сахатит. Штабельная укладка кальциевых колонок, параллельных трем координатным направлениям

Рис. 227. Структура сахатита.

Квадратная сетка из Са-полиэдров, нанизанных на винтовые оси — правые 4_1 вдоль оси y , левые $4_{-1} = 4_3$ вдоль оси x ; колонки инкрустированы дискретными Mg-октаэдрами.

Рис. 228. Координационный полиэдр вокруг Са — томсоновский куб с надломанными основаниями

атома О из VO_4 -тетраэдра ($2\frac{1}{32}+$) от (ОН), общего для пары Al-октаэдров и сдвоенных Са-полиэдров, позволяет считать (ОН) в аксините родственными слюдяным (ОН), всегда находящимися под шестерным кольцом. Как показано на рис. 221, б в аксините два аналогичных ОН расположены в восьмиугольнике между разорванными его половинами.

§ 7. Сахант

Мы уже сопоставляли имеющие общие мотивы структуры Са-силикатов и Mg-боратов. Последние были представлены как «масштабные» аналоги первых с оговоркой о замене диортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_7]^{6-}$ равнообъемными парами треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$. В структуре саханта $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{BO}_3]_2[\text{CO}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ участвуют Са, Mg, BO_3 , но SiO_2 заменен на CO_2 (карбонатоборат).

Структура саханта тесно связана с интереснейшей кубической федоровской группой (рис. 225) $\text{O}^4 = F4_132$, или в развернутой форме — $F4_1(4_3)32(2_1)$. В ней винтовые 4-ные оси — правые 4_1 и левые $4_{-1} = 4_3$ пересекаются лишь попарно и, как показывает рис. 226, будучи каждая заключена в балку квадратного сечения, создают оригинальный сруб-клетку. Кубическую ячейку рассекают (прокалывают) 24 таких балки: по восьми параллельно каждой координатной оси (если взять параллельные оси z , то пары их на уровнях 0 и $\frac{1}{2}$ пересекаются с балками, параллельными оси x , а две пары, параллельные z на уровнях $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$ — с параллельными y). Все 24 оси — 12 правых и 12 левых — «материализованы»: на каждую напизаны (рис. 227) колонки из переворачивающихся (своей хребтовой осью) Са-полиэдров — томсоновских кубов (с надломанными квадратными основаниями, рис. 228), по четыре на отрезок оси в пределах элементарной кубической ячейки. На рис. 227 видно, как эти колонки инкрустированы одиночными Mg-октаэдрами. Последние, однако, организованы в простирающиеся вдоль диагоналей $[110]$ кубической ячейки ленты с чередующимися парами В-треугольников.

Взаимно перекрещивающиеся $\text{Mg}(\text{BO}_4)_2$ -ленты создают узлы с тетраэдрической симметрией (рис. 229), которые заполняют половины крупных полостей в штабельной укладке из Са-колонок, тем самым объединяясь в еще один выполняющий все пространство трехмерный каркас, весьма ажурный по сравнению со срубом из Са-балок. Во второй половине полостей также по вершинам тетраэдра вокруг второго комплекта из трех пересекающихся 2-ных осей размещаются треугольные группы CO_3 , оставляя место для малого количества воды в центре этих полостей. Такая сложная структура саханта описывается всего лишь семью «параметрами» за счет того, что она кубическая. Са-полиэдры «сидят» на одиночных «координатных» 2-ных осях, перпендикулярных к пересекающимся 4_1 и 4_{-1} , атомы В и С — на 3-них и только атомы Mg — на 3-них осях в точках пересечения трех диагональных 2-ных осей. Остается напомнить, что кажущаяся столь сложной

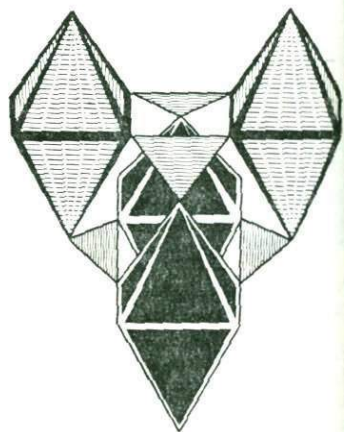


Рис. 229. Узел тетраэдрической формы из четырех Mg-октаэдров и четырех групп BO_3 в саханте

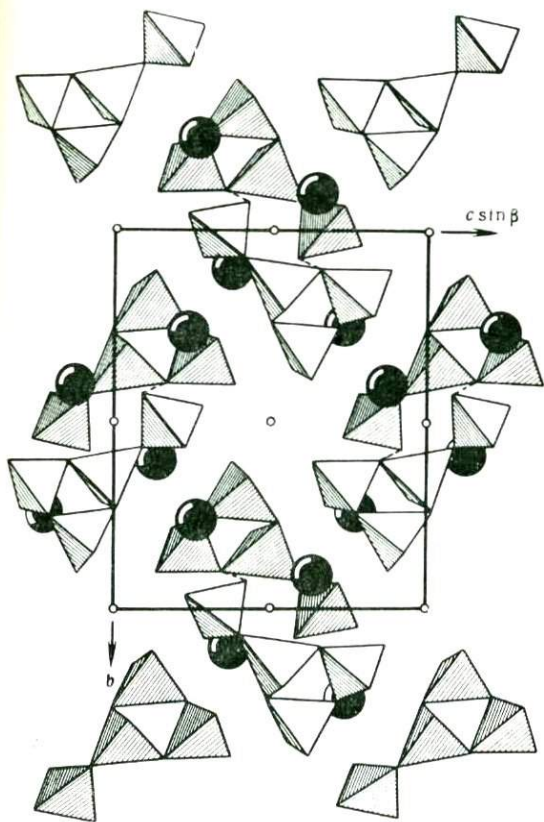


Рис. 230. Ковшеобразные боратные радикалы (тройные кольца с довеском) $[V_4O_{12}]_2$ между разорванными слоями из Ca-полиэдров в уралборите

нифонтвит $CaV_2O_4 \cdot 2.67H_2O = Ca_3[V_3O_3(OH)_6]_2 \cdot 2H_2O$ — изолированные тройные кольца из тетраэдров;

уралборит $CaV_2O_4 \cdot 2H_2O = Ca_2[V_4O_4(OH)_4]$ — изолированные четверные группы из тетраэдров — тройные кольца с тетраэдром-дovesком (рис. 230);

вимсит $CaV_2O_4 \cdot 2H_2O = Ca[V_2O_2(OH)_4]$ — полиморфный аналог уралборита — бесконечные цепочки из тетраэдров пироксенового типа;

корзишскит $CaV_2O_4 \cdot H_2O = ??$

кальциборит $CaV_2O_4 = Ca_2[VO_3 \cdot VO]_2$ — метаборатная цепочка из V-тетраэдров, инкрустированная V-треугольниками (рис. 231).

Для катионов Ca во всех этих структурах характерно четко выраженное координационное число восемь. У вимсита координационный многогранник — томсоновский куб, у остальных — дельтадодекаэдры. Эти полиэдры укладываются не в очень плотные слои, между которыми располагаются боратные

кубическая структура граната описывается всего лишь тремя параметрами атомов кислорода.

§ 8. Бораты

Структура сахаита полностью укладывается в те представления о боратах, которые господствовали во времена А. Е. Ферсмана, видевшего в радикалах боратов треугольные модели сугубо тетраэдрических силикатов. Сейчас в наибольшем числе расшифрованных боратов В располагается в тетраэдрах, иногда разбавленных треугольниками и потому с большим разнообразием мотивов, которые часто определяются совсем незначительными, невесомыми причинами. Яркие примеры дает семейство эндогенных метаборатов с постоянным отношением $CaO : V_2O_5 = 1 : 1^*$, но с изменяющимися количествами воды от безводного кальцибората до пятиводного пентагидробората с боратными радикалами, усложняющимися в обратном порядке:

фреловит $CaV_2O_4 \cdot 4H_2O = Ca[V(OH)_4]_2$ — изолированные ортотетраэдры;

пентагидроборит $CaV_2O_4 \cdot 5H_2O = Ca[V_2O(OH)_6] \cdot 2H_2O$ — диортогруппы;

* Они были априорно названы метаборатными в свете представлений о боратах, как о треугольных моделях тетраэдрических силикатов.

Рис. 231. Цепочки пироксенового типа из В-тетраэдров, инкрустированные В-треугольниками в кальциборите

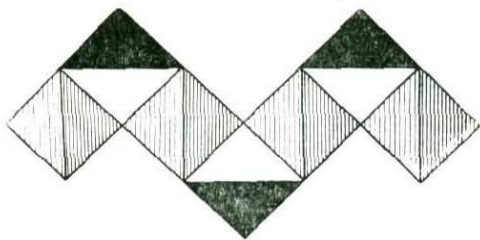
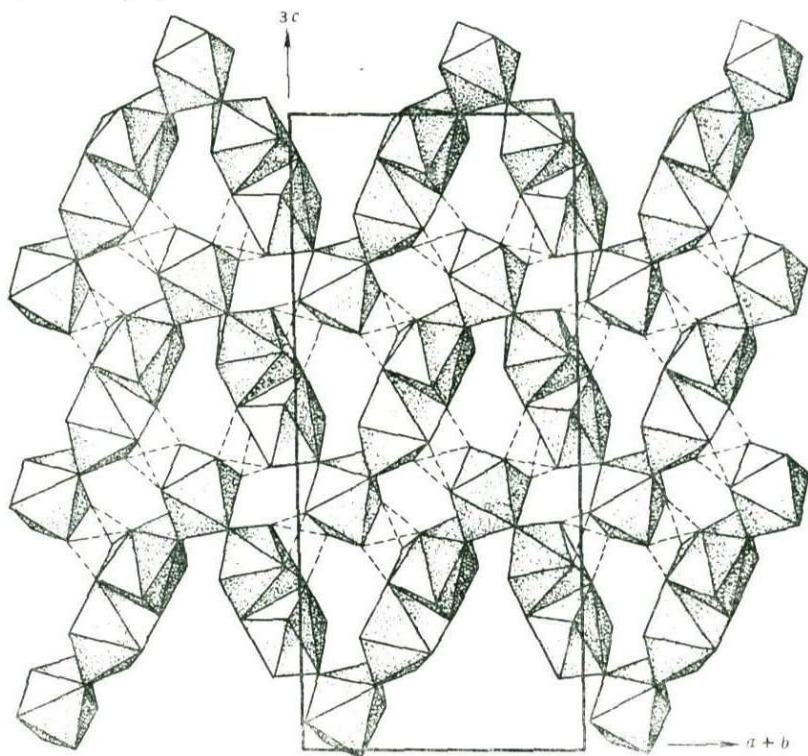


Рис. 232. Зигзагообразные цепи из Са-полиэдров в нифонтовите с мотивом, подобным порбергитовому



радикалы. Весьма характерен такой слой с цепочками из катионных полиэдров в нифонтовите, напоминающий известный слой в норбергите, но более разреженный (рис. 232) и не имеющий общих вершин с ниже и вышележащими аналогичными слоями.

Формула раута, первоначально написанная в виде $\text{CaMnV}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в предположении островного радикала из двух спаренных треугольников — $\text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{VO}_3 - \text{O}$ — сейчас развернута и выглядит так: $\text{Ca}_2\text{Mn}_2^{2+}(\text{OH})_4[\text{V}_4\text{O}_7(\text{OH})_2]$. Ее конечный — островной анион с четырьмя атомами В можно назвать вырезкой из кальциборитовой цепочки (см. рис. 231): два спаренных по вершине В-тетраэдра с двумя инкрустирующими В-треугольниками. В кальциборите последние связаны между собой плоскостью скольжения, в рауте она зеркальная. Этот радикал квадратной формы геометрически одинаков с радикалом в буре, но в рауте гидроксильные группы — висячие вершины В-тетраэдров, в буре же OH — висячие вершины В-треугольников.

Глава XV

КРИСТАЛЛОХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ

§ 1. Некоторые особенности кристаллохимии бериллия

В природных минералах, а также в модельных фторобериллатах атомы Ве, подобно атомам Si, характеризуются неизменной приверженностью к четверной координации с координационным полиэдром — достаточно правильным тетраэдром. При большом содержании Ве-тетраэдров они вместе с Si-тетраэдрами строят мотивы, в которых те и другие играют одинаковую архитектурную роль и без «раскраски» неразличимы, хотя, конечно, более тонкий анализ может быстро установить характерные размерные особенности тетраэдров каждого сорта. Однако, малоискусственный в структурах будет удивлен сходением в общей кислородной вершине трех тетраэдров; такая композиция невозможна ни в чистых силикатах, ни во фторобериллатах. В фенаките все анионы — кристаллографически равноценные атомы О, на которых сходятся по два Ве-тетраэдра плюс один Si-тетраэдр. В берграндите $\frac{2}{3}$ анионов представлены атомами О, общими для $2\text{Ве} + 1\text{Si}$ -тетраэдр, $\frac{1}{12}$ — это доля атомов О на стыках двух Si-тетраэдров и $\frac{1}{6}$ — это доля групп ОН, общих для двух Ве-тетраэдров: $\text{O}_I : \text{O}_{II} : \text{ОН} = 6 : 4 : 2$ (итого 9 О, фигурирующих в формуле $\text{Ве}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{ОН})_2$).

В бериллосиликате с отношением Ве : Si = 1 : 1 — редком барилите $\text{ВаВе}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ атомы Ве и Si вместе создают трехмерный каркас из тетраэдров, но не столь уплотненный, а разреженный за счет достаточно обширных полостей, в которых крупные катионы Ва размещаются примерно таким же образом, как объемистые анионы Cl и SO_4 в полостях алюмосиликатных каркасов содалита — гаюина.

В отличие от описанных структур и в особенности от цеолитных алюмосиликатов, в барилите и без «раскраски» тетраэдры каркаса по своей архитектурной роли распадаются на две группы. Ве-тетраэдры связаны в параллельные бесконечные, но дискретные цепочки, подобные пироксеновым, с коротким периодом вдоль оси вытянутости (с двумя тетраэдрами, приходящимися на этот период) и с пироксеноподобной формулой цепочки $[\text{Ве}_2\text{O}_6]_\infty = [\text{Ве}_{1+1}\text{O}_6]_\infty = 2[\text{ВеO}_3]_\infty$. Дискретные — островные — диортогруппы Si_2O_7 служат тяжами, которые располагаются нормально к Ве-цепочкам и вместе с ними строят единый трехмерный каркас из тетраэдров.

На особенностях цепочек $[\text{Ве}_{1+1}\text{O}_6]_\infty$ мы уже останавливались выше и связывали их с характерным тяготением Ве-соединений к двухслойной плотнейшей упаковке из анионов О, ОН, F, что четко проявилось в берграндите.

Особенность двухслойной упаковки в барилите в том, что в ней на равных правах с анионами О участвуют атомы Ва, так же как в хорошо известном Ва-титанате ВаTiO_3 (аналог перовскита CaTiO_3). В Ва-титанате (перовските) на атомы Ва(Ca) приходится $\frac{1}{4}$ положений единой плотнейшей упаковки; в барилите, согласно формуле, лишь $\frac{1}{8}$. В ВаTiO_3 упаковка кубическая (трехслойная, если ее рассматривать вдоль диагонали элементарного куба), в барилите — гексагональная плотнейшая двухслойная. Координационный полиэдр бария в Ва-титанате — архимедов кубооктаэдр, в барилите — «гексагональный кубооктаэдр» (рис. 233, а, б).

При соотношении крупный катион : анионы = 1 : 3 мы для основных типов упаковок имеем стандартные структуры из равных чисел кубооктаэдров

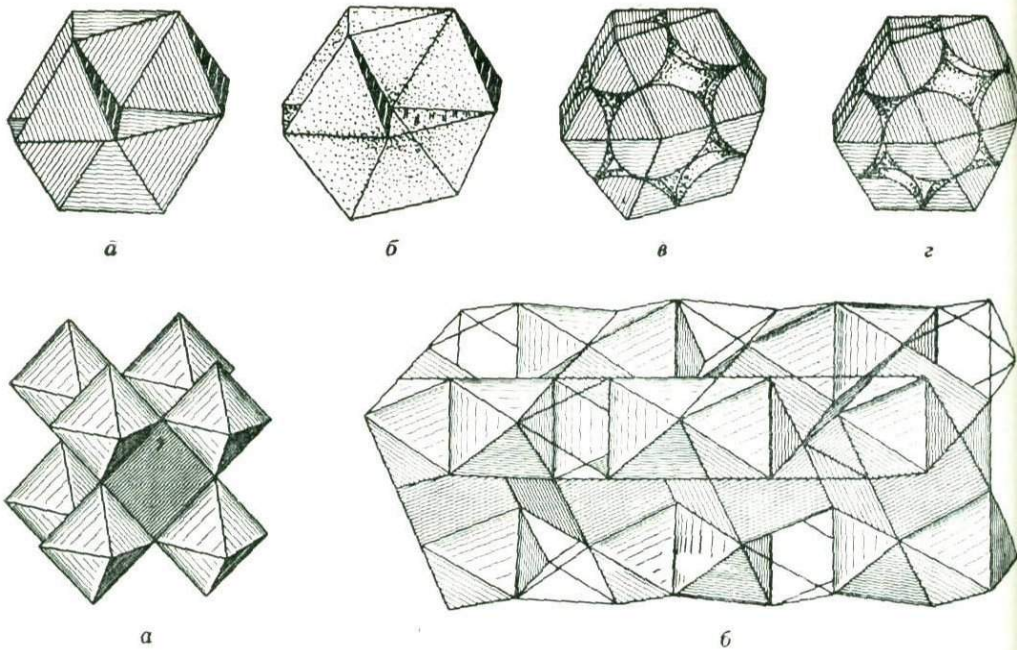


Рис. 233. Два типа кубооктаэдров в плотнейших упаковках:

а — кубический (архимедов), б — «гексагональный кубооктаэдр», в, з — те же кубооктаэдры с выделенным центральным шаром и «приходящимися» на его долю (в общей упаковке) частями 12 окружающих шаров

Рис. 234. Структура кубического перовскита CaTiO_3 (а), его гексагонального аналога CsNiCl_3 (б)

и октаэдров (рис. 234, а, б). Первая действительно соответствует структуре BaTiO_3 (перовскита CaTiO_3), а при половине пустых октаэдров — хлороплатинату K_2PtCl_6 . Для BaTiO_3 гексагональным аналогом будет CsNiCl_3 , а аналогом хлороплатината $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Для гексагонального аналога характерны непрерывные колонки из октаэдров, чередующиеся с двойным числом колонок из «гексагональных кубооктаэдров», причем последние своими центрами располагаются на разных уровнях элементарной ячейки (рис. 234, б). Поскольку кубооктаэдры в два раза выше, чем октаэдры, то отношение обоих сортов полиэдров остается 1 : 1. В барилите с соотношением $\text{Ba} : \text{O} = 1 : 7$ из упаковки нужно выделить в два раза меньшее число «гексагональных кубооктаэдров». В теоретическом описании двухслойной упаковки подчеркивается основная кристаллографическая роль именно колонок из октаэдров и второстепенная — колонок из кубооктаэдров, поскольку вдоль оси первых проходит определяющая симметрию укладки 6-ная ось (6_3), тогда как вдоль осей обеих колонок из кубооктаэдров проходят лишь 3-ные оси (рис. 235, а, б).

Архитектурную основу структуры барилита составляют те же колонки из октаэдров, наложенных друг на друга общими треугольными гранями; колонки вытянуты вдоль оси x структуры и их две на период $a = 9,8\text{\AA}$ (рис. 236). Между колонками находятся соответствующие гексагональной

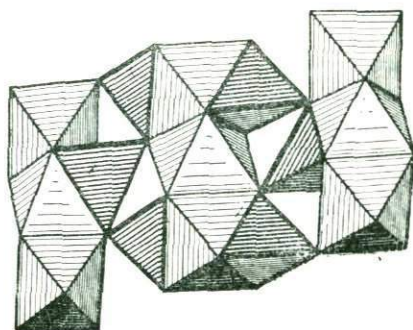
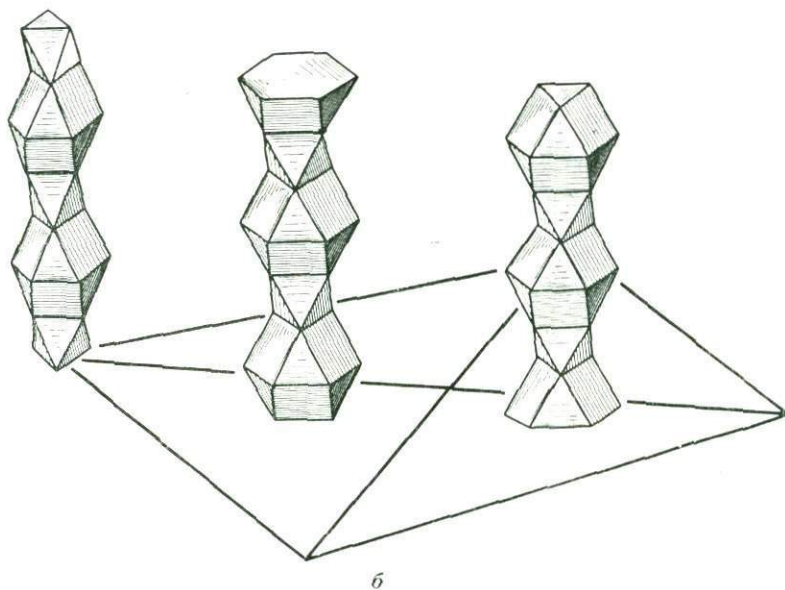
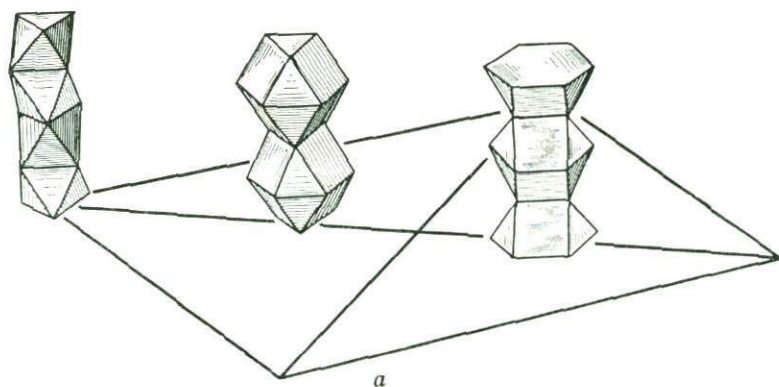
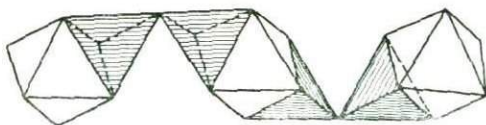


Рис. 235. Структура кубического перовскита (а) и его гексагонального аналога (б), разобранные на детали

Рис. 236. Структура берилита. Колонки из пустых октаэдров и две полярные цепочки $[Be_{1+1}O_6]_{\infty}$ между ними

Рис. 237. Центросимметрическое расположение кремнекислородных тяжей — групп Si_2O_7 между соседними шеренгами из пустых октаэдров



упаковке ленты с двойным числом тетраэдров двух ориентаций в каждой ленте (смотрящие вверх и вниз по оси z). Октаэдры, составляющие основные колонки, пустые; что касается тетраэдров, то они заселены наполовину: если в какой-либо ленте заселены все тетраэдры, направленные вверх по оси z , то в соседней ленте все тетраэдры направлены вниз (см. рис. 236, а, б); в результате создаются полярные цепочки из тетраэдров.

Выше мы отмечали, что октаэдры в стержневых колонках пустые. Но это не совсем верно, так как в них располагаются важные с кристаллографической точки зрения центры симметрии. На рис. 236, а, б видно, что именно этими центрами симметрии определяется противоположная ориентация двух Ве-тетраэдров из двух полярных цепочек $[\text{Be}_2\text{O}_6]_\infty$ по обе стороны какой-либо колонки.

В колонках даже из пустых октаэдров последние двух сортов (что характерно для колонок из октаэдров в кунспидине и в производных от него цирконо- и титаносиликатах). Тетраэдры из цепочек $[\text{Be}_2\text{O}_6]_\infty$ примыкают с двух сторон лишь к каждому второму октаэдру. В другой половине октаэдров также имеются центры симметрии, но к ним с обеих сторон общими гранями пристраиваются Si-тетраэдры из дискретных групп Si_2O_7 , которые вытянуты в направлении, перпендикулярном к цепочкам $[\text{Be}_2\text{O}_6]_\infty$. За счет центра симметрии группы Si_2O_7 ориентированы (рис. 237) с разных сторон октаэдра в разные стороны

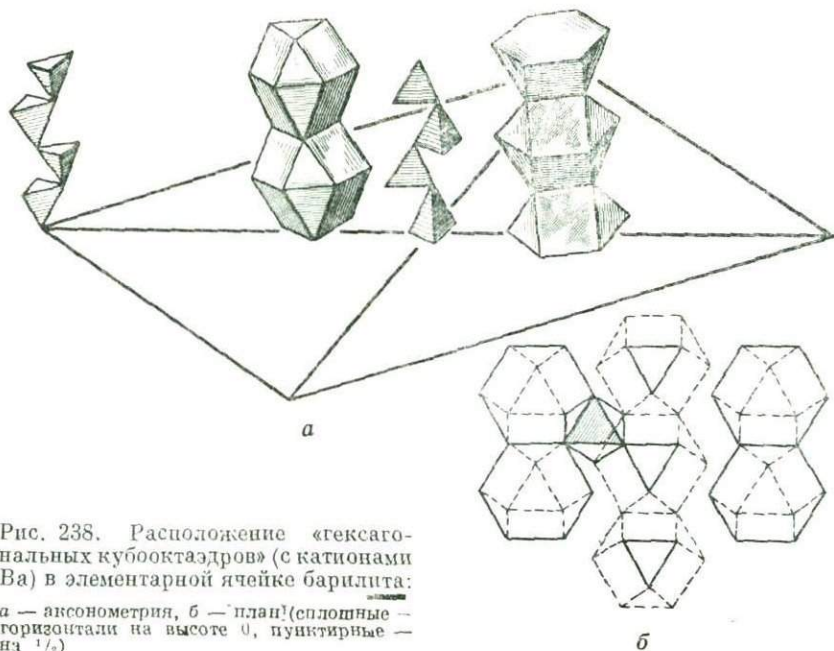


Рис. 238. Расположение «гексагональных кубооктаэдров» (с катионами Ва) в элементарной ячейке барита:

а — аксонометрия, б — план (сплошные — горизонтальны на высоте 0, пунктирные — на $1/2$)

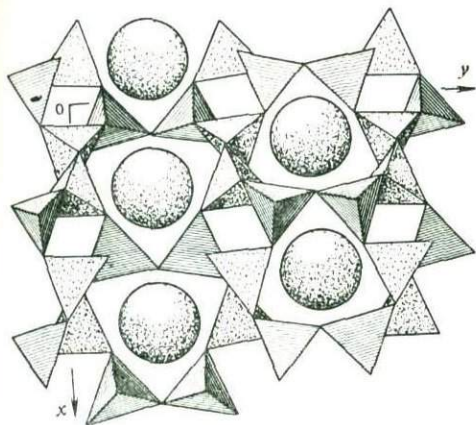


Рис. 239. Проекция $xу$ структуры барилита в паулинговских полиэдрах с торцами цепочек $[Be_{1+1}O_6]_{\infty}$ и соединяющими их тяжами Si_2O_7 и крупными шарами Ва в создающихся полостях

сторонами центрального шестиугольника (рис. 238, а, б), и только вдоль самой длинной оси b соседние кубооктаэдры не имеют общих геометрических элементов. Таким образом, каждому «гексагональному кубооктаэдру» из 12 вершин (с другими кубооктаэдрами) принадлежит две; шесть вершин общие с верхним и нижним кубооктаэдрами и четыре с соседями вдоль оси x , т. е. действительно на каждый Ва в кубооктаэдре [приходится $2 + \frac{1}{2}(6 + 4) = 7$ атомов О согласно формуле $BaBe_2Si_2O_7$]. На рис. 239 структура барилита дана в проекции вдоль короткой оси c , т. е. в более обычном аспекте; показаны группы Si_2O_7 разных ориентаций, торцы цепочек $[Be_{1+1}O_6]_{\infty}$ также двух ориентаций, а атомы Ва в своих «полостях» изображены крупными сферами.

Мы подробно остановились на двух сравнительно сложных берилло-силикатных структурах берграндита и барилита; в обеих хорошо выражена двухслойная плотнейшая упаковка, обычно называемая гексагональной плотнейшей; в частности, в барилите подчеркивалась такая характерная деталь наиболее чистых гексагональных плотнейших упаковок, как «гексагональные кубооктаэдры».

Обратим внимание на то, что двухслойной плотнейшей упаковкой характеризуются и другие простейшие Ве-минералы. Это прежде всего хризоберилл $BeAl_2O_4$ (структурный тип оливина) и бромеллит — природная окись бериллия («сладкозем») BeO^* , и тогда не должен удивить обративший на себя внимание еще в 1944 г. факт, что химически чистая («кальбаумовская») окись бериллия оказалась содержащей значительное количество Ва. Обратившись к анализам природного BeO — бромеллита, я тогда же обнаружил, что содержание ВаО в нем до 1%.

* Двухслойной упаковкой характеризуются также структуры эвклаза $Be_2AlSiO_4(OH)$ и описанных выше слоистых фторобериллатов.

(вверх и вниз вдоль по оси z). Служа тяжами между цепочками $[Be_{1+1}O_6]_{\infty}$, эти диортогруппы разбивают пространство между рядами на отсеки. Их четыре между двумя рядами, т. е. восемь на всю ячейку, и в них размещаются крупные атомы Ва в «гексагональных кубооктаэдрах». На период вдоль короткой оси c (т. е. параллельно цепочкам $[Be_{1+1}O_6]_{\infty}$) приходится один кубооктаэдр, точнее один кубооктаэдр в одной половине ячейки (вдоль оси b) и во второй половине две половины кубооктаэдров, которые смещены относительно первых на высоту октаэдра, т. е. на полкубооктаэдра.

Как всегда в двухслойных упаковках, вдоль (псевдо) 3-ней оси один «гексагональный кубооктаэдр» ложится на другой по общему треугольному основанию. Вдоль оси x кубооктаэдры также примыкают один к другому общими

Структура барилита, в которой атом Ва служит членом единой двухслойной плотнейшей шаровой укладки, дает простое объяснение неожиданной приверженности берилля к барию и обратно. Вхождение последнего в только что описанные кислородные Ве-соединения, как видим, легко объяснить прирастаниями или прорастаниями мельчайших образований берилита в процессе роста минерала-хозяина.

Другая особенность большей части описываемых Ве-соединений — это их псевдосимметрия: берtrandит лишь псевдогексагонален, барилит лишь псевдоцентросимметричен; точно так же не описываемый здесь Ве-Р аналог нефелина бериллонит NaBePO_4 весьма близок к гексагональности, но все же определенно принадлежит к моноклинной системе. То же относится и к описанному ниже псевдоцентросимметричному фторобериллату RbBe_2F_5 .

Малое значение ионного радиуса у Ве ($0,34\text{\AA}$) и близкое к той же величине у Si ($0,39\text{\AA}$) определяет преимущественное вхождение обоих катионов в тетраэдры, но в то время как катиону Si с атомным номером 14 естественно приписать симметрию, близкую к шаровой, это трудно допустить для Ве с атомным номером четыре, независимо от того, считать ли его катионом всего лишь с двумя электронами или неионизированным атомом с четырьмя. Нужно думать, что эта причина определяет описанные постоянные, но всегда незначительные отклонения Ве-соединений от истинной гексагональности и просто от центросимметричности. Характерная для двухслойной плотнейшей упаковки экваториальная плоскость симметрии, проходящая не через полиэдры, а между ними (чего нет в кубической упаковке, где все плоскости прорезают полиэдры), несколько исправляет асимметрический порок атомов Ве, противопоставляя каждому «перекошенному» Ве-тетраэдру аналогичный, перекошенный в другую сторону.

Достаточно часто можно встретить утверждение о параллелизме между цинковыми минералами и бериллиевыми, а иногда и об изоморфизме Zn и Ве. Так, аналогичными структурами характеризуются цинкит ZnO и бромелит BeO , фенакит Be_2SiO_4 и виллемит Zn_2SiO_4 . Но, если для Ве четверная координация кажется естественным следствием его малого размера, то четверная координация Zn, как не раз отмечалось автором, есть следствие специфики его электронной оболочки, несоответствие же радиусов Ве и Zn остается слишком большим. И действительно, точное установление структуры берtrandита сразу отменило существовавшие представления об аналогии его с каламином. Структура берtrandита соответствует формуле $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$. Структура каламина уточнена анализом, ее сильно изменили относительные размеры группы $\text{O}_3\text{ZnOHZnO}_3$ и $\text{O}_3\text{SiOSiO}_3$ (рис. 240); в нем два сорта диортогрупп различаются

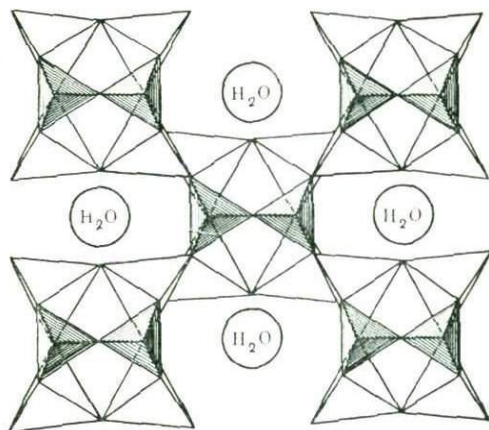


Рис. 240. Структура каламина с крупными группами Zn_2O_7 . Каждая пара таких групп в следующем этапе объединяется единой группой Si_2O_7 (заштрихована)

не только размерами, но и архитектурным значением; Zn_2O_7 -группы связаны в каркас, Si_2O_7 -группы одиночные.

Сейчас формулу каламина приходится писать в виде, отличном от формулы бертрандита, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, т. е. с добавочной частицей H_2O .

§ 2. Пластинчатые (слоистые) структуры из тетраэдров (Si, Be и других) нового типа

Составленная из сеток с классической для них формулой $[(Be, Si)_2(O, OH)_5]_{\infty\infty}$ структура бертрандита оказалась не слоистой из-за схождения в бериллосиликатах на большинстве кислородных анионов не двух, а трех тетраэдров. Это в свою очередь явилось причиной значительного (2 : 1) превышения в бертрандите (как и в фенаките) числа Be-тетраэдров по сравнению с числом Si-тетраэдров. При малом значении отношения Be : Si, в частности, в эвдидимите (Be : Si = 1 : 3) мы имеем дискретные сетки $[Si_2O_5]_{\infty\infty}$ и соединяющие их столь же дискретные Be-диортогруппы. Задача построения бериллатных слоистых структур решается другими приемами, например такими, которые базируются на принципах «Второй главы кристаллохимии силикатов».

Со времен В. М. Гольдшмидта возникла точка зрения на фторобериллаты, как на аналоги модели силикатов, в которых в результате замены Si^{4+} на Be^{2+} , а O^{2-} на F^{-} , все связи соответственно ослаблены. Это влечет за собой важные следствия, в частности в отношении растворимости. Так, BeF_2 , будучи аналогом кварца SiO_2 , в противоположность последнему легко растворим. Растворимость фторобериллатных моделей силикатов, сравнительная легкость их синтеза становится существенным подспорьем в анализе их свойств и далее, по методу аналогии, и свойств соответствующих силикатов, которые трудно синтезируются, а при образовании некоторой системы не так легко достигают равновесного состояния.

Построение фторобериллатных моделей не встречает затруднений, когда в силикате все компоненты имеют четную валентность, но мы наталкиваемся на принципиальные барьеры, когда задаемся целью создать аналоги алюмосиликатов и хорошо известных слоистых силикатов на базе Al_2O_3 , поскольку элемент с зарядом $1\frac{1}{2}$ формально невозможен. Если исходить из Mg-силикатов, то, конечно, их аналогами могут быть Li-фторобериллаты, но в аналогах слоистых силикатов и даже амфиболов возникает вопрос, как быть с заменой одновалентных гидроксильных групп OH, центрирующих шестерные кольца. Вопрос удастся успешно решить с использованием идей «Второй главы кристаллохимии силикатов» с некоторыми характерными отступлениями от принципа одно-односответствия.

Во фторобериллатных слоистых структурах сетка из BeF_4 -тетраэдров с основным для сеток типом формулы $[Be_2F_5]_{\infty\infty}$ строится по обычному корундовому мотиву, но ее тетраэдры смотрят не в одну сторону, как в классических кремнекислородных сетках, а в разные стороны поочередно или парами. Как следствие в отношении атомов F мы должны различать в сетке три уровня: центральный с основаниями BeF_4 -тетраэдров, в котором атомы F уложены по закону плотно упакованного слоя, и два наружных уровня, в каждом из которых заселена только $\frac{1}{3}$ положений плотнейшей шаровой упаковки. Увеличивающиеся примерно в $\sqrt{3} = 1,732$ раза расстояния между смотрящими в одну сторону вершинами тетраэдров сейчас отвечают предпосылкам «Второй

главы кристаллохимии силикатов» и позволяют согласовать с такой сеткой сплошной слой (бруситового типа) из октаэдров, в которых находятся наиболее крупные одновалентные катионы Rb и Cs.

Сейчас уже не может быть насыщенных «намертво» сторон — плоскостей у сетки из тетраэдров, и бруситовые слои из Rb(Cs)-октаэдров располагаются по обе стороны от фторобериллатной сетки и сами оказываются каждый между двух слоев из BeF_4 -тетраэдров (рис. 241). В скомпанованной таким образом структуре с дискретными сетками из тетраэдров нет пустых слоев между сетками и спайность рассекает середины слоев из октаэдров, с крупными, но рыхлыми атомами Cs и Rb, т. е. так же, как в слюдах, где спайность проходит через атомы K, крупные, но все же меньшие по сравнению с атомами Rb и Cs. Хотя радиус идеального (правильного) Rb-октаэдра всего лишь в 1,4—1,5 раза превышает радиус Mg-октаэдра, но за счет уплощения Rb-октаэдров в бруситовом слое горизонтальное ребро их становится больше горизонтального ребра Mg-октаэдра в $1,7 = \sqrt{3}$ раз, т. е., если на одно кольцо из тетраэдров с центрирующей группой OH в тальке приходится три Mg, то в Rb-фторобериллате на одно кольцо $[\text{Be}_2\text{F}_5]_{\infty}$ мы имеем лишь один Rb-октаэдр без трудно заменяемой во фторобериллатных моделях частицы OH, и формула соответствующего фторобериллата будет RbBe_2F_5 (в чем не могло быть никакого сомнения из подсчета валентностей).

Любопытно параллельное сопоставление разбитых по слоям двух слоистых структур: классической — талька и модельной — фторобериллата:

Талька		Фторобериллат	
$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$		$\text{Rb}_1[\text{Be}_2\text{F}_5]$	
(4+)	$\text{Mg}_3(\text{OH})_2$	Rb	(1+)
(4—)	$\left. \begin{array}{l} \text{Si}_2\text{O}_5 \\ \text{Si}_2\text{O}_5 \end{array} \right\}$	Be_2F_5	(1—)
	$\text{Mg}_3(\text{OH})_2$	Rb	
	

Было указано, что при переходе от структуры силикатов к их фторобериллатным моделям, препятствием становится неделимость нечетных чисел на два. Таких затруднений не может быть при обратном переходе, в частности от структуры слоистого фторобериллата к его силикатному аналогу. В результате увеличения вдвое валентности каждого компонента мы от RbBe_2F_5 переходим к BaSi_2O_5 ; такой формуле действительно соответствует природный силикат — санборнит. Его структура повторяет структуру фторобериллата RbBe_2F_5 со сравнительно небольшими отличиями: в кольцах гексагональной сетки $[\text{Be}_2\text{F}_5]_{\infty}$ мы имеем «диоптазовый» мотив, и тетраэдры BeF_4 поочередно смот-

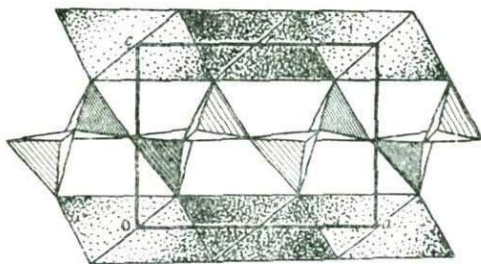


Рис. 241. Двусторонние сетки $[\text{Be}_2\text{F}_5]_{\infty}$ в структуре Rb-фторобериллата RbBe_2F_5 (вид сбоку) и их сочетание с бруситовыми слоями из Rb-октаэдров

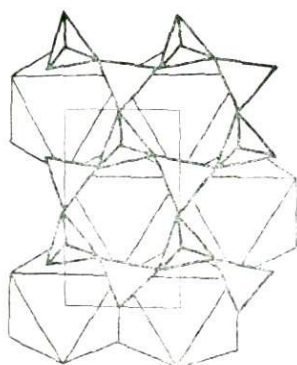


Рис. 242. Двусторонние сетки $[\text{Be}_2\text{F}_5]_{\infty}$ в структуре RbBe_2F_5 (план). В каждом шестерном кольце чередуются тетраэдры, смотрящие вверх и вниз

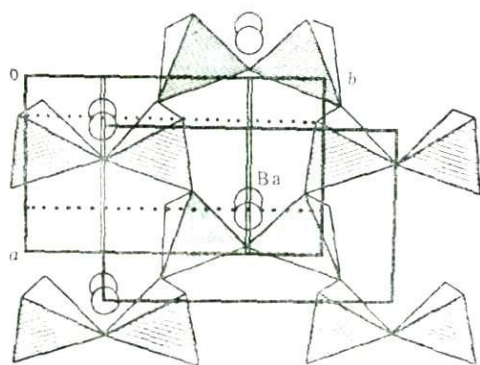


Рис. 243. Двусторонние сетки $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$ в структуре санборнита BaSi_2O_5 . В каждом шестерном кольце четыре тетраэдра, смотрящих в одну сторону, и два — в другую.

рят то вверх, то вниз по ромбоэдрическому закону (рис. 242); в санборнитовой кремнекислородной сетке с классической формулой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$ в каждом кольце четыре тетраэдра смотрят в одну, а два — в другую сторону. Эти направления в соседних кольцах меняются, и в целой сетке число смотрящих в разные стороны тетраэдров одинаковое (рис. 243).

§ 3. Минералогическая геохимия бериллия

Геохимическая история бериллиевых проявлений А. А. Беуса подкрепляет развиваемую автором в последние годы «кристаллохимическую» трактовку магматической дифференциации, начинающуюся с характеристики первичной магмы как стекловидной вспененной массы — ажурной вязи из кислородных тетраэдров вокруг всех катионов с небольшим радиусом, в основном более «сильных» (по кларкам и с большим зарядом) — Si^{4+} и Al^{3+} (разорваться вязи на дискретные группы не позволяет нехватка кислорода). В этой ажурной вязи с крупными пустотами (китайские фонарики) «неудобно» катионам среднего радиуса, т. е. в основном (по кларкам) катионам Mg и Fe , которые с соответствующими порциями кислорода (температура плавления MgO 2800°C) рано покидают магматическое «кружево» и образуют ряд более тяжелых, основанных на плотнейшей упаковке, темноватых компонентов горных пород в следующем хронологическом порядке: оливины — пироксены — (амфиболы) — биотиты, т. е. компоненты со все увеличивающимися количествами SiO_4 -тетраэдров, отрываемых от основной массы магмы.

«Хорошо себя чувствующим» в ажурной вязи и не покидающим ее крупным катионам K , Ca , Na удается стабилизировать отдельные участки магмы, которые становятся кристаллами полевых шпатов. Сначала они образуются в наиболее ослабленных участках вязи, а именно там, где велико содержание Al -тетраэдров и много сильного Ca^{2+} (температура плавления CaO 2500°C). Первым выделяется анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, который по мере ослабления сопротивления всей

магматической вязи, сменяется плагиоклазами со все уменьшающимися номерами. Истощающиеся количества Са заменяются Na — одновалентным элементом с тем же радиусом, «напарником» Са в плагиоклазах, вплоть до чистого Na — альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Еще раньше, чем Na, в реакцию вступает также одновалентный, но крупный катион K, который начинает кристаллизацию калиевых и калиево-натриевых полевых шпатов. В этот момент в историю магматической дифференциации включается Be. Несомненно, Be-тетраэдры входят в ажурную вязь из тетраэдров и еще больше, чем Al, становятся причиной ослабления соответствующих участков трехмерной сетки, однако стабильных кристаллов $\text{CaBeSi}_3\text{O}_8$ не возникает по специфическим кристаллохимическим причинам: трудность насыщения тех O, которые являются общими для Si и Be. Если O, связывающий два Si, насыщен полностью ($\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = 2$), а O, связывающий Si и Al неудовлетворен на 12% ($\frac{1}{4} + \frac{3}{4} = 1\frac{3}{4}$), то между Si и Be атому O уже не хватает 25% катионной компенсации. Их трудно заместить вкладами от Ca, имеющего в плагиоклазах координацию 10. Выходов из этого положения два: один через соседство с P, вклад которого в связь 1,25, и, кроме того, четыре связи P обычно асимметричны. В этом, по-видимому, причина возникновения целого ряда минералов, в которых P-тетраэдры чередуются с Be-тетраэдрами, причем в значительном числе случаев такие Be, P-минералы повторяют аналогичные по мотиву Si-, Al- или Si-, B-минералы: бериллолит $\text{NaBe}[\text{PO}_4]$, (нефелин NaAlSiO_4), херлбутит $\text{CaBe}_2[\text{PO}_4]_2$ (данбуит $\text{CaB}_2[\text{SiO}_4]_2$), гердерит $\text{CaBe}(\text{F}, \text{OH})[\text{PO}_4]$ — вьяриненит $\text{MnBe}(\text{F}, \text{OH})[\text{PO}_4]$ (датолит $\text{CaB}(\text{OH})[\text{SiO}_4]$)*.

Лишь в первых двух бериллофосфатах (а также и в их алюмосиликатных прообразах) каждый атом O соединяет два тетраэдра в трехмерной вязи, в остальных радикал из тетраэдров представляет собой диметасетку $[\text{X}_2\text{O}_5]_{\infty\infty}$, «вырезанную» из полевошпатового каркаса с чередованием восьмерных и четверных колец, но в ней по одной вершине у каждого тетраэдра не участвует в связи между тетраэдрами. У Be эту позицию занимает F(OH), и тем самым создается возможность усилить вклад Be в общие атомы O. Ненасыщенность четвертых атомов O в гердерите и во вьяринените ослабляется возможностью компенсировать этот O за счет пятой валентности P. В датолите отношение $\text{Be} : \text{Si} = 1 : 1$. В эпидидимите $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7(\text{OH})$ отношение $\text{Be} : \text{Si} = 1 : 3$ уже не допускает такого решения, и выход из положения оригинальный, но простой: две тетраэдрические сетки из $\text{Be} : \text{Si} = 1 : 3$ с чередованием восьмерных и четверных колец сцепляются за счет четверных вершин каждого Si в двухэтажную сетку или слой, из которого «торчат» наружу четвертые вершины Be-тетраэдров, заселяемые OH, или просто незанятые (т. е. Be остается в тройной координации). Между слоями с этими OH чередуются атомы Na и получается слюдоподобная структура, которая соответствует пластинчатости эпидидимита и облегчает двойникование по этой плоскости.

То, чего не удается достигнуть атомам Ca, возможно почти столь же крупным атомам Mn, которые предпочитают четверную или пятерную координацию в силу специфических особенностей своей электронной оболочки, а также атомам Zn, для которых координационное число четыре особенно характерно. По-видимому, Zn и Mn берутся из темноцветных составляющих пород, где эти катионы при-

* В бериллофосфате бабефтите BaBePO_4F атомы бериллия и фосфора (статистически) занимают кристаллографически пока неразличимые позиции.

существуют в виде ZnS и MnS . Соответствующие крупные катионы S заполняют цеолито (содалито)подобную полость из Si- и Be-тетраэдров, а $Zn(Mn)$ в окнах «китайских фонарей» ликвидируют ненасыщенность трех O между Si и Be. Так возникают Zn-гельвин и Mn-гентгельвин*.

Важнейшими в минералогической геохимии у А. А. Беуса представляются периоды, предшествующие альбитизации, и сама альбитизация. Анортитовые выделения, а также чисто калиевые полевые шпаты, как сказано, рождаются в ослабленных участках магмы, но, рано выделившись, они остаются уязвимыми ее продуктами, разрушающимися в первую очередь при выветривании; таким образом, этот период предпочтительнее назвать периодом деанортитизации и K-деструкции, а в большинстве случаев он именуется альбитизацией по «выживающей» составной части плагиоклазов.

Са с некоторой частью Al и избытком сохраняющегося SiO_2 нужен для диоксидизации, авгитизации и тремолитизации темноцветных составляющих. Основные массы Al покидают полевошпатовую вязь в стремлении к октаэдрической координации и вместе с K уходят в мусковит, а также в корунд и топаз. Лишь небольшим количествам Be удается соединиться в фазу с двумя Al-октаэдрами в хризоберилл. В связи же с некоторым дефицитом Al происходит формирование кольчатых пластин с чередованием 2Al и 3Be, и на этих платформах выстраиваются шестерные кольца из избыточного Si с образованием берилла, особенно характерного для периода альбитизации — деанортитизации — K-деструкции (микроклиннизации), по А. А. Беусу.

Ниже будет сказано о формировании кольчатых платформ, подобных Al-Be-слоям в берилле, но с крупными Са вместо Al (в миларите).

Весьма ответственный момент контакта с осадочными породами, содержащими кальций. Пока последнего немного, бериллиевые тетраэдры, вырвавшиеся из Si-массы, образуют кольчатый слой с чередованием 2Са-октаэдра — 3Be-тетраэдра (подобным берилловому); на эти платформы садятся Si-кольца, но не одноэтажные, как в берилле, а двухэтажные миларитовые (из кирпичей Si_2O_7 , лучше согласующихся с крупными Са-катионами; «Вторая глава кристаллохимии силикатов»). Отношение $Be : Si = 1 : 4$. При больших количествах Са он в своей нормальной авгитовой функции параллельно образует трубы из пироксеновых цепочек плюс кресты из трех Si-тетраэдров и двух Be-тетраэдров. Са-семивершинники при этом соединяются в «квадруполи». Такова структура бавенита $Ca_4Be_2Al_2Si_9O_{26}(OH)_2$, в котором $Be : Si = 1 : 4^{1/2}$.

Совершенно иначе ведет себя Be, оставаясь в тетраэдрах, в последние стадии минералообразования. За счет своего большого эка (вэка) Be становится хозяином положения и сам играет ведущую роль в минералах, которые почти все имеют гексагональную (двухслойную) плотнейшую упаковку атомов кислорода. Это прежде всего бромеллит BeO (вюрцитоподобная структура), бертрандит $Be_4Si_2O_7(OH)_2$, эвклаз с цепочками $[Be_2O_6]_{\infty}$ пироксенового типа, которые инкрустированы Si-ортотетраэдрами. Те же цепочки $[Be_2O_6]_{\infty}$ характерны и для барилита, где они также инкрустированы Si-тетраэдрами, но последние (от двух соседних цепочек) спарены в диортогруппы $[Si_2O_7]$. Весьма любопытно, что в числе шаров основной плотнейшей гексагональной упаковки в барилите фигурирует и крупный Ва.

* Сейчас эти минералы — основные руды на бериллий.

Во всех этих структурах присутствуют гидроксильные группы, которые их ослабляют. Этим групп нет в фенаките Be_2SiO_4 , в котором «батиситовые» цепочки $[\text{Be}_{2+2}\text{O}_{12}]_\infty$ глубоко инкрустированы ортотетраэдрами $[\text{SiO}_4]$.

§ 4. Бериллиевый фельдшпатоид — бавенит

В модельном центральном силикатном радикале между двух пироксеновых цепочек укладывается третья и в результате конденсации получается трехрядная лента $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]_\infty$. Лишь далее учитывается, что для удаления освобождающихся масс O незачем ждать восстановительных условий, если к той же трехрядной ленте приводит силификация дискретными молекулами SiO_2 на каждом уровне — ступени соседних цепочек.

В описанном механизме исходные пироксеновые цепочки укладываются рядом друг с другом. Если их расположить одну над другой и силифицировать с двух сторон тем же числом молекул SiO_2 (по выступающим полузвеньям), то мы приходим к радикалу с той же формулой $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]_\infty$, также бесконечному, но «полиморфной», а именно трубчатой формы. Это основной радикал в структуре бериллоалюминатного фельдшпатоида — бавенита $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Be}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}] \times [\text{Si}_6\text{O}_{16}](\text{OH})_2$. На торцовой и боковой проекциях (рис. 244), особенно на первой, отчетливо выступает ребристое строение бавенитовой трубки. Эти ребра в «индивидуализированном» виде представляют собой триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$. Процесс конденсации их в бавенитовую трубку записывается в виде $2[\text{Si}_3\text{O}_{10}] \rightarrow [\text{Si}_6\text{O}_{16}] + 2\text{O}_2$.

Более существенно, однако, что в структуре бавенита имеются одновременно и индивидуальные островные триортогруппы $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ в количестве, равном числу Si_6 -колец, так что бавенит — первый пример силиката, в котором совместно участвуют бесконечный и конечный (островной) кремнекислородные радикалы. В первом заняты шесть атомов Si из девяти, представленных в формуле, во втором — три. Объединение двух силикатных составляющих бавенита в единый трехмерный каркас осуществляется Be-тетраэдрами, которые, дополнив триортогруппу до креста, далее присоединяются каждый сразу к двум соседним трубкам. Ту же функцию осуществляют и более крупные Al-тетраэдры, каждый из которых становится вдоль основной трубки, между каждой соседней парой силифицирующих Si-тетраэдров; так формируется «добавочная» алюмосиликатная пироксеновая цепочка $[\text{SiAlO}_6]_\infty$, еще более укрепляющая бавенитовую трубку.

Двумя другими вершинами каждый Al-тетраэдр связывается с крыльями двух триортогрупп на разных уровнях. Таким образом, в построении каркаса участвуют $9 + 3 + 2 + 2$ тетраэдров, и для нормальной полевошпатовой вязи им требуются 26 анионов, но у двух тетраэдров Be и двух Si-крыльев триортогрупп по одной вершине не разделено и нужны еще два аниона, что и

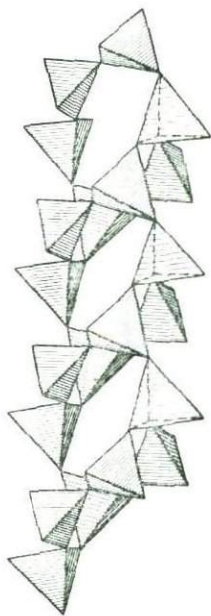


Рис. 244. Бавенитовая трубка $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]_\infty$. Аксонометрия с пироксеновыми цепочками, с двух сторон связанными силифицирующими Si-тетраэдрами

дается формулой $\text{Ca}_4\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{26}(\text{OH})_2$, в которой участвуют четыре катиона Ca, т. е. полевошпатовому отношению $T : X = 4$ здесь соответствует отношение $T : X = 3,25$. Опираясь на Al-пицы трубок, триортогруппы с дополняющими их Be-тетраэдрами образуют между основными трубками «полки» и в камерах между ними размещаются четверки катионов Ca в обычных для них семивершинниках. Чисто геометрически на рис. 145 выступает распадение структуры бавенита на полосы-стенки, целиком составленные то одними трубками, то полками с Ca-квадруполями, но действительно параллельно этим стенкам (100) проходит спайность бавенита.

Большое число параллельных пироксеновых цепочек в структуре бавенита делает его оптически положительным, но «горизонтальность» ребер и Si, Be-крестов — причина малой выраженности этой характеристики.

Построенный из чередующихся стенок чисто кремнекислородных и Ca-силикатных, бавенит — один из постмагматических минералов, выделяющихся в массе флюорита и кальцита. Для кальциевых же силикатов характерны кремнекислородные радикалы на базе триортогрупп (волластонит, ксонотлит, гиллебрандит и т. п.). При помощи бериллия (фторобериллаты) катионам Ca удается сохранить не только основные характеристики в своих собственных участках, но также соответствующим образом организовать сохраняющиеся в последних стадиях магматической дифференциации инертные массы кремнезема и втянуть их в целеустремленную силификацию. Укажем, что и в другом богатом кремнеземом Ca, Be-силикате — миларите — двухэтажный радикал также можно считать результатом силификации более обычного одноэтажного шестерного кольца: $[\text{Si}_6\text{O}_{18}] + 6\text{SiO}_2 = [\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$.

§ 5. Новые приобретения в инвентарь радикалов из анионных тетраэдров

Последними чисто силикатными были линейная («скоба») триортогруппа $[\text{Si}_3\text{O}_{16}]$ и трехрядная лента $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]_{\infty}$. В новых участвуют старшие (по атомному номеру Z) германатные тетраэдры $[\text{GeO}_4]^{4-}$ и младшие $[\text{VO}_4]^{6-}$ и $[\text{BeO}_4]^{6-}$.

В синтетическом германате удалось создать линейный радикал из четырех Ge-тетраэдров, объединившихся в Ge_4O_{13} (две спарившиеся диортогруппы: $2\text{Ge}_2\text{O}_7 - \text{O} = \text{Ge}_4\text{O}_{13}$)*. В природном уралборите с исходной формулой $\text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ четыре V-тетраэдра объединены в тройные кольца с «довеском» — четвертым тетраэдром, прикрепленным к одной из вершин тройного кольца (рис. 245). Формула $\text{V}_3\text{O}_9 + \text{VO}_3 = \text{V}_4\text{O}_{12}$ совпадает с метаформулой для четверного кольца Si_4O_{12} . Но в последнем вокруг каждого Si атомы O двух сортов: пара на стыках тетраэдров и пара висящих, тогда как в уралборитовом радикале это имеет место только для двух тетраэдров, у третьего три O на стыках и один висящий, у четвертого же, наоборот, один на стыке и три висящих, что и определяет общую метаформулу.

Существование сульфида SiS_2 с бесконечными цепочками из Si-тетраэдров, соединенных по общим ребрам, побуждало искать аналогичное (по общему ребру) объединение SiO_4 -тетраэдров, если не в цепочку, то хотя бы в пару. До сих пор в чистом виде это не удавалось, но в лейкофениците $\text{Mn}_7[\text{SiO}_4]_2 \times (\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$ были продемонстрированы пары тетраэдров с общим ребром,

* Впервые аналогичный радикал, но с менее характерным анионным ядром, открыт в распирфированном нами тетрахрамате $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{O}_{13}$.

Рис. 245. Гроздевой радикал (B_4O_{12}) в уралборите — тройное кольцо с тетраэдром — довеском. Между двумя довесками из соседних радикалов центр симметрии в пустом октаэдре

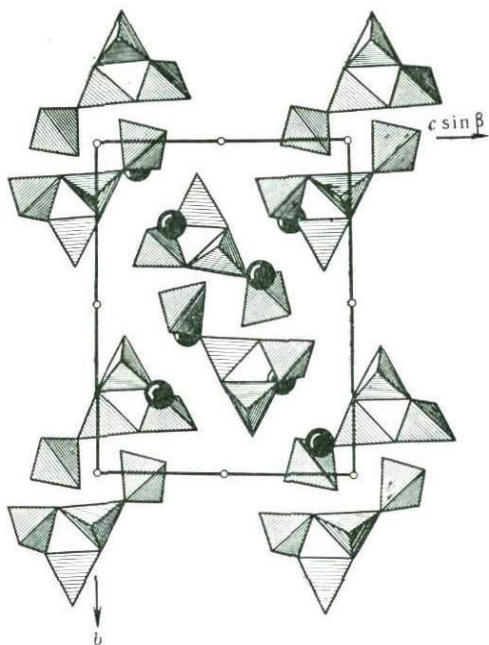
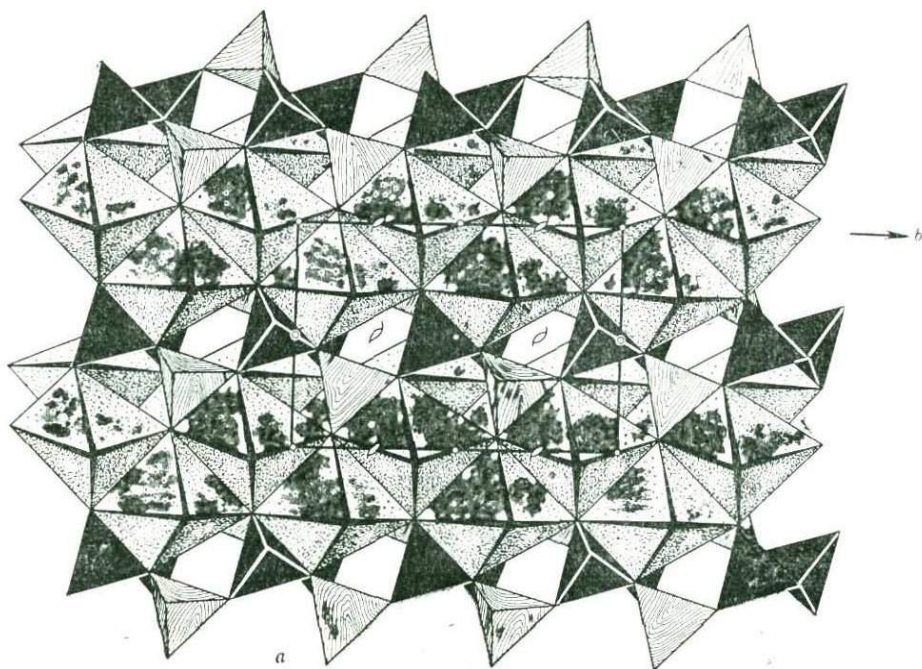


Рис. 246. В структуре $Na_4Be_2Si_2O_8$ трехэтажный слой из Na-октаэдров чередуется с трехэтажными (весьма условно) из двойных групп Be_2O_6 и Si-тетраэдров



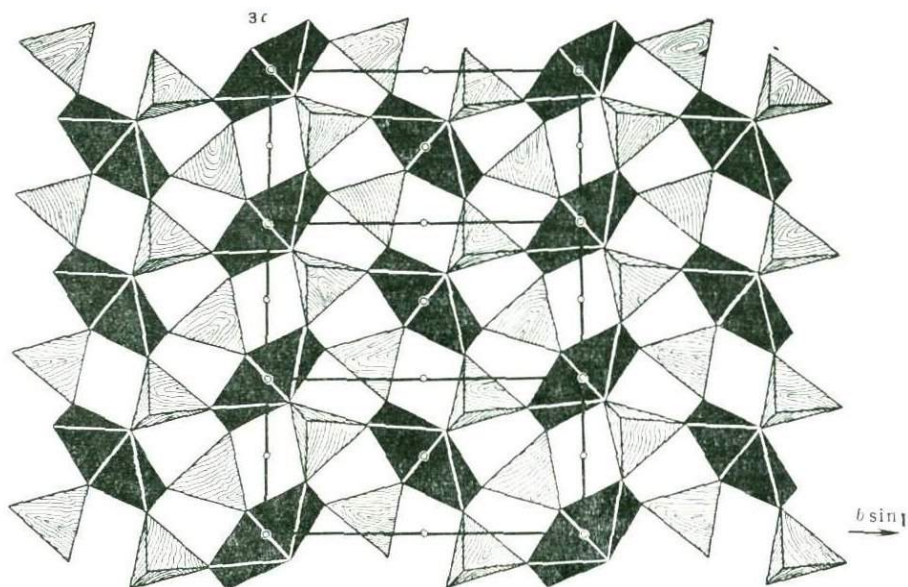


Рис. 247. Сетка из двухъдерных групп («кленовые носики») Be_2O_6 и двойного числа Si-ортотетраэдров. Центры симметрии на общем ребре Be-тетраэдров и между парами Si-тетраэдров

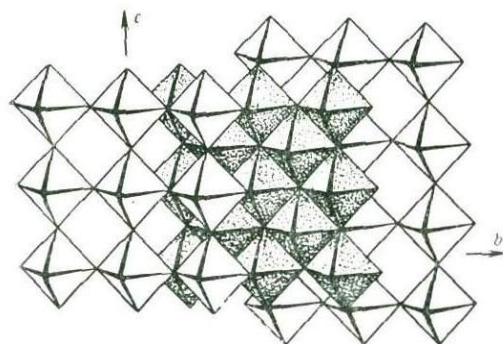


Рис. 248. Трехэтажный слой из Na-октаэдров; средний этаж сплошной, наружные — разреженные

которые статистически заселены одним атомом Si. Еще одна оговорка о том, что из шести O вокруг спаренной группы два гидратированы, т. е. это группы OH. Высказанное автором предположение, что таков же радикал и в протоминерале $\text{Mn}_3(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$ не оправдалось. Но все же группы X_2O_6 , спаренные по общему ребру тетраэдра, — «кленовые носики» (рис. 246, 247) были обнаружены в бериллосиликатах: природном соренсените $\text{Na}_4\text{SnBe}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и синтетическом $\text{Na}_4\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. В последней структуре много интересных черт.

Здесь уже неоднократно указывалось о внешней по формуле, а часто и о внутренней аналогии между Be-соединениями (силикатами) и Zn-соединениями. И действительно, соответствующий Zn-силикат $\text{Na}_4\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ был синтезирован и его структура расшифрована как трехмерный каркас $[\text{XO}_2]_{\infty\infty\infty}$, в котором каждый тетраэдр SiO_4 окружен (с общими вершинами) четырьмя Zn-тетраэдрами и наоборот. Na-полиэдров достаточно равномерно расселены по всему объему каркаса. В бериллиевом аналоге четкие дискретные слои —

катионные из Na-октаэдров, анионные из Si, Be-тетраэдров. И те, и другие слои центросимметричны. В трехэтажном (!) катионном слое (рис. 248) средний этаж — стенка из Na-октаэдров, каждый из которых имеет общие экваториальные ребра с соседними, верхний и нижний этажи разреженные: каждый Na-октаэдр соединен с соседними общими вершинами. Одноэтажный анионный слой составлен из «кленовых носиков» — двухъядерных групп Be_2O_6 и двойного числа ортотетраэдров SiO_4 (см. рис. 246, 247). На общем ребре спаренных тетраэдров центр симметрии и соответственно половина Si-тетраэдров обращена свободными атомами O к верхнему катионному слою, а вторая половина — к нижнему. Эти вершины упираются в стыки четырех Na-октаэдров среднего этажа катионного слоя. Его центры симметрии находятся на общих экваториальных ребрах Na-октаэдров. Несмотря на свободные вершины у Si-тетраэдров, общая формула анионного слоя $[XO_2]_{\infty\infty}$ за счет того, что на атомах O по концам общего ребра группы Be_2O_6 сходится по три тетраэдра: $2Be + 1Si$.

В синтетическом Zn-чкаловите Si-метацепочки $[Si_2O_6]_{\infty}$ пироксенового типа «прошивали» структуру в двух почти взаимно перпендикулярных направлениях. Такие же перекрещивающиеся метацепочки установлены и в природном нептуните. Но если в Zn-чкаловите метацепочки составляют главное содержание структуры, будучи взаимно связаны лишь одиночными Zn-тетраэдрами, то в нептуните цепочки $[Si_2O_6]_{\infty}$ покоятся на солидном основании — лентах из чередующихся Mn и Ti-октаэдров, подобно самим чисто пироксеновым цепочкам на таких же основаниях из Ca, Mg(Fe)-октаэдров. В нептуните метацепочки задевают друг друга и формально перед ними каркас-клетка из перекрещивающихся балок с формулой $[Si_4O_{10}]_{\infty\infty}$ (еще одна полиформная разновидность амфиболового радикала $[Si_4O_{11}]$).

В 1972 г. аналогичные перекрещивающиеся цепочки продемонстрированы в Абердине, на этот раз с Al в тетраэдрах в синтетическом $\gamma-BaO \cdot Al_2O_3 \times 2H_2O = \gamma-Ba[AlO(OH)_2]_2$. В пироксеноподобной цепочке $[A_6X_6]_{\infty}$ атомы O — общие для двух Al, группы OH — висячие; между цепочками — лишь объединяющие их крупные атомы Ba. Та же, что и в Zn-метасиликате, алмазная федоровская группа $Fdd2$. Шотландские авторы сначала сочли себя первооткрывателями перекрещиваю-

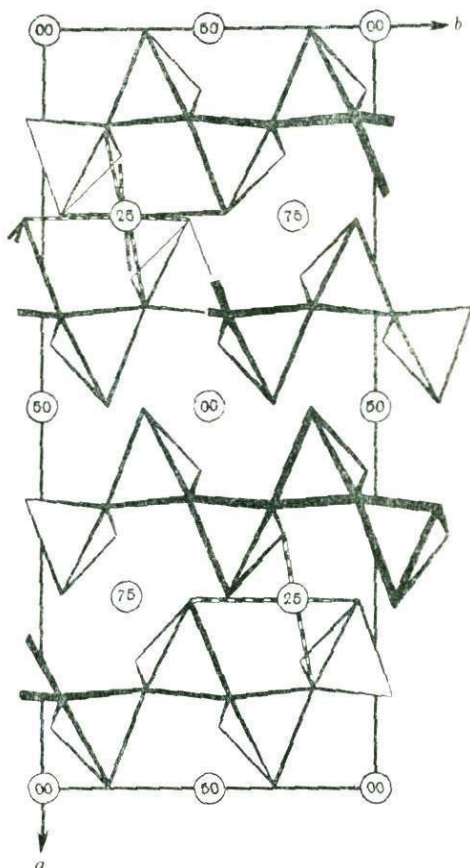


Рис. 249. Перекрещивающиеся метацепочки $Al_2O_2(OH)_4$ в $\gamma-Ba[AlO(OH)_2]_2$. Цифры в кружках — высота центра симметрии в сотых долях оси c

щихся цепочек, но впоследствии честно отошли на второе место. Приводим их прием изображения в ортогональной проекции (разной толщины контуры) цепочек, тянущихся по диагоналям другой проекции (рис. 249).

При обработке большого числа (около 70) анализов эвдиалита по известному методу, И. Д. Борнеман-Старынкевич констатировала, что примерно в 70% элементарная ячейка содержит 25 атомов Si, почти в 20% их число равно 26 и лишь менее, чем в 10 — идеальное число 24.

Таким образом, в громадном большинстве эвдиалитов половина девятиречных колец $[\text{Si}_{6+3}\text{O}_{27}]$ увенчаны шапочкой — десятым Si-тетраэдром и тем самым они превращаются в гроздовой радикал $\text{Si}_{10}(\text{O}, \text{OH})_{28}$.

Литий свою «кислотную» анионообразовательную функцию приобрел, изоморфно замещая Be, в кислотной функции которого (аналог $\text{Si} : \text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{BeO}_4$) мало кто сомневается. Замещение происходит по аналогии с замещением Si на Al и часто с добавочным щелочным катионом. Особенно эффектно оно в берилле: $\text{Be} \rightarrow \text{Li} + \text{Na}(\text{Cs})$. Элементарно простым оно кажется во второбериллатах — упрощенных (по Гольдшмидту — Ферсману) моделях силикатов. Среди минералов «кислотная» функция Li представлена в гранатоподобном криолитроните $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$.

Выше были разработаны несколько структур с «кленовыми носиками» — двухъядерными группами Be_2O_6 , а затем продемонстрированы аналогичные группы Li_2O_6 со сдвоенными по общему ребру Li-тетраэдрами. Более того, и в этом случае общее ребро лежит на плоскости симметрии и в середине его центр инверсии, связывающий две группы OH. Соответствующее соединение $2\text{LiOH} \cdot \text{KOH} = \text{KLi}_2(\text{OH})_3$. Несомненно, щелочной (по функции) K здесь находится в достаточно частой для него двенадцатерной координации.

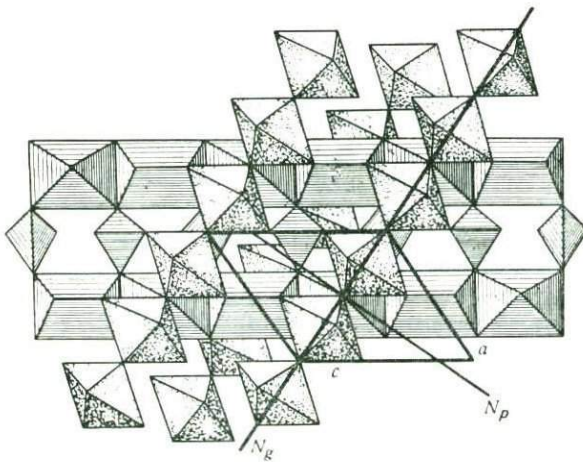
Глава XVI

ТИТАНО- И ЦИРКОНОСИЛИКАТЫ

§ 1. Микро- и макрокристаллография сфена

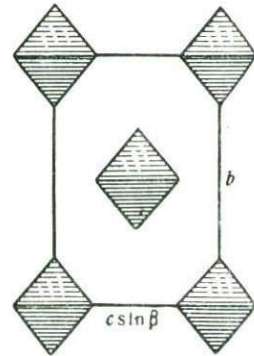
Сфен CaTiSiO_5 — характерный моноклинный минерал как по внешней огранке, так и в шлифах и оправдывает свое название, связанное с клином. Его тонкая структура (рис. 250) представляет собой вытянувшиеся в направлении оси *c* бесконечные и чередующиеся (торцами) в шахматном порядке колонки из Ca-призм (с добавочной седьмой вершиной). Эти колонки связаны между собой «бусами» из Si-тетраэдров, нанизанными между колонками в том же направлении по оси *c*, но непосредственно между собой Si-тетраэдры не соединяются. Под углом, почти точно равным 60° , Ca-колонки перекладываются цепочками из связанных вершинами Ti-октаэдров, но только отдельные ребра этих октаэдров параллельны оси *c*.

Колонки из Ca-полиэдров, между которыми перекинуты Si-тетраэдры, определяют внешние характеристики кристалла. По (110), т. е. вдоль направления наиболее плотных плоскостей из поставленных торцами Ca-колонок



250

Рис. 250. Структура сфена с выделенной элементарной ячейкой и оптическими осями



251

Рис. 251. Торцовый разрез структуры сфена, перпендикулярный к оси a . Выделены Са-призмы

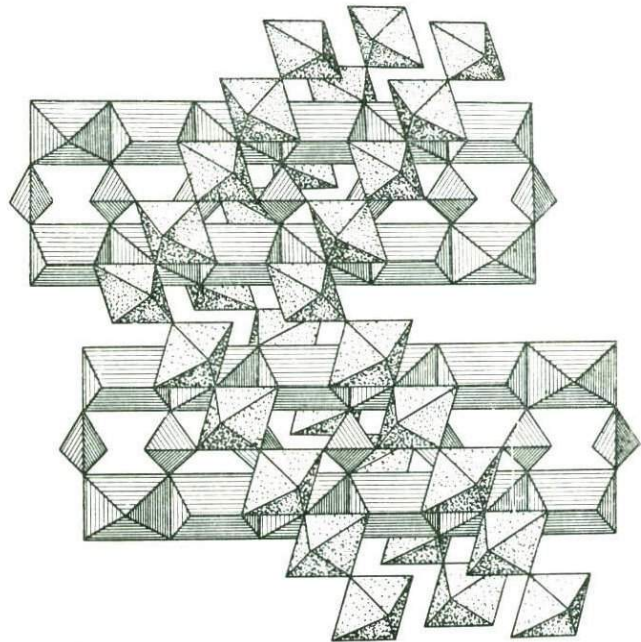


Рис. 252. Двойник сфена по (100)

252

(рис. 251), проходит главная спайность кристаллов сфена, и эта же форма $m = (110)$ является преобладающей во встречающихся столбчатых кристаллах сфена. Вторая спайность минерала по (100) параллельна второй по плотности из поставленных торцами Са-колонок, причем та же плоскость (100) является главной гранью в таблитчатых кристаллах, а также служит двойниковой плоскостью в наиболее частом законе двойникования.

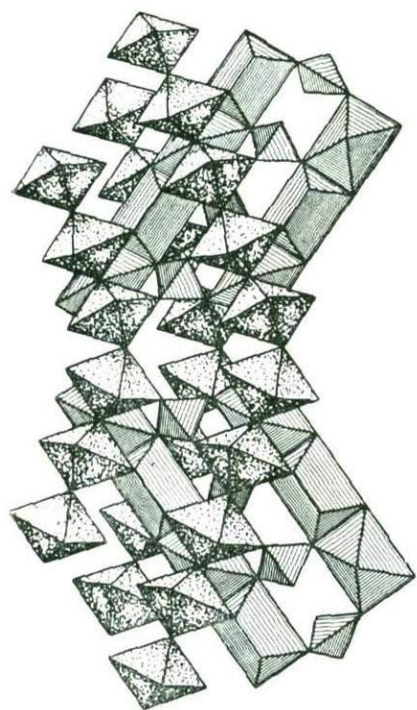


Рис. 253. Двойник сфена по (001)

ческие клетки из Zr и Na-полиэдров, было указано на принципиальную неустойчивость довозерита, который при достаточно благоприятных — «равновесных» — условиях должен переходить в другую форму, вероятно, с цепочечным радикалом $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$. Этот радикал был бы результатом конденсации «берилловых» колец $[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$ после выхода из тетраэдров шести гидроксидов в виде трех молекул H_2O . Наше (вместе с В. В. Илюхиным) предсказание оправдалось, но, конечно, в несколько иной форме. Выделение из кольцевого радикала $[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$ трех гидроксидов, прихватывающих еще три атома H из соседних гидроксидов, а всего трех молекул H_2O , очевидно, не так просто, и поэтому из кольца удаляется целая (диорто)группа $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ с центральным (между двух атомов Si) атомом O и со всеми шестью гидроксидными группами. По уравнению $[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6] - \text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ остается в виде радикала $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, который и характеризует вновь открытый Na-цирконосилкат — власовит:



Подробный структурный анализ показал, что цепочечный радикал $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ не повторяет амфиболовую ленту, но представляет собой новый бесконечный в одном измерении кремнекислородный радикал, промежуточный между цепочкой и лентой. На рис. 254, сопоставлены схемы двух радикалов с формулой $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$. Амфиболовая лента образуется из шестерных колец, цепочка-лента

Косо идущие цепочки из более тяжелых катионов Ti определяют основные оптические свойства сфена: почти точно параллельно осям этих цепочек идет ось Ng (см. рис. 250).

Непрерывность Ti-цепочек играет основную роль в явлениях двойникования. Так, основной закон двойникования по (100) мы получим, если произойдет ошибка в цепочке (рис. 252) и один из Ti-октаэдров свяжется со следующим не той вершиной. Параллельность ребер октаэдра Са-колонкам определит удобную плоскость двойникования (100).

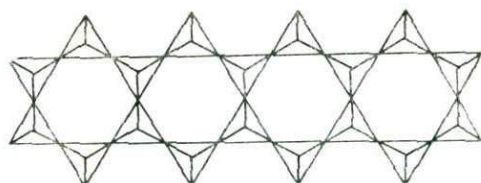
Отсутствие характерно выраженной плоскости двойникования делает менее распространенным второй закон двойникования по (001), связанный с тем, что в цепочке октаэдров один из них повернут относительно предыдущего не в ту сторону (рис. 253).

§ 2. Власовит. Еще один вид цепочечного кремнекислородного радикала $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$

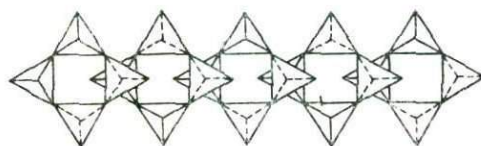
При описании структуры довозерита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$ — цирконосиликата с островными кремнекислородными радикалами $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, точнее $[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$, пойманными в (псевдо) кубиче-

Рис. 254. Схема двух известных бесконечных одномерных кремнекислородных радикалов с формулой (инкремента) $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$:

a — амфиболовая лента с шестерными кольцами, *b* — лента из дискретных четверных колец во влосовите



a



б

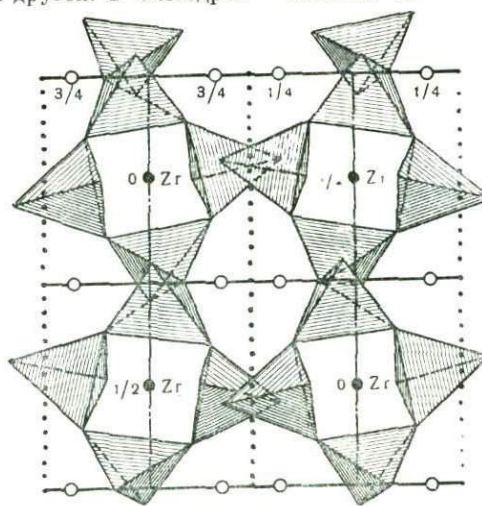
Рис. 255. Структура влосовита. Выделены две расположенные на разных уровнях бокоцентрированной ячейки ленты $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$.

Пунктиром показаны клиноплоскости скольжения, вдоль которых простираются кремнекислородные ленты. Катионы: 1 — Na, 2 — Zr

Рис. 256. Вид структуры влосовита с лестницей из цепочек $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$.

Показаны две ячейки, цепочки проходят вдоль диагонали грани *ac* из одного угла в другой. В октаэдрах — катионы Zr

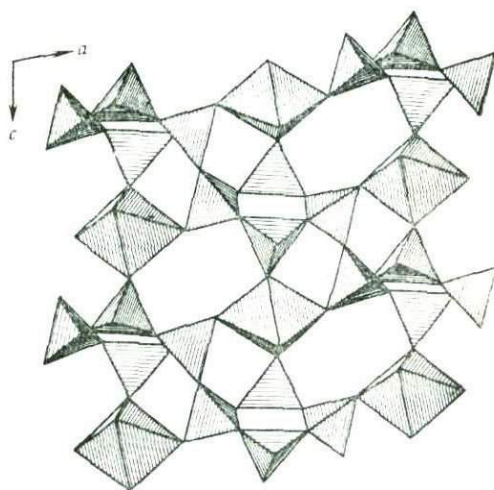
254



255

○ 1

● 2



256

во влосовите — из четверных колец, которые по ступенчатому мотиву «налезают» одно на другое вдоль диагонального направления $(10\bar{1}1)$.

В лозозерите каждые две диортогруппы Si_2O_7 сцеплены парой дискретных SiO_4 -тетраэдров, один из них соединяет верхние половины Si_2O_7 -групп, другой — нижние. Во влосовите Si_2O_7 -группы соединены двумя парами дискретных тетраэдров на двух высотах с двух сторон не в кольцо, а в бесконечную цепочку. Как эти ленты выглядят в натуре, показывает рис. 255, на котором изображено по два кольца из двух лент, идущих на разных высотах бокоцентрированной моноклинной ячейки. Штрихпунктирные клиноплоскости скольжения служат геометрическими направляющими лент. «Диагональное» $[10\bar{1}1]$ среднее направление ленты отчетливо выступает на рис. 256, на котором, кроме того, выделены Zr-октаэдры. Положения (и высота) Na-полиэдров отмечены на рис. 255 кружками. Сравнение с рис. 256 показывает, что и во влосовите

группы Si_2O_7 вытянуты вдоль ребер Na-полиэдров, последние же между собой связаны плоскостью с вертикальным скольжением (точечная линия), и Na-полиэдры слева и справа от оси колонки равноценны. Власовит — также представитель «Второй главы кристаллохимии силикатов», но группы Si_2O_7 у него вытянуты не вдоль общего направления цепочки (вдоль оси c), а располагаются ступенчато; соединяющие их пары одиночных SiO_4 -тетраэдров играют роль горизонтальных площадок и потому в счет высоты структуры не входят. Параметр c определяется не тремя Si-тетраэдрами, а двумя группами Si_2O_7 , что дает вместо $7-7,3\text{Å}$ значительно больше, а именно $8,52\text{Å}$.

§ 3. Рамзаит

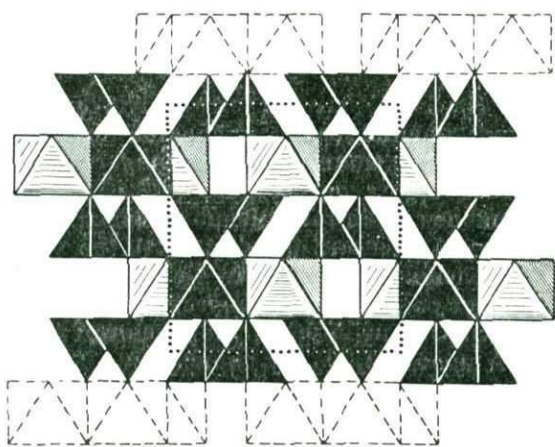
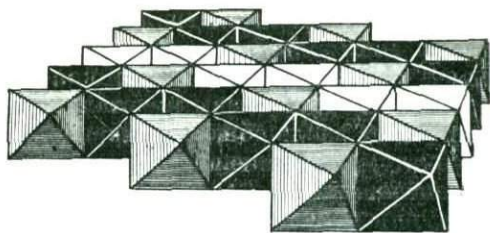
Расшифровка рамзаита $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9 = \text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3[\text{Si}_2\text{O}_6]^*$ этого Na,Ti-силиката — весьма эффектный пример использования закономерностей плотнейших шаровых упаковок для решения структуры ионного соединения с весьма большим по тому времени числом независимых параметров — 22. В связи с этим была желательна независимая с привлечением современной вычислительной техники проверка структуры, для которой фактор расходимости (по координатам 1942 г.) составлял 36,6%. Выделенная в рамзаите метасиликатная цепочка $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ и другие детали сближали рамзаит с классическим метасиликатом — пироксеном — диопсидом $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, но смущал укороченный период вдоль оси цепочки в рамзаите — $5,08\text{Å}$ против $5,25\text{Å}$ у диопсида.

Здесь мы остановимся на кристаллохимических и отчасти на геохимических вопросах. Прежде всего это сходство структуры рамзаита со структурой пироксена — диопсида. В обоих силикатах основой можно считать параллельные (100) слои из катионных полиэдров: Na и Ti в рамзаите, Ca и Mg в диопсиде. В идеализированном виде (правильные октаэдры одинаковых размеров вокруг двух сортов катионов) катионный слой показан на рис. 257. В нем выделяются бесконечные вдоль оси c зигзаги (брукитовые цепочки) из Ti-октаэдров в рамзаите, из Mg-октаэдров в диопсиде. Основные цепочки переложены — «инкрустированы» одиночными Na-октаэдрами и соответственно Ca-октаэдрами. Эти строительные детали разделены брукитовой цепочкой (геометрически — зеркальным отражением Ti-цепочки) из пустых октаэдров и ее инкрустируют те же Na- и соответственно Ca-октаэдры.

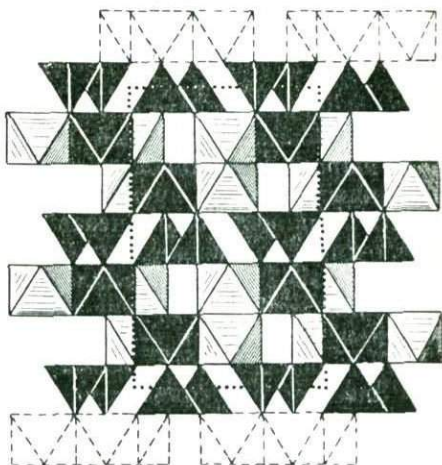
В диопсиде катионные слои из октаэдров одноэтажные, в рамзаите двухэтажные, причем на цепочку из заселенных Ti-октаэдров ложится цепочка из пустых октаэдров и наоборот. Na-октаэдры накладываются друг на друга. Двухэтажные катионные слои (пакеты) в рамзаите и одноэтажные в диопсиде связаны промежуточными (одноэтажными) слоями с метасиликатными цепочками $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ двух ориентаций в каждом слое (рис. 258, а, б). Зигзаги из Mg-октаэдров в рамзаите и Ti-октаэдров в диопсиде служат направляющими для зигзагообразных метаципочек, Si-тетраэдры которых упираются «носиками» в общие атомы O двух Ti- и соответственно двух Mg-октаэдров. Своими основаниями Si-тетраэдры ложатся на днища или крышки пустых октаэдров из соседнего пакета. Между тетраэдрами двух ориентаций, но в одном слое легко увидеть пустые октаэдры (см. рис. 258, а, б), они центросимметричные,

* $a = 14,52$, $b = 8,98$, $c = 5,08\text{ Å}$; федоровская группа $D_{2h}^{14} = Pnca$.

Рис. 257. Катионный слой из плотно упакованных идеальных октаэдров трех сортов в структурах рамзанта — диопсида. Зигзаги из (Ti, Mg)-октаэдров (темные) и их зеркальные отражения из пустых октаэдров проложены одиночными (Na, Ca)-октаэдрами (штриховка)



a



б

Рис. 258. Четырехслойная структура диопсида (а) и шестислойная рамзанта (б) из двух сортов идеальных октаэдров в пакетах, разделенных этажами с метасиликатными цепочками с тетраэдрами в двух ориентациях

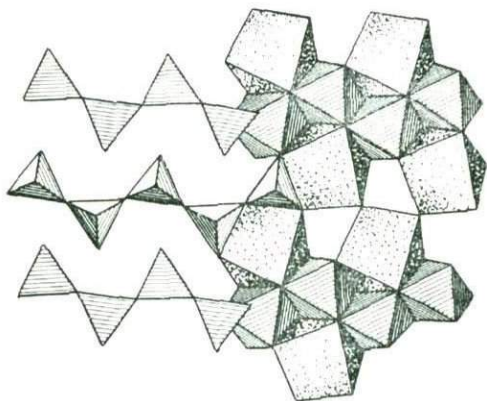


Рис. 259. Реальная структура рамзанта с «распряившимися» метацепочками и с Na-полиэдрами, увеличившими свою координацию до семи

и в одном из них выбирают начало как ромбической ячейки рамзанта, так и моноклинной ячейки диопсида.

Различие в радиусах трех сортов атомов, заселяющих кислородные полиэдры, деформирует идеальную структуру. Мало искажаются Ti-октаэдры (Mg-октаэдры несколько «разбухают»). То же относится к Si-тетраэдрам, но метацепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ распряиваются (рис. 259), хотя и не полностью, т. е. не

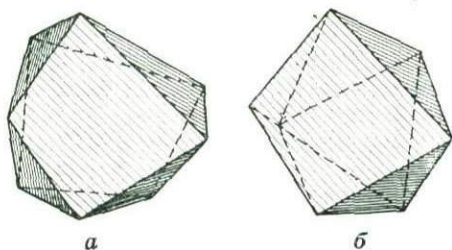


Рис. 260. Катионные полиэдры в диопсиде и рамзаите:

a — Ca-восьмивершинник с двумя псевдоквадратными основаниями (дидельты), *б* — Na-семивершинник с одним псевдоквадратным основанием, а другим — треугольным

трепня крышка, общая для двух Na, остается треугольной, т. е. в диопсиде координация Ca — восьмерная, тогда как «напарник» Ca натрий ограничивается семерной координацией (рис. 260). Во «внутреннем» слое кислородных атомов нет также разворачивающего эффекта распрямляющихся кремнекислородных цепочек. По известному правилу Паулинга общая грань у двух заселенных полиэдров должна быть уменьшенных размеров и от нее катионы отходят, тогда как расширение противоположных граней приблизительно до квадратов позволяет катионам Na удалиться друг от друга до 3,01 Å против 2,42 Å — расстояния между центрами двух идеальных октаэдров в структуре с параметрами рамзаита.

В свете принципа максимальной приспособляемости Si-мотивов к более «фундаментальным» архитектурным деталям минерала элементарно просто решается вопрос о неодинаковости периодов вдоль оси кремнекислородной цепочки. В диопсиде цепочка $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ опирается на брукитовые зигзаги из октаэдров вокруг атомов Mg с ионным радиусом 0,78 Å, в рамзаите — на аналогичные зигзаги из октаэдров вокруг более мелких атомов Ti с радиусом 0,64 Å. Разнице в 0,14 Å достаточно хорошо соответствует сокращение периода приспособляющейся цепочки на 0,17 Å.**

Как показывают рис. 258, *a, б* и как это отражено в развернутой формуле $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9 = \text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3[\text{Si}_2\text{O}_6]$, особенность рамзаита по сравнению с диопсидом состоит в том, что треть атомов O, входящих в формулу, не участвует в кремнекислородном радикале (это — средние атомы O пакета, соединяющие между собой два чисто катионных этажа). Было сказано, что от этих атомов O отталкиваются катионы Na, поскольку они образуют общую грань для двух катионов Na. Наоборот, к тем же атомам O приближаются атомы Ti, (Ti—O = 1,85 Å против среднего 1,99 Å), чтобы исправить недостаток сходящихся

до угла 180° между продолжающимися друг друга ребрами соседних Si-тетраэдров, а до угла 150° (против 120° в идеальной плотнейшей упаковке)*.

Более крупные атомы Na в рамзаите и Ca в диопсиде увеличивают свою координацию, вводя в нее через крышки пустых октаэдров атомы O от Na(Ca) из параллельных инкрустированных цепочек (см. рис. 257 и 259). В результате у Ca в диопсиде обе крышки его полиэдра становятся примерно квадратными (Ca-полиэдр будет томсоновским, закрученным, кубом), в рамзаите это изменение претерпевают только наружные крышки спаренных Na-полиэдров; внутренняя крышка, общая для двух Na, остается треугольной, т. е. в диопсиде координация Ca — восьмерная, тогда как «напарник» Ca натрий ограничивается семерной координацией (рис. 260). Во «внутреннем» слое кислородных атомов нет также разворачивающего эффекта распрямляющихся кремнекислородных цепочек. По известному правилу Паулинга общая грань у двух заселенных полиэдров должна быть уменьшенных размеров и от нее катионы отходят, тогда как расширение противоположных граней приблизительно до квадратов позволяет катионам Na удалиться друг от друга до 3,01 Å против 2,42 Å — расстояния между центрами двух идеальных октаэдров в структуре с параметрами рамзаита.

* Угол SiOSi ~ 140°, т. е. имеет «нормальное» значение, компромиссное между «квантовохимическим» 109° и «кулоновским» 180°.

** Радиусы взяты по В. Гольдшмидту (по более поздним данным они: Mg — 0,72 и Ti — 0,60 Å). В Na(Zn, Cd)-чкаловите, где метацепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ «висячие» и опираются лишь на одиночные Zn-тетраэдры, период (звено из двух тетраэдров) 5,14 Å; в виноградите метацепочки также опираются на Ti-зигзаги брукитового типа и период 5,21 Å, но здесь Ti-октаэдры не имеют возможности сокращать свои ребра, как в рамзаите.

на этих атомах O валентных усилий из-за неучастия в их балансе мощных Si атомов $\div \frac{4}{6} + \frac{4}{6} = \frac{1}{3}$ плюс малое количество ($\sim \frac{2}{7}$) от двух катионов Na. От атомов O, общих для одного Si и двух Ti, т. е. от O с избыточным балансом плюсов ($\frac{4}{4} + 2 \cdot \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$) отдаляются атомы и Ti, и Si (Ti — 2,16 Å против среднего 1,99 Å, Si — 1,69 Å против среднего 1,63 Å).

Любопытно сопоставление кристаллогеометрических особенностей двух структур. В диопсиде хорошо представлена кубическая упаковка атомов O, четыре ее слоя при характерном моноклинном угле 71—72° («теоретический» 70°30'); все кислородные плоскости характеризуются буквой *k* (тетраэдры ложатся гранью на октаэдры, заселенные и пустые). В рамзаите с шестислойной «рамзаитовой» упаковкой ...*kkkkk*... внедрившийся слой *g* отмечает атомы O, общие для двух катионных слоев; последние соединены по закону октаэдр на октаэдр, что уже отмечено для Na, а Ti-октаэдры ложатся общей гранью на пустые и обратно. После дифференциации полиэдров на заселенные атомами Ti и Na и на пустые плоскость *g*, бывшая зеркальной в чисто шаровой упаковке, становится в рамзаите плоскостью клиносколжения *n*. В ней лежат параллельные оси *c* (оси кремнекислородных цепочек) 2-ные поворотные оси, совпадающие с геометрической высотой O-треугольника, общего для двух Na-полиэдров, т. е. эти двойные оси переводят (кристаллографически) один атом Na в другой.

Выше отмечалось, что в идеализированной структуре одни и те же Na-октаэдры инкрустируют как брукитовые зигзаги из Ti-октаэдров, так и зигзаги из пустых октаэдров. Иногда удобно увидеть в структуре черно-белую симметрию, как например, в известном мотиве $Mg(OH)_2$ — $Ca(OH)_2$, где в единой плотнейшей упаковке чередуются полностью заселенные слои из октаэдров и полностью пустые, и говорить о цветной — черно-белой зеркальной плоскости, их связывающей. Если в структуре рамзаита брукитового типа зигзаги из Ti-октаэдров считать черными, зигзаги из пустых октаэдров — белыми, Na-полиэдры — серыми, то видно, что федоровская клиноплоскость *n* одновременно становится «шубниковской» черно-белой зеркальной плоскостью *m'*. Такая же цветная — черно-белая — зеркальная плоскость, параллельная (010), связывает катионы из разных этажей: Ti — с пустыми, а серые Na ею пересекаются.

Эту же черно-белую зеркальную плоскость можно увидеть в этаже из Si-тетраэдров, но здесь среди пустых тетраэдров нужно выделить пустые белые и пустые серые. С точки зрения кристаллографической теории групп агентом, превращающим плоскость *n* в *m'*, является косая черно-белая трансляция *i'*, которая в каждом слое связывает черный (заселенный) октаэдр с пустым, а серый переводит в серый же. Помня, что $i' = (b + c)'$, и «множая» на эту трансляцию две другие плоскости федоровской группы рамзаита, находим, что параллельно (001) плоскость *c* чередуется с цветной *m'*, а параллельно (010) плоскость *a* — с «цветной» (черно-белой) *m'*. Федоровской группе *Pnca* «сопутствует» шубниковская черно-белая $P_A n(m')c(m')a(n')$.

§ 4. Виноградовит

Параметры игольчатых кристаллов моноклинного Na-титаносиликата виноградовита $Na_4Ti_4[Si_2O_6]_2[Si_4O_{10}]O_4 \cdot nH_2O$ $a = 5,35$, $b = 8,56$, $c = 24,22$ Å; $\beta = 101^\circ$; бокоцентрированная федоровская группа — $A2/a = C_{2h}^6$. Вся архитектура виноградовита, переплетенные в ней три основные мотивные детали, подчинены кратчайшему размеру по оси иголки $a = 5,35$ Å, характерному для обычных пироксенов. Параллельно этому направлению в виноградовите, действительно, тянутся две пироксеновые цепочки (четыре на полную центрированную ячейку, они полярны и энантиоморфные пары связаны центром симметрии) с нормальной метасиликатной формулой $[Si_2O_6]_\infty$. Свободными

«носиками» метацепочки опираются на зигзаги из Ti-октаэдров, связанных боковыми ребрами, аналогично тому, что имеем в рамзаите $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9 = \text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ (5,09, 8,57 Å).

Новой чертой, характерной пока только для виноградовита, является вторая мотивная деталь, а именно подчиняющиеся тому же параметру $a = 5,35$ Å, но не связанные с пироксеновыми цепочками (т. е. не имеющие с ними общих атомов) кремнекислородные ленты $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$. Эти ленты, т. е. сдвоенные цепочки, получаются в результате конденсации (псевдоплоскостью симметрии) двух пироксеновых цепочек; но если в хорошо известных амфиболовых лентах в подобной конденсации участвует лишь каждый второй тетраэдр пироксеновой цепочки ($2[\text{Si}_2\text{O}_6] - \text{O} = [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$), то в виноградовитовых лентах в конденсации заняты все тетраэдры: $2[\text{Si}_2\text{O}_6] - 2\text{O} = [\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$. Тем же диметасиликатным отношением $4 : 10 = 2 : 5$ характеризуются кремнекислородные ленты в эпидидимите — эльпидите и силлиманите — муллите, но в первых двух на период повторяемости приходится три пары тетраэдров: $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$, а во вторых двух только одна пара: $[\text{Z}_2\text{O}_6]_\infty$, где $\text{Z}_2 = \text{Si} + \text{Al}$. Виноградовитовая лента заполняет брешь между двумя ранее установленными «разновидностями» диметасиликатных лент, которые воспроизведены на рис. 261, а, б, в. Если ленты $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$ и $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$ «в профиль» подобны «метагерманатной» $[\text{Si}_1\text{O}_3]_\infty$ и волластонитовой $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$ цепочкам, то виноградовитовая лента $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$ в профиль повторяет пироксеновую цепочку $[\text{Si}_{1+1}\text{O}_6]_\infty$.

Вдоль длинной оси c (но не оси вытянутости) характерные детали трех сортов — две силикатные и одна титановая — располагаются тремя дискретными слоями (шесть на полную центрированную ячейку): метацепочки (две), колонки из Ti-октаэдров, диметаленты (рис. 262). Последний слой наиболее разреженный (одна диметалента), и между кремнекислородными лентами остаются просторные ($\sim 4 \cdot 4$ Å²) каналы, заполненные цеолитной водой. Менее широкие каналы образуются в слое между Ti-октаэдрами, но именно здесь молекулы H_2O «переложены» катионами Na, повторяя то, что характерно для цеолитов группы натролита.

До сих пор одновременное вхождение в минерал двух разнородных кремнекислородных радикалов было известно только для эпидота — цоизита (ортита) и предположительно для везувиана, где в единой структуре чередуются независимые островные (конечные) ортогруппы $[\text{SiO}_4]$ и диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В виноградовите перед нами первый случай совместного участия в единой структуре двух независимых бесконечных в одном измерении радикалов — метацепочек $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ и диметалент $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$. Подчинение ведущей архитектурной детали — титановой цепочке $[\text{Ti}_2\text{O}_4]_\infty$ с периодом повторяемости 5,35 Å делает оба бесконечных (в одном измерении) кремнекислородных радикала представителями «Первой главы кристаллохимии силикатов».

Зигзаги из двух сортов каналов с цеолитной водой определяют совершенную спайность (010) дощатых иголок виноградовита. Любопытны оптические свойства виноградовита. Цепочки трех сортов, параллельные [100], должны бы сделать виноградовит положительным, но метацепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ совместно с Ti-колонками образуют мощные стенки, которые, как и в рамзаите, склоняют чашу весов в отрицательную сторону с $n_g - n_p = 0,030$.

Сравнение формул рамзаита и виноградовита, а также параметров их ячеек показывает, что при выветривании первого полностью сохраняется

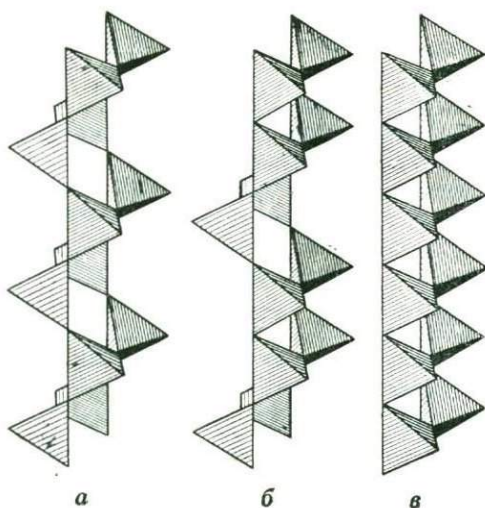
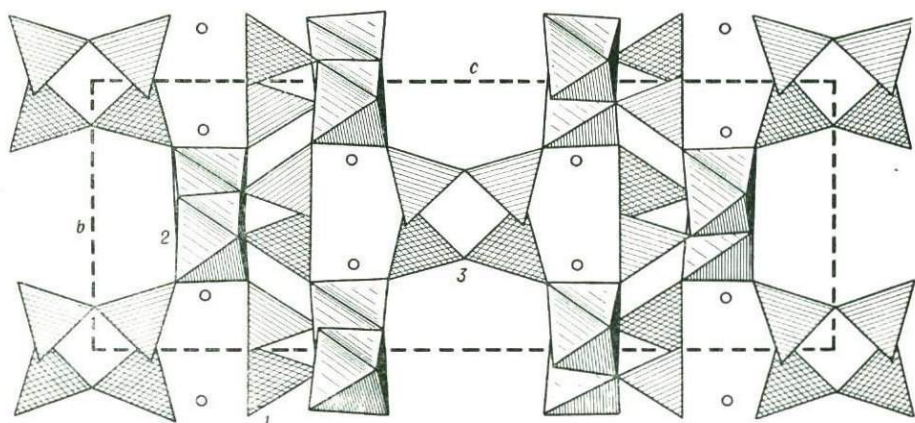


Рис. 261. Три разновидности диметасиликатных лент:

a — виноградовитовая $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_{\infty}$, *б* — эпидидимитовая — альпидитовая $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_{\infty}$, *в* — силлиманитовая $[\text{Z}_2\text{O}_8]$, где $\text{Z}_2 = \text{Si} + \text{Al}$

Рис. 262. Послойное чередование в виноградите трех основных архитектурных мотивов (слева направо): пироксеновые цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (1), колонки из связанных боковыми ребрами Ti-октаэдров (2), диметациепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_{\infty}$ (3). Далее — повторение трех слоев со смещением на полтрансляции *b* в соответствии с центрированной решеткой. Кружки — атомы Na



SiO_2 и вдвое уменьшается количество $\text{Ti} + \text{Na}$, заменяемых на H_2O . Два одинаковых параметра определяют сохранение связи (прорастания, нарастания) вторичного (выветрелого) виноградита с первичным рамзантом.

§ 5. Эвдиалит

Ярко окрашенным, часто хорошо ограненным кристаллам «лопарской крови» — Na-, Ca-, Fe-цирконосилката эвдиалита принадлежит одно из центральных мест в минералогии и геохимии циркония. В Ловозерском и Хибинском щелочных массивах минералы группы эвдиалита могут быть породообразующими в пегматитах.

Несмотря на обилие минералогических работ со значительным числом химических анализов, до последнего времени не было установленной химической формулы эвдиалита. Более или менее общепринятой формуле

Таблица 10

Химический состав структурно исследованного эвдиалита

Компоненты	Содержание, вес. %	Компоненты	Содержание, вес. %
SiO ₂	50,14	MnO	0,60
TiO ₂	0,46	SrO	0,47
ZrO ₂	11,83	TR ₂ O ₃	0,57
Al ₂ O ₃	0,07	(Ta, Nb) ₂ O ₅	0,37
Fe ₂ O ₃	0,50	H ₂ O ⁻	0,12
FeO	5,32	H ₂ O ⁺	1,07
MgO	0,24	S	0,04
CaO	11,18	Cl	1,82
Na ₂ O	14,06	O(=Cl ₂)	0,41
K ₂ O			
	1 39		С у м м а 100,66

(Na, Ca, Fe)₆Zr[Si₃O₉]₂(OH, Cl) с семью катионами перед метасиликатным радикалом противопоставлялась формула с шестью катионами и с дефектным анионным радикалом (ксонотлитовым?) (Na, Ca)₅Zr[Si₆O₁₇]; при этом предполагалось, что катион Fe «спрятан» в катионе Zr. Кристаллохимиков беспокоило то обстоятельство, что в ромбоэдрическом эвдиалите с 6-ной зеркальной осью число атомов Si в ячейке кратно четырем (?). В основном же задержка решения структуры почти на 35 лет определялась весьма большими параметрами гексагональной ячейки: $a = 14,25 \text{ \AA}$, $c = 30,02 \text{ \AA}$ (1).

Опишем вкратце результаты наконец удавшейся Институту кристаллографии структурной расшифровки эвдиалита; его развернутая формула, по И. Д. Борнман-Старынкевич, (Na, Ca, Sr, TR, K)₂₁₋₂₂(Zr, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn, Mg, Ti, Al, Nb)₆Si₂₅₋₂₆O₇₅₋₇₆(OHCl)₂.

В табл. 10 приводятся точные цифры химического анализа исследованного образца эвдиалита. Сложные соотношения катионных и анионных составляющих в структуре эвдиалита выступают более четко при послыном ее описании (вдоль 3-ной оси, хотя спайность, перпендикулярная этой оси, весьма несовершенная). По аналогии с обычными слоистыми силикатами основной цирконосиликата эвдиалита можно считать слой из октаэдров ZrO₆. Они непосредственно друг с другом не соприкасаются, но связаны атомами Na в сердечник трехслойного пакета *. Его с двух сторон («сверху и снизу» по 3-ной оси) прикрывают, бронируют кремнекислородные кольчуги, разрывающиеся на одноэтажные островные метасиликатные кольца двух сортов: тройные [Si₃O₉] и впервые обнаруженные в эвдиалите девятимерные [Si₉O₂₇]. Вот каким образом обернулась кратность четырем числа Si-тетраэдров в ячейке эвдиалита (не 12, а 9 + 3!). На рис. 263 показан Zr-сердечник трехслойного пакета и его верхняя кремнекислородная броня: тройное кольцо в центре одной половины элементарного ромба и девятимерное — в другой половине. В этом последнем чисто кристаллографически различаются внутренняя тройка — «ортотетраэдров» —

* Подобный сердечнику из Na, Ti-октаэдров в ломоносовите — мурманите или Ca, Na, Zr, Ti-сердечнику в розенбуштите.

и наружная тройка — «диортотетраэдров»*. Три «диортогруппы» от трех соседних $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ окаймляют в вершинах элементарного ромба крупные разрывы кремнекислородной брони.

Как и в обычных слоистых силикатах, кремнекислородные тетраэдры из колец $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ упираются в Zr-сердечник «носиками», тогда как между основаниями этих Si-тетраэдров из соседних пакетов располагаются катионы Ca в роли, подобной роли катионов K в слюдах или Ca в хрупкой слюде — маргарите. Ca-октаэдры сгруппированы в шестерные кольца, которые с двух сторон «сверху и снизу» вдоль 3-ней оси (зеркальной 6-ной) прикрыты кольцами $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (рис. 264). В своем слое Ca-шестиугольники также через одиночные Fe-полиэдры соединены в ажурную катионную сетку. Что касается девятерных колец, то в отно-

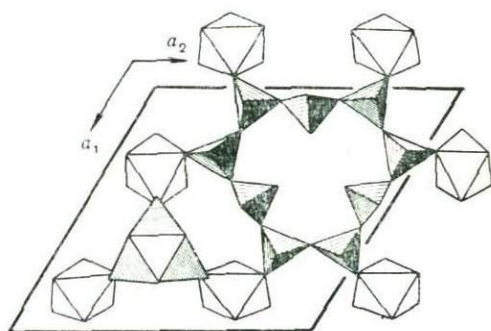
* Соответственно формулу девятерного кольца можно представить в виде $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_3$, т. е. увидеть в нем волластонитовую цепочку $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$, разорванную на дискретные кольца.

Рис. 263. Структура эвдиалита.

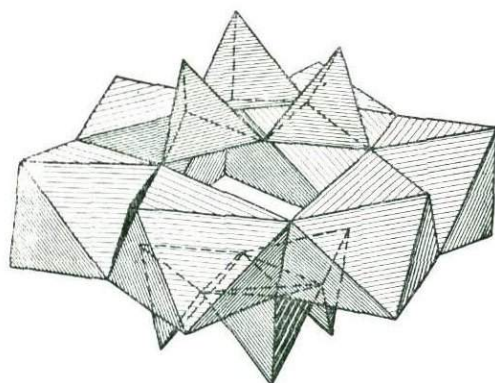
Zr-сердечник (октаэдры) трехслойного пакета и его верхняя кремнекислородная броня, разорванная на кольца: тригональные $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (в центре одной половины элементарного ромба) и девятерные $[\text{Si}_9\text{O}_{27}] = [\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_3$ (в центре второй половины того же ромба). В вершинах ромба — крупные разрывы (полости) кремнекислородной брони

Рис. 264. Удлиненные цеолитные полости эвдиалита разделяются пробками — шестерными кольцами из Ca-октаэдров, которые с двух сторон одеты тройными кремнекислородными кольцами

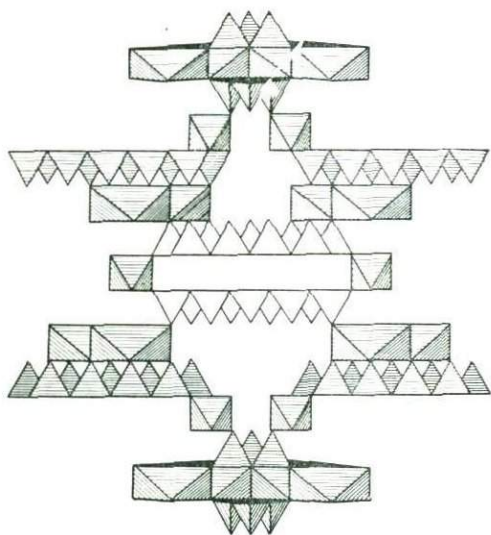
Рис. 265. Протягивающаяся вдоль оси $\bar{3}$ гирлянда «обменных» цеолитных полостей в эвдиалите



263



264



265

шении Zr, Na-сердечника они оказываются над щелочными катионами Na и потому обращены к ним основаниями Si-тетраэдров (рис. 265) и «носиками» к более зарядным катионам Ca и Fe.

Вдоль периода $c = 30,02 \text{ \AA}$ (по 3-ней оси) три трехслойных Si, Zr-, Si-пакета разделены тремя Ca-, Fe-, Na-катионными слоями. $3 \cdot 4 = 12$ этажей связаны (геометрически) косыми трансляциями ромбоэдрической ячейки, т. е. на каждую 3-нюю ось ячейки, изображенной на рис. 265, нанизаны два девятерных кольца, связанных центром симметрии в середине оси c , и также связанная центром симметрии (внутри Ca-шестиугольника) пара тройных колец. Между девятерным и тройным кольцами (на $1/4$ и $3/4$ оси c) находятся крупные разрывы брони.

Таким образом, в структуре эвдиалита вдоль (каждой) 3-ней оси имеется гирлянда полостей разных размеров и конфигураций для включения прочих компонентов (см. рис. 265).

Эвдиалит — продукт щелочной магмы и его структура принимает в себя весьма значительные количества атомов Na. В слое с Zr-октаэдрами размещается вдвое большее число атомов Na и такое же их количество — в слое с кремнекислородными кольцами; этим самым с помощью еще трех атомов H достигается полная нейтрализация эвдиалитового каркаса: $\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3 \times [\text{Si}_3\text{O}_9]_2 [\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$ без добавок и компенсаций.

Крупные полости на $\bar{3}$ -ных осях делают эвдиалит фельдшпатидоподобным цеолитом * с уже отмеченными выше неувязками в химической формуле различных образцов эвдиалита. Три Na-полиэдра из Zr-сердечников и три из слоя с Si-кольцами сходятся в общей вершине на $\bar{3}$ -ной оси среди раздува, соответствующего разрывам кремнекислородной кольчуги. Расстояния от этой вершины до шести атомов Na могут меняться, и в ней удобно размещаются то гидроксил OH, то более крупные атомы Cl (как в содалите). Таких положений два на единственной 3-ней оси в ромбоэдрической ячейке с приведенным «основным» материальным содержанием **.

Из девяти атомов O в тройных кольцах и 24 атомов O в девятерных $3 + 9$ участвуют каждый в двух Si-тетраэдрах, остальные входят в ближайшее окружение либо одного атома Si и одного Zr, либо одного Si и двух двухвалентных атомов Ca и Fe. Баланс валентности не выдержан у трех внутренних в девятерном кольце анионов, которые в приведенной выше формуле каркаса обозначены гидроксильными как связанные только с одним атомом Si. Расстояния этих вершин от $\bar{3}$ -ной оси могут легко варьировать при небольшом повороте Si-тетраэдров вокруг соответствующих сторон кислородного девятиугольника (см. рис. 263). Приближение активных вершин трех Si-тетраэдров к $\bar{3}$ -ной оси с образованием треугольника со стороной, близкой к $2,65 \text{ \AA}$, позволяет основному каркасу эвдиалита принять в частное положение на $\bar{3}$ -ной оси дополнительный атом Si ***, который для завершения своего тетраэдра привлекает на ту же $\bar{3}$ -ную ось добавочный анион (OH) с одновременным удалением трех протонов H

* Этот цеолитный характер отразился в его названии, подчеркивающим легкую разлагаемость эвдиалита перед паяльной трубкой по аналогии с цеолитами.

** Их шесть в гексагональной ячейке.

*** В формуле эвдиалита это и будет тем 25-м атомом Si, на котором всегда настаивала И. Д. Борнеман-Старынкевич, рассчитавшая весьма большое число точных анализов этого цирконосиликата.

из основания своего тетраэдра (для баланса валентностей: $3\text{H}^{1+} \rightarrow \text{Si}^{4+} + (\text{OH})^{1-}$). Девятерное кольцо, усложненное «цеолитным» Si-тетраэдром превращается в плоский гроздевой (соро) радикал $\text{Si}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})$. В ромбоэдрической ячейке с 24 атомами Si — два девятрных кольца, и таким образом в нее дополнительно (в «боковую цепь», по В. И. Вернадскому, в «цеолитном» порядке) могут войти до двух (25-й и 26-й) атомов Si.

Гирлянда полостей, тянущихся вдоль $\bar{3}$ -ной оси *, через каждые 12 слоев «перетягивается» центросимметричными кольцами из шести Ca-октаэдров, которые сверху и снизу закрыты (см. рис. 264) кольцами $[\text{Si}_3\text{O}_9]$. Такие пробки завершают с двух концов гирлянду полостей. Между соседними же тройными кольцами, т. е. в центре Ca-шестиугольника, образуется полость, по объему соответствующая одному крупному катиону К. В вытянутой длинной полости, которая разбивается на две половины внутренними Si-тетраэдрами («ортотетраэдрами») девятрного кольца, легко поместить помимо двух добавочных атомов Si еще два Cl (OH) и два Na. Цеолитоподобная природа эвдиалита проявляется, в частности, в большой подвижности центральных тетраэдров в девятрном кольце, что позволяет опираться на три «неразделенных» O(OH) то добавочным Si, то катионам с радиусом, приблизительно равным 1 Å, т. е. Na, Ca и редкоземельным.

Таким образом, химическая формула основного каркаса эвдиалитового цеолита ** $\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Zr}_3\text{Fe}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$ в результате использования гирлянды пустот вдоль $\bar{3}$ -ных осей существенно усложняется «боковыми группами» (В. И. Вернадский), варьирующими вплоть до A_5X_{10} , причем из пяти возможных добавочных катионов до двух могут быть атомами Si. Замещение «ожидающих» позиций на $\bar{3}$ -ной оси в основном статистическое, как и более обычное «изоморфное» (Si — Al, Ca — Na) в самом основном каркасе. Но именно первый род (например, вторжение Si только в верхние половины длинных полостей) нарушает максимальную (голоэдрическую) ромбоэдрическую симметрию: не $R\bar{3}m$, но $R3m$.

Была отмечена функциональная связь эвдиалита с рядом цирконосиликатных монообменников. Интересно, что среди природных продуктов разрушения эвдиалита катаплет $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наследует только тройные кремнекислородные кольца, тогда как для лозозерита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6$ характерны волластонитовые цепочки, сомкнувшиеся в кольца, но не девятрные $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_3$ а шестерные $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_2 = [\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

* В примитивной ячейке только одна, но их три в обычно используемой (см. рис. 263) гексагональной ячейке.

** Или одного из ионообменников, в роли которых синтезируются преимущественно цирконосиликаты, не имеющие природных аналогов.

Глава XVII

СТРУКТУРЫ ТИТАНОСИЛИКАТОВ
С КРУПНЫМИ КАТИОНАМИ

§ 1. Ва, Fe-титаносиликат — бафертисит

Проблема цирконо-, титано-, ниобо-, титаносиликатов давно тревожит минералогов и кристаллохимиков. В структурно расшифрованных (цирконе), колумбите, перовските, рамзаите, ловените, велерите, розенбушите, сейдозерите, ринките архитектурная роль указанных «цветных» элементов в координационных октаэдрах казалась настолько близкой к роли располагающихся также в октаэдрах не только средних по радиусу катионов Mg, Fe, Al, но и более крупных Ca, Na, K, что оправдывалась тенденция не делать ударения на их различиях и считать цирконаты, титанаты и другие минералы просто двойными окислами, а силикаты — «солями» катионов, в списки которых, кроме Ca, Na, K, Ba, на равных правах попадают Zr, Ti, Nb, Ta*.

В структуре бафертисита**, расшифрованной до конца лишь в начале 1963 г., показана чисто анионная (анионообразовательная) функция Ti, который в бафертисите строит вместе с Si комплексный анион, и хотя при этом атомы Ti остаются в октаэдрах, но в архитектурно-«инженерном» отношении они играют роль, резко отличную как от роли Ba, так и Fe.

Структура бафертисита весьма напоминает структуру слюды: это стопа из бесконечных в двух измерениях трехслойных пакетов (рис. 266, а, б), в каждом из которых средний слой — сплошная стенка из Fe-октаэдров, вполне аналогичная такой же стенке из октаэдров в лепидомелане и Mg-Fe стенке в биотитах. Этот «железный сердечник», как и в слюдах, с двух сторон одет «анионными» кольчугами — сетками из атомов Si в тетраэдрах и атомов Ti, остающихся в октаэдрах, в каких мы привыкли видеть Ti в большинстве проанализированных структур с Ti. Тем не менее в единой Si-, Ti-сетке легко выделяются и дискретные диортогруппы Si_2O_7 , т. е. формально бафертисит может занять свое место среди диортосиликатов (рис. 267). Угол Si — O — Si в группе Si_2O_7 , как и в большинстве диортосиликатов, не 180° , а $140-150^\circ$.

Между трехслойными пакетами, в частности между шестиугольными окнами двух кольчуг располагаются крупные катионы Ba (см. рис. 266, а, б), подобно тому, как это имеет место в слюдах. Роль катионов Ba одинакова с ролью катионов K в обычных слюдах и Ca в маргарите и брандизите. Но как особенную черту слюдоподобного бафертисита нужно отметить, что в нем прослаивающиеся катионы Ba в своей плоскости «разбавляются» анионами O, (OH), т. е. теми кислородными вершинами Ti-октаэдров, которым приходится «вылезть» наружу (см. рис. 266, а) из двух кольчуг, одевающих основной пакет. Аналогичные трехслойные пакеты с Mg, Fe, Mn-сердечниками между двумя

* Это отразилось в том, что пять последних в нашем списке структур были подчинены «головной» структуре кюспидина — чисто Ca-силиката, из которого пять цветных получаются в результате (почти без нарушения плана) замены Ca (Na) в половине октаэдров на цветные катионы.

** Минерал, открытый китайско-советской экспедицией в Китае, а вскоре после этого и в СССР и получивший название по своему химическому составу.

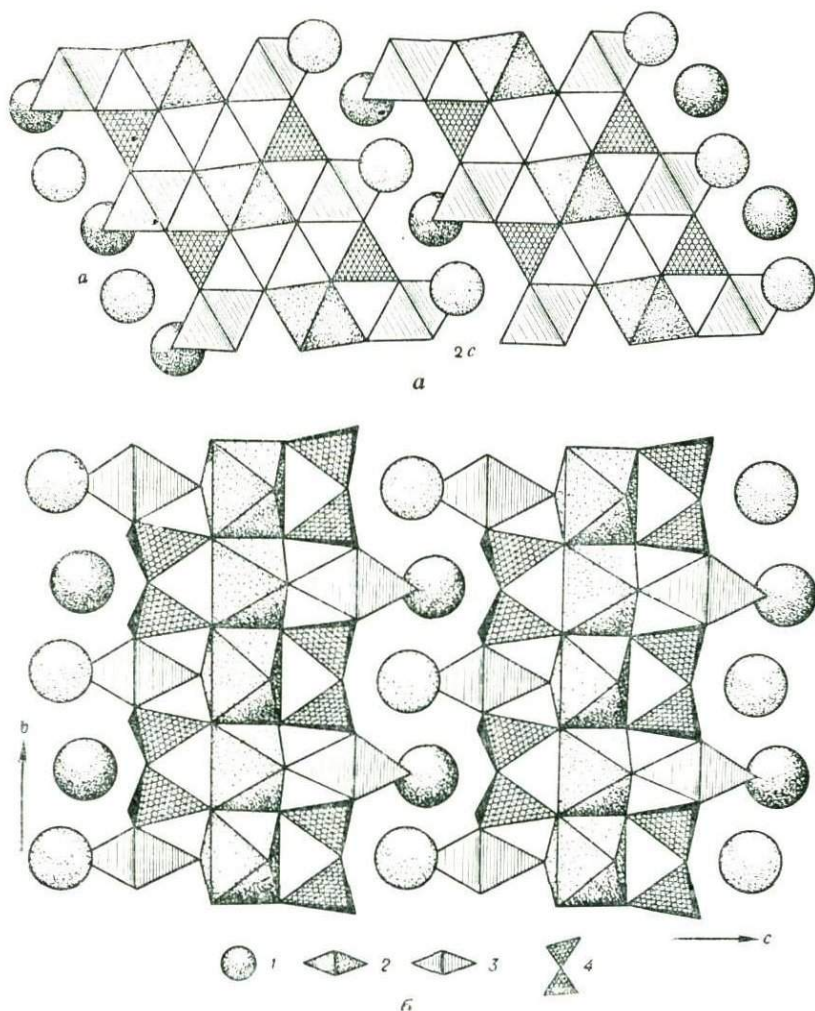


Рис. 266. Структура бафертисита:

a, б — стопа из слюдоподобных пакетов, прокладываемых крупными Ва-катионами.
Катионы: 1 — Ва, 2 — Fe, 3 — Ti, 4 — Si

кольчугами из Si-тетраэдров и Ti-октаэдров установлены китайскими исследователями в астрофиллите (рис. 268).

Расстояние между средними плоскостями пакетов в бафертисите $c \cdot \sin \beta = 10,8 \text{ \AA}$, т. е. оно близко к обычному, характеризующему слюды. Как в слюдах и хлоритах, в бафертисите хорошо проявлена спайность по базису (001).

Оптические свойства бафертисита в основных чертах повторяют свойства слюд: это, в частности, $2V < 0$ и двупреломление, близкое к таковому у биотита.

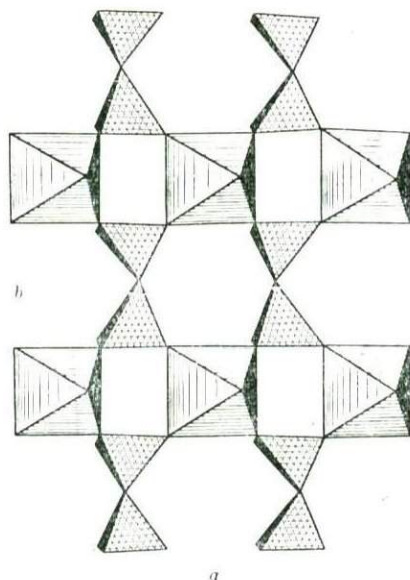
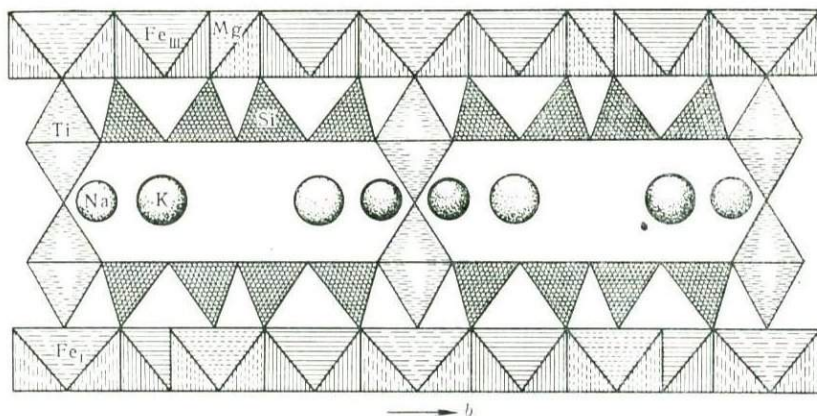


Рис. 267. Строение паружной кольчуги трехслойного пакета из диортотруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и одиночных Ti-октаэдров в бафертисите

Рис. 268. Кристаллическая структура астрофиллита: двойные Ti-октаэдры в роли связи между соседними слюдоподобными пакетами



§ 2. Мурманит

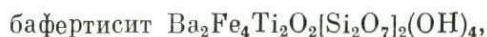
Мурманит — Na-титаносиликат бафертиситового типа, еще более близкий к диортосиликатам группы ринкита — сейдозерита — розенбушита.

Бафертисит $\text{BaFe}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ первоначально был расшифрован как слюдоподобный минерал с лепидомелановым сердечником, состоящим сплошь из Fe-октаэдров; но в кольчуге, одевающей с обеих сторон железный сердечник, участвует не только Si в тетраэдрах, но также и Ti. Последний сохраняет свою шестерную координацию, т. е. остается в октаэдрах, и шестые вершины этих октаэдров выступают из плоскости кольчуги и разбавляют тот слой из Ba-катионов, которые в слюдоподобном бафертисите играют роль K в обычных

слюдах (см. рис. 266, б). К бафертиситу весьма близкой оказалась структура хорошо известного Ti-силиката — астрофиллита, слюдоподобного, но с очень хрупкими листками. Из-за большого относительного содержания (пропорции) в кольчуге бафертисита Ti-октаэдров (Ti : Si = 1 : 2) Si-тетраэдры не образуют сплошной сетки, но распадаются на дискретные диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Это обстоятельство, а также геометрическая близость к ортоборату пинакиолиту позволили обнаружить большое сходство бафертисита с сейдозеритом — розенбушитом. Сердечники из октаэдров во всех этих структурах одинаковы, кремнекислородный радикал представлен диортогруппой $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, но в сейдозерите — розенбушите соединяющие основные стенки (сердечники) поперечные ленты из октаэдров сдвоенные, тогда как в пинакиолите — бафертисите ленты тройные (строянные).

Выявление сходства со слюдоподобными минералами позволяет при описании особенностей ринкита подчеркнуть его совершенную спайность, параллельную плоскости сердечника. С другой стороны, при проведении аналогии несколько расхолаживает то, что в бафертисите сердечник состоит сплошь из Fe-октаэдров, тогда как сердечники в сейдозерите — розенбушите (ринките) составлены из крупных Ca- и Na-октаэдров, лишь переложенных более мелкими «цветными» Zr, Ti, Mn-октаэдрами. Поэтому большое впечатление производит расшифровка почти полного структурного аналога бафертисита, а именно мурманита $\text{Na}_2\text{MnTiTi}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в котором особенно четко выражено чередование в стенках Mn- и Ti-октаэдров, каждого со своим напарником — Na-октаэдром.

При сопоставлении необходимо удвоить формулу бафертисита:



Сердечнику из одних Fe-катионов в бафертисите соответствует сердечник из колонок (Mn, Na) и (Ti, Na) в мурманите. В кольчуге отношение числа диортогрупп Si_2O_7 к числу Ti-октаэдров такое же, как в бафертисите, т. е. 1 : 1, но шестые, выступающие, вершины входящих в кольчугу Ti-октаэдров в мурманите заменены на H_2O . Вторая половина H_2O брутто-формулы в структуре заменяет крупные катионы Ba, т. е. в мурманите весь соединяющий пакеты слой [подобный слою из K и $(\text{OH})_3$ в (гидро)слюдах] представлен только водой.

Весьма интересно, что одновременно по аналогии (по крайней мере, геометрической) с переходом слюда — хлорит удается разъяснить поразившую в свое время возможность вымывать из ломоносита молекулу Na_3PO_4 с получением мурманита:



Мы не останавливаемся на соответствующих схемах более подробно до окончательного структурного анализа.

§ 3. Иннэлит

Бариевый титаносиликат — иннэлит $\text{Na}_2\text{Ba}_3(\text{Ba}, \text{K}, \text{Mn})\text{CaTi}(\text{TiO}_2)_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 \times \times [\text{SO}_4]_2$ найден в 1957 г. в пегматитах Южной Якутии. Для пластинчатых кристаллов характерны почти постоянные полисинтетические манебах-

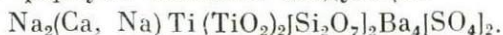
ские двойники, нередки радиальные агрегаты. В первоначально предложенной формуле $\text{Ba}_4\text{Ti}_3(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}_4\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{F}) \cdot n\text{Na}_2\text{SO}_4$ сульфатный анион предполагался связанным с Na в «боковую ветвь», так же как и в гаюине. При этом не учитывалась известная из аналитической химии тесная связь Ba с SO_4 , которая далее очень выразительно проявилась в расшифрованной структуре*.

Наиболее четко структурный мотив иннэлита выступает на проекции $xу$ (рис. 269). В трехслойном слюдо(хлорито)подобном пакете, бесконечном в двух измерениях, «сердечник» (рис. 270, а) составлен из Ti + Na + M-октаэдров (M—Ca, Na, Fe), сочленяющихся общими ребрами в сплошную стенку**, как в лампрофиллите, астрофиллите, мурманите — ломоносовите. В стенке выделяются тянущиеся вдоль оси с зигзаги-цепочки из M + Ti-октаэдров, перекладывающиеся чисто Na-цепочками. С обеих сторон сердечник одет в анионные кольчуги — титанокремнекислородные плоские сетки с дискретными диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и полуоктаэдрами $[\text{TiO}_5]$ в отношении 1 : 1 (см. рис. 270, б).

Подобные сетки были ранее обнаружены в астрофиллите, бафертсите и в силикатных группах мурманита, но в них выполняющий «анионную» функцию Ti имеет свою обычную октаэдрическую координацию, тогда как в лампрофиллите и фресноите для Ti также характерна пятиятерная координация именно в сетке. Таким образом, иннэлит — еще один пример титаносиликата, в котором «диагональный» аналог (по Д. И. Менделеву — А. Е. Ферсману) Al, а именно Ti, выступает одновременно с двойкой роли: катионной в октаэдре — сердечник трехслойного пакета — и анионной в полуоктаэдре — сетка, кольчуга пакета (ср. со структурой андалузита). Только с такой координационной скидкой Ti становится более близким к своему групповому и валентному аналогу в периодической системе элементов Д. И. Менделеева — главному каркасо- и сеткостроителю Si.

Слюдоподобные трехслойные пакеты в иннэлите разделены крупными Ba-полиэдрами, сочленяющимися в толстую двухэтажную постройку в антресолях которой помещаются тетраэдры SO_4 (рис. 271). С точностью до подобия эта прослойка воспроизводит структуру барита BaSO_4 , так что структуру иннэлита можно представить как чередование вдоль оси a слюдяных и баритовых пакетов, согласное со спайностью по (100).

Мы должны произвести некоторые перестановки в той записи формулы иннэлита, которая дана выше, согласно принятым в минералогии нормам. Na и Ba перестают быть «легкомысленными» катионами, наполнителями стоящего в формуле позади них обычно электроотрицательного каркаса, и уходят: Na — к своим «компаньонам» в сердечнике — Ca и Ti; тяжелый Ba — к SO_4 в баритовой прослойке. С другой стороны, атомы Ba должны быть около диортогрупп, которые, в свою очередь, имеют соседями $2/3$ атомов Ti. В результате формула иннэлита следующая:



* Структура триклинная с наимизшей симметрией: ацентричная группа $C_1^1 = P1$; $a = 14,76$; $b = 7,14$; $c = 5,38 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 95^\circ$; $\gamma = 99^\circ$.

** Эти стенки, впервые открытые в мурманите — ломоносовите, сначала показались удивительными, но им уже предшествовали аналогичные, хотя и не «сердечники», в группе велерита — сейдозерита, а кроме того, средний заряд катиона в такой стенке $2\frac{1}{2}$ как раз лежит между зарядами катионов во флогопите — биотите и мусковите. В эвдиалите средний заряд ZrNa_2 -сердечника также равен двум.

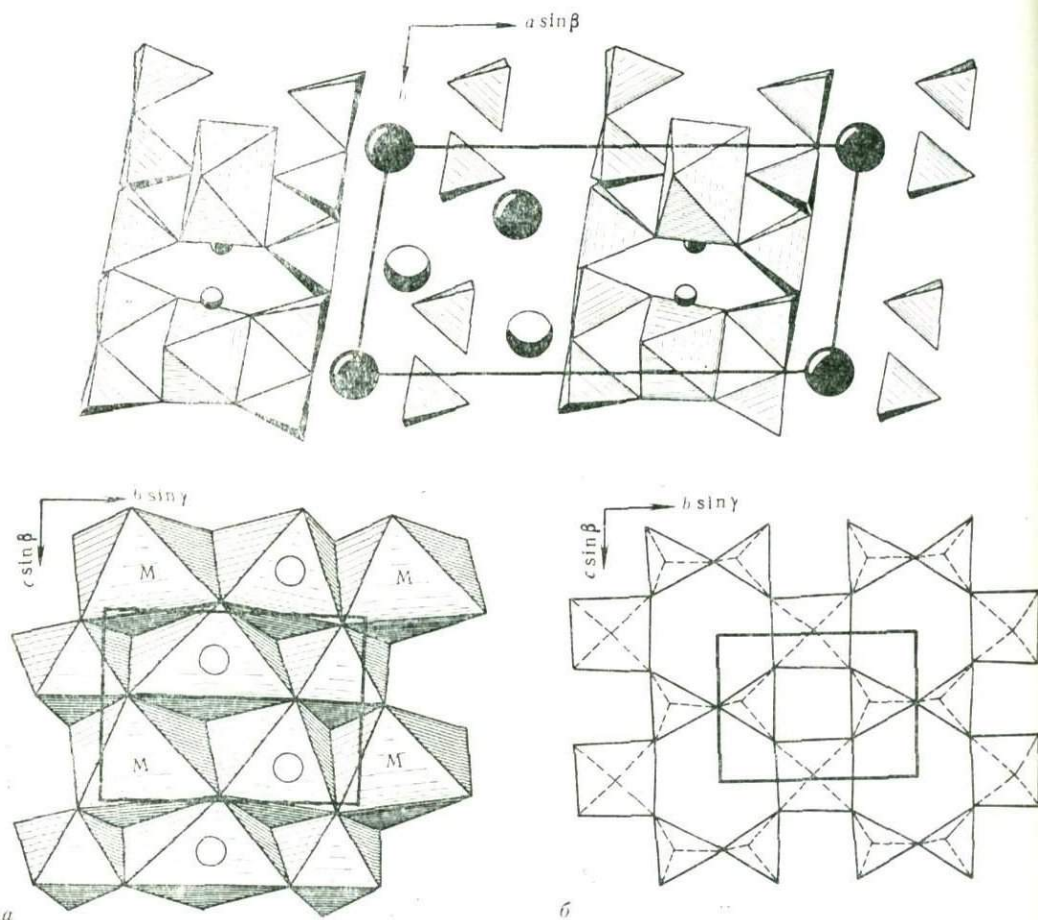


Рис. 269. Торцовая проекция иннэлита: в полиэдрах выделены пакеты-сэндвичи с (Ti + Na + M)-сердечником, бронированным с обеих сторон сеткой-кольчугой (диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и Ti-полуоктаэдры). В межпакетном пространстве атомы Ba на двух уровнях (светлые и темные шары) и тетраэдры SO_4 . Мелкие шарики — атомы Na в сердечнике, также на двух уровнях

Рис. 270. Два этажа трехслойного пакета в иннэлите:

a — сердечник из Ti + Na + M-октаэдров (атомы: Na — кружки в центрах октаэдров, Ti — заштрихованные октаэдры), *б* — Ti, Si-кольчуга, бронирующая сердечник (диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и Ti-полуоктаэдры)

Расшифровку структуры иннэлита можно считать очередным шагом на пути к лучшему пониманию особенностей монтмориллонита и его аналогов, также слюдоподобных минералов с трехэтажными пакетами, но с мало конкретными прослойками. Первыми шагами были структуры хлоритов и бафертисита, астрофиллита и лампрофиллита. В хлориты вставляли целые «бруситовые» слои, в бафертисите, астрофиллите и лампрофиллите напарники обычного для слюд крупного атома K, столь же крупные атомы Ba, чередовались между пакетами с молекулами H_2O и с Na. В ломоносовите между пакетами с Na,

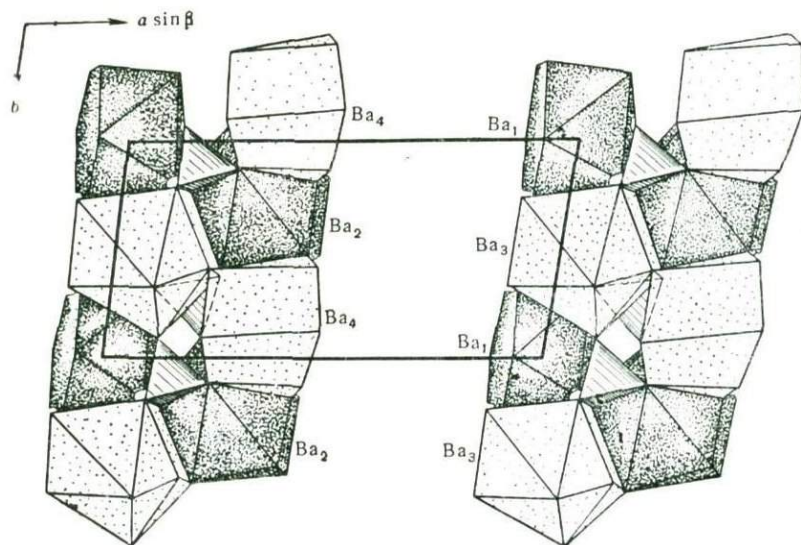


Рис. 271. Баритовая прослойка.

Двухэтажная конструкция из Ba-полиэдров с тетраэдрами SO_4 в антресолях. Удален основной Na, Ti-силикатный сэндвич

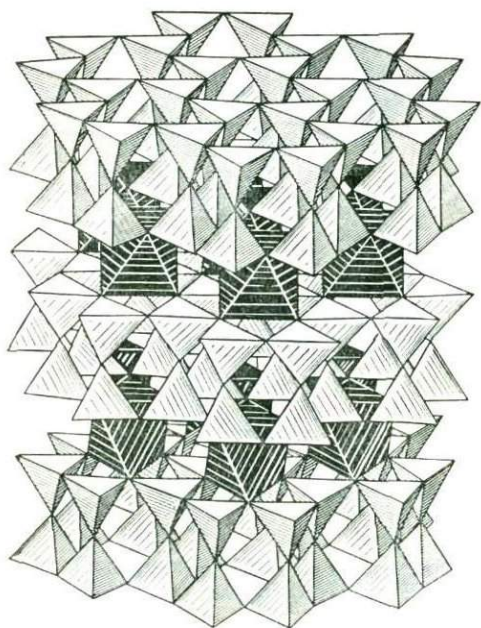
Ti-сердечниками и Si, Ti-кольчугами располагаются целые «молекулы» Na_3PO_4 , конечно, распавшиеся на катионы Na и ортотетраэдры PO_4 . Однако, весьма замечательно, что последние, перемежаясь с пустыми октаэдрами, выстраиваются в анионные колонки, характерные для структуры апатита, а также с заменой P на Si для оливина, кванцита и др.

При распределении атомов Ti по катионной и по анионной частям силиката уменьшение координации Ti до пятерной, конечно, благоприятствует лучшему согласованию с Si. Еще более этому помогает способность Ti, подобно другому его соседу в периодической системе элементов V, образовывать титанильную группу Ti—O с резким сокращением расстояния Ti от вершины полуоктаэдра до $1,62 \text{ \AA}$ против $1,98 \text{ \AA}$ до остальных четырех O.

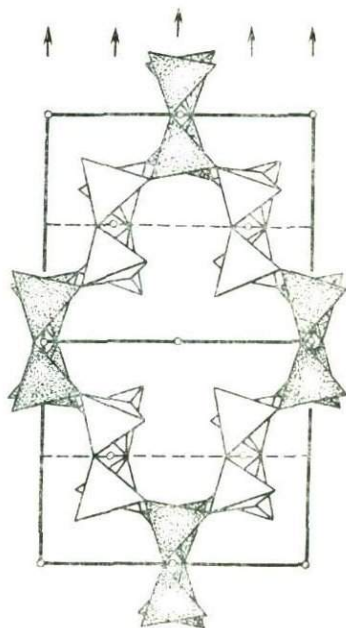
Любопытна кристаллохимическая роль Ba (Sr). Нередко его называют «напарником» K (см. выше), и в частности, из четырех атомов Ba, фигурирующих в упрощенной формуле иннэлита, в развернутой формуле один заменен на (Ba, K, Mn). С другой стороны, именно на базе Ba построен ряд таких оригинальных силикатных структур, как баотит, бафертсит, лампрофиллит, санборнит, гиалофан и иннэлит.

§ 4. Лейкосфенит

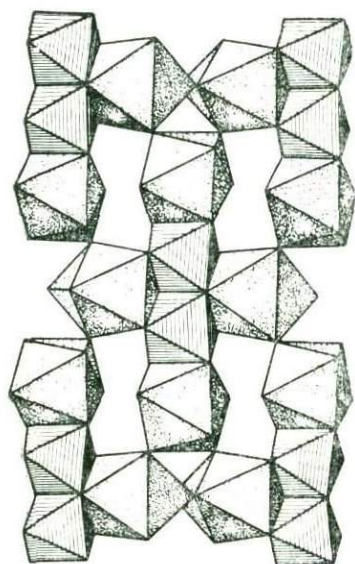
С двухэтажными сетками из тетраэдров — одноэтажными из диортогрупп — мы впервые познакомились в структуре синтетического парацельзиана $BaAl_2Si_2O_8$, в котором крупный Ba лишь повторял роль K в обычных слюдах между двух сеток из тетраэдров (рис. 272). В Na, Ba, Ti-боросиликате лейко-



272



273



274

Рис. 272. Симметричные двухэтажные сетки из Si, Al-тетраэдров в синтетическом парацельзиане. Крупным катионам Ba условно придана октаэдрическая координация

Рис. 273. Ажурная двухэтажная сетка из Si + B-тетраэдров с 14-сторонними окнами в лейкофените

Рис. 274. Катионные этажи в лейкофените

сфените $\text{Na}_8\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{B}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{60} = \text{Na}_8\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{O}_4[\text{Si}_{16}(\text{Si}_4\text{B}_4)\text{O}_{56}]$ сетка также двухэтажная, составленная из диортогрупп, но она крайне разреженная (рис. 273) с весьма большими окнами — 14-сторонниками с входящими углами. Двухэтажные сетки переложены (рис. 274) слоями из катионов Na и половинного числа Ti-октаэдров, последние спарены, и O-концы общего ребра не участвуют в основных тетраэдрах.

Мы познакомились с совместным участием в сердечниках Na и Ti (со средним зарядом $2\frac{1}{2}$ по сравнению с 3 и 2 в сердечниках обычных Al- и Mg-слюдов), а в структуре санборнита BaSi_2O_5 мы видели в аналогичной позиции и Ba. В лейкосфените Ba выступает в роли, отличной уже геометрически, оказываясь внутри двухэтажной сетки в центре 14-стороннего кольца. Его полиэдр — 10-вершинник, если ограничиться ближайшими восемью наружными вершинами соседних диортогрупп плюс два O из числа собственных у Ti-октаэдров (см. рис. 273). Если же считать за Ba и центральные — мостиковые — O в диортогруппах Si_2O_7 , то можно говорить и о 14-вершиннике вокруг крупнейшего катиона Ba.

Обратившись к размерам центрированного прямоугольного основания ячейки лейкосфенита (см. рис. 273)*: $a = 9,80$, $b = 16,84 \text{ \AA}$, увидим, что отношение $b : a = 1,72$ почти точно равно $\sqrt{3}$, т. е. его ячейка псевдоортогексагональная, и если в ней выделить примитивный ромб, то его угол $\gamma = 60^\circ 24'$ определяет почти неискаженную гексагональную сетку сначала чисто геометрически. Если же мы вставим в середину 14-стороннего окна пару диортогрупп, такую же, какие находятся в вершинах примитивного ромба, то и материально перед нами будет типичная слюдяная сетка с шестерными кольцами, и каждая вертикальная диортогруппа будет общей для трех соседних колец (рис. 275).

* Значение c — «обычное слюдяное» — $7,20 \text{ \AA}$. Хотя, что тоже обычно для слюд, основание $a \cdot b$ ячейки прямоугольное, но структура моноклинная ($C2/m$) и ось c наклонена к a под углом $\beta = 93,5^\circ$.

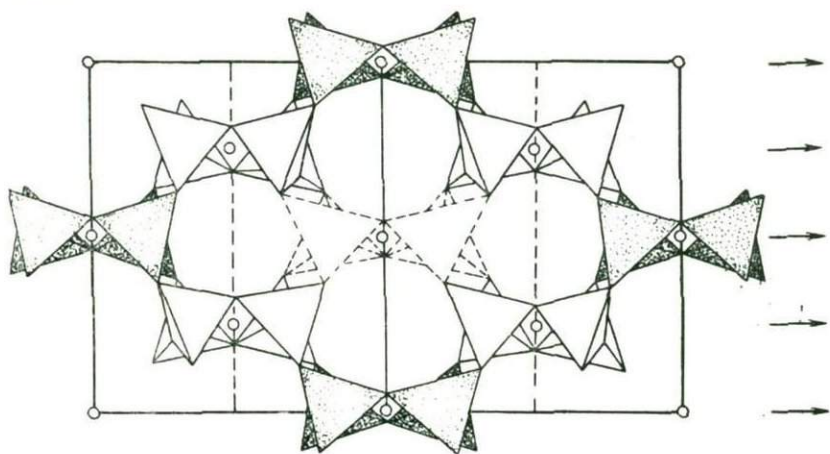


Рис. 275. Лейкосфенитовая сетка.

Ее можно представить как слюдяную без двухэтажной панели из четырех Si-тетраэдров; панель заменяется в лейкосфените крупным Ba-полиэдром

До некоторой степени обратным получается заключение еще об одной новой неожиданной функции крупного катиона Ва — его объемистого полиэдра. В барилите $\text{BaVe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ катион Ва становится на место аниона О, ту же роль он выполняет и в перовскитоподобной структуре приобретшего столь большую известность сегнетоэлектрика BaTiO_3 .

В лейкофените Ва-полиэдр подменяет собой квадрат из четырех тетраэдров (двух диортогрупп) и тем самым восстанавливает гексагональный мотив, дополняет до шестиугольников два пятичленных крыла 14-стороннего разрыва и два четырехчленных. Под каждым из восстановленных шестерных колец помещается по атому Na, как в Na-слюдах*. Что же касается крупного Ва, который выполняет фундаментальную роль в конструкции, но при недостаточном заряде, то под ним для его усиления «сверху и снизу» (рис. 276) помещаются пары высокозарядных атомов Ti.

Протыкающие двухэтажные сетки колонки из Ва-, Ti-полиэдров, изображенные на рис. 276, все же не препятствуют совершенной спайности (001), но она уже не похожа на слюдяную. Эти же колонки делают лейкофенит оптически положительным.

Выше лейкофенит описывался с точки зрения кристаллохимии силикатов, но в тексте мы говорили лишь об анонимных тетраэдрах. Как следует из формулы лейкофенита, в числе этих тетраэдров на 20 атомов Si приходится четыре атома В, и химический анализ показывает на большую точность этого отношения. В первом сообщении о структуре лейкофенита было предположено статистическое распределение обоих сортов тетраэдрических атомов по трем восьмикратным позициям. Детальный рентгеноструктурный анализ показал, что распределение В действительно статистическое, совместно с Si, но только в тех тетраэдрах, которые на рис. 273 затушеваны. Это первый такой случай, во всех до сих пор расшифрованных структурах В и Si или по раздельным кристаллографически независимым «позициям» в данбурите, датолите, стилвеллите, дюмортьерите, турмалине, особенно же выразительно в аксините, где В-тетраэдры участвуют вместе с Si в одном и том же кольце, но в кристаллографически различных позициях. Следует отметить, что в тетраэдрах с участием бора расстояния (Si, В) — О существенно укорочены по сравнению с «нормальными» (1,56 Å против 1,62 Å).

§ 5. Фенаксит**

Уже воспроизводилась вырезка из трехмерного алюмокремнекислородного каркаса ортоклаза, и хотя при этом подчеркивалось значение новой ленты как «габитусной» детали для ортоклаза, все же это была только вырезка, а из трех-

* В соответствии с этим Na-октаэдры искажаются, приобретая седьмую и восьмую вершины.

** Помещен в эту главу ввиду явной преемственной связи фенакситового радикала с радикалами Ti, Zr-силикатов.

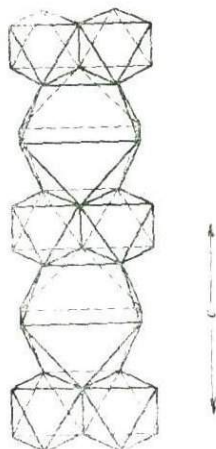


Рис. 276. Структура лейкофенита. Колонки из Ва-полиэдров, укрепляемые парами Ti-октаэдров, провозывают сетки из Si + В-тетраэдров

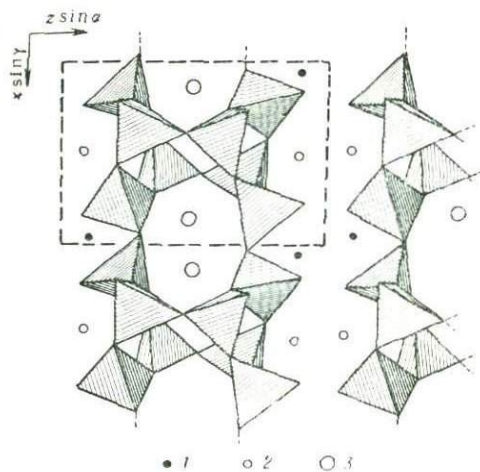


Рис. 277. Боковая проекция (вдоль y) кремнекислородной ленты фенаксита с чередующимися этажами с парой вертикальных (вдоль y) и парой горизонтальных гантелей.

Между лентами — колонка с чередующимися парами атомов Na и парами атомов Fe, координация которых дана на рис. 278. Атомы: 1 — Fe, 2 — Na, 3 — K

Власовитовая цепочка близка к волластонитовой. В последней диортогруппы соединяются ортогруппами лишь с одной стороны, во власовитовой — силификация симметричная — сразу с двух сторон вдоль оси цепочки:



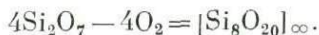
При «конденсации» — спаривании — двух власовитовых цепочек в фенакситовую ленту (тем более при помощи псевдозеркальной плоскости) геометрические качества волластонитовой — власовитовой ленты должны сохраняться, но на другой проекции структуры фенаксита (см. рис. 277) видно, что в основных (волластонитовых, вдоль оси цепочек) диортогруппах угол Si—O—Si значительно отличается от 180° , и потому период повторяемости вдоль оси толстой фенакситовой ленты меньше волластонитового ($7,15 \text{ \AA}$) и власовитового ($7,17 \text{ \AA}$) *, а именно $6,98 \text{ \AA}$.

Полимеризация (конденсация) власовитовых цепочек в фенакситовую ленту происходит по ортогруппам первых и это приводит к еще одной особенности фенакситовой ленты, а именно к возможности видеть в ней, помимо пары «вертикальных», т. е. ориентированных вдоль оси ленты диортогрупп, также пару «горизонтальных» (новообразованных в процессе конденсации) диортогрупп. Тогда структурный мотив толстой фенакситовой ленты может быть

мерного полевошпатового каркаса можно вырезать также и другие ленты и цепочки. Но для структуры фенаксита $\text{FeNaK}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (название дано по составляющим катионам) рис. 277 воспроизводит реально существующую в этом минерале дискретную «толстую» чисто кремнекислородную ленту ранее лишь предполагавшегося, но неизвестного типа; сейчас же ее надлежит включить в «инвентарь» бесконечных в одном измерении кремнекислородных радикалов, пока под именем сдвоенной власовитовой ленты. Формула власовитовой ленты такая же, как и амфиболовой: $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$. При накладывании двух власовитовых лент друг на друга в результате конденсации получаем: $2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty - \text{O}_2 = [\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty$. Эта формула точно отражает состав повторяющегося звена фенакситовой ленты и одновременно количество кремнезема в элементарной ячейке (см. рис. 277), и сокращение ее вдвое, как представлено в формуле, — не очень желательное упрощение.

* Это параметр козита, который целиком составлен из «расправленных» власовитовых цепочек, тогда как в самом власовите они покороблены.

описан как чередование этажей с двумя продольными гантелями и этажей с двумя поперечными. При сочетании в бесконечную ленту обобщаются по четыре кислородные вершины у каждой диортогруппы, т. е. теряется по два атома O:



Полученная формула в точности совпадает с формулой нарсарсукитового радикала также бесконечного в одном измерении с повторяющимся звеном из четырех диортогрупп, которые располагаются в двух этажах, но в обоих гантели параллельны оси ленты, и лишь плоскость одной пары повернута по отношению к плоскости другой на 90° (два этажа связаны осью $\bar{4}$ или 4_2). В нарсарсуките $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11} = \text{Na}_2\text{TiO} \times [\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ симметрия не только тетрагональная, но и голоэдрическая за счет параллельной кремнекислородной ленте еще и цепочки из Ti-октаэдров с поворотной 4-ной осью $(\text{TiO}_5)_\infty$. Симметрия фенаксита триклинная и его кремнекислородные ленты переложены равным числом параллельных цепочек из пар Fe, чередующихся с парами Na. Оба сорта катионов в полуоктаэдрах (координационное число пять) соответственно разного размера, но каждая пара связана по общему ребру псевдоквадратного основания, и в середине этого ребра находится центр симметрии.

На рис. 278, где изображена торцовая проекция структуры фенаксита, отчетливо выступает трубчатое строение фенакситового кремнекислородного радикала шестиугольного сечения. Трубчатым был в свое время назван и нарсарсукитовый радикал, но со значительно суженным сечением канала — квадратным. Это результат проектирования четырех составляющих вертикальных гантелей в виде четырех ортотетраэдров. В фенаксите поперечные гантели остаются ими же и в проекции, но продольные проектируются как ортотетраэдры с результатом $2 \cdot 2 + 2 \cdot 1 = 6$. В канасите в обоих этажах бесконечного в одном измерении радикала гантели поперечные и потому в проекции мы имеем $2 \cdot 2 + 2 \cdot 2 = 8$, т. е. сечение трубки восьмиугольное. Но, как уже было показано, в одном этаже лишь один слой гантелей, тогда как в другом (перпендикулярные) поперечные гантели сдвоены, т. е. соответствующий этаж можно считать и спаренными продольными гантелями, что, конечно, не отражается на проекции. Бавенитовые трубки имеют также шестиугольное сечение, похожее на сечение фенакситовой трубки, но это вызвано другими причинами.

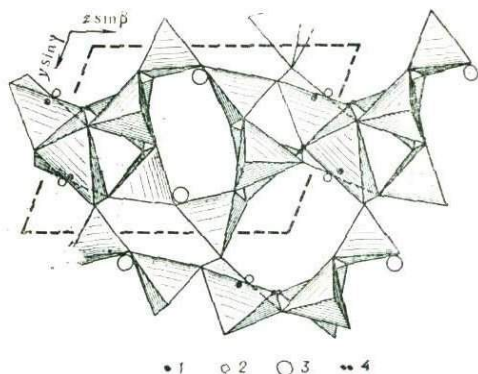


Рис. 278. Торцовая проекция фенакситовой трубки с шестиугольными звеньями. Связывающие соседние трубки тросы из спаренных пятивершинников ($2\text{Na} \leftrightarrow 2\text{Fe}$). Атомы: 1 — Fe, 2 — Na, 3 — K, 4 — транзитивно-идентичные атомы кислорода

На рис. 278, где изображена торцовая проекция структуры фенаксита, отчетливо выступает трубчатое строение фенакситового кремнекислородного радикала шестиугольного сечения. Трубчатым был в свое время назван и нарсарсукитовый радикал, но со значительно суженным сечением канала — квадратным. Это результат проектирования четырех составляющих вертикальных гантелей в виде четырех ортотетраэдров. В фенаксите поперечные гантели остаются ими же и в проекции, но продольные проектируются как ортотетраэдры с результатом $2 \cdot 2 + 2 \cdot 1 = 6$. В канасите в обоих этажах бесконечного в одном измерении радикала гантели поперечные и потому в проекции мы имеем $2 \cdot 2 + 2 \cdot 2 = 8$, т. е. сечение трубки восьмиугольное. Но, как уже было показано, в одном этаже лишь один слой гантелей, тогда как в другом (перпендикулярные) поперечные гантели сдвоены, т. е. соответствующий этаж можно считать и спаренными продольными гантелями, что, конечно, не отражается на проекции. Бавенитовые трубки имеют также шестиугольное сечение, похожее на сечение фенакситовой трубки, но это вызвано другими причинами.

§ 6. Тинаксит

В фенаксите основная часть материи в элементарной ячейке, а следовательно, и во всей структуре приходилась на кремнезем, на Si-тетраэдры, объединенные в полную трубку, и структура лишь «прошита» тонкими тросами из Fe- и Na-пятивершинников.

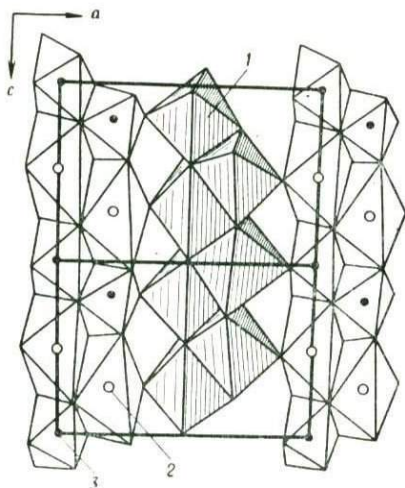


Рис. 279. Тинаксит (xz -проекция структуры)

Бесконечная в двух измерениях стенка из октаэдров трех сортов: Na (1), Ti (2) и двойного числа Ca (3). Стенка разбивается на пилястры, каждая из двух колонок: Ca-октаэдров в самостоятельных пилястрах, и пилястры с чередующимися Na- и Ti-парами

В тинаксите $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{Ti}[\text{Si}_7\text{O}_{19}]\text{OH}$, как и во многих силикатах, главная масса строительного материала сосредоточена в «катионных стенках», состоящих из трех сортов октаэдров (Ca, Na, Ti), и лишь между ними протягиваются широкие, но уплощенные кремнекислородные ленты $[\text{Si}_7\text{O}_{19}]$ нового типа, очередного пополнения соответствующего «инвентаря». Стенки составлены из двух сортов вдвоенных колонок (пилястр), которые между собой сцеплены лишь вершинами, тогда как в каждой пилястре октаэдры связаны общими ребрами. Пилястры одного сорта составлены исключительно Ca-октаэдрами, пилястры другого сорта — Na- и Ti-октаэдрами. Вдоль оси Na-, Ti-пилястры чередуются пары атомов одинакового рода: $\text{Na}_2 - \text{Ti}_2$ (рис. 279). Только Na-, Ti-пилястры своей шириной следуют вдоль средней плоскости стенки, вписываются в нее, тогда как Ca-пилястры отклонены от средней плоскости на значительный угол.

В соответствии с периодом $c = 7,05 \text{ \AA}$, определяющимся двумя Ca-октаэдрами с общим горизонтальным ребром, тинакситовый кремнекислородный радикал должен быть производным волластонитовой цепочки.

На идеализированном рисунке легко увидеть не одну, а две параллельные волластонитовые цепочки, объединенные дополнительным «силифицирующим» Si тетраэдром (рис. 280). Однако тинакситовый радикал лучше смотрится как параллельно уложенные и сконденсированные волластонитовая и ее первая «производная», влассовитовая, цепочки. При несклонности автора апеллировать к конденсации там, где нет восстановительных условий, он все-таки выделяет еще одну производную волластонитовой цепочки, а именно ксонотлитовую ленту, которая и силифицируется единственной молекулой SiO_2 , порождающей дополнительный Si-тетраэдр: $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty + \text{SiO}_2 = [\text{Si}_7\text{O}_{19}]_\infty$ (рис. 281). Такова формула нового кремнекислородного радикала, полностью согласующаяся с данными химического анализа.

На рис. 282 изображены две ячейки тинаксита в проекции xy . В левой видны торцы двух тинакситовых лент, связанных псевдоцентром симметрии, а в правой показаны «наполнители» — не участвующие в катионных пилястрах крупные катионы K.

§ 7. Трехмерный кремнекислородный каркас с необычной формулой

$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ в нептуните

Для авгитоподобных кристаллов нептунита с неразвернутой формулой $(\text{Na}, \text{K})_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TiSi}_4\text{O}_{12}$, в соответствии с метасиликатным отношением $\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$, ожидалась пироксеновая или пироксеноидная структура либо

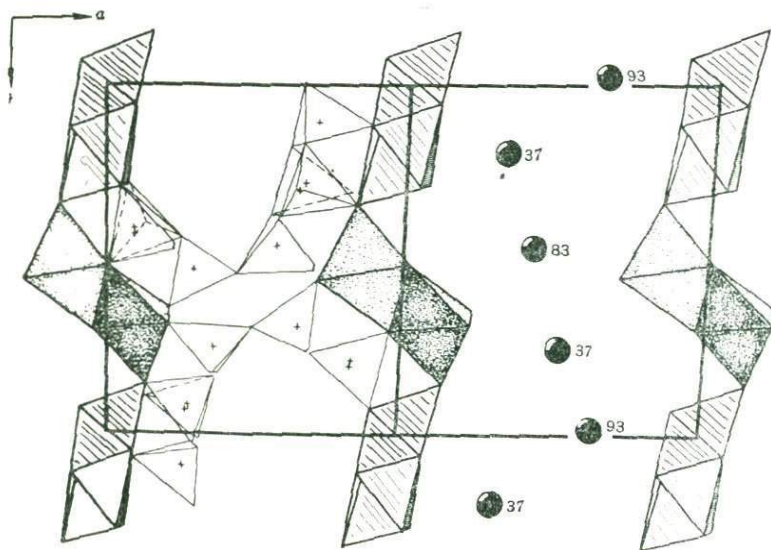
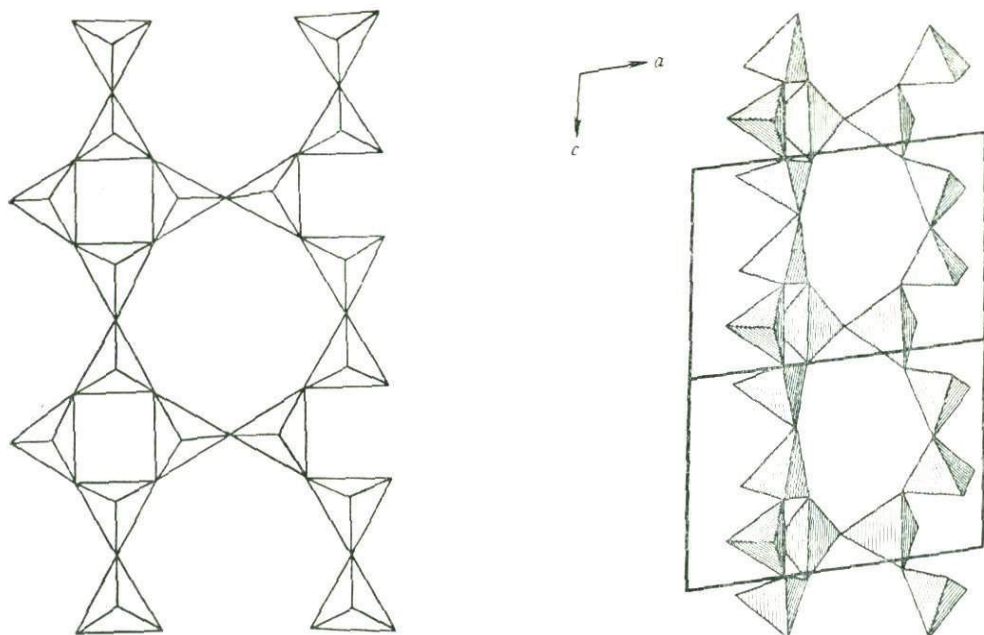


Рис. 280. Тинакситовый кремнекислородный радикал — лента из параллельных и слившихся цепочек: волластонитовой и власовитовой. Идеализированная структура с показом происхождения ленты из ксонотлитовой $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ молекулы плюс силифицирующая молекула SiO_2 , создающая добавочный тетраэдр

Рис. 281. Тинакситовая лента в натуральном виде с входящим углом между двумя составляющими

Рис. 282. xz -проекция структуры тинаксита. Трансляционно-идентичные стенки показаны торцами составляющих колонок. Пиллястры из двоянных Ca -колонок выделены точечной тшешковкой, пиллястры с чередующимися Na и Ti -парами — штриховкой. В левой ячейке видны кремнекислородные ленты (торцы), в правой наполнители — крупные катионы K (залитые кружки), крестики — положение катионов Si

с кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, либо с усложненной (закрученной винтом) пироксеновой цепочкой $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_{\infty}$.

Полный структурный анализ нептунита (хибинского мангано-нептунита с отношением $\text{Mn} : \text{Fe} = 3 : 1$, моноклинного ($a = 16,41$, $b = 12,55$, $c = 10,03 \text{ \AA}$; $\beta = 115,5^\circ$) подтвердил наличие в нем пироксеновых цепочек $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}$. Более того, как и в обычных пироксенах, такими цепочками из Si-тетраэдров с двух сторон обрамлены «направляющие» бесконечные колонки с зигзагами «барочного» типа, в которых чередуются пары Ti-октаэдров с парами Mn(Fe)-октаэдров (рис. 283).

Вопреки трафарету, пироксеновые цепочки и их направляющие колонки из октаэдров не параллельны оси вытянутости кристаллов $\{001\} = c$, а составляют с ней (в проекции ac) моноклинный угол $\beta = 115,5^\circ$, и одетые цепочками колонки с разных — вдоль $[001] = c$ -уровней, как в чкаловите, перекрещиваются под углом около 80° (см. рис. 283). Цепочки на разных уровнях

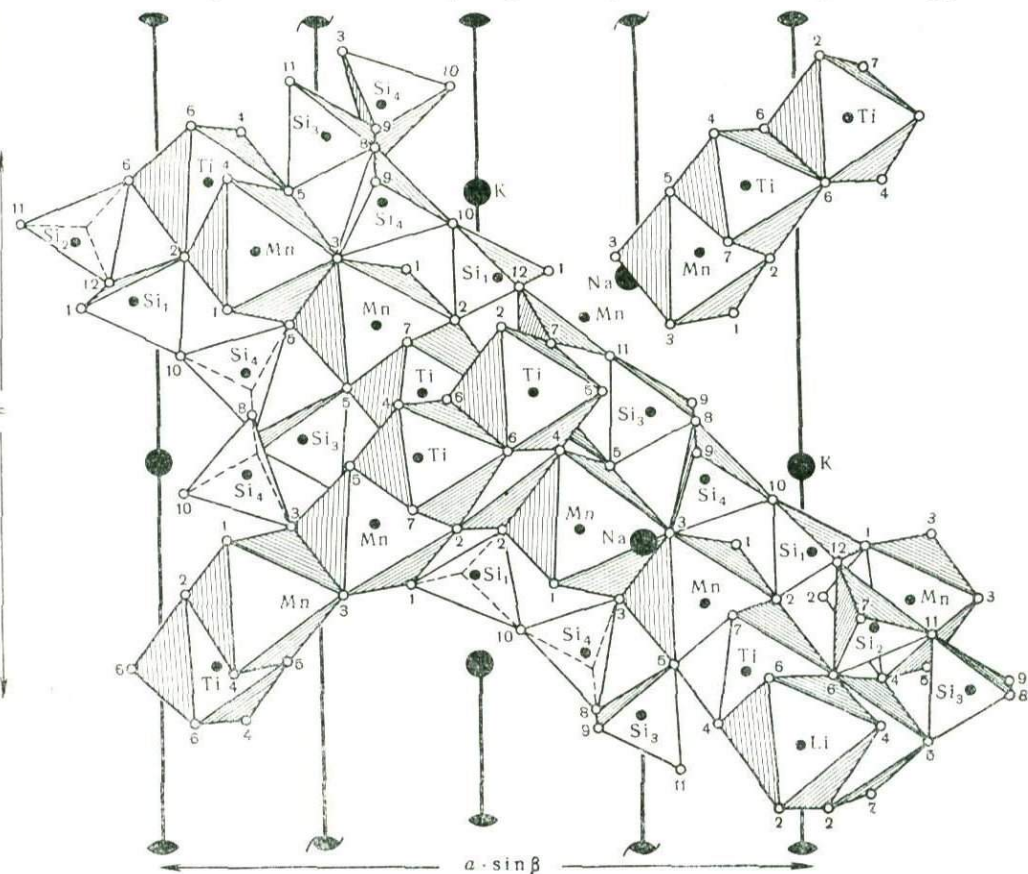


Рис. 283. Фрагмент основного структурного мотива в нептуните.

Перекрещивающиеся под углом 80° колонки типа «барокко», в которых парами чередуются Ti- и Mn-октаэдры. С двух сторон колонки обрамлены пироксеновыми [цепочками из Si-тетраэдров, которые показаны только у нижней колонки. В верхней колонке выброшен один октаэдр, под которым проходит нижняя кремнекислородная цепочка

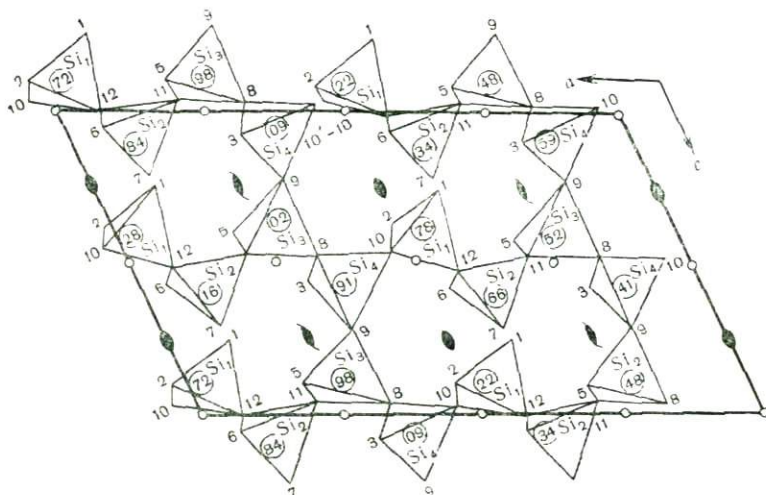
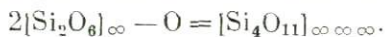


Рис. 284. Основные стержни структуры нештунита; их обрамляют слегка наклоненные цепочки пироксенового типа $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_{\infty}$:

верхняя и нижняя отходят вправо и вверх, средняя — вправо и вниз. В каждой цепочке чередуются пары «неактивных» тетраэдров с парами «активных», т. е. соединяющихся с активными парами верхней и нижней цепочек в вертикальные цепочки с периодом также в четыре тетраэдра. Неактивные пары в вертикальных цепочках не участвуют

не сохраняют индивидуальности, но при перекрещивании «задевают» друг друга в направлении оси *c*. Как показано на рис. 284, соответственно зигзагам в колонках из октаэдров и в каждой цепочке четыре тетраэдра, приходящиеся на период, разбиваются на две пары с «осью» каждой пары, приблизительно параллельной $[001] = c$. В связи каждой цепочки с соседними на верхнем и нижнем уровнях участвует только половина пар, и в такой паре один тетраэдр связывается с цепочкой верхнего уровня, а другой — нижнего. «Параллельная» вторая пара каждой горизонтальной цепочки не участвует в связывании цепочек в трехмерный каркас с необычным соотношением $\text{Si} : \text{O} = 4 : 11$, которое вытекает из уравнения конденсации, констатирующего, что при этом в четырехчленном звене цепочки теряется две половины атомов O:



Эта формула «инкремента» нештунитового каркаса подобна формуле ленточных радикалов $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$ в амфиболах и во влассовите. В ней учитываются два сорта Si-атомов: у одной половины два «собственных» O и два обобществленных — разделенных, у другой — один собственный и три разделенных:



Замечательная особенность структуры нештунита состоит в том, что в результате связывания перекрещивающихся кремнекислородных цепочек создаются два независимых трехмерных каркаса: один — из цепочек, которые на рис. 283 и 285 показаны слева от своих направляющих, другой — из цепочек, находящихся справа от перекрещивающихся колонок. Два ажурных каркаса яв-

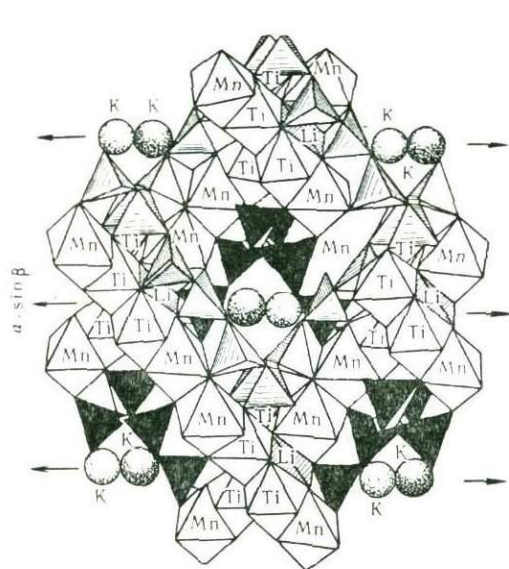


Рис. 285. Один из отсеков ромбической формы в нефуните, на которые разбивается структура перекрещивающимися колонками из октаэдров.

В острых углах видны торцы вертикальных цепочек, закрученных по винту. Светлые и черные принадлежат двум различным кремнекислородным каркасам, не имеющим общих элементов. Возле центра отсека проходит колонка из крупных К-атомов, слегка отходящих в обе стороны от вертикальной оси c

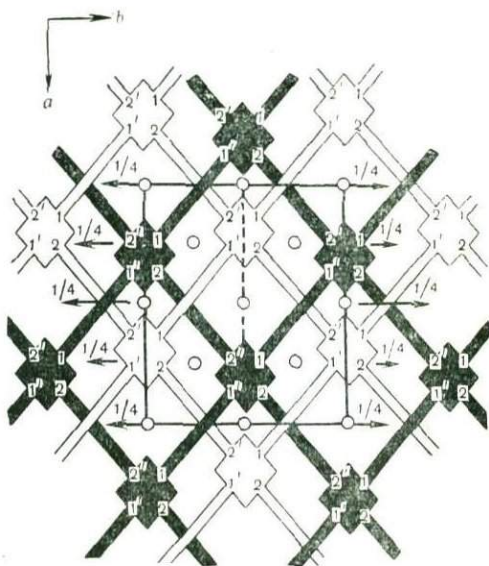


Рис. 286. Схема взаимных проникновений двух независимых (показана разным цветом) трехмерных кремнекислородных каркасов в структуре нефунита

ляются взаимными отражениями в связывающих их (кристаллографически) центрах симметрии и, как показывает схематический рис. 286, эти каркасы (составляющие их цепочки) многократно пронизывают друг друга уже в объеме элементарной ячейки. (Можно вспомнить аналогичную особенность упаковки из тетраэдров в куприте).

Как обычно в трехмерных каркасах (например, в полевошпатовых каркасах), в нефунитовом каркасе можно выделить кремнекислородные цепочки и другого направления, в частности параллельные оси вытянутости $[001] = c$ (см. рис. 284). В этих «вертикальных» цепочках звено также состоит из четырех Si-тетраэдров — по паре из перекрещивающихся горизонтальных цепочек. Эти тетраэдры располагаются винтом вокруг центральной оси из атомов O, как хорошо видно на рисунках 284—286. На двух последних отчетливо выделяются торцы винтов. Таким образом оправдывается предвидение А. Прейзингера о винтовых цепочках в нефуните. К сожалению, как видно из рисунков 285, 286, вертикальными винтовыми цепочками охватывается лишь одна половина кремнекислородных тетраэдров в структуре нефунита, вторая связывает соседние вертикальные цепочки, оставаясь в горизонтальных цепочках, в которых участвуют Si-тетраэдры обоих сортов.

Кремнекислородная часть структуры обычно рассматривается нами как «роспись» на более фундаментальных архитектурных элементах из крупных

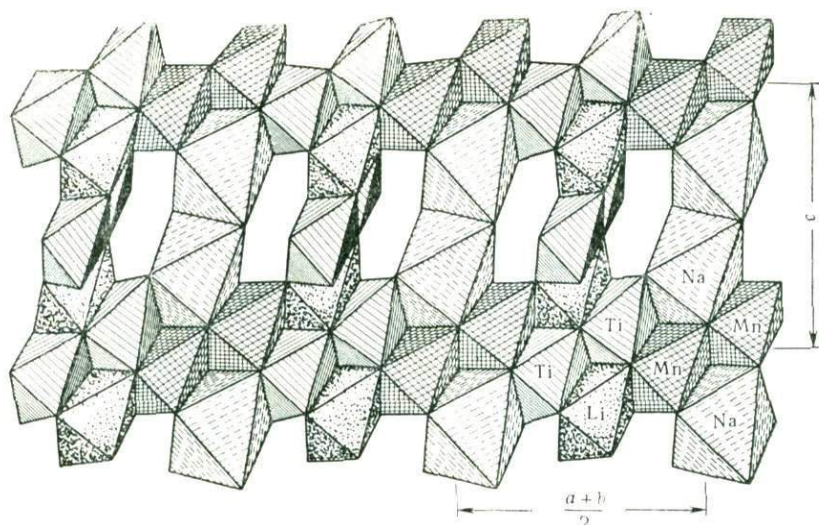


Рис. 287. Параллельная (110) трельяжная стенка из катионных октаэдров. Две трансляционно идентичных колонки из чередующихся пар Ti- и Mn-октаэдров соединены в своей плоскости (110) поперечными — парами Na-октаэдров, а также более мелкими Li-октаэдрами, между которыми стенку под углом 80° прорезают колонки, строящие трельяжную стенку (110). Отверстия в стенке служат для пропуска горизонтальных кремнекислородных цепочек

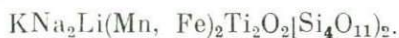
октаэдров. В нефуните костяк составлен «барочными» колонками из Ti и Mn-октаэдров. Перекрещиваясь под углом 80° , они образуют подобие сруба и в местах сближения связываются (рис. 287) друг с другом Li-октаэдром («замок» сруба из перекрещивающихся брусьев). Трансляционно идентичные (вдоль оси c) брусья помимо упомянутых пар более мелких Li-октаэдров связаны еще вертикальными поперечинами — парами крупных Na-октаэдров, между которыми «торчат» торцы брусьев второго направления. Таким образом создаются параллельные (110) и $(\bar{1}10)$ трельяжные стенки, которые определяют имеющие те же индексы плоскости спайности в нефуните.

Два семейства (параллельных указанным плоскостям) трельяжных стенок рассекают структуру нефунита на вытянутые вдоль $[001] = c$ отсеки — «колодцы» ромбической формы с углами 80 и 100° . Их приходится по два на центрированную ячейку (см. рис. 285), и вдоль центральной оси каждого отсека проходит зигзаг — качающаяся колонка из крупных с 12 вершинами K-полиэдров, соединяющихся друг с другом общими почти горизонтальными ребрами. Из двух острых углов ромбических отсеков тянутся вертикальные винтовые кремнекислородные цепочки, принадлежащие разным трехмерным каркасам. Не участвующие в вертикальных цепочках горизонтальные пары Si-тетраэдров проходят стенки между Na и Li-поперечинами. Это осуществляется цепочками на одинаковых уровнях и они параллельны друг другу, несмотря на то, что относятся к разным каркасам.

Кажущиеся весьма запутанными соотношения между компонентами четко просматриваются на рис. 286. Здесь черными и светлыми ромбами показаны торцы вертикальных винтовых цепочек, распределяющих соответствующие

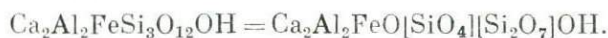
горизонтальные цепочки в двух независимых каркасах. Цепочками из центров симметрии между черными и белыми лентами (кружки) отмечены направления колонок из октаэдров (центры симметрии — середины общих ребер у пар Ti- и Mn-октаэдров). Центральный кружок — центр симметрии на общем ребре двух K-полиэдров.

Таким образом, объединяемые в принятой формуле нептунита щелочные атомы * играют в структуре четко определенные для каждого сорта и независимые роли, в соответствии с чем развернутой формулой манганонептунита будет:



Выпадающие из кремнекислородных радикалов двенадцатые атомы O связывают сходящиеся на них Ti- и Mn-октаэдры с Li-октаэдром.

В ильваните с ортосиликатной брутто-формулой $\text{CaFe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_8\text{OH}$ не участвующий в радикале восьмой атом O сделал структуру диортосиликатной: $\text{CaFe}^{3+}\text{Fe}_2^{2+}\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OH}$. Аналогично «сработал» двенадцатый атом O в эпидоте:



В нептуните с брутто-формулой метасиликатного типа выпадение двенадцатого атома O сделало кремнекислородный радикал трехмерным каркасом.

§ 8. «Антислюдяная» структура тундрита

Для слюд и их аналогов характерны (бесконечные в двух измерениях) пакеты, обычно трехслойные с сердечниками из Al (мусковит)- или Mg-, Fe (биотиты)-октаэдров. С двух сторон сердечники одеты кольчугами из Si (+Al)-тетраэдров с шестиугольными петлями. Между пакетами находятся крупные катионы K(Na, Ca) почти всегда в неполном комплекте и разбавленные OH_3 или H_2O .

Слоистая структура тундрита $\text{Na}_{3-x}(\text{Ce}, \text{Ca})_4(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{SiO}_4]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также разбита на трехслойные пакеты, но их сердечники составлены равным числом Ti-октаэдров и Si-ортотетраэдров (рис. 288). Первые общими ребрами сцеплены в зигзагообразные колонки брукитового (колумбитового) типа. Соседние колонки связаны Si-ортотетраэдрами, и, кроме того, между Ti-колонками располагается половинное (против Ti и Si) число одиночных Na-октаэдров.

* К ним добавляется ранее выпадавший из поля зрения минералогов Li.

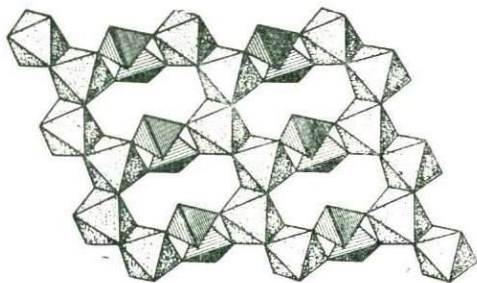


Рис. 288. Сердечник — средний слой антислюдяного пакета в тундрите. Зигзагообразные колонки из Ti-октаэдров брукитового (колумбитового) типа скреплены парами Si-ортотетраэдров

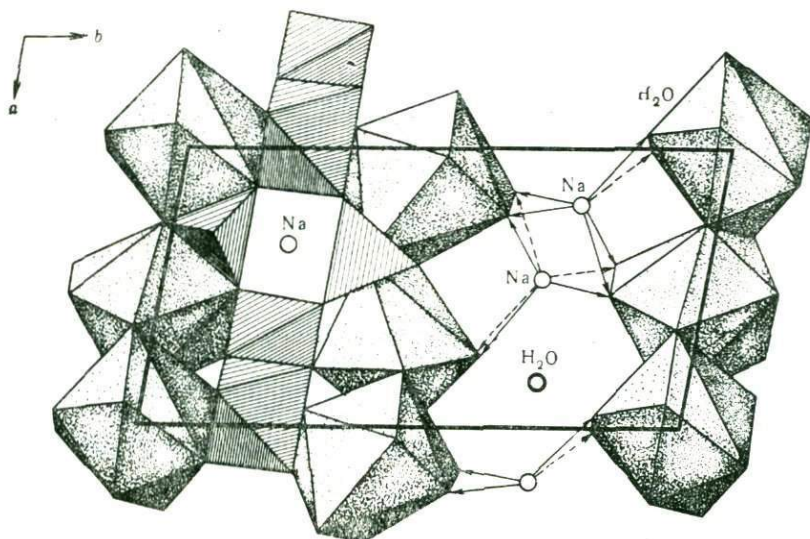


Рис. 289. В аптислюдяных пакетах тундрита средний слой — сердечник — из Ti-октаэдров и Si-тетраэдров бронирован с двух сторон кольчугами из объемистых Се-полиэдров. Между соседними пакетами атомы Na, каждый в окружении шести молекул H₂O

Ti-, Si-(Na)-сердечники с двух сторон одеты сплошной броней из крупных Се-полиэдров — девятивершинников (рис. 289). Между пакетами, как и в слюдах (парагонит), размещаются одиночные атомы Na в искаженных тригональных призмах среди шести молекул H₂O. Вытянутость дощатых кристаллов тундрита параллельна направлению колонок брукитового типа.

Характерные для тундрита одноэтажные слои из Ti-колонок, скрепленных Si-тетраэдрами между стенками из крупных Се-полиэдров, напоминают основные мотивные черты сфена (титанита) $\text{CaTiSiO}_5 = \text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$ с цепочками из Ti-октаэдров и Si-ортотетраэдрами между стенками из Са-полиэдров — семивершинников. Ti-цепочки в сфене по конструкции отличаются от аналогов в тундрите (в сфене у Ti-октаэдров с соседними лишь по одной общей вершине *), но Si-ортотетраэдры, как и в тундрите, объединяют соседние Ti-цепочки в ажурную сетку. Более существенно, что в сфене заселен Ti + Si-сетками каждый коридор между стенками из крупных катионов, а в тундрите — лишь каждый второй, т. е. подчеркнут (анти)слюдяной характер.

* Такие же цепочки с формулой $[\text{TiO}_5]$ характерны для Ti-октаэдров в парсарсуките.

Глава XVIII

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТИТАНА

§ 1. Лампрофиллит и некоторые особенности кристаллохимии титана

Лампрофиллит — Na-, Sr-титаносиликат до последнего времени не имел определенного положения в минералогической систематике и лишь условно по сходству параметров помещался в группу ринкита. Несколько странным казалось, что замена в лампрофиллите обычных для группы ринкита катионов Ca^{2+} на более крупные Sr^{2+} увеличивала самый длинный параметр, но достаточно резко сокращала два других, наиболее характерных для группы ринкита (табл. 8). Но после того как была открыта простейшая титаносиликатная «слюда» бафертсит, близким к нему оказался более известный слюдоподобный титаносиликат — астрофиллит. На структуре же мурманита продемонстрирована широкая емкость семейства слюд бафертситового типа, в ней было найдено место и для лампрофиллита. Табл. 8 заключает в себе четыре титаносиликатные «слюды». В трех из них представлены островные диортогруппы Si_2O_7 . В кольчуге астрофиллитовых пакетов титана меньше и диортогруппы сцепляются в цепочку. В пакетах-«сэндвичах» бафертсита и астрофиллита сердечники железные с участием Mg, что сближает их с биотитами. В мурманите и лампрофиллите сердечники натротитановые, по аналогии с группами ринкита и велерита — ловенита.

В табл. 11 включен весьма близкий по структуре к диортосиликату бафертситу пинакиолит — ортообратная модель бафертсита.

В структуре лампрофиллита резко выступила отмеченная еще в бафертсите особенность титана — достаточно часто проявляющееся стремление к координации 5. В бафертсите это выражается в значительном отходе Ti

Таблица 11

Основные кристаллографические данные титаносиликатных аналогов слюд

Минерал и его формула	a' , Å	b' , Å	c' , Å	α	β	γ
Бафертсит $\text{BaFe}_3\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH}, \text{F})_2 =$ $= \text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH}, \text{F})_4$	12,47	16,34	10,60	—	$119^\circ 30'$	—
Мурманит $\text{Na}_2\text{MnTiTi}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} =$ $= (\text{H}_2\text{O})_2\text{Na}_2\text{MnTiTi}_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$	11,94	7,00	5,46	39°	$100^\circ 30'$	96°
Лампрофиллит $\text{SrNa}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2 =$ $= \text{Sr}_2\text{Na}_2\text{TiFeTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{F}_4$	19,76	7,06	5,40	—	$96^\circ 30'$	—
Астрофиллит (K, Na) $_3(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{Ti}_2\text{Si}_8(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{31}$	21,00	11,75	5,35	$102^\circ 30'$	90°	89°
Пинакиолит $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^+\text{Mg}_3\text{O}_2[\text{B}_2\text{O}_6]\text{O}_2$	12,73	11,96	10,72	—	$120^\circ 30'$	—

Примечание. Оси выбраны так, что они соответствуют друг другу в сходных решетках. Если стандартными считать оси мурманита, то размер c' повторяется еще в двух «слюдах» и удваивается в бафертсите по причине, очевидной из рис. 267. Основной для «Второй главы» кристаллохимии силикатов размер $b' \approx 7\text{Å}$ (высота диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ плюс ребро октаэдра) повторяется в лампрофиллите, удваивается в бафертсите (та же причина) и увеличивается на 50% в астрофиллите, становясь равным двум высотам группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Размеры a' близки у мурманита и лампрофиллита и в $\sqrt{3}$ увеличены у бафертсита и астрофиллита в их псевдоортогексагональных ячейках.

от центра своего октаэдра, удалении его от той «шестой» кислородной вершины, которая в бафертите разбавляет слой крупных атомов Ва между пакетами. В мурманите шестая вершина представлена частицей H_2O . Почти несомненно, что в Тi-полиэдре лампрофиллита «начисто» отсутствует шестая кислородная вершина; ее место занято атомом Sr и соответственно атом Тi спускается на другую половину октаэдра, т. е. оказывается в тетрагональной пирамиде с пятью вершинами.

Хорошо известно, что в ферроэлектрических свойствах бариевого титаната основную роль играет также смещение титана из центра октаэдра. В свете этого большой интерес представляют результаты структурного исследования простейшего синтетического соединения в системе $Na_2O-SiO_2-TiO_2$, а именно Na_2TiSiO_5 (фаза *E* — натисит).

Идеализированная структура этого тетрагонального соединения (федоровская группа $P4/nmm$) очень проста (рис. 290); в середине каждого ребра элементарного квадрата (перпендикулярно плоскости чертежа) тянутся обычные цепочки $AX_5 = [TiO_5]_{\infty}$ из октаэдров, связанных общими вершинами. Центры тяжести октаэдров чередуются на высотах 0,25 и 0,75, т. е. по закону зеркальной 4-ной оси. На самих зеркальных осях также на двух разных высотах (0 и $1/2$) расположены тетраэдры SiO_4 и в создающихся полостях — двойное количество крупных Na. Далее, однако, оказывается, что если четыре расстояния Тi до экваториальных (в октаэдре) атомов O близки к стандарту — 1,98 Å, то пятое расстояние — вдоль 4-ной оси — резко сокращено до 1,67 Å, а шестое — 3,41 Å — так велико, что соответствующий атом O приходится исключить из окружения Тi и говорить о его пятерной координации с полиэдром — тетрагональной пирамидой с пятью вершинами*. Такое резкое сокращение одного расстояния Тi—O позволяет предположить, что в фазе Na_2TiSiO_5 представлен известный химикам комплексный титанил-ион $[Ti-O]^{2-}$, близкий к ванадилу VO и др. Таким образом, формулу фазы *E* можно представить как $Na_2(TiO)[SiO_4]$. Обратившись к расстояниям в расшифрованных структурах титанатов и титанониобатов, мы увидим значительно разнящиеся Тi—O внутри выделяемого Тi-октаэдра: от 1,73 до 2,40 Å. В более известном сфене $CaTiSiO_5$ Тi—O от 1,85 до 2,04 Å.

Разрыв октаэдров в структуре фазы *E* (натисита) объясняет ее хорошую спайность по (001).

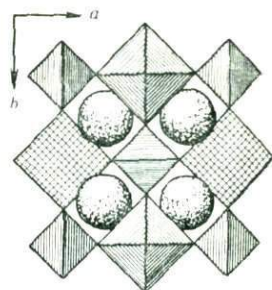


Рис. 290. Проекция структуры фазы Na_2TiSiO_5 на плоскость xy . Тi-полиэдры — тетрагональные пирамиды с пятью вершинами, смотрящие вверх на ребрах ячейки *a* и вниз — на ребрах *b*

§ 2. Изоморфные отношения между цирконием и титаном

В ферсмановских звездах изоморфизма для Zr отсутствует Тi и наоборот, что представляется естественным ввиду большого различия в гольдшмидтовских ионных радиусах: Zr 0,87, TiO, 64 Å. Разница в 36% (считая по Гольд-

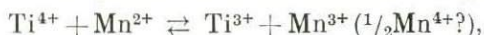
* На рис. 290 посредине ребра ячейки *b* пирамида видна со стороны основания, а посредине ребра *a* видна вершина пирамиды.

шимидту—Ферсману от меньшего) намного превышает те 15%, которые обычно указываются как предел для изоморфизма. Однако с тех пор, как появились ловозерские минералы, об изоморфизме Zr и Ti заговорили все громче. Замещение атомов Zr атомами Ti совершенно отчетливо выступило в астрофиллите — куплетските и ловените (Ti-ловените), но особенно ярко в сейдозерите. Рентгеноструктурный анализ показал, что в сейдозерите почти $\frac{1}{4}$ атомов Zr замещается атомами Ti, но $\frac{2}{3}$ атомов Ti занимают собственные позиции, в которых примесь Zr отсутствует.

Внимательный просмотр химических анализов как будто выясняет весьма простую причину этого изоморфизма. Он имеет место только для указанных трех минералов, и все они содержат значительные количества Mn. Весьма характерно эта зависимость проявляется в различных ловенитах, в которых при содержании 6% MnO содержания ZrO₂ и TiO₂ составляют соответственно 23,20 и 5,28%, а при содержании MnO 10,34% — содержание ZrO₂ и TiO₂ 16,72—11,30%. В астрофиллите соотношение Zr : Ti значительно колеблется при небольшом их общем количестве (~14%), но в крайнем Mn-члене — куплетските с содержанием MnO 27% представлен исключительно TiO₂, который здесь целиком заместил ZrO₂.

Особенно четко изоморфные отношения выступили в сейдозерите. Выше мы писали его формулу с Mn, в который Е. И. Семенов включил весь Mg анализа. Однако отношение MnO : MgO в этом анализе 1 : 1, и можно говорить о том, что здесь Mn²⁺ изоморфно замещает Mg (несмотря на разницу в 16% между ионными радиусами) (Mg 0,78, Mn²⁺ 0,91).

Мы приходим к разрешению парадокса, если учтем, что трехвалентный Ti не такое уж исключительное явление, как то было показано А. И. Цветковым в его работе по синтетическим пироксенам. А тогда, написав равновесие,



мы увидим, что значения ионных радиусов катионов, стоящих справа (Ti³⁺ — 0,83 Å; Mn³⁺ — 0,71 Å), становятся такими, что вполне обеспечивают как изоморфное вхождение атомов Ti в атом Zr, так и базоговорочное вступление всего Mn в Mg.

Неоднократно указывалось, что весьма часто при выборе элементом или даже соединением той или иной формы своего существования достаточно даже лишь небольшого стимула, чтобы было выбрано определенное решение из двух-трех возможных. (Так небольшие количества SrO обуславливают устойчивость CaCO₃ в форме арагонита). Это, очевидно, и играет решающую роль в изоморфном замещении циркония титаном (но не обратно) в указанных трех минералах со значительным количеством Mn.

Отметим, что полученные А. И. Цветковым Ti³⁺-пироксены характеризовались сильным плеохроизмом — от темно-красного до красного и желтого. Может быть, случайно, но именно эта особенность четко выступает и на кристаллах сейдозерита.

§ 3. Анионная функция титана и циркония. Титанаты, цирконаты, титаносиликаты, цирконосиликаты

Весьма эффективное решение структуры Ti-бафертисита заставляет еще раз пересмотреть вопрос о титаносиликатах, цирконосиликатах, титанатах (ниобатах, танталатах) и цирконатах. В результате структурного анализа колумбита,

мооссита, тапиолита и даже перовскита у некоторых не только кристаллохимиков, но и геологов-геохимиков создавалась тенденция считать все эти соединения просто двойными окислами (мооссит, тапиолит-полирутилы).

В отношении цирконо- и титаносиликатов казалось бы решающую (в положительную или отрицательную сторону) роль сыграла расшифровка структур группы велерита — ловенита — сейдозерита, которая подчинила все эти структуры чисто кальциевому (цементному) минералу куспидину $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{F}, \text{OH})_2$ и положила начало объединению кристаллохимии цементных Са-гидросиликатов с кристаллохимией «цветных» катионов: Zr, Ti, Nb, Ta, Mn и др.

В перечисленных минералах с цветными катионами геометрическая структура куспидина сохраняется: в отношении кремнекислородного радикала — целиком, F и OH частично заменяются на O, который в этих положениях не связан с кремнием. Все заселенные в куспидине октаэдры остаются заселенными и в цветных аналогах, но Са (или его «парник» Na) сохраняются лишь в половине этих октаэдров, а в другой половине размещаются «цветные» катионы: Zr, Ti, Mn. Компенсация положительных зарядов достигается либо путем замены одновалентных анионов OH, F на O, либо статистическим или строго закономерным чередованием (как в полевых шпатах) в половине октаэдров катионов Са и Na:

куспидин	Ca_2	Ca_2	$[\text{Si}_2\text{O}_7]$	$(\text{F}, \text{OH})_2$,
ловенит	CaNa	ZrMn	$[\text{Si}_2\text{O}_7]$	OF,
сейдозерит	Na_4	Zr_2TiMn	$[\text{SiO}_7]_2$	O_2F_2 .

При кажущейся очевидности удара по представлению о титано- и цирконо- силикатах возможно и другое его истолкование, на котором мы остановимся далее. В недавно расшифрованной структуре К-гексатитаната $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ основу

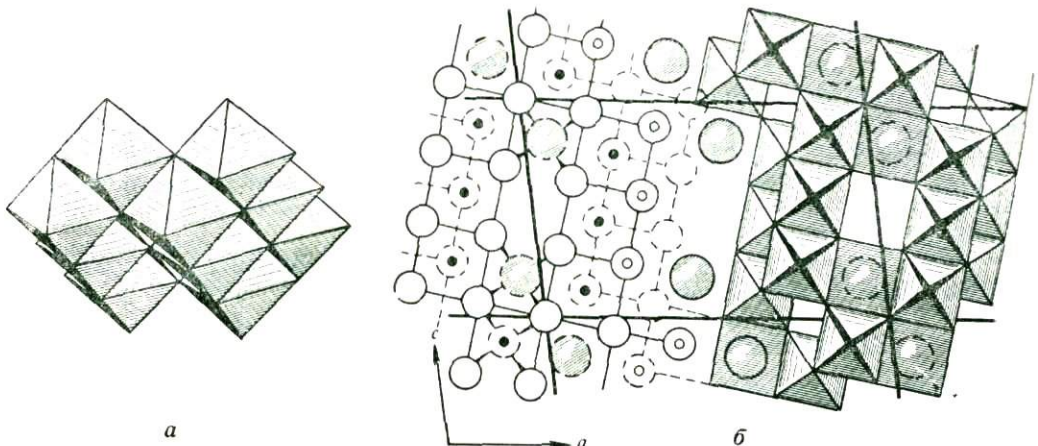


Рис. 291. Кристаллическая структура К-гексатитаната $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$:

а — ленты из Ti-октаэдров, б — каналы в трехмерном каркасе из Ti-октаэдров, в которых заключены кубы с К-катионами (атомы К заштрихованы)

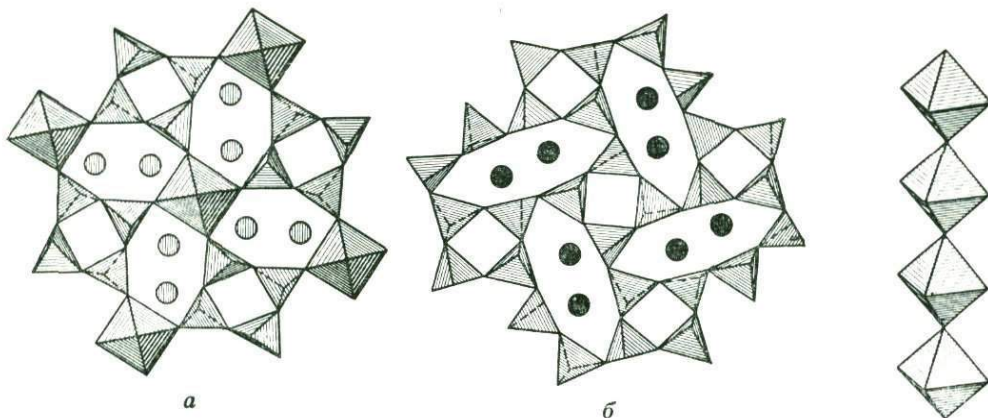
(рис. 291, а) составляют бесконечные из Ti-октаэдров ленты шириной в три октаэдра и толщиной в два октаэдра. Характерными зигзагами ленты укладываются в трехмерный каркас, пронизанный бесконечными каналами прямоугольного сечения с просветом 3·1 (см. рис. 291, б), в которых создаются хорошо очерченные кислородные кубы. В половине последних располагаются («лестницей») более крупные атомы К. Весь мотив в проекции близок к соответствующей проекции альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Но в полевых шпатах мы не сомневаемся в анионной функции Si и Al, а потому и в K-гексатитанате должны приписать ту же роль и атомам Ti в октаэдрах, которыми выложены стенки каналов: $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] - \text{K}_2[\text{Ti}_6\text{O}_{13}]$. Экономия в одну молекулу $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ получается за счет крупности Ti-полиэдров — октаэдров.

Трактовка структуры перовскита CaTiO_3 как трехмерного бесконечного аниона из Ti-октаэдров, в крупных полостях которого располагаются катионы Ca, достаточно очевидна. Здесь во всяком случае уже чисто геометрически нельзя перепутать двенадцативершинники вокруг Ca с шестивершинниками — октаэдрами вокруг Ti.

Это, конечно, весьма эффектные примеры титанатов — солей соответствующих Ti-кислот, но как быть с титаносиликатами, поскольку случай бафертисита сначала считался исключительным?

К чрезвычайно показательному результату мы приходим (по В. В. Бакакину), если сопоставим планы Na-, Ti-силиката нарсарсукита $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$ (рис. 292, а) и ближайшего аналога полевых шпатов данбурита (см. рис. 292, б). В хорошо известном («Вторая глава кристаллохимии силикатов») мотиве последнего чередуются равные числа восьмиугольников и четырехугольников. Внутри восьмиугольников находится по два шарика — проекции несомненных катионов Ca (Na). Что касается квадратов, то в структуре данбурита все они одинаковы: это торцовые проекции ортоклазовых лент с высотой звена в четыре тетраэдра, которые изображены нами в инвентаре лент на рис. 141, д. Замена в этих лентах половины Si-тетраэдров на В-тетраэдры не нарушает их «анионной» функции. В нарсарсуките половина квадратов — индивидуальные кремнекислородные ленты, изображенные нами в инвентаре на рис. 141, е. При той же высоте в четыре тетраэдра они в проекции выглядят одинаково с полевошпатовыми лентами. Другая половина квадратов в проекции нарсарсукита несколько сужена: это торцы цепочек из Ti-октаэдров, связанных друг с другом «носиками» (рис. 293). Звену из восьми Si-тетраэдров по высоте соответствует звено из пары Ti-октаэдров. Большая близость проекций данбурита и нарсарсукита, геометрическое сходство и одинаковая заселенность катионами Ca (Na) восьмиугольников и «анионных» квадратов — веские аргументы в пользу признания нарсарсукита титаносиликатом с бесконечным анионным каркасом, в котором на равных правах участвуют стержни двух сортов квадратного сечения: кремнекислородные (силикатные) ленты $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty$, и титанатные $[\text{Ti}_2\text{O}_{10}]_\infty$.

В данбуритовом мотиве оба сорта стержней тождественны: это ленты из кремне- и борокислородных тетраэдров, в нарсарсуките половина кремнекислородных лент заменена цепочками из Ti-октаэдров. При «подстановке» $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty \rightarrow [\text{Ti}_2\text{O}_{10}]_\infty$ восемь наружных атомов O в лентах квадратного сечения, т. е. те атомы O, которые связывают эти ленты с соседними, сохраняются и сменяют друг друга лишь комплексы $[\text{Si}_8\text{O}_{12}]^{8+} \rightarrow [\text{Ti}_2\text{O}_2]^{4+}$. Как видим, для баланса зарядов существенна замена в кремнекислородном стержне половины



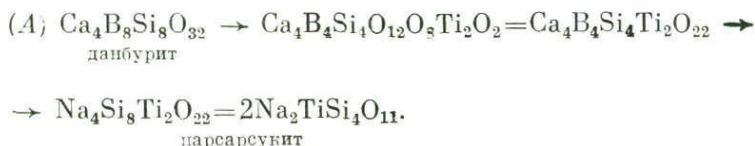
292

293

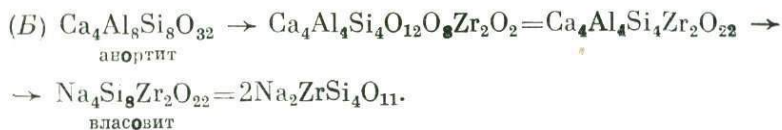
Рис. 292. Сопоставление сходных планов структур нарсарсукиита (*a*) и данбурита (*б*). Пронизанный вертикальными каналами трехмерный каркас составлен в первой структуре из лент двух сортов: кремнекислородных (силикатных) и титанатных. Для обеих лент характерны квадратные сечения и близкая архитектурная роль. Пронизанный вертикальными каналами трехмерный каркас в данбурите составлен из лент квадратного сечения, но все они одного рода — кремнеборосиликатные. Положение Са-катионов в каналах данбурита восьмиугольного сечения, аналогично положению Na в нарсарсукиите

Рис. 293. Лента $[Ti_2O_{10}]_{\infty}$ в структуре нарсарсукиита

четырехвалентных атомов на трехвалентные. В нарсарсукиите, кроме того, вместо Са мы имеем Na и потому в уходящем комплексе весь радикал нужно считать составленным из В-тетраэдров.



Хотя данбурит $CaB_2Si_2O_8$ считается аналогом анортита $CaAl_2Si_2O_8$, но более подробный анализ В. В. Бакакина показывает, что имеется значительная разница объемов, которые в анортите увеличены по сравнению с данбуритом, и цветным аналогом анортита становится власовит с Zr вместо Ti. Однако схема перехода минералов остается той же:



Таким образом, власовит можно считать цирконосиликатным аналогом алюмосиликата анортита.

Если в данбурите (А) обе группы $B_4Si_4O_{12}$ заменить на Ti_2O_2 то (без замены Са на Na) сразу приходим к $Ca_4Ti_4O_8 = 4CaTiO_3$, т. е. к перовскиту. Наличие двух рядов:



боросиликат—титаносиликат—перовскит



анортит—власовит—Zr-перовскит

может быть аргументом в пользу близости анионной функции трех элементов IV группы — Si, Ti, Zr.

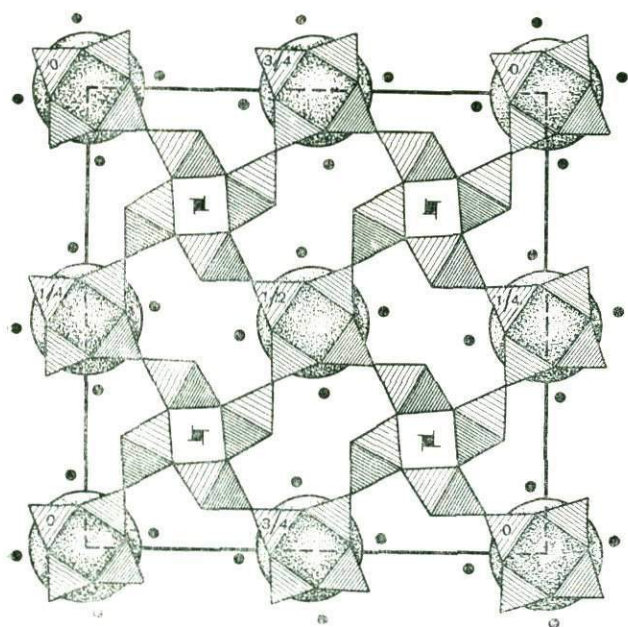
Только что приведенному ряду данбурит — нарсарсукит — перовскит соответствует единая схема из квадратов (в проекции), но все же переход от второго члена, в котором компонент Si значительно преобладает, к третьему, целиком титанатному, слишком резок. Кроме того, нет оснований Ti-квадратам всегда быть мельче, чем Si-квадраты. В баотите $Ba_4(Ti, Nb)_8O_{16}[Si_4O_{12}]$ преобладают Ti-компоненты: Ti : Si = 2 : 1. На рис. 294 более крупные квадраты очерчивают полые Ti-стержни, в которых нити из Ti-октаэдров закручиваются по рутиловому мотиву*. Более существенно, что кремнекислородный стержень в баотите разрывается на дискретные кольца (проложенные крупными анионами Cl). Что касается катионов Ba, то они заселяют каналы между основными анионными стержнями парами (лестницей, рис. 295), как в полевых шпатах и нарсарсуките.

В ряде силикатов основные стержни двух сортов (из «цветных» октаэдров и «нецветных» тетраэдров) и имеют шести- и трехугольные очертания; кроме того, разрыв на дискретные единицы происходит в стержнях обоого сорта, однако и разорванные стержни остаются связанными в единый трехмерный каркас. Наиболее типичный случай — это бенитоит $BaTi[Si_3O_9]$, где в одной разорванной колонке представлены «островные» Ti-октаэдры (рис. 296)**, в другой — «островные» трехчленные кольца $[Si_3O_9]$. Располагаясь на двух уровнях, эти два сорта «островов» создают ажурный титаносиликатный каркас, в крупные просветы которого вставлены объемистые катионы Ba. В катаплите $Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot 2H_2O$ каркас составлен разорванными колонками из Zr-октаэдров (рис. 297) и теми же кольцами $[Si_3O_9]$ при двойном количестве катионов Na (плюс частицы H_2O).

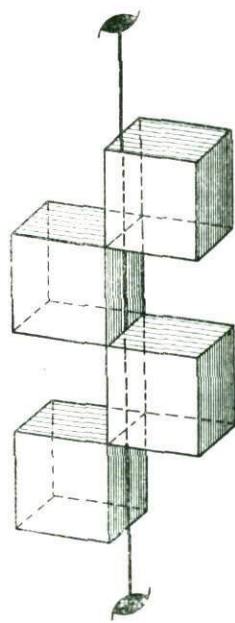
Подобно тому как в бафертисите (см. рис. 266, б) кристаллографически не связанные друг с другом (дискретные) группы $[Si_2O_7]$ и Ti-октаэдры тем не менее составляют единую анионную сетку — кольчугу, так и в бенитоите (катаплите) кристаллографически независимые «островные» кольца $[Si_3O_9]$ и Ti(Sr)-октаэдры сцепляются в единый анионный (трехмерный) каркас, который нейтрализуется крупными катионами в своих полиэдрах. Подчинив в свое время Ca-, Na-, Zr-, Ti-силикаты «головному» Ca-силикату куспидину, мы исходили из того, что при тождественных кремнекислородных радикалах

* До некоторой степени косвенным аргументом в пользу равноправия анионной функции Si в тетраэдрах и Ti в октаэдрах можно считать одинаковую симметрию нарсарсукитовых лент в нарсарсуките и Ti-лент в баотите: в обоих случаях характерно выступает двухзаходная винтовая ось 4_2 .

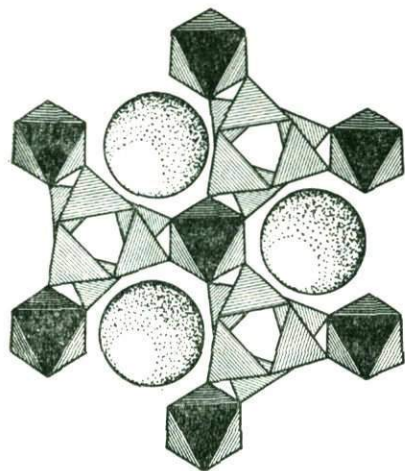
** Чтобы иметь в проекции гексагональные очертания, TiO_6 -октаэдрам приходится повернуться гранью октаэдра кверху.



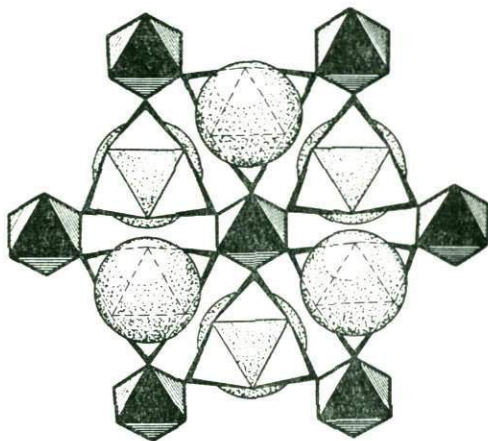
294



295



296



297

Рис. 294. План структуры баотита с квадратными лентами из Ti-октаэдров и менее крупными колонками (разорванными) — квадратными кольцами из Si-тетраэдров

Рис. 295. Идеализованная лента — лестница из крупных катионов в (псевдо)кубах единого типа для полевых шпатов, дашбурита, нарсарсукиита и баотита

Рис. 296. Кристаллическая структура бенитоита из разорванных колонок гексагонального сечения двух сортов

Рис. 297. Кристаллическая структура катапелита из разорванных колонок гексагонального сечения двух сортов

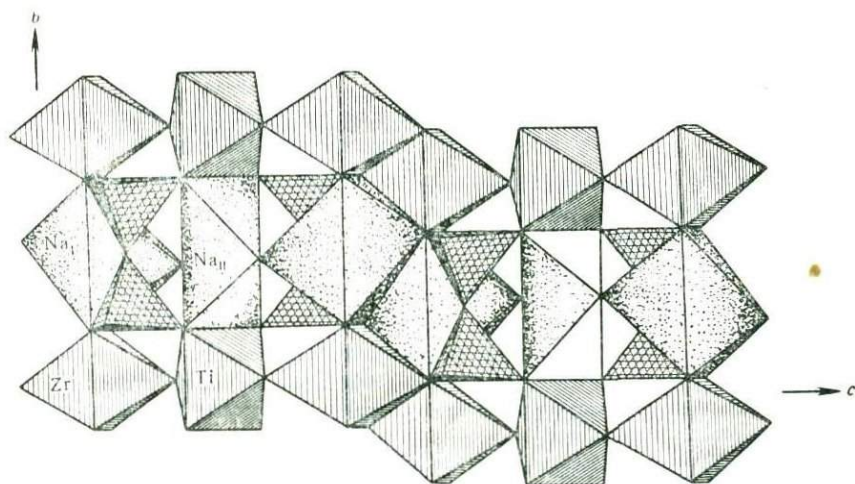


Рис. 298. Кристаллическая структура сейдозерита, демонстрирующая различие функций крупных вытянутых Na-октаэдров и относительно мелких Zr- и Ti-октаэдров.

Группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ сопряжены по высоте только с первыми, со вторыми же образуют трехмерный анионный каркас

во всех представителях объединенной группы характерно выступают и кажутся основой архитектурной конструкции колонки из связанных общими ребрами октаэдров: исключительно кальциевых в кюспидине и кальциевых — натриевых, чередующихся с «цветными», в Zr, Ti-силикатах. Структура сейдозерита демонстрирует это чередование (рис. 298), но все же разница между двумя сортами октаэдров достаточно резкая. Мы и здесь можем конкретно выделить трехмерный анионный каркас из располагающихся на разных уровнях групп Si_2O_7 и компактных Zr- и Ti-октаэдров.

В полости этого каркаса вставлены крупные катионы Na в вытянутых октаэдрах, которые лишь геометрически соединены с компактными Zr- и Ti-октаэдрами в «единую» опорную колонку. Сейдозерит, таким образом, можно считать цирконо(титано) силикатом с общей анионной функцией как атомов Si в тетраэдрах, так и атомов Zr и Ti в октаэдрах при несомненно катионной функции Na-октаэдров и, как всегда, с «двусмысленной» ролью Mn-октаэдров.

Глава XIX

ГЕОКРИСТАЛЛОХИМИЯ

§ 1. Магматическая дифференциация
в кристаллохимическом аспекте

Исходными мы считаем наиболее часто использовавшиеся А. Е. Ферсманом геохимические константы: ионные радиусы по В. М. Гольдшмидту и кларки (процентные содержания) тех восьми элементов периодической системы элементов. Д. И. Менделеева, количество которых в земной коре превышает 1%. Это кислород (50%, $r = 1,32 \text{ \AA}$), кремний (25%, $r = 0,39 \text{ \AA}$), алюминий (9%, $r = 0,57 \text{ \AA}$) и пять «трехпроцентников»: К (1,33 \AA), Na (0,98 \AA), Ca (1,02 \AA), Mg (0,78 \AA), Fe (0,82 \AA). Магма предполагается бесконечной трехмерной сеткой («вязью», по А. Е. Ферсману) из Si- и Al-тетраэдров, связанных между собой общими кислородными вершинами, поскольку кларк кислорода недостаточен для того, чтобы каждый из «тетраэдрических» элементов обладал собственными четырьмя атомами О. В самом деле, исходя из только что приведенных цифр, находим: $O : (Si + Al) \neq 4$, а всего лишь 2,6.

Для атомов Si и Al — «сильных» катионов с крупным зарядом и малым радиусом — естественно быть подалеже друг от друга, чему препятствуют общие атомы кислорода. В результате трехмерная сетка получается максимально разреженной с малой плотностью ($< 3 \text{ г/см}^3$) и, возможно более крупными кавернами*. В них «хорошо себя чувствуют» более крупные катионы K, Na, Ca и недостаточно «уютно» средние — Mg, Fe, стремящиеся поэтому покинуть сетку магмы с образованием собственной темноцветной и тяжелой фазы (плотностью $> 3 \text{ г/см}^3$)**. Таким образом, первыми выделяться из магмы должны массы периклаза MgO (температура плавления 2800° C), разбавленные увеличивающимися порциями изоморфного FeO. Различие в основности и кислотности двух фаз — причина силификации (ферсмановский термин) — вырывания из тетраэдрической вязи отдельных «молекул» SiO_2 — и периклиз быстро превращается в форстерит Mg_2SiO_4 , а вместе с Fe — в оливин $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$.

При понижающейся температуре в темноцветную фазу уходят увеличивающиеся количества SiO_2 , оливин сменяется пироксенами с бесконечными кремнекислородными цепочками $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$, чтобы далее потесниться в пользу биотитов с бесконечными же сетками $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$ ***. Соответствующие этому процессу две ступени силификации: $\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = [\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ и $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty + 2\text{SiO}_2 = [\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$. Окисление двухвалентного железа и трехвалентное приводит к промежуточной конденсации пироксеновых цепочек в сдвоенные ленты, характерные для сравнительно небольшого количества амфиболов — роговых обманок (15% пироксенов — 5% амфиболов).

Петрографы, имеющие дело с природными фазами, не очень признают периклазовую ступень в магматической дифференциации, но она очень часто

* Трехмерный «китайский фонарь», в котором общими (кислородными) вершинами соединены не плоские треугольники, а объемные тетраэдры.

** Сетка эта неупорядоченная (приводящаяся во многих книгах по кристаллохимии и геохимии картина «сахарисеновского стекла»).

*** Именно «молекул» SiO_2 , а не тетраэдров SiO_4 , как предполагают современные геохимики, на основании того, что и в исходной фазе и в конечной атом Si находится в тетраэдре. Но все же не $2\text{MgO} + \text{SiO}_4 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2$ (куда он девается?), а $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$.

фигурирует у цементщиков. Во всяком случае первовыделения MgO нельзя представить себе иначе, как только в виде корочек вокруг массы первоначального стекла, нечто в роде стенок из магнезитового кирпича вокруг ванны с жидким стеклом. Эти тонкие стенки очень быстро пропитываются «молекулами» SiO_2 и силифицируются до оливина.

Если трудно себе представить выход из магматического стекла отдельных атомов $Mg + O$, то можно перейти к обычному геолого-петрографическому представлению о ликвации — распаду жидкой магмы на две также жидких фазы: относительно легкую силевую с элементами Si, Al, Ca, Na, K и более тяжелую фемическую (Mg, Fe) с небольшим количеством кремнезема и на первых порах без глинозема.

Прогрессирующая силификация — поглощение плотноупакованными Mg (Fe)-октаэдрами все увеличивающихся и прочно удерживаемых количеств кремнезема характерна для левой — темпоцветной ветви известной вилки Боуэна. На правой ее ветви записывается развивающийся процесс в освобождающейся от неудобных атомов Mg (Fe) тетраэдрической массе. Крупные двухзарядные катионы Ca способны стабилизировать «на месте» отдельные участки вязи из тетраэдров, а именно «более слабые» — там, где велико содержание алюминия; таким образом создаются первые светлые образования из дифференцирующейся магмы — кристаллы анортита $CaAl_2Si_2O_8$. По мере остывания магмы и истощения запасов «трехпроцентника» Ca в стабилизации тетраэдрической вязи принимает участие «напарник» двухвалентного кальция с тем же радиусом — одновалентный натрий. Создаются плагиоклазы со снижающимся содержанием Ca и увеличивающимся количеством Na вплоть до чисто натриевого альбита $NaAlSi_3O_8$. К концу процесса дифференциации начинают выделяться и K -полевые шпаты с крупным, но не сильным катионом K , иногда совместно с Na в виде микроклина.

Значительно позднее на контактах осадочных пород и поднимающихся изверженных происходит аналогичный процесс с иными «действующими лицами». Потерявшие углекислоту опускающиеся пласты известняка превращаются в подобные Mg -периклазу массы извести CaO , становящиеся «посадочными площадками», которые также выхватывают (основность — кислотность) из поднимающихся горячих эндогенных пород кремнезем с образованием уже не отдельных тетраэдров SiO_4 , а более согласующихся («Вторая глава кристаллохимии силикатов») с крупными Ca -октаэдрами диортогруппы Si_2O_7 с последующим образованием волластонита, а далее — различных фельдшпатоидов, включая цеолиты.

Дальнейшая история развития магматических пород с процессами метаморфизма и выветривания определяется отчасти «предательской» ролью алюминия. Если именно он, как более слабый элемент, способствует первовыделению анортита, то далее в своем стремлении в изменяющихся «термодинамических» условиях перейти в октаэдрическую координацию Al становится причиной разрушения анортитовой составляющей лейкократовых пород, их деанортитизации, которую обычно называют альбитизацией. Образующиеся сначала Al -гранат гроссуляр, эцидот, пренит и даже корунд уступают место глинам, каолину, монтмориллониту — эпигонам великих эпох минералотворения. Медленно, но верно для будущих столкновений на морских глубинах собираются толщи известняка и доломита $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$.

§ 2. «Каолиновое ядро» В. И. Вернадского и его наследники в структурной минералогии

В. И. Вернадский старался найти в минералогии радикалы, т. е. группы атомов, которые без изменения «переходят» из одного минерала в другой и играют роль готовых деталей в природных каменных сооружениях. Одним из таких радикалов В. И. Вернадского было знаменитое «каолиновое ядро», под знаком которого наша минералогия развивалась на протяжении более 30 лет. Не все в модели ядра выдержало рентгеноструктурную проверку и прежде всего молекулярное о нем представление, но многое сохранилось, в частности, фундаментальное положение о том, что в трехмерных каркасах алюминий играет роль, подобную кремнию. Но сейчас мы, действительно, можем указать большое число кремнекислородных радикалов, которые без изменения «переходят» из одного минерала в другой или создаются в одинаковом оформлении иногда в самых неодинаковых минералах.

Вряд ли можно говорить о группе SiO_4 как о радикале, поскольку из этих тетраэдрических групп составлены все силикаты. 40 лет назад казались исключительными диортогруппы Si_2O_7 , которые были известны лишь в двух-трех минералах. Сейчас в результате анализов, проведенных в основном советскими авторами, диортогруппы установлены по меньшей мере в 50 минералах, также открыты силикаты с триортогруппами $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, и, наконец, продемонстрированы четверные линейки, правда, не из кремниевых тетраэдров, а из аналогичных германиевых. Список кольцевых радикалов, непрерывно обогащающийся, приводился неоднократно. Можно добавить, что недавно открыто еще одно шестерное кольцо с ромбоэдрической симметрией («диоптазовое») в ромбическом цементном силикате скотите $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaCO}_3$.

Более впечатляющие случаи повторного обнаружения в различных минералах бесконечных кремнекислородных радикалов — цепочек. В 1931 г. в появившейся тогда знаменитой «Структуре силикатов» В. Л. Брэгга и обзоре Э. Шибольда радикал $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ был продемонстрирован в пироксенах, и название «пироксеновые цепочки» сохранилось до нашего времени. Второй раз пироксеновые цепочки были зафиксированы в рамзаите — титаносиликате со «сверх» ортосиликатной формулой $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9(\text{Si} : \text{O} = 1 : 4,5)$, хотя формула пироксеновой цепочки метасиликатная с соотношением $\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$, т. е. здесь радикал — цепочка $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ сыграла роль готовой детали в усложненной конструкции. Позднее пироксеновые цепочки были открыты в виноградовите, где они чередуются со сдвоенными цепочками $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$. В последнее время пироксеновые цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ установлены в карфолите.

Вначале в пироксенах и виноградовите смущала разница в периодах — длине звена цепочек; в первых она составляет $5,23 \text{ \AA}$, тогда как в рамзаите и карфолите $5,09\text{--}5,10 \text{ \AA}$. Оказалось, что все эти пироксеновые цепочки покоятся на основаниях из октаэдров, более крупных (магниевого — железного) в собственно пироксенах и менее крупных в рамзаите (титановые) и карфолите (алюминиевые). Кремниевые же тетраэдры, как это уже было показано, характеризуются способностью приспосабливаться к более «солидным» (октаэдрическим) элементам структуры. На фундаменте, сложенном еще более крупными кальциевыми октаэдрами метасиликатные цепочки ($\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$) вынуждены удлинить свое звено в $1\frac{1}{2}$ раза; они становятся «воластонитовыми» $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty = = [\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_\infty$. Пироксеновые цепочки без катионного фундамента были обна-

ружены лишь в Zn-чкаловите с периодом 5,11 Å. Здесь чередующиеся цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ к тому же перекрещиваются под углом около 90° . На солидном фундаменте из Ti и Mn-октаэдров пироксеновые цепочки представлены в неунтуните, но здесь они не только перекрещиваются, но и «цепляются» друг за друга, так что результирующая формула радикала не метасиликатная, а амфиболоподобная $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$.

В 1959 г. на кафедре кристаллографии МГУ были открыты двоянные цепочки — ленты состава $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty = [\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$, получившие название «эпидидимитовых» по имени бериллосиликата, в котором они проявились. Тремя годами позже они установлены уже в цирконосиликате — эльпидите. Характерная их особенность в том, что чередующиеся звенья из двух тетраэдров ориентируются носиками в противоположные стороны в отношении 2 : 1 как в волластоните. В позднее расшифрованном титаносиликате виноградите также в двоянных цепочках чередование разноориентированных пар 1 : 1, как в обычных пироксеновых цепочках, т. е. формула виноградитовой ленты $[\text{Si}_2\text{O}_5]_2 = [\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$. Было отмечено, что в сущности такие же цепочки давно известны в силлиманите, если только пренебречь различием между кремниевыми и алюминиевыми тетраэдрами, и здесь ориентировка всех звеньев одинаковая.

В свете сказанного выше поразительными кажутся соотношения между двумя титаносиликатами — рамзаитом и продуктом его «разрушения» (плюс силификация) — виноградитом. Сравнение рисунков 259 и 262 показывает, что из двух трехэтажных слоев рамзаита в виноградите сохраняется каждый второй, а пропущенные заменены (силифицированы) двоянными цепочками $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$. Механизм «выщелачивания» отпадает, поскольку сохранившиеся половины оказываются взаимно повернутыми, и тогда перед нами действительно синтез двух силикатов из весьма крупных «готовых деталей».

§ 3. О метамиктных минералах

Метамиктные минералы (метамиктность) привлекли к себе особое внимание (Брегер, Гольдшмидт) на современном этапе минералогии, когда было показано, что группы метамиктных минералов с достаточно четкой формулой и нормальными внешними признаками по рентгенограммам аморфны, не дают характерного («дактилоскопического») набора отражений, т. е. лишены основного кристаллического качества — решетки. Прямым следствием этого становятся ранее известные для метамиктных минералов потеря спайности и анизотропных свойств, прежде всего оптических (двупреломление). При $400\text{--}800^\circ\text{C}$ (реже при 1000°C) метамиктные минералы возвращаются в упорядоченное «решеточное» состояние, иногда со значительным тепловым эффектом (вспышка). Ряд метамиктных минералов с повышающейся степенью метамиктности: циркон, колумбит — гадолинит — торит, самарскит и другие ниоботанталаты. Не вызывает сомнений причина метамиктности: примесь U, Th, их α -, β -, γ -излучение переводит метамиктные минералы на высший энергетический уровень, однако чисто урановые и ториевые минералы неметамиктны. Распространенное объяснение метамиктности основывается на формулах аналитической химии $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{Ca}(\text{Th})\text{O} \cdot (\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_5$, т. е. мыслится как распадение на элементарные единицы — окислы, которых, однако, рентген не «замечает». Но главное, что структура многих окислов сложнее (кислые земли — пяти-

окси ниобия и тантала, редкие земли, да и сам кварц), чем метамиктных минералов, и проще считать, что повышение энергетического уровня смещает атомы из идеальных положений до потери решетки, но с «памятью» о ней, позволяющей атомам вернуться в нормальное состояние, несмотря на происшедшую за счет накопленной энергии некоторую «порчу» минерала — потерю воды и, наоборот, гидратацию, вынос части компонентов только с позднейшим появлением следов не оставшегося окисла, а нового минерального образования, в частности кристаллического кремнезема.

Глава XX

MISCELLANEA

§ 1. Отдельные детали структур

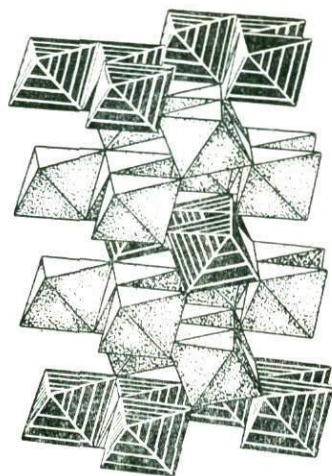
Некоторые очерки по структурной минералогии по существу представляют собой новые главы к книге автора «Структура ионных кристаллов и металлических фаз». В особенности это относится к ряду иллюстраций. Однако, последние всегда поясняли какой-либо минералогический вопрос.

Здесь мы приведем еще ряд иллюстраций, которые могут быть использованы в курсе минералогии, хотя автор и не мог дать к ним значительного текста.

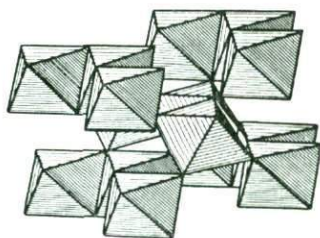
На рис. 299 в паулинговских октаэдрах показана структура колумбита FeNb_2O_6 , которой не было в основной книге. Это плотнейшая гексагональная упаковка и из нее вынута — оставлена незаселенной — половина октаэдров по элементарному «зигзагообразному» мотиву AX_2 («брукитовый тип»). Темные — Fe-октаэдры, светлые — Nb-октаэдры. Период всей структуры составляет $2 \cdot 3 = 6$ слоев. На рис. 299 показано семь слоев, причем седьмой повторяет первый.

Когда создавалась «Структура ионных кристаллов и металлических фаз» не было еще простой структуры AX_2 — двухслойной с зигзагообразными (типа брукита — колумбита) цепочками из октаэдров в двухслойной же гексагональной упаковке из атомов O. Сейчас она найдена в $\alpha\text{-PbO}_2$ (рис. 300).

На рис. 301, а, б представлена структура ильменита FeTiO_3 в виде элементарного ромбоэдра как собранного (см. рис. 301, а), так и разбитого на слои из двух этажей каждый (см. рис. 301, б). Если мы сопоставим элементарный ромбоэдр ильменита с таким же ромбоэдром корунда, то увидим, что основное в их структурах — это корундово-ильменитовый мотив $\text{A}_2\text{X}_3\text{—ABX}_3$ (рис. 302) с чередованием в каждом слое (гексагональной упаковки) октаэдров в следующем порядке: два заселенных, один пустой (Fe-Ti — пустой). Такое же чередование Fe-Ti — пустой имеет место и в вертикальном (вдоль тройной оси) направлении. Элементарный ромбоэдр FeTiO_3 , изображенный на рис. 301, наглядно показывает, что ильменит не может быть центросимметричным (с центром симметрии в пустом октаэдре), ибо в таком случае он должен потерять свою ромбоэдричность.



299

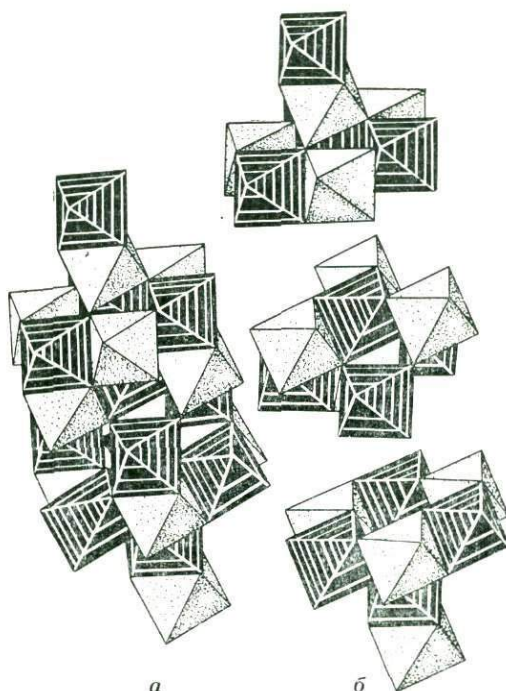


300

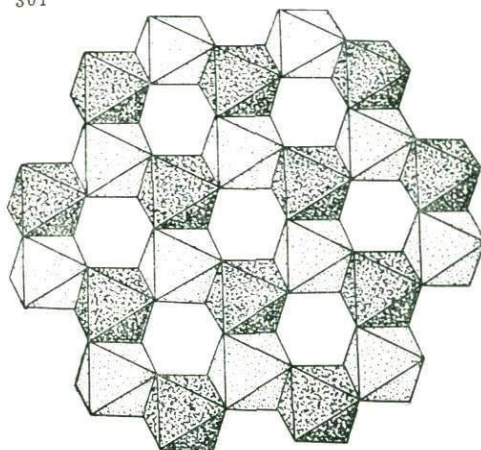
Рис. 299. Кристаллическая структура колумбита FeNb_2O_6

Рис. 300. Кристаллическая структура $\alpha\text{-PbO}_2$

Рис. 301. Элементарный ромбоэдр структуры ильменита с октаэдрами двух сортов (а); то же в «разобранном» по слоям виде (б)



301



302

Рис. 302. Ильменитовый мотив в слое октаэдров, перпендикулярном 6-ной зеркальной оси

На рис. 303 дана структура диаспора — гётита ($\text{AlOOH}-\text{FeOOH}$) с таким числом повторений элементарной ячейки вдоль оси, которых достаточно, чтобы показать игольчатую природу этих двух минералов, структура которых имеет много общего со структурой рутила. В самом деле, с макроскопической точки зрения безразлично, будут ли элементарные полоски шириной в один октаэдр, как в рутиле, или шириной в два октаэдра, как в данном случае. Существенно,

что эти полосы являются «элементарными иголочками», тянущимися вдоль одного из трех основных направлений слоя плотно упакованных октаэдров. Как рутил, так диаспор и гётит являются характерными «реагентами» на плоскости плотнейшей упаковки, создающими на них сагенитовые треугольники и шестиугольники, как об этом подробно сказано в основной книге.

На рис. 304 показано, с какой простотой в плотнейшей кубической упаковке (поставленной так, чтобы 4-ная ось была вертикальна) выделяется $\frac{1}{5}$ всех октаэдров (в данном случае белые среди черных). При этом выделении сохраняется 4-ная ось, но теряются все вертикальные плоскости симметрии. Следующий слой накладывается так, что его белые октаэдры центрируют четверки темных октаэдров нижележащего слоя (рис. 305). Легко выдеть, что при этом никакой шар упаковки не остается вне белых октаэдров (рис. 306). Белые октаэдры соединяются в цепочки из октаэдров, связанных общими атомами O (рис. 307). Такой несколько искаженный мотив лежит в основе структуры сфена. В наиболее чистом виде этот же мотив осуществляется в тетрагональной структуре $\alpha\text{-UF}_5$.

На рис. 308, а, б, в, г изображены те элементарные полосы, из которых В. Л. Брэгг составлял последовательный ряд структур: норбергит $\text{MgSiO}_4 \times \text{Mg}(\text{OH})_2$ (...агбвгабв...), хондродит $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ (...абвабвабв...), юмит (гумит) $3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ (...абагбабваба...), клиноюмит $4\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ (...абабвабвабв...), ...форстерит (оливин) Mg_2SiO_4 (...абаб...). В каждой полоске светлые октаэдры располагаются в верхнем этаже двухслойной структуры, темные — в нижнем. Это становится яснее при рассмотрении собранной из полосок и показанной на рис. 309 структуры хондродита. В аксонометрии мотив хондродита из одних Mg-октаэдров показан на рис. 310, а, б. Каким обра-

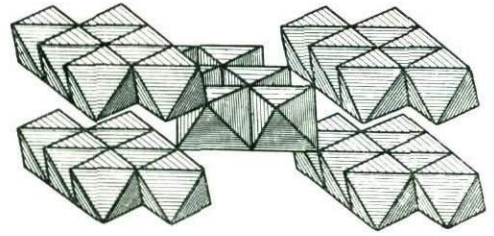


Рис. 303. Структура диаспора — гётита в паулинговских октаэдрах

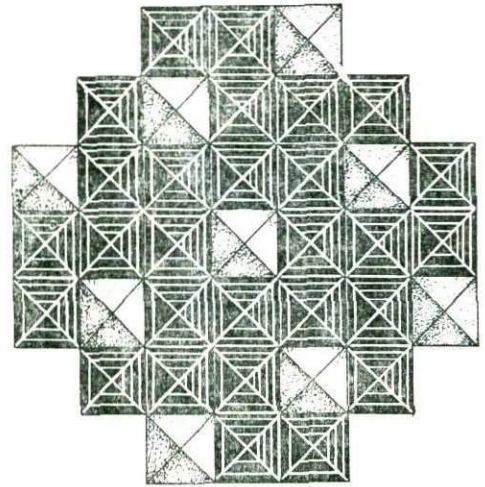


Рис. 304. Плотнейшая упаковка октаэдров с выделением $\frac{1}{5}$ их числа (точечные) и сохранением тетрагональной симметрии мотива

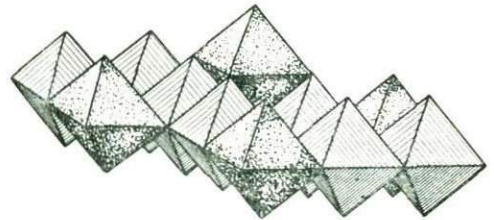
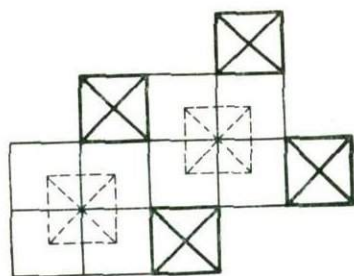


Рис. 305. Центрирующее положение в мотиве AX_5 -октаэдры второго слоя (белые) в отношении тетрагонального мотива из октаэдров первого слоя



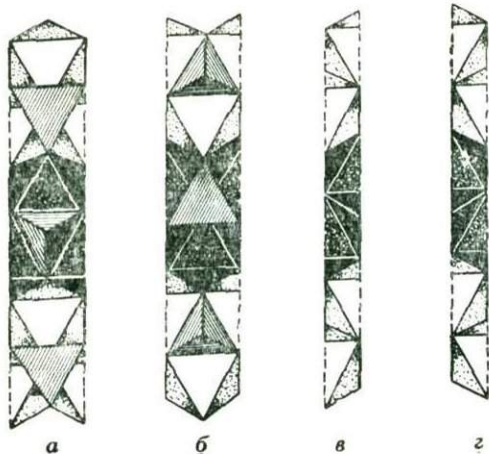
306

Рис. 306. План простейшего мотива AX_5 , выделяемого в плотнейшей кубической упаковке (структура $\alpha\text{-UF}_6$)



307

Рис. 307. Отдельная цепочка из октаэдров в структуре UF_6



308

Рис. 308. Четыре сорта брагговских полосок (а, б, в, г), чередованием которых в различном порядке составляются структуры ряда: норбергит, хондродит... оливин

тотчас же и под остальными узлами сетки на кальке выделяются те же детали. Кристаллографическая сетка — есть элемент симметрии, инструмент, позволяющий из плоского рисунка выделять тождественные элементы.

Для кристаллического тела существует и всегда может быть найдена элементарными приемами рентгеноструктурного анализа аналогичная трехмерная сетка — решетка, которую мы должны мыслить оторванной от вещества кристалла, но способной по нему перемещаться, при этом в ее узлы попадают тождественные детали структуры.

зом в эту структуру вводятся Si-тетраэдры двух ориентаций, видно из рис. 309.

В заключение приведем еще несколько рисунков, показывающих как осторожно нужно относиться к понятию элементарной ячейки.

На рис. 311 воспроизведена обычная элементарная ячейка кубической плотнейшей упаковки, например структуры кристаллической меди, серебра, золота, алюминия, свинца. В изображенном гранцентрированном кубе мы видим 14 шаров, тогда как уже стало азбучной истиной, что соответствующая элементарная ячейка содержит только четыре шара.

Сейчас общепринято двумерным аналогом кристаллических структур считать рисунок паркетов, тканей, обоев. Такой рисунок принципиально бесконечен в двух измерениях, однако он печатается с небольшого трафарета — матрицы. Мы найдем эту матрицу, если, например, на самых пестрых обоях разыщем аналогичные детали и далее, наложив на обои прозрачную бумагу, зафиксируем («крестиками») на ней положения этих деталей. Соединив затем отметки линиями, получаем параллелограмматическую сетку, каждый ее параллелограмм будет нужной матрицей. Прикладыванием отпечатков от нее друг к другу мы восстановим весь бесконечный рисунок. Но самое главное в такой построенной нами вне обоев сетке, это то, что если мы, сохраняя параллельность сетки самой себе, станем передвигать ее вдоль обоев, то каждый раз, когда узел сетки подойдет к какой-нибудь другой детали наших пестрых обоев,

Рис. 309. Структура хондрита в паунинговских полиэдрах с выделенными брэгговскими полосками (а, б, в)

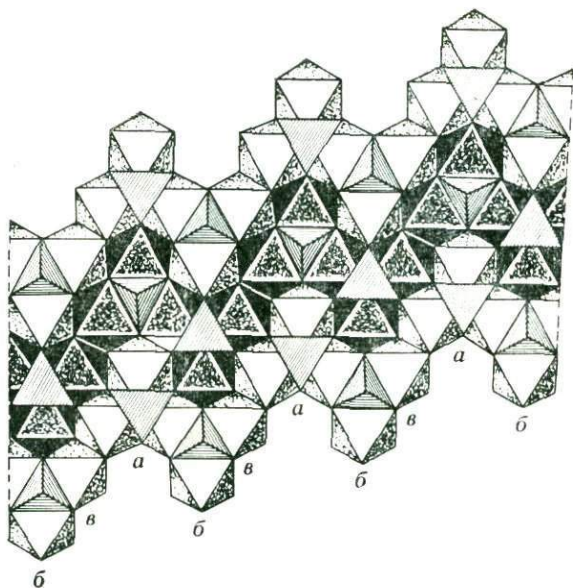
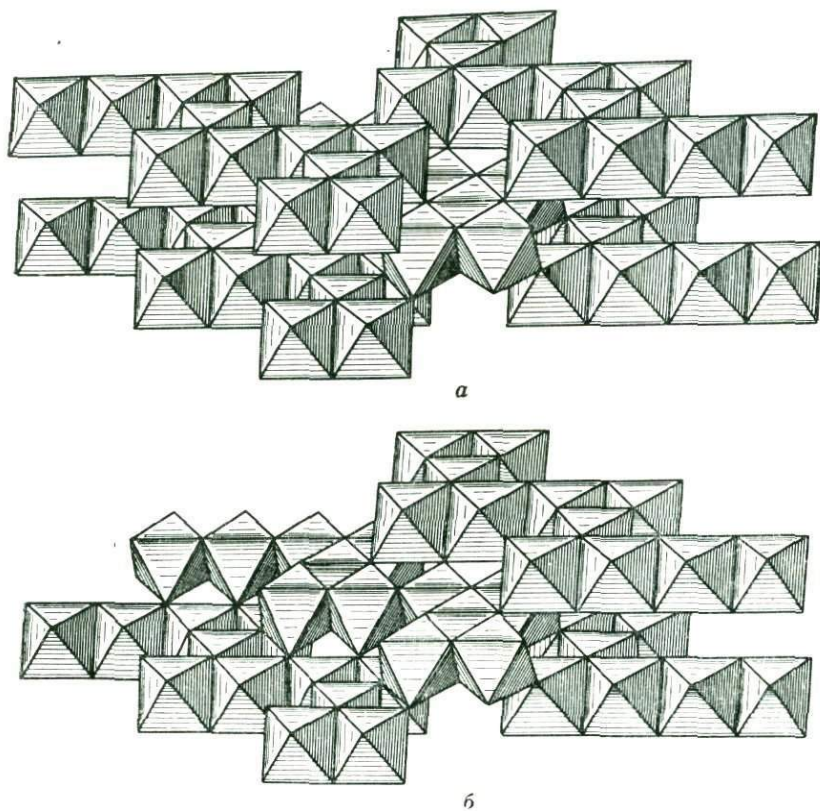
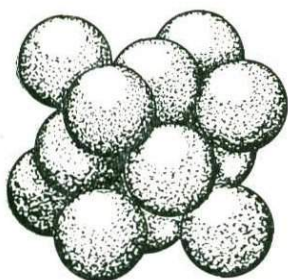


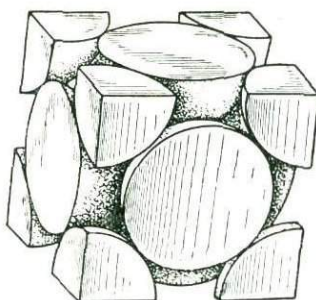
Рис. 310. Аксонометрия структуры хондрита:

а — показаны только Mg-октаэдры, б — то же с одним удаленным зигзагом из октаэдров для лучшего выделения среднего слоя

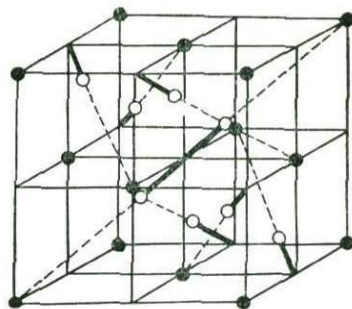




311



312



313

Рис. 311. Четырнадцать шаров, уложенных по закону плотнейшей кубической упаковки и дающих обычное изображение элементарной ячейки Cu, Ag, Au, Al, Pb

Рис. 312. «Истинная» ячейка плотнейшей кубической упаковки

Рис. 313. «Истинная» ячейка структуры пирита

В кубических кристаллах петли — элементарные ячейки такой решетки — кубы. Когда узел кубической решетки попадает в центр какого-либо шара на рис. 311, стенки ячеек рассекают каждый шар вокруг узла на восемь частей (октантов), тогда как шары, центрирующие грани элементарного куба, рассекаются лишь пополам. На рис. 312 показано, что при этом в элементарном кубе остается восемь восьмушек шара и шесть половинок, а всего — четыре шара. Рис. 312 изображает «истинную» элементарную ячейку гранцентрированной шаровой упаковки, и ее никак нельзя признать молекулой или подобным конечным образованием.

Структуру пирита проще всего описать как структуру типа NaCl—MgO—PbS, в которой катионами являются Fe^{2+} , анионами же — гантели $[S-S]^{2-}$ ориентирующиеся своими осями вдоль четырех диагоналей элементарного куба, что обеспечивает кубическую пространственную группу симметрии. Если катионы поместить в вершины элементарного куба и в центры граней, то гантели окажутся в центре куба и на всех 12 ребрах.

Таково обычное изображение структуры пирита с 14 атомами Fe и 26 атомами S во всех руководствах (например, во «Введении в кристаллохимию» Г. Б. Бокия).

Однако в «Неорганической химии» Г. Лаури мы находим структуру FeS_2 в том виде, как она дана на рис. 313, — всего лишь с 4·2 атомами S, что строго согласуется с формально определяющимся материальным содержанием ячейки, но с единственной парой S_2 в центре и с шестью ее половинками у половины ребер при полном отсутствии S_2 (хотя формально и правильном) у середины шести остальных ребер. Это то, что вырезал «кристаллографический нож» — решетка; но, конечно, подобный рисунок не дает представления об «идее» структуры. К сожалению, почти таково же изображение структуры пирита в «Минералогии» А. Г. Бетехтина, несмотря на находящееся рядом изображение той же структуры, не вызывающее никаких возражений в отношении наглядности.

§ 2. Сфен — дурангит — амблигонит

К «структурному типу» сфена CaTiSiO_5 относятся также дурангит NaAlFAsO_4 , тилазит CaMgFAsO_4 , крифиолит CaMgFPO_4 , причем до недавнего времени существовала тенденция сюда же относить и амблигонит LiAlFPO_4 . Во всяком случае, так обстояло бы дело в духе изоморфных рядов В. И. Вернадского, основывавшихся почти исключительно на вертикалях Периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева, что было вполне естественным в 90-х гг. прошлого столетия, но с чем не может согласиться современная кристаллохимия так это с ее таблицей ионных радиусов. Последняя не склонна допускать замещение крупных катионов Ca ($R = 1,04 \text{ \AA}$), Na ($R = 0,98 \text{ \AA}$) сравнительно небольшим Li ($R = 0,68 \text{ \AA}$); геохимия «назначает» для Li в качестве «изоморфного» партнера Mg ($R = 0,74 \text{ \AA}$), что хорошо согласуется с опытом.

Структурное (рентгенографическое) исследование амблигонита, как это нередко бывает, привело к компромиссному диалектическому решению. Амблигонит все же оказался близок к сфену — дурангиту с цепочками (с формулой AX_5) из Al-октаэдров (Ti-октаэдров в сфене), связанных общими вершинами. Как и в дурангите $\text{NaAlF[AsO}_4]$, эти общие вершины представлены атомами F. В цепочке их октаэдров острые углы чередуются с тупыми. Первые стянуты (рис. 314, а) тетраэдрами PO_4 (как $[\text{AsO}_4]$ в дурангите и $[\text{SiO}_4]$ в сфене). Тупые углы в сфене и дурангите стянуты семивершинниками вокруг Ca и Na, а в амблигоните — пятивершинной фигурой, которая составлена из двух тетраэдров, имеющих общую грань (см. рис. 314, б). Но на эти два тетраэдра приходится только один атом Li, распределяющийся по двум позициям статистически.

Это доказано рентгенографически достаточно строго и иллюстрирует положение о том, что хорошо известная особенность атомов H статистически распределяется по двум соседним позициям не есть специфическая особенность H, а результат его малого атомного номера, поэтому вероятны аналогичные свойства у следующего в периодической системе к а т и о н а, в данном случае Li.

При «водородной связи» между двумя O (N) расстояние между двумя позициями, статистически занимаемыми H, равно $0,4\text{--}0,7 \text{ \AA}$, в амблигоните расстояние между двумя позициями Li около $0,5 \text{ \AA}$.

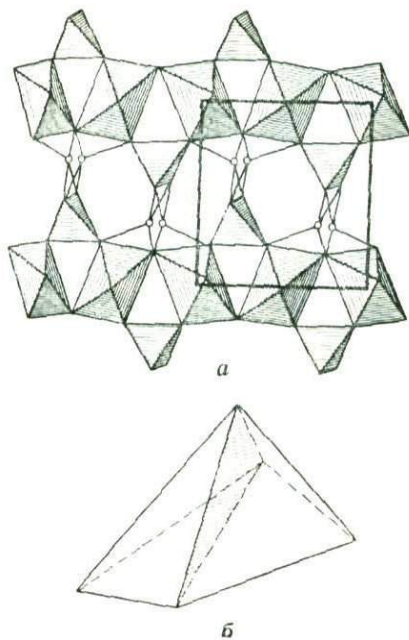
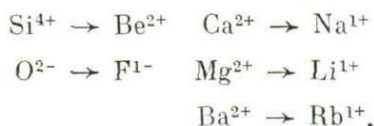


Рис. 314. Структура амблигонита LiAlFPO_4 (а), Li-полиэдр (из двух тетраэдров с общей гранью) в амблигоните (б)

§ 3. О «кислотной» функции лития

Фторобериллаты считаются модельными структурами для силикатов с параллельными элементами:



В Ленинградском институте химии силикатов с целью познания свойств плохо растворяющихся силикатов исследован целый ряд аналогичных, более растворимых фторобериллатов: Li_2BeF_4 — аналог оливина Mg_2SiO_4 , $\text{NaLiBe}_2\text{F}_6$ — аналог диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, NaBeF_3 — аналог волластонита CaSiO_3 , Rb_2BeF_4 — аналог Ba_2SiO_4 и др.

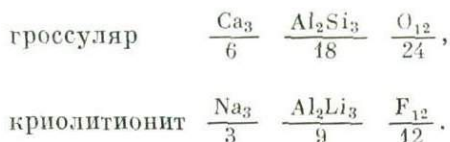
Во всех этих соединениях Be, строящий тетраэдры BeF_4 , с ролью, аналогичной роли тетраэдров SiO_4 , несет кислотную функцию. Встает вопрос, что же считать модельструктурой для алюмосиликатов с Al, чередующимся в тетраэдрах с Si и явно разделяющимися с ним кислотную функцию, но обычно с условием обязательного введения в полости структуры щелочного или щелочно-земельного катиона: кварц Si_4O_8 — альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; кристобалит (тридимит) Si_2O_4 — карнегит (нефелин) NaAlSiO_4 ; кварц Si_4O_8 — анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Соответствующая идеальная модель со всеми валентными числами уменьшенными вдвое, невозможна, поскольку в исходной структуре у Al и Na нечетные валентности, но группа $(\text{NaAlSi})^{8+}$ может быть противопоставлена группа $(\text{NaLiBe})^{4+}$.

Для «цеолита» — берилла характерна замена Be^{2+} в тетраэдре на Li^{1+} плюс оказывающийся в цеолитном «канале» Na^{1+} (или Cs^{1+}): $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{1+} + \text{Na}^{1+} (\text{Cs}^{1+})$; это мы имеем и в идеальном (конечном члене) воробьевите $\text{CsLiBe}_2\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

Нормально атомные количества Li и Na (+Cs) должны быть равны, но возможен избыток Li за счет того, что другая часть Be будет замещена в тетраэдрах BeO_4 на Al (как это характерно для миларита) и обратно — замещение в кольцах Si_6O_{18} части Si на Al (что обязательно в кордиерите) приводит к увеличению количеств Na.

Итак, Li^{1+} может замещать либо Mg^{2+} в октаэдрах и тогда он осуществляет «основную» функцию, либо Li^{1+} замещает Be^{2+} в тетраэдрах, неся при этом «кислотную» функцию. Li^{1+} невозможен в качестве заместителя Al^{3+} в октаэдрах в берилле. Октаэдрический Al и в модельструктурах остается неизменным, на что указывает пример криолитионита $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$. В этой фтористой модели граната в виду «неуязвимости» Al в октаэдрах все ожидающиеся Be^{2+} в F-тетраэдрах замещены на выполняющие «кислотную» функцию Li^{1+} с одновременно введенным равным числом компенсаторов — атомов Na^{1+} :



§ 4. О ферримагнитных гранатах

Еще одним минералогическим объектом, узурпированным технологией, являются гранаты в связи с ферримагнитными свойствами некоторых из них. Структура гранатов неоднократно описывалась. В наиболее типичном — гроссуляре $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ мы имеем координационные числа: 8 — для Ca с координационным полиэдром в виде закрученного куба, 6 — для Al в октаэдрах и 4 — для Si в тетраэдрах. Ферримагнитными являются прежде всего синтетические гранаты, в которых положения и в октаэдрах, и в тетраэдрах заняты катионами Fe. Особенно часто в современных работах фигурирует гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_2[\text{FeO}_4]_3$, в котором, согласно балансу валентностей, все атомы Fe трехвалентны. Соответствующие кристаллы характеризуются, в расчете на один атом Fe, магнитным моментом, составляющим лишь $\frac{2}{3}$ от момента в магнетите (и с соответственно уменьшенной температурой Кюри — 545° против 848° K), но обладают многими другими преимуществами (прекрасные прозрачные кристаллы), делающими их незаменимыми в памяти счетных машин.

Открытие в 1956 г. ферримагнетизма в $\text{Y}_3\text{Fe}_2[\text{FeO}_4]_3$ до некоторой степени было неожиданным. Исследователи были уверены, что аналогично магнетиту и другим ферримагнетикам шпинелевого типа, ферримагнитны также и кубические кристаллы типа перовскита BaTiO_3 , лишь совершенно случайно обнаружилось, что в предполагававшихся перовскитах с Fe-компонентами весь ферримагнетизм создается возникающей при синтезе гранатовой фазой*.

Многочисленные работы, ведущиеся сейчас по ферримагнитным гранатам, сводятся в основном к изучению изменений их свойств при теоретическом «сдабривании» всеми подходящими элементами Периодической системы элементов.

Нам хотелось бы здесь лишь отметить большое сходство структуры (и ряда свойств) гранатов со структурами некоторых чисто металлических фаз. В фазе $\text{Bi}_4\text{Rh} = \frac{1}{3}\text{Rh}_3\text{Bi}_{12}$ атомы Bi в тех же позициях, которые в гроссуляре заняты O, тогда как атомы Rh находятся в положениях Ca при пустующих позициях Al и Si. В структуре β -вольфрама (точнее W_3O) и в целом ряде фаз с этой структурой (Nb_3Sn , Nb_3Os , Nb_3Ir , Nb_3Pt , Ta_3Sn , V_3Sn — все это сверхпроводящие фазы с точкой перехода, например, у Nb_3Sn — 18° K) использованы все катионные позиции с координационным числом 8, 6 и 4, но пустуют положения, занятые в гранатах атомами O.

Понятно, что порошковые рентгенограммы этих объектов почти идентичны дебаеграммам для гранатов.

§ 5. (Анти)кристаллохимические приемы борьбы за существование

В мире растений кристаллограф поражает весьма частое проявление 5-ной оси (рис. 315). С той же «запрещенной» в кристаллографии симметрией мы встречаемся у медуз и у других обитателей моря. Еще более поразительна пятерная симметрия в микроскопических «полукристаллических» объектах, особенно в вирусах. По Дж. Берналу, равновесные состояния для небольшого числа атомов совершенно отличны от классических кристаллических. Область биологических структур управляется условиями равновесия для малых чисел.

* Несмотря на шихту, составляемую для получения перовскитоподобного Fe-соединения.

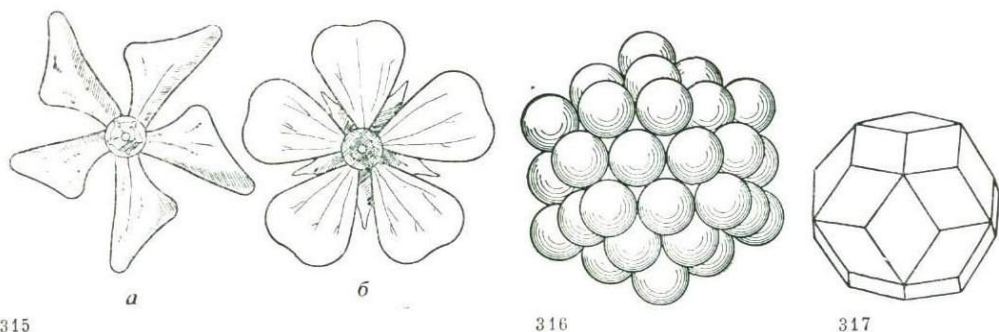


Рис. 315. Пятерная симметрия:

a — крючечная группа 5, *б* — лепестковая группа $5m$

Рис. 316. Раковый вирус с поверхностью идеального икосаэдра, образованной 42 сферическими суббелковыми частицами

Рис. 317. Ромбический триконтаэдр — простая форма некристаллографического класса $532/m$ (шесть осей L_5 , десять L_3 и пятнадцать L_2).

Продолжая пары граней на концах прямоугольных осей x, y, z , можно получить куб, описанный вокруг триконтаэдра

Такие вещества весьма редко кристалличны в нашем обычном трехмерном представлении, и если такой небольшой агрегат приближается к сферическому, то он стремится к симметрии 532 додекаэдро-икосаэдрического раздела единой правильной системы (шесть осей 5-го, 10 осей 3-го и 15 осей 2-го порядка).

На рис. 316 изображен правильный икосаэдр из шаров: в таком виде под электронным микроскопом представляются вирусы рака. В полости икосаэдра нуклеиновая кислота, которую окружают 42 (12 вершин + 30 середин ребер) суббелковые сферы.

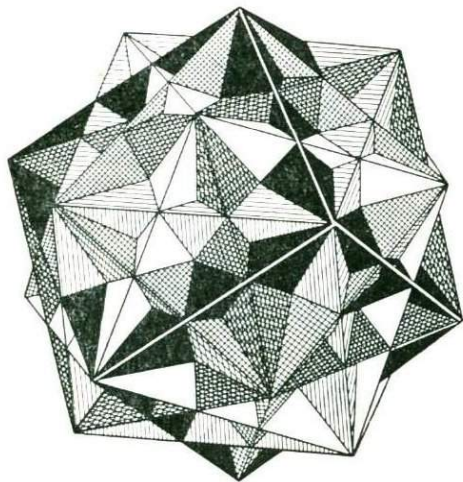


Рис. 318. Прорезывающие друг друга пять кубов, описанных вокруг триконтаэдра

По-видимому, таково же строение значительного числа других глобулярных органических образований.

Кристаллографический запрет 5-ной оси определяется невозможностью согласования ее (равно как и осей порядка выше шести) с решеткой, с «решетчатым состоянием» кристаллического вещества. И потому можно думать, что 5-ная ось является у мелких организмов своеобразным инструментом борьбы за существование, страховкой против окаменения, против кристаллизации, первым шагом которой была бы «поимка» решеткой живого организма.

Контрмеры неорганического мира в этой борьбе также достаточно эффек-

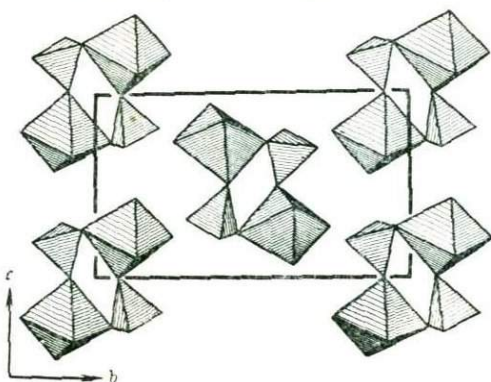
тивны. На рис. 317 мы воспроизводим одну из характерных «простых форм» класса $532/m$ — ромбический триаконтаэдр. В нем легко выделить три пары противоположных граней, являющихся гранями описанного куба. Любая 5-ная ось породит еще четыре таких описанных куба ($30 = 5 \cdot 6$), которые вместе с исходным и показаны на рис. 318. Если в отношении этих пяти кубов допустить принцип Гросс-Мёллера и предположить, что при неравномерном росте «выживает» только один из них, то тем самым для первоначального образования создается возможность быть пойманным решеткой.

В минералогии при описании форм пирита мы находим и минералогический икосаэдр, и минералогический триаконтаэдр, причем обе формы лишь незначительно отличаются от вполне правильных — идеальных икосаэдра и триаконтаэдра. Первые две формы уже подчинены решетке, две вторые не подчинены, но небольшая ошибка приведет их в это подчинение и поставит перед опасностью захвата решеткой. В «Минералогии» А. Г. Бетехтина, мы читаем, как мышь, утонувшая в растворе железного купороса, превращается в массу пирита.

§ 6. Молекулярные неорганические структуры

До сих пор молекулярных неорганических структур известно весьма мало: кристаллический иод с дискретными молекулами I_2 , углекислота CO_2 , ромбическая сера с «волнистыми» кольцами S_8 , реальгар AsS с кольцами и двумя ручками $[As_4S_4]$, аурипигмент с «молекулами» As_2S_6 и небольшое число других. Уже указывалось, что к молекулярной природе As_4O_6 и Sb_4O_6 (арсенолит и сепармонит) нужно относиться весьма осторожно, и точно так же не следует видеть молекул $[Al_2O_3]$ в корунде, хотя о них говорится часто. Поэтому совершенно неожиданной была структура индерита (см. рис. 212), в которой четко выделяется молекула $Mg[B_3O_3(OH)_5]$, составленная из одного кольца и одного Mg-октаэдра, вершинами которого, помимо двух OH из кольцевого аниона, служат еще четыре частицы H_2O . Согласно валовому анализу, приводящему к формуле индерита $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$, на одно кольцо приходится не четыре, а пять частиц H_2O . Пятая частица H_2O не участвует в молекуле, и, как показывает рис. 212, такие «пятые» молекулы парами располагаются между основными, более крупными, молекулами и играют роль буферных мостиковых групп, перераспределителей в системе водородных связей, которые цементируют основные молекулы в кристаллической постройке индерита.

Рис. 319. Кристаллическая структура леонгардита $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ из дискретных centrosymmetricheskikh молекул с двумя октаэдрами и двумя S-тетраэдрами в каждом без буферных молекул H_2O



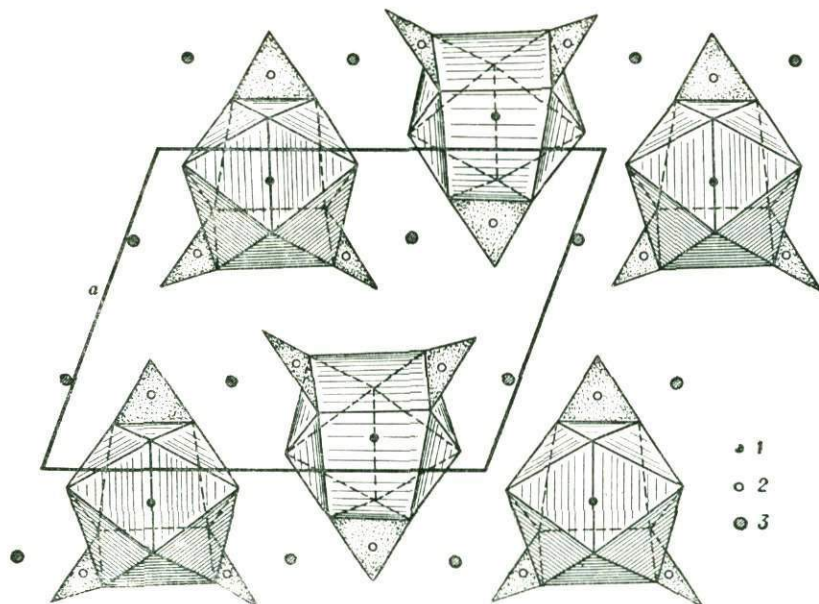


Рис. 320. Кристаллическая структура гексагидрата $\text{Pr}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с дискретными молекулами $\text{Pr}[\text{NO}_3]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и двумя буферными H_2O на каждую молекулу: 1 — Pr, 2 — N, 3 — H_2O

Почти одновременно с индеритом была открыта аналогичная молекулярная структура среди водных сульфатов, а именно — в леонгардите $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и розените $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В структуре каждого из них (рис. 319) по две единицы формульного состава сцепляются в четверное centrosимметричное кольцо, двумя звеньями которого служат тетраэдры $[\text{SO}_4]$ и двумя другими $\text{Mg}(\text{Fe})$ -октаэдры; в вершинах последних располагаются все четыре H_2O и по одному O от двух соседних $[\text{SO}_4]$. В псевдоцентрированной ячейке два таких кольца связаны клиноплоскостью скольжения. На анализе водородных связей, цементирующих эту структуру без буферных H_2O , мы не останавливаемся.

В любопытной структуре гексагидрата азотнокислого празеодима $\text{Pr}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также выделяется «молекула» $\text{Pr}[\text{NO}_3]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с крупным атомом Pr в десятивершиннике с 14 гранями (рис. 320), к которому прикреплены в виде трех «флажков» треугольные анионы NO_3 . На ячейку приходится две таких молекулы. Пятая и шестая частицы H_2O , фигурирующие в формуле, как и в индерите, служат буферами, перераспределяющими водородные связи, которые цементируют и эту структуру.

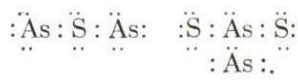
Глава XXI

СУЛЬФИДЫ

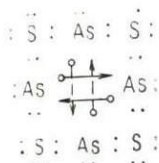
§ 1. Структуры реальгара и аурипигмента и некоторые вопросы геохимии серы и мышьяка

Реальгар As_2S_3 построен по редкому для неорганической химии принципу молекулярного соединения, а именно из дискретных молекул As_4S_4 , почти идентичных газовым молекулам As_4S_4 и близких к молекулам S_8 в кристаллах ромбической серы. В проекции молекула S_8 выглядит правильным восьмиугольником (рис. 321), но квадрат из нечетных атомов и квадрат из четных отходят в разные стороны от плоскости чертежа и связаны между собой 8-ной зеркально-поворотной осью. В молекуле реальгара As_4S_4 (как газообразной, так и кристаллической) основной (допустим, четный) квадрат из атомов S остается в плоскости проекции; что же касается мышьяка, то атомы первый и пятый отходят кверху от квадрата из четырех S, а атомы третий и седьмой — книзу. Треугольные крылья S — As — S «загибаются» с образованием фигуры, характеризующейся зеркально-поворотной осью 4-го порядка (рис. 322).

Если в молекуле S_8 ковалентные связи имеются лишь между соседними (вдоль периметра восьмиугольника) атомами (у атома 3 — только с атомами 2 и 4), то в молекуле реальгара As_4S_4 , отогнутые в одну сторону атомы As (1 и 5 и соответственно 3 и 7), кроме двух соседних атомов S, связаны еще и между собой, т. е. по «перекрещивающимся» конькам двух двускатных крыш. Таким образом, в реальгаре каждый атом S имеет по две ковалентные связи с двумя соседними атомами As, каждый же As — три ковалентные связи: две с двумя S и одну с As. В результате и атом S^{VI} с собственными шестью электронами и атом As^{V} с собственными пятью электронами — в донорно-акцепторном порядке — доводят свое окружение до полного октета:

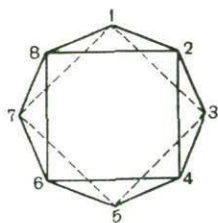


Электронная схема всей молекулы реальгара как газообразной, так и кристаллической *:

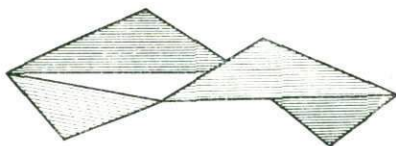


Что касается аурипигмента As_2S_3 , то его газообразная молекула имеет формулу As_4S_6 и «получается» из молекулы реальгара As_4S_4 , если в последней отогнутые в одну сторону (от плоскости квадрата из четырех атомов S) атомы As связать между собой не непосредственно, а через соединительные S (рис. 323, а, б).

* Пунктиром помечены ковалентные связи, осуществляющиеся на нижнем уровне.



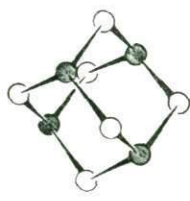
321



322

Рис. 321. Молекула S_8 в структуре элементарной серы

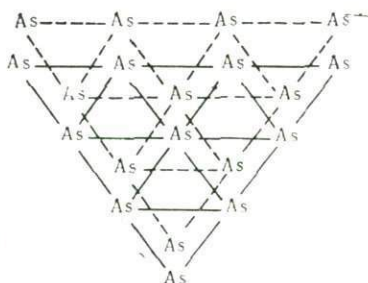
Рис. 322. Молекула As_4S_4 в структуре реальгара. Отогнутые углы $S-As-S = 90-95^\circ$



323



б

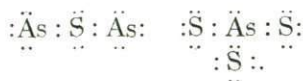


324

Рис. 323. Атомная структура молекул As_4S_4 (а) и As_4S_6 (б).

Рис. 324. Структура элементарного мышьяка с атомами As на двух уровнях

В молекуле As_4S_6 также выдержаны октеты; каждый атом S имеет соседями два атома As, а каждый атом As имеет соседями три атома S:



В кристаллическом As_4S_6 принцип: два As вокруг S и три S вокруг As строго выдержан, но дискретных «островных» молекул As_4S_6 нет. С соблюдением этого принципа атомы As и S аурипигмента собраны в бесконечные цепочки и сетки, перпендикулярные к моноклинной оси b . Сетки связаны между собой лишь слабыми остаточными, или вандерваальсовскими, силами, результатом чего является весьма совершенная спайность по (010).

Если реальгар структурно весьма близок к кристаллической сере, то аурипигмент структурно близок к мышьяку (сурьме).

В каждой из бесконечных утолщенных плоских сеток, на которые разбивается структура элементарного мышьяка вдоль гексагональной оси, атомы As также размещаются на двух высотах, и каждый атом As имеет трех ближайших соседей из числа находящихся на другом уровне (рис. 324), и согласно правилу «8-п», вокруг каждого As в донорно-акцепторном порядке создается полный электронный октет.

В аурипигменте вокруг каждого атома As три атома S и вокруг каждого S два атома As без нарушения основного («вафельного») мотива расположения атомов As, т. е. того, который показан на рис. 324, но со снижением симметрии от гексагональной до моноклинной (как и в реальгаре).

Ни в реальгаре, ни в аурипигменте не видно преимущественно катионной функции As или преимущественно анионной S*.

В сульфидах, арсенидах отрицательные двухвалентная сера и трехвалентный As играют одинаковую химическую роль и взаимно замещают друг друга по законам гетеровалентного изоморфизма, и только отношение атомных кларков (около 500) делает серу ведущей для мышьяка, который связан с ней диагональной зависимостью в Периодической системе элементов (эта анионная диагональ идет из верхнего правого угла менделеевской таблицы, в отличие от хорошо известных фермановских катионных диагоналей Li — Mg, Be — Al, Ti — Nb, выходящих из верхнего левого угла таблицы).

§ 2. Гантельные структуры пирита FeS_2 и антипирита InSe

В статьях, посвященных 100-летию Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, проводилась идея, развивались закономерности второй главы второго концентра «Учения периодической системы», в частности их приложения к кристаллохимии, минералогии. Если в основу «Первой главы» учения о сульфидах кладется число восемь — число группы Периодической системы и количество элементов во второй и третьей ее строках, то во «Второй главе» того же учения ведущим становится число 18 — количества элементов в четвертом и пятом больших периодах системы. За основу принимается стремление атома при ионизации и вступлении в кристаллическую решетку химического соединения (минерала) довести свою внешнюю электронную оболочку до конфигурации ближайшего благородного газа. У элементов второй и третьей строк это сводится либо к отбросу «лишних» (сверх гелиевой и неоновой оболочки) электронов, либо к дополнению числа наружных электронов до восьми (до неоновой и соответственно аргоновой конфигурации). Для четвертого большого периода, в который входят важнейшие переходные элементы — металлы, стандартами становятся аргон и криптон с разницей в числе наружных электронов — 18, и при невозможности откинуть весьма большое число «лишних» электронов, например для катионов триады VIII группы, соответствующие элементы стремятся к криптоновой конфигурации с 18-электронной оболочкой. Это оказывается более легкой операцией, поскольку нужные добавочные электроны приобретаются не в «полную собственность», а в донорно-акцепторном порядке со значительно меньшей затратой «+» и «-» энергии.

Принципы «Первой главы» управляют большим числом окислов и гидридов, принципы «Второй главы» особенно характерно выступают в халькогенидах. В указанных работах прежде всего разбирались Cu, Zn, Ga, Ge, As-сульфиды, арсениды и их аналоги, но наиболее яркими примерами были пирит FeS_2 , кобальтин CoAsS , сперрилит PtAs_2 .

В пирите двухвалентное железо Fe^{2+} с шестью сохранившимися наружными электронами нуждается еще в 12 электронах, т. е. шести пар, которых один

* Если, однако, обратиться к межатомным расстояниям, то некоторое различие обнаруживается. Расстояние As—S в реальгаре (2,25 Å) удовлетворительно совпадает с суммой ковалентных радиусов (1,21 + 1,04), тогда как расстояние As—As (от 2,59 до 2,54 Å) превышает межатомное расстояние в кристаллическом мышьяке (2,51) и значительно больше расстояния As—As в газообразном мышьяке (2,42), половина которого до сих пор принималась как ковалентный радиус для мышьяка. Таким образом, атомы S энергичнее удерживают общие с As электроны, согласно своей большей электроотрицательности, т. е. анионная функция в S все же выражена резче, чем в As.

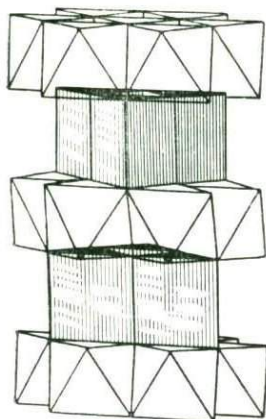


Рис. 325. Кристаллическая структура $\text{MoS}_2 - \text{InSe}$.

В заселенных призмах (заштрихованы) первой — одиночные катионы Mo, в призмах второй — катионные гантели In_2

анион S^{2-} с четырьмя наружными парами электронов дать не в состоянии. Но после того как два атома S двумя общими электронами (заимствованными у Fe) спарятся в гантель $\text{S}_2^{2-} = [\ddot{\text{S}} : \ddot{\text{S}}]^{2-}$, последняя становится датчиком — донором как раз шести электронных пар, которых не хватает катиону Fe^{2+} , и оба партнера укладываются в NaCl-подобную кубическую структуру, в которой каждый Fe^{2+} окружен шестью гантелями $[\text{S}_2]^{2-}$, а каждая гантель «обслуживает» окружающие ее шесть катионов Fe*.

Индий — элемент III группы с нечетным числом электронов. Ставится задача, как организовать вокруг нечетного In число 18 при взаимодействии с равным числом атомов «четного» Se в соединении, имеющем (брутто)-формулу InSe. Решение таково: атом In отдает атому Se два электрона из своих трех валентных, т. е. атом Se становится нормальным анионом Se^{2-} с законченной криптоновой оболочкой. За счет оставшегося валентного электрона каждый In спаривается с другим, образуя катионную гантель $[\text{In}_2]^{4+}$ с общей электронной парой между двумя In. Теперь у двух In имеется по 12 электронов и недостающие до 18 (ксеноновой оболочки) шесть электронов (=3 пары) In получает, «одалживает» в донорно-акцепторном порядке,

по одной паре у трех соседних анионов Se^{2-} . То же происходит в нижней половине гантели, т. е. со вторым атомом In, и таким образом гантель $[\text{In}_2]^{4+}$ окружается шестью анионами Se^{2-} .

В пирите FeS_2 гантели анионные, «легкие», каждой их половине соответствует закономерность «8», в InSe гантели катионные, «тяжелые», их половины подчинены закономерности «18»; поэтому структура InSe названа «антипиритовой». Вытянутость гантели заставляет и шесть атомов противоположного знака расположиться вокруг нее в виде удлинненного шестивершинника, но вокруг пиритовой гантели S_2 — это вытянутый октаэдр с центром симметрии как раз на общей электронной паре, тогда как вокруг тяжелой гантели In_2 — тригональная призма, и общая электронная пара находится в зеркальной экваториальной плоскости. Каждый из спарившихся атомов In формально помещается в центре тетраэдра, и если связи In — Se и In — In считать валентными (ковалентными), то, действительно, расстояния In — Se и In — In получаются равными суммам соответствующих «тетраэдрических» радиусов.

В пирите число катионов Fe^{2+} равно числу гантельных анионов S_2^{2-} , и они перекладываются по слегка модифицированному мотиву NaCl — PbS, т. е. по принципу трехмерной шахматной доски. В InSe простых «одинарных» анионов Se^{2-} в два раза больше, чем катионных гантелей $[\text{In}_2]^{4+}$, и упаковка сложнее. Каждый анион Se^{2-} участвует в трех тригональных призмах и находится на тройной оси, связывающей три катионные призмы (рис. 325). Аналогична роль Se^{2-} внизу In-призм. Ребрами Se — Se In-призмы связываются в бес-

* Каждая половина гантели, т. е. каждый анион S^{2-} в этом случае характеризуется аргоновой конфигурацией, каждый катион Fe^{2+} доведен до криптоновой конфигурации.

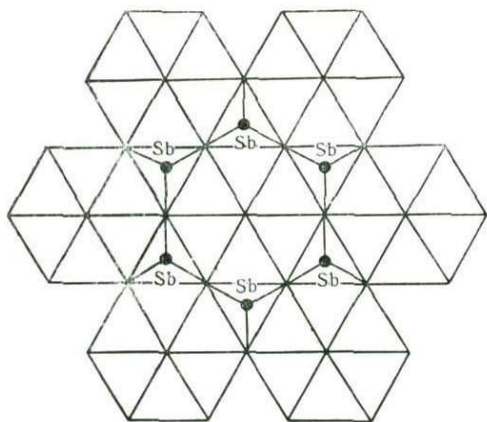
конечный двумерный пакет-слой, перпендикулярный осям Se — Se. Сверху и снизу этого пакета атомы Se сохраняют неразделенные четвертые электронные пары, и при наложении на нижний пакет верхнего, обладающего собственными (днищами и крышками) атомами Se, эти последние своими полными (не усеченными ковалентно) сегментами укладываются по принципу плотнейшей шаровой упаковки (шары одного слоя в лунки другого), в результате чего верхний слой-пакет повернут относительно нижнего на 60° (связан с первым осью b_3).

Два Se-слоя образуют слой пустых октаэдров и тетраэдров, в первых находятся центры симметрии, в которых помещаются вершины гексагональной ячейки. Рис. 325 полностью повторяет обычное изображение структуры также слоистого (наложенные друг на друга два слоя халькогена без «начинки») молибденита MoS_2 , но в призмах последнего находятся лишь одиночные атомы Mo, тогда как в тригональных призмах структуры InSe размещаются двудерные катионы-гантели $[\text{In}_2]^{4+}$. Этому соответствует и значительная «масштабная» разница. Параметры гексагональных ячеек (Å) MoS_2 : $a = 3,15$; $c = 12,30$; InSe : $a = 4,04$; $c = 16,90$. Для обоих соединений возможны и описаны ромбоэдрические модификации с увеличенным в полтора раза параметром.

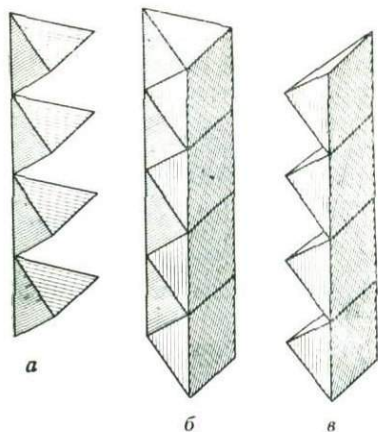
§ 3. Стефанит (черная серебряная руда, черный блеск)

Кубическая структура павлиньей руды — борнита Cu_5FeS_4 при несомненно шпинелевом типе все же остается не разрешенной до конца. Можно ожидать, что ее разъяснению будет способствовать расшифровка серебряной сульфосоли стефанита Ag_5SbS_4 с той же стехиометрией. При самостоятельном структурном типе стефанит имеет много общих кристаллохимических деталей с миллеритом NiS и пираргиритом Ag_3SbS_3 — пруститом Ag_3AsS_3 . В этих структурных типах четко представлены вертикали из атомов S, которые в миллерите связаны трансляцией вдоль 3-ней оси и потому они строгие; в пираргирите — прустите и стефаните трансляции, параллельные 3-ней оси (псевдо- в стефаните), связывают на вертикалях атомы S через один, и их только выравнивают плоскости скольжения c , а в стефаните кроме того — (псевдо) ось b_3 . В трех структурных типах одна и та же центральная деталь — бесконечная тригональная призма с ребрами, указанными S-вертикалями; ось призмы — кристаллографическая 3-няя ось (псевдо в стефаните).

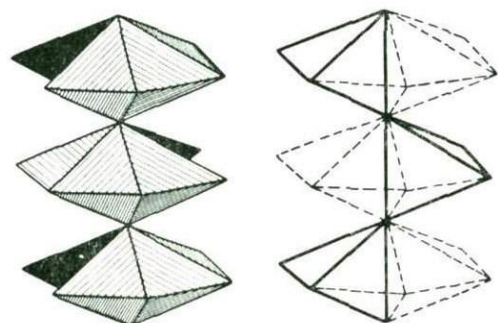
В миллерите опорные призмы пустые, но из их стенок выпячиваются металлические сегменты атомов Ni. В пираргирите — прустите (рис. 326) и в стефаните на осях таких призм, опираясь на тройку атомов S из вертикальных ребер, располагаются атомы Sb(As) в тройной зонтичной координации, обычной для трехвалентных Sb(As). Во всех трех структурных типах в три раза больше бесконечных тригональных призм другого сорта, которые «собственными» тройками окружают каждую опорную призму первого рода. Тригональные призмы второго рода сугубо материализованы: в них сосредоточены все чисто металлические атомы Ni и Ag. Уже подробно описывалось, как при помощи косых разрезов призмы второго рода расчленяются на чередующиеся полуоктаэдры и правильные тетраэдры. В миллерите NiS атом Ni находится в полуоктаэдрах, в пираргирите — прустите атомы Ag — в тетраэдре (рис. 327). В стефаните, как об этом сказано далее, атомы Ag также находятся в тетраэдрах.



326



327



328

Рис. 326. План структуры стеванита. Широкие бесконечные гексагональные призмы, разбитые на тригональные отсеки с Ag-полиэдрами. Между гексагональными призмами двойное число тригональных призм другого рода с зонтиками SbS_3

Рис. 327. Основная деталь шираргирита — прустита — колонка из тетраэдров с продолжающими друг друга вертикальными ребрами (а); бесконечная тригональная призма, разрезанная на полуюктаэдры (б); основная деталь структуры миллерита — колонка из полуюктаэдров с общими базисными ребрами (в)

Рис. 328. Структура стеванита в аксонометрии. Два кластера, каждый из пяти Ag-тетраэдров. Пустые шестые из разных этажей связаны винтовой осью 2_1 .

В ромбоэдрических структурах миллерита и прустита — шираргирита тройные поворотные оси в призмах первого рода единственные старшие. Призмы (каждая с тремя собственными призмами второго рода) окружена шестью себе подобными и равными по ромбоэдрическому закону, т. е. со смещенными на $1/3$ и на $2/3$ с тройками Ni или зонтиками SbS_3 . При взаимной припасовке этих основных агрегатов на их стыках образуются тригональные призмы еще одного рода всегда пустые, но с 3-мя винтовыми осями, правой 3_1 и левой $3_{-1} = 3_2$.

В примитивной (псевдо)гексагональной ячейке стеванита нет винтовых осей и две тригональные призмы первого рода выполняют роль двух (псевдо) 3-них осей, «дополнительных» к главной (псевдо) 6-ной, которая организуется следующим (простейшим) образом. Находящиеся теперь на одной высоте шесть основных агрегатов (вокруг тригональных призм первого рода) сливают третьи ребра своих призм второго рода (т. е. рассеченных на полуюктаэдры и тетраэдры) в конкретную 6-ную ось.

Было сказано, что в призмах второго рода у стефанита заселены тетраэдры и таким образом основной деталью стефанита становится шестерка тетраэдров с общим вертикальным ребром. Вдоль (псевдо) шестерной оси шестерки тетраэдров следуют одна за другой, и их цепочка вписывается в широкую бесконечную (псевдо) гексагональную призму. Множество таких призм связывается горизонтальными трансляциями в простейший гексагональный узор вместе с двойным числом также бесконечных призм первого рода (см. рис. 326) с зонтиками SbS_3 . Шестерное ядро-кластер, состоящее из шести металлических атомов Ag в тетраэдрах с общими гранями и с одним общим для всей шестерки вертикальным ребром S — S (концы атомов S участвуют в соседних по вертикали — верхней и нижней шестерках), по-видимому, невозможно, и в идеальной схеме (при сохранении геометрии) происходят материальные изменения. На рис. 328 показано, что из шести тетраэдров один остается пустым. В цепочке из шестерок пустые тетраэдры связаны двойной винтовой осью 2_1 и через них проходит меридиональная зеркальная плоскость m . Еще из двух тетраэдров каждой шестерки атомы Ag опускаются в лежащие под ними «миллеритовые» полуоктаэдры. Если отвлечься от пустого тетраэдра и двух покинутых, то в двух этажах структуры стефанита мы увидим тройки Ag-тетраэдров, связанных между собой (псевдо) 6-ой винтовой осью 6_3 .

Описанное смещение $2/5$ общего числа атомов Ag в антресольные этажи обеспечивает хорошую металлическую связь кластеров на разных уровнях. В отношении распределения электронных пар в борните все было весьма удовлетворительно: из 16 донорских электронных пар (от четырех атомов S) шесть предоставлялось атомам Fe для создания 18-электронной оболочки, и на долю пяти атомов Cu оставалось 10 пар, т. е. по две на каждый Cu для создания достаточно обычной для этого атома двойной координации. В стефаните после выделения трех пар, бронируемых для атомов Sb, остается 13 пар для пяти атомов Ag и судьба лишних трех пар (13—10) недостаточно ясна.

§ 4. Антимонит (стибнит) — висмутин — айкинит

В июльской (1972) тетради «Zeitschrift. f. Kristallographie» появилось четвертое по счету определение (третье уточнение) 10 параметров кристаллической структуры антимонита Sb_2S_3 . Из приведенных ниже данных видно, что различие атомных координат по данным четырех авторов весьма небольшое:

	x	3,1	2,9	3,0	2,93
Sb_I	y	32,8	32,6	32,6	32,61
	z	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$1/4$
	x	14,9	15,0	14,9	14,95
Sb_{II}	y	3,9	3,6	3,6	3,60
	z	$3/4$	$3/4$	$3/4$	$3/4$
	x	4,7	4,54	5,5	4,97
S_1	y	88,3	87,7	88,0	87,69
	z	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$1/4$
	x	12,5	12,6	13,1	12,51
S_2	y	43,9	43,9	44,1	43,86
	z	$3/4$	$3/4$	$3/4$	$3/4$

S ₃	<i>x</i>	20,8	20,7	21,4	20,79
	<i>y</i>	19,4	19,4	18,9	19,17
	<i>z</i>	1/4	1/4	1/4	1/4.

Причина повторяющегося обращения к этой простой структуре — недоумения в ее истолковании. «Структурная неорганическая химия» А. Ф. Уэллса констатирует «весьма неудовлетворительное окружение одной половины атомов сурьмы». В ряде расшифрованных и описанных здесь сульфидов, содержащих трехвалентную сурьму (мышьяк), в частности в сульфосолях, атомы Sb³⁺ (As³⁺) находятся в головках треугольных зонтиков, тогда как в элементарном по формуле антимоните Sb₂S₃ при одном атоме Sb в тройной зонтичной координации второй Sb³⁺ оказывается в пятерной — внутри тетрагональной пирамиды — полуоктаэдра (пять коротких Sb — S = 2,5–2,8 Å, при следующих — свыше 3,3 Å). В аналогичном полугорном As₂S₃ (аурипигменте) оба атома As находятся в «нормальной» тройной зонтичной координации. Пытаясь объяснить пятерную координацию половины атомов Sb, авторы уточнений прибегают к невероятным допущениям о пятивалентности сурьмы в антимоните и о трехвалентности (!) двух атомов серы.

Это помешало сразу включить Sb₂S₃ в ряд сульфидов, в частности сульфосолей, которые должны были иллюстрировать положения «Второй главы учения о Периодической системе». Ее основное содержание — фундаментальные особенности больших 18-членных периодов, которые наиболее четко выражены в сульфиде переходных металлов, включая Sb и As. Всего лишь один новый абзац в этой главе дает решение антимонитового парадокса. Неоднократно подчеркивалась фундаментальная роль клеток с благородными газами, которые разбивают Периодическую систему элементов на малые и большие периоды. Исключительно выразительна роль их максимумов на хорошо известном графике (первых) ионизационных потенциалов.

Стремление атомов иметь вокруг себя наиболее законченную электронную оболочку ближайшего благородного газа легко осуществляется для атомов, близких к границам своего периода, путем отрыва избыточных или захвата нужных добавочных электронов. Но для атомов из середины больших периодов такое «облагораживание» становится возможным только с помощью донорно-акцепторного механизма, и потому всегда в сторону благородного газа с более высоким Z, т. е. (в больших периодах) до общего числа 18 электронов. Донорные качества весьма характерны для S, Se, As, в меньшей степени для O(F). Среди минералов, особенности строения и ряд свойств которых определяется принципом «18», сразу выделяем пирит FeS₂, кобальтин CoAsS, скуттерудит (смальтин) CoAs_{3-x}, сперилит PtAs₂. Мышьяк подчиняется этому принципу как в более анионной роли, так и в катионной — в AsS, As₂S₃, CuAsS₄, в радикале [As₂S]³⁻, но сурьма, «безукоризненно» себя ведущая в сульфорадикале [SbS₃]³⁻ (блеклые руды, пираргирит, стефанит) меняет свое поведение в случае Sb₂S₃.

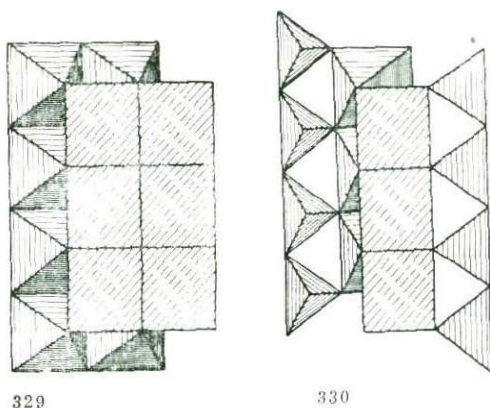
На графике ионизационных потенциалов максимум ближайшего к Sb благородного газа — ксенона — самый низкий, и по близости от него активно проявляет себя другая предельная электронная конфигурация, а именно цериевая — перед «f-провалом» с числом электронов, на четыре превышающим 18. Впервые эффект «22» проявился при расшифровке строения гидрата иодной кислоты, развернутая формула которого не HIO₄·2H₂O, а H₅IO₆ (ее серебряная

Рис. 329. Бесконечные четверные ленты из полуктаэдров в двух ориентациях в антимоните — висмутите.

Рис. 330. Бесконечные четверные ленты с резким уклонением крайних атомов Sb (Bi) к одной треугольной стенке полуктаэдра

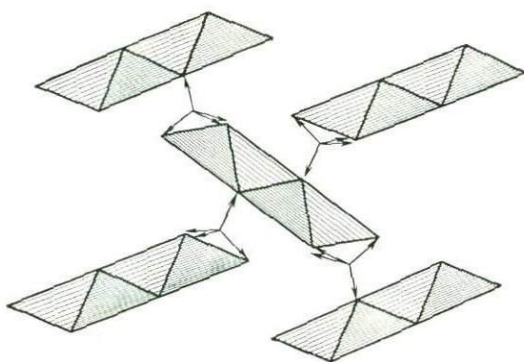
Рис. 331. Торцовая проекция антимонитовых лент в их псевдоцентрированной упаковке

Рис. 332. Антимонитоподобная структура (айкинит CuPbBiS_3) с добавочными Ag-тетраэдрами, заклинивающими промежутки между $[\text{Sb}_4\text{S}_6]_\infty$ цепочками из полуктаэдров

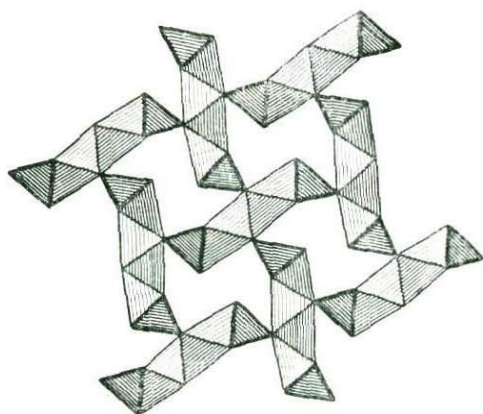


329

330



331



332

соль — (пара) периодат Ag_5IO_6 с 22 электронами вокруг I^{7+} ($10 + 6 \cdot 2$). Гидроксид $\text{Te}(\text{OH})_6$ превратилась в теллуровую кислоту H_6TeO_6 с солями: серебряной Ag_6TeO_6 и ртутной Hg_3TeO_6 все с теми же 22 ($16 - 6 + 12$) электронами. Сдвигаясь в Периодической системе элементов еще на одну клетку влево, приходим к сурьмяной кислоте H_7SbO_6 ($15 - 5 + 12$) и ее соли — минералу сведенборгиту $\text{NaAl}_2\text{SbO}_6$ и далее — к станнату CaSnO_3 перовскитового типа, в котором каждый атом O в донорном порядке обслуживает не один, а два атома Sn. Отметим, что аналогичным образом (за счет принципа «22») мы приходим и для главного в перечисленной группе элемента Xe к формуле его кислоты H_4XeO_6 .

В формуле сведенборгита представлена пятивалентная сурьма. В антимоните Sb_2S_3 сурьма несомненно трехвалентная, т. е. с одной неотщепленной парой валентных электронов, и потому ей для «22» нужны пять электронных пар, а для «18» всего лишь три, что так отчетливо и выступает в четырехкратно расшифровывавшейся структуре (координационных полиэдрах) антимонита $\text{S}_2\text{bS}_3 = \text{Sb}^{\text{V}}\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3$.

Сказанное о полной обоснованности и «разумности» (сугубо в духе менделеевского закона) двух координационных чисел с несхожими полиэдрами в антимоните целиком переносится на структуру висмута Bi_2S_3 с трехвалентным висмутом, а также и на структуру айкинита CuPbBiS_3 , в которой сохранены почти неизменными широкие четверные ленты антимонита — висмута (рис. 329) с Pb в пятерной координации по принципу «22» и с Bi в тройной («18»), но за счет замены Bi^{3+} на Pb^{2+} освобождается одна валентная единица, которую использует добавочный Cu в пустующих тетраэдрах между висмутиновыми лентами и тем самым «заклинивает» структуру, лишая айкинит той совершенной и «нежной» спайности, которая столь характерна для висмутового блеска.

Разрешенная еще в 1954 г. структура айкинита уточнялась еще раз, в результате подтвердился основной и в айкините висмутино-антимонитовый мотив, но с более четкой пятерной координацией вокруг Pb, а не вокруг Bi. Но все же и здесь была сделана попытка обойти парадокс с пятерной координацией через включение в Pb-полиэдр еще двух более далеких соседей ($\text{Pb} - \text{S} = 3,25 \text{ \AA}$), и далее недостаточно оправданно говорить о тригональной призме с одной центрированной гранью.

На рис. 329 изображена характерная для антимонита — висмута четверная лента из паулинговских полиэдров — полуоктаэдров, в основаниях которых находятся атомы Sb(Bi). Это первоначальная идея структуры со всеми Sb(Bi) в пятерной координации по принципу «22», но она предъявляет непосильные требования колонкам из атомов S в центральной ленте, требуя от каждого атома S по пять донорских электронных пар. Поэтому крайние (с двух сторон) в ленте атомы Sb(Bi) вынуждены оторваться от средних и ограничиться лишь тройной координацией над треугольником из наружных S по принципу «18» (рис. 330). На рис. 331 показан план структуры с торцами четверных лент Sb_4S_6 , уложенных по квазицентрированному закону особенно частой ромбической федоровской группы $D_{2h}^{16} = Pbnm$. В структуре айкинита (рис. 332) свободная укладка лент «заклинивается намертво» добавочными Cu-тетраэдрами.

§ 5. Талнахит — хейкокит — мойхукит

В казалось бы хорошо проработанном фазовом треугольнике Cu—Fe—S за последние годы в ближайшем соседстве с фигуративной точкой халькопирита обнаружены новые фазы — новые минералы среди природных сульфидов (рис. 333) и при этом с небольшими площадками — полями существования и потому с точными формулами. Талнахит $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ и мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ кристаллизуются из шихты соответствующего состава, хейкокит $\text{Cu}_8\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$ получить таким образом пока не удается.

Кубический норильский талнахит оказался не тождественным высокотемпературной кубической модификации халькопирита. Однако сходство между ними остается значительным (порошкограмма) и позволяет написать формулу талнахита в виде $8\text{CuFeS}_2 + \text{Cu} = \text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$. Намного меньшее сходство с халькопиритом у ромбического хейкокита, который не получается синтетически, и отчасти из-за весьма крупной ячейки остается структурно нерасшифрованным при формуле $\text{Cu}_8\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$.

Рис. 333. Вырезка из тройной диаграммы состояния Cu—Fe—S в области халькопирита с «новыми» фазами мойхукита (*мх*), таллахита (*тал*) и хейкокита (*хк*); *хп* — халькопирит, *кб* — кубанит

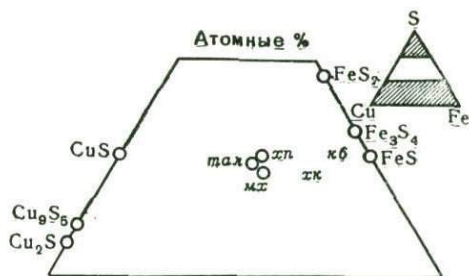
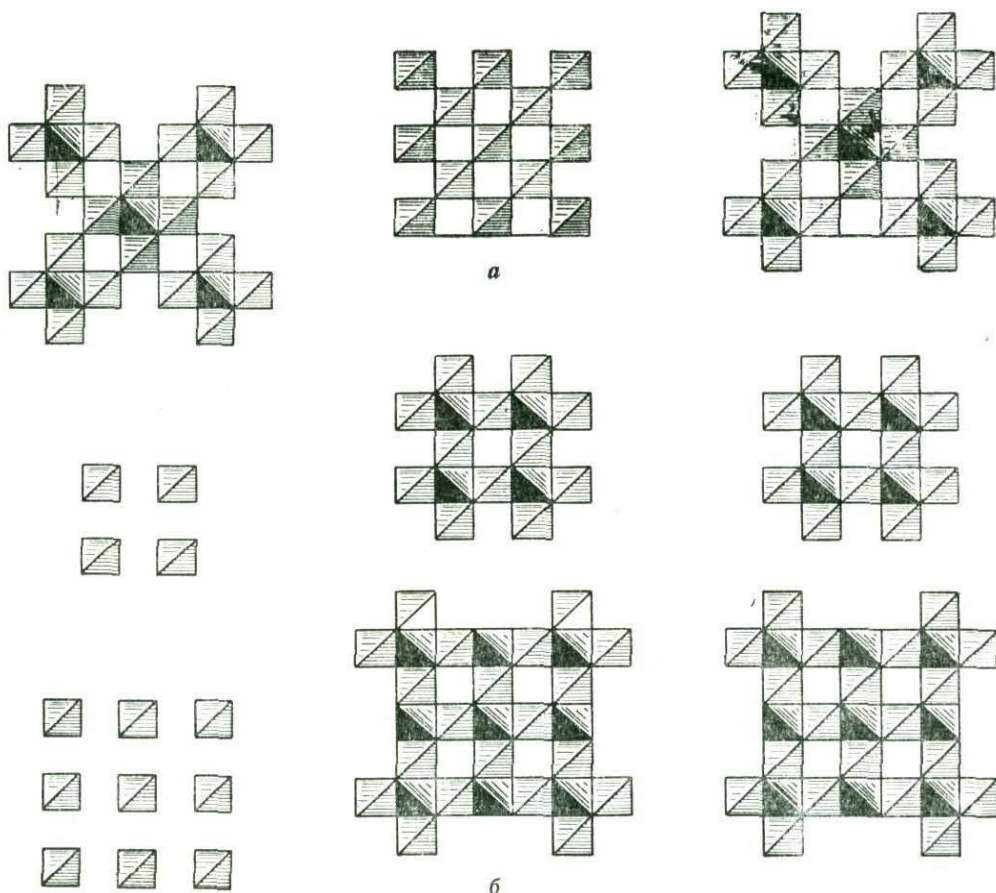


Рис. 334. Структура мойхукита

а — нечетные и четные слои двухэтажной структуры со светлыми Cu-тетраэдрами и затемненными Fe-тетраэдрами; *б* — нечетные и четные слои двухэтажной структуры сульфанита



Мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ также близок к халькопириту (порошкограммы, $8\text{CuFeS}_2 + \text{Cu} + \text{Fe}$), сравнительно легко синтезируется и имеет четкую структуру.

Стехиометрия новых минералов будет выдержана, если допустить замену части трехвалентного Fe, которое именно таким обычно предполагается в халькопирите, на двухвалентное. Подобно структуре халькопирита, структура

мойхукита тетрагональная, и в ее основе лежит сфалерито-халькопиритовая укладка заселенных тетраэдров (все одинаково ориентированы в кубической плотнейшей упаковке). В халькопирите сохранение высокой симметрии (тетрагональная скаленоэдрическая $I\bar{4}2d$) комплекса из двух сортов взаимно перекрывающихся тетраэдров потребовало удвоения одной из осей кубической сфалеритовой «единицы» (остающейся таковой и в высокотемпературном халькопирите со статистическим чередованием Cu и Fe в тетраэдрах): $a_T = a_K, c_T = 2a_K$. В мойхуките, наоборот, удваиваются два горизонтальных ребра при меняющемся вертикальном: $a_T = 2a_K, c = a_K$. Объем ячейки $Cu_9Fe_9S_{16}$ в четыре раза превышает объем сфалеритовой (высокотемпературный $CuFeS_2$) и в два раза халькопиритовой.

Дополнительные — «девятые» металлические атомы помещаются в пустующие (в сфалерите, халькопирите) тетраэдры другой ориентации. Может показаться неожиданным, что оба добавочных тетраэдра оказались Fe-тетраэдрами (на рис. 334, а в 000 и $1/2, 1/2, 0$), но это лишь концы добавочной косой трансляции базоцентрированной ячейки. Иное дело, что это лишь псевдотрансляция, ибо выпадение Fe из восьми тетраэдров в основной ориентировке потребовало замены этого Fe, очевидно, на одиночный (кристаллографически) Cu, а семь сохранивших свою ориентировку Fe-тетраэдров по закону симметрии разбились на кристаллографически неравноценные $4 + 2 + 1$. Таким образом, развернутая формула мойхукита будет $Cu_{8+1}Fe_7Fe_2^*S_{16}$.

В нечетных и четных этажах четырехслойной халькопиритовой структуры каждый Cu-тетраэдр окружен четырьмя Fe-тетраэдрами и наоборот. В нечетных этажах двуслойной структуры мойхукита выделяются дискретные четверки из Cu-тетраэдров, которые чередуются со столь же дискретными четверками из Fe-тетраэдров (см. рис. 334, а). Внутри тех и других четверок располагаются добавочные — в обратной ориентации — Fe*-тетраэдры. Формула нечетного этажа $Cu_4Fe_{4+2} = Cu_4Fe_6(S_8)$. В четных этажах (см. рис. 334, б) нечетные линейки составлены из одних Cu-тетраэдров (светлые), тогда как лишь половина четных линеек составлена исключительно (затемненными) Fe-тетраэдрами, в другой же половине четных линеек Fe-тетраэдры чередуются с Cu-тетраэдрами. Таким образом, формула четного этажа: $Cu_{2 \cdot 2+1}Fe_{2+1} = Cu_{4+1}Fe_{4-1} = Cu_5Fe_3(S_{16})$. Складывая результаты по этажам, приходим к формуле мойхукита $Cu_9Fe_9(S_{16})$. «Добавочные» Fe*-тетраэдры уже не могут быть кристаллографически одинаковыми, поскольку, как видно из рис. 334, а, половина Fe*-тетраэдров имеет соседями четыре Cu-тетраэдра в своем этаже и два Fe-тетраэдра сверху и снизу, тогда как у второй половины Fe*-тетраэдров в своем этаже четыре соседа — все Fe-тетраэдры, а сверху и снизу — по Cu-тетраэдру. Вертикальные колонки из Fe-тетраэдров, имеющих общие горизонтальные ребра, могут создавать специфические полупроводниковые качества мойхукита**.

В формуле талнахита по сравнению с формулой халькопирита только один «добавочный» металлический атом, но их два в элементарной ячейке, которая в два раза больше мойхукитовой и в восемь раз больше сфалеритовой в резуль-

* Звездочкой отмечены атомы в тетраэдрах с обратной ориентировкой.

** На рис. 334, б для сравнения изображены этажи структуры сульванита Cu_3VS_4 , в которой V-тетраэдр имеет обратную ориентацию, но за счет одного пропущенного тетраэдра в прямой ориентации.

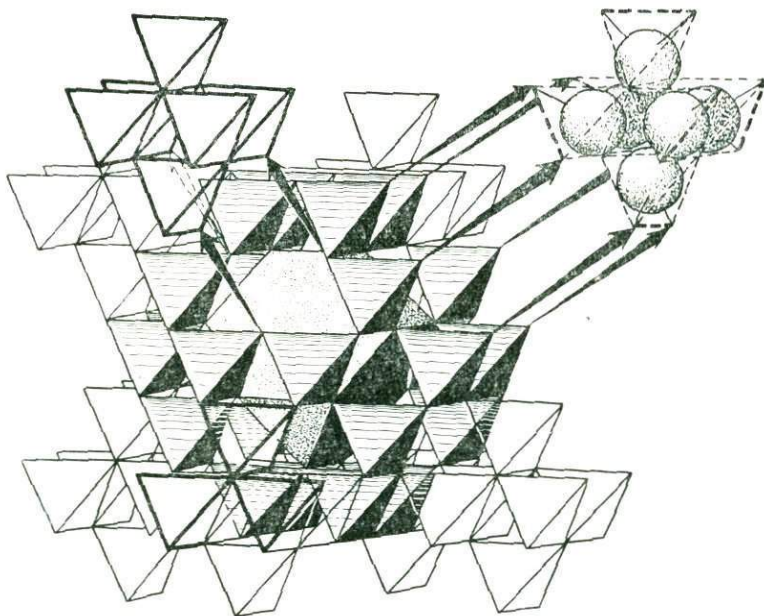


Рис. 335. «Фальзерцовая» (блеклые руды) вязь из Fe-тетраэдров в талнахите вокруг кубооктаэдрических фонарей, в которых размещается шестерка тетраэдров нормальной ориентации вокруг «дополнительного» в обратной ориентации

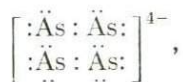
тате удвоения каждого ребра сфалеритовой единицы. Получающаяся кубическая ячейка с 32 тетраэдрами в единой сфалеритовой ориентации подобна той, которая была положена в основу структуры блеклых руд. Как и там, выбираем начало в тетраэдре не основной ориентации, который в структуре блеклых руд остается пустым (некоторое время в нем помещали «13-й» атом S), а в талнахите заселяется «дополнительным» Cu (в 000). Его повторение — тетраэдр не основной ориентации в центре укрупненной кубической ячейки ($1/2, 1/2, 1/2$). Два атома в начале объемноцентрированной ячейки и в ее центре связаны кривой трансляцией I -ячейки. Дело усложняется, когда мы переходим к распределению в «нормальных» тетраэдрах 16 атомов Cu и такого же числа атомов Fe в рамках старшей федоровской группы класса (гекса) тетраэдра $\bar{I}42m$, той же, что и у структуры блеклых руд и даже содалита. Более того, и позиции (большинство) в тетраэдрах оказываются одинаковыми. Тетраэдр в отличной от 32 нормальных ориентаций в талнахите играет роль такого же чужеродного элемента, как Cl в содалите или «13-й» атом S (Cu-кластер) в блеклых рудах. Снова имитируем структуру, в данном случае талнахита объемноцентрированной укладкой федоровских (гепта) параллелоэдров со стенками — вязью — трехмерным каркасом из тетраэдров, который воспроизведен на рис. 169. Пустоты внутри кубооктаэдров — «фонарей» — обрамлены каждый 24 тетраэдрами. Каждый тетраэдр участвует в четырех фонарях, и потому в объемноцентрированной ячейке на два фонаря требуется $48 : 4 = 12$ тетраэдров. Еще восемь тетраэдров

находятся в окнах каждого фонаря (рис. 345); в блеклых рудах это позиции Sb и As.

Основным «химическим» моментом в трех близких структурах (содалит, тетраэдрит, талнахит) будет содержимое фонарей вокруг кристаллографически «чужеродного» тетраэдра с обратной ориентацией. В талнахите это просто шестерка нормальных тетраэдров вокруг дополнительного Cu (см. рис. 335) По-видимому, шестерка нормальных — это Fe-тетраэдры с общим числом $2 \times \times 6 = 12$ на ячейку, в 12 же, участвующих в каркасе, и в восьми в окнах, атомы Cu и Fe распределяются статистически, как к тому мы привыкли в содалите, шабазите и других минералах, где таким образом чередуются Si и Al.

§ 6. Сульфуризация — бархатные шапочки серы (и ее аналогов)

Уже отмечалось, что в лаутите CuAsS с валентной точки зрения атомы S излишни. Приняв по одному электрону от катионов одновалентной меди, анионы мышьяка становятся «сероподобными» с шестью электронами в наружной оболочке и по правилу Юма — Розери вынуждены выстраиваться в цепочки. Последние могут сомкнуться в кольцо — четверное в структуре скуттерудита — смальтина CoAs_{3-x} :



либо быть бесконечными, как в лаутите:



В результате самонасыщения «активная» валентность As становится равной минус единице и удовлетворяется либо положительным зарядом одновалентной Cu^{1+} , либо третью заряда Co^{3+} . После того, как одной из двух «свободных» пар электронов у As валентно овладевает атом Cu, остается еще одна пара свободных электронов, которую в донорно-акцепторном порядке использует для завершения своего октета нейтральный атом S, причем это выглядит так, что на свободную пару электронов садится шапочка $\ddot{\text{S}}$: формально — с точки зрения валентности — «бесплатно». Впрочем эта шапочка «расплавляется» тем, что тремя своими собственными электронными парами она овладевает атом Cu, которому эти три пары электронов лишь желательны для завершения его собственного октета. (На самом деле атом S эту «услугу» оказывает трем Cu, а каждый Cu заимствует пару электронов у трех S). В результате каждый из трех компонентов в лаутите оказывается окруженным четырьмя соседями, и в структуре лаутита осуществлено раскрашивание алмазной решетки в три цвета (рис. 336).

Структуру с законченными в трех измерениях октетами у всех атомов (причем любая наружная пара электронов общая двум атомам) можно назвать бархатной.

Аналогичное одевание бархатной шапочкой $\bar{\text{S}}$: (валентно излишней) имеет место и в пирите FeS_2 , поскольку формула FeS с валентной точки зрения нормальна. То же можно сказать о кобальтине CoAsS и арсенопирите FeAsS , ибо и $\text{Co}^{3+} \text{As}^{3-}$, и $\text{Fe}^{3+} \text{As}^{3-}$ выглядят валентно насыщенными.

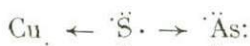
Рис. 336. Лаутит — структура алмаза.

В шести алмазных ячейках (с атомами на уровнях $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$, что по Е. С. Федорову — А. Н. Заварицкому, отражено уменьшающимся в указанном порядке диаметром кружков), вдоль диагонали чередуются чисто мышьяковые полосы (светлая штриховка) с двумя смешанными (пустые кружки — атомы S, залитые — атомы Cu). Видно, что у каждого As соседи — 2As (ковалентная связь), 1Cu (такая же), 1S (шапочка). Около каждого Cu — 1As (ковалентная), 3S (шапочки); около каждого S — 1As, 3Cu (только шапочки). Геометрический результат — выделенная ромбическая ячейка всего лишь с $4 \cdot 3 = 12$ атомами трех сортов

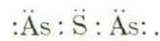


Исключительно четко эффект сульфуризации — осернения — выступает в таком простейшем соединении, как Na_2S , в котором на анион $\ddot{\text{S}}:$ можно надеть одну шапочку $:\ddot{\text{S}}:$, затем еще одну $:\ddot{\text{S}}:$ и так далее, вплоть до шестой — $\text{Na}_2\text{S}_6!$ (полисульфид). В лазурите — синтетической домашней синьке — центральной группой в (содалитовой) кубооктаэдрической полости может быть один или два и даже три атома S, при этом двум последним всегда можно приписать роль шапочек.

Существует домейкит Cu_3As с правильным соотношением валентностей и даже в двух модификациях, но насколько более известны — с бархатными атомами S — блеклые руды Cu_3AsS_3 — Cu_3SbS_3 . Здесь, однако, валентно избыточные атомы S играют роль не «шапочек», а эластичных (?) прокладок, не $\ddot{\text{S}}:$, а $:\ddot{\text{S}}:$; вместо Cu — $\ddot{\text{As}}:$ в домейките, в блеклых рудах имеем



Такова же «прокладочная» роль добавочного атома S в аурипигменте, который обычно получается осернением реальгара AsS. В реальгаре As_4S_4 каждый атом S имеет соседями два атома As, каждый атом As — два атома S и один As. В аурипигменте As_4S_6 связь As : As «смягчается» серной прокладкой



Априорно в роли «шапочек» и прокладок могут выступать и аналоги серы в VI группе Периодической системы элементов: Se и Te, но куда отнести ближайшего вертикального соседа серы, а именно O? Это, в свою очередь, определяется вопросом, можно ли пирит называть персульфидом (по В. И. Вернадскому). Со множеством оговорок ответ будет положительным и подтверждается в последнее время активной ролью группы S : S в органической химии. Эта группа в пирите может служить уловителем не только Cu и Ag, но также и Au. Но тогда и атому O в перекисных соединениях может быть приписана роль «шапочки», хотя не столь прочно сидящей, как «шапочка» S. И серная кислота H_2SO_4 (серный ангидрид) и серноватистая («гипо») H_2SO_3 образуются посред-

ством надевания шапочки в одном случае $\ddot{O}:$, в другом $\ddot{S}:$, но если для насаживания первой требуются усилия («камерный процесс», катализ на Pt), то вторая образуется уже при кипячении SO_2 — соединения с раздробленной серой, т. е. исключительно непринужденно.

Достаточно естественна роль «шапочки» и для химически близкого к сере As, в особенности, когда последний, приняв один электрон, становится конфигурационно подобным сере $[\ddot{As}:]^{1-}$, например, в скуттерудите — смальтине $CoAs_{3-x}$. Но если в лаутите $\ddot{Cu}AsS$ на каждый катион Cu приходится только один (зажатый в цепочке) As с двумя свободными электронными парами, из которых одна уходит на валентную связь с Cu, а другая под шапочку $\ddot{S}:$, то в скуттерудите $CoAs_3$ на один Co приходится три «зажатых» As с шестью свободными парами, которые все участвуют в доведении оболочки Co^{3+} (с оставшимися собственными шестью электронами) до «18» — шести через валентную связь и еще шести пар в донорно-акцепторном порядке.

Глава XXII

МИНЕРАЛОГИЯ

И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройку и развитие обещает.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

§ 1. Две главы учения о Периодической системе элементов и их отражение в минералогии

Химию, во всяком случае, неорганическую, породила минералогия, и она же, предоставляя из каменного царства все новые и новые элементы, способствовала созданию Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Затем минералогия несколько отошла от чистой химии, и лишь в 30-е годы раздались авторитетные призывы (А. Н. Заварицкий, А. Г. Бетехтин) к минералогам искать в Периодической системе новые идеи для своей науки, из которой сначала выделилась петрография, чтобы впоследствии объединиться с минералогией в единую геохимию. В дни празднования 100-летия Периодической системы элементов Д. И. Менделеева было показано, как много дают обе науки о камнях для дальнейшего развития уже не самой таблицы, а соответствующего раздела «Учения о Периодической системе».

Созданная (открытая?!) Д. И. Менделеевым Периодическая система элементов предназначалась автором для наведения порядка в химии с ее многими десятками элементов. В руках самого Д. И. Менделеева она показала себя мощным научным инструментом, и чередование статической и динамической ее ролей очень характерно для великого менделеевского детища.

Одним из первых статических результатов, а может быть, и причиной открытия Периодической системы элементов был пересмотр атомных весов урана и редкоземельных элементов с переводом последних из двухвалентных аналогов кальция (группа II) в трехвалентные (группа III). Оперировав системой как могучим орудием, Д. И. Менделеев предсказал экаалюминий и экасилиций. Эти элементы были вскоре открыты и под именами галлия и германия играют важнейшую роль в современной физике и химии твердого тела — в теории и практике полупроводников, в связи с чем потребность в этих элементах значительно возросла. Меньшее впечатление произвело предсказание экабора — скандия, геохимически и кристаллохимически достаточно резко отличного от бора. Запоздавшее открытие эка- и димарганца находит объяснение в чрезмерно «прямоугольном» восприятии менделеевской таблицы в виде вертикалей (групп) и горизонталей (рядов) и недооценкой указанного самим Д. И. Менделеевым правила диагоналей. В результате два аналога марганца появились на столе химика лишь в кристаллохимический этап развития системы. Ядерщики должны с глубоким удовлетворением отметить, что Д. И. Менделеев превратил старший по атомному весу расщепляющийся соперник бора — трехвалентный бериллий — в двухвалентный его предшественник — партнер лития.

Открытие семейства благородных газов, так непринужденно разместившихся в рамках менделеевской таблицы и выразительно засекавших концы ее периодов, было последним прижизненным «статическим» триумфом системы и ее автора, который первоначально отнесся к благородным газам скептически может быть потому, что до тех пор система мыслилась, как музыкальная схема октав с повторением на восьмом последующем элементе, сейчас же стала делиться на октеты, с повторением на девятом. Тогда еще Д. И. Менделеева меньше интересовали загадочные явления радиоактивности, помимо факта, что сам радий, как аналог бария, особенно четко завершил группу II таблицы.

Через шесть лет после смерти творца системы ее статика и табличное оформление были завершены, когда Г. Мозли ввел в каждую клетку системы вторую, далее ставшую первой, основную характеристику элемента — его порядковый номер, что позволило однозначно зарезервировать места для пропущенных экспериментальной химией элементов, в частности между Ва и Та. Еще через семь лет созданная Н. Бором квантово-оптическая систематика поместила в клетку лантана № 57 точно $1 + 14$ редкоземельных элементов и сделала само собой разумеющимся немедленное открытие экациркония — элемента № 72 — гафния, постоянного спутника циркония и его самого близкого химического аналога.

Геометрическая статика в Периодической системе элементов, ее «разлиновка» была таким образом закончена, и не было сомнений, что пустые клетки вскоре будут заполнены. Система, как арифметическая, нуждалась в нулевой клетке для «материального» ядра без заряда — нейтрона и его изотопов.

Квантово-электронная статика с ее орбиталями, непрерывно развиваясь по схеме 2, 8, 18, 32, дает очень важные результаты для объяснения свойств конкретного соединения, в особенности органических молекул. Динамика же неорганических соединений в рамках Периодической системы элементов особенно много получила от кристаллохимии, первые шаги которой были связаны с минералогией — «хранительницей» выдержанных, устойчивых природных соединений всех химических элементов и их изоморфных или, наоборот, рас-

павшихся комбинаций. Великие химики М. В. Ломоносов, К. В. Шееле, И. Я. Берцелиус и многие другие были одновременно и минералогами.

В 20-х годах нашего столетия основоположники кристаллохимии, в основном минералогического толка или с минералогическим прошлым (В. М. Гольдшмидт), ввели в каждую клетку менделеевской таблицы третью основную характеристику — ионный радиус. За счет этого элементарного геометрического представления сразу получило объяснение большое число связей между элементами и разрешился ряд казавшихся недоразумений. В группировках из химически сходных элементов, выделенных как до появления Периодической системы элементов, так и сразу после ее открытия, всегда поражало отсутствие либо малая выраженность изоморфизма между такими элементами единой группы, как кальций и магний, натрий и рубидий (цезий), кремний и титан и т. п. Натрий и калий, которые изоморфно замещают друг друга при высоких температурах, «расходятся» при низких, наиболее характерные примеры чего — составляющие около 10% земной коры калий-натриевые полевые шпаты.

Оказалось, что в таблице Д. И. Менделеева по вертикали сверху вниз основные кристаллохимические характеристики — ионные радиусы — от клетки до соседней снизу клетки возрастают более чем на 10–15%, это — допустимый процент для изоморфного замещения одного сферического атома другим. Примерно на столько же убывает радиус полновалентного катиона (т. е. с валентностью, равной номеру группы) при смещении слева направо вдоль строки менделеевского периода.

Вывод о равенстве объема и радиусов у соседних по диагонали элементов был сделан еще самим Д. И. Менделеевым, но недостаточно привлек внимание химиков. Сейчас это положение лежит в основе разнообразных и огромных по масштабу явлений изоморфизма в природе (много внимания диагональному закону уделено А. Е. Ферсманом). В составляющих 40% земной коры обычных полевых шпатах диагональные «напарники» натрия и кальция замещают друг друга во всех отношениях: от 100% Са (плаггиоклаз № 100 — анортит) до 100% Na (плаггиоклаз № 0 — альбит). «Изоморфная диагональ» продолжается вправо иттрием (не лантаном!), а с ним — и всей группой более тяжелых редкоземельных элементов, которые и в природе, и в аналитической химии идут вместе с кальцием. Это было причиной того, что химики приписывали им двухвалентность. Из «палладий-серебряного» (по атомному весу) «тупика»* их вывел Д. И. Менделеев. «Легкие» редкоземельные элементы (с меньшим атомным номером), т. е. лантан и церий, находятся на одной диагонали уже со Sr (беловит $Sr_2Ce_{3-x}[PO_4]_3F$).

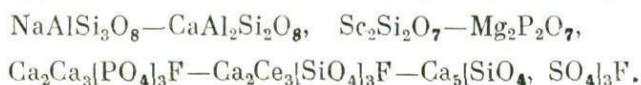
Лишь в начале 30-х годов нашего столетия была разрешена трудная аналитическая задача разделения бериллия и алюминия, и сразу список бериллиевых минералов существенно обогатился, поскольку бериллий раньше принимали за алюминий (сведенборгит и др.). Литий, который в природных минералах подменяет магний в количестве целых процентов (турмалин, литиевые слюды), в лабораторных условиях замещает магний и обратно в весьма больших пропорциях. Скандий, продолжающий диагональ литий — магний в природе, почти целиком сосредоточивается (рассеивается) в магниевых и железных минералах. Еще недавно труднейшей задачей аналитической химии считалось

* В него попадают редкоземельные элементы, если их считать двухвалентными, т. е. с атомным весом, уменьшенным на $\frac{1}{3}$.

не разделение пентавалентных близнецов ниобия и тантала, а отделение их обоих от соседа по диагонали — четырехвалентного титана.

Интересна история эка- и особенно димарганца. В Периодической таблице можно очертить «электротехническое гнездо» — группу элементов, использующихся в электроламповом производстве: осмий (№ 76), вольфрам (№ 74) — («осрам»), тантал (№ 73). К ним сразу после их открытия присоединился гафний (№ 72) и естественным был интерес электротехников к промежуточному элементу № 75 — димарганцу. Фирмы снабдили средствами химиков — супругов Ноддак, которые в 1929 г. констатировали, что общее содержание в земной коре элемента № 75, названного ими рением, не превышает нескольких килограммов. Всего лишь годом позднее в химических журналах были предложены неограниченные количества рения, который оказался спрятанным не в элементах VII-й и VIII-й групп, где его искали, а по правилу диагоналей в VI-й группе, в молибденовых отходах известного мансфельдского медного месторождения.

Основной и наиболее распространенный в природе тип изоморфизма — гетеровалентный представляется элементарно простым, когда два одинаковых катиона заменяются соседними на той же диагонали: одним с низшей валентностью и одним с высшей, например в характерном для апатита замещении $2\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Na}^{+} + \text{Y}^{3+}$. Более часто увеличение заряда в катионной части компенсируется уменьшением его в центре анионного радикала:



Таким образом, в анионных тетраэдрах друг друга заменяют атомы из одной табличной строки $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+} (\text{As}^{5+}) \rightarrow \text{S}^{6+}$ среди четырех O. Так как объем радикального аниона определяется в основном объемом четырех крупных O^{2-} , то величина радиуса центрального атома отходит на второй план по сравнению с его ролью в обычно одиночных катионах. Al в тетраэдре замещается на Si (обычно наоборот), но Al^{3+} в октаэдре, в более катионной роли замещается на Ti^{4+} (ср.: дурангит $\text{NaAlF}[\text{AsO}_4]$ — сфен $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$).

Велико было удовлетворение Д. И. Менделеева в связи с тем, что радий оказался несомненным членом группы II и максимально повторял барий, с которым радий связан тесным изоморфизмом до последних стадий химического анализа и разделения. В смысле изоморфизма и совместного участия во всех природных проявлениях столь же близки «кислосемельные» элементы группы ванадия — ниобий и тантал. Связь позднее занявшего свое место в таблице гафния с цирконием не только качественная, но и количественная: в близких природных соединениях отношение Hf : Zr остается постоянным. Считающийся актиноидом торий в основном содержится в редкоземельных монацитовых песках. Триада рутений — радий — палладий тесно связана с триадой осмий — ирридий — платина, но не с триадой железо — кобальт — никель. Золото по своим свойствам ближе к серебру, чем к меди. Поражает исключительная близость параметров ($a = 3,15 \text{ \AA}$) объемноцентрированных кубических ячеек молибдена и вольфрама.

Этот возврат к изоморфизму внутри менделеевской группы — перегиб диагональной прямой на вертикаль — есть следствие развития менделеевской системы, в которой после двух больших 18-членных периодов, мы в шестом имеем 32 элемента с редкоземельным узлом — сосредоточением в одной клетке

привычной прямоугольной схемы $1 + 14$ лантаноидов. В последних систематическое заселение глубоких $4f$ -орбиталей мало отражается на валентности; непрерывно же идущее на протяжении 32-членной строки сжатие атомов, уменьшение их ионных радиусов заходит в два раза дальше по сравнению с 18-членными строками и снижает до нуля те $\sim 25\%$, которые характеризовали увеличение радиуса по вертикали внутри группы. Эффект лантаноидного сжатия и создает изоморфизм между старшими членами одной и той же группы (точнее, между элементами V и VI больших периодов).

Ионные радиусы часто используются в «кристаллоэнергетике» химических соединений при вычислении энергии кристаллической решетки, от которой или от разности которых зависят относительная устойчивость соединений, протекающие реакции в ту или другую сторону, предпочтительный подбор изоморфных составляющих. Хотя радиусы «извлекаются» из расшифрованных структур ряда кристаллов, но в уравнениях для энергии решетки ионные радиусы участвуют «аморфным» образом, и ученый калькулятор не интересуется сложными деталями структуры. При помощи соответствующих уравнений, из которых особым признанием пользуется формула А. Ф. Капустинского, получено немало интересных цифр большой точности, но, к сожалению, лишь тогда, когда речь идет об ионах элементов малых периодов системы и первых клеток больших периодов. Формулы бессильны в отношении переходных металлов.

Следующие два простых примера иллюстрируют глубокое различие между подгруппами А и В менделеевской системы. Кристаллические структуры NaCl и AgCl почти тождественны по своей геометрии, по расстояниям между атомами при одном и том же анионе, но по своим физическим и химическим свойствам они почти антиподы. Часто говорят, что дело в характере связи (ионной, кулоновской в NaCl, ковалентной в AgCl), но ведь хлор не может дать больше четырех ковалентных связей, а в AgCl у хлора шесть равноценных соседей и столько же у каждого атома серебра. У CuS и CaS также одинаковые анионы при простейшей формуле, но CaS характеризуется тем же структурным типом, что и NaCl, тогда как у CuS весьма сложная структура с разновалентными катионами Cu^+ и Cu^{2+} , двумя типами анионов S^{2-} и S_2^{2-} и усложненной формулой $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}_2$. «Аморфным» цифрам ионных радиусов и кристаллоэнергетике А. Ф. Капустинского здесь делать нечего.

Ключ к удовлетворительному разрешению вопроса о «ковалентных» соединениях с координационным числом, превышающим четыре, дает Периодическая система элементов, рассматриваемая в более широком аспекте, исходя из кристаллохимических (рентгеноструктурных) экспериментальных фактов. Важнейшие среди них констатируют, что во второй половине первого большого периода, от Cu^+ до Se^{6+} , все полновалентные катионы характеризуются координационным числом четыре и размещаются почти в правильных тетраэдрах; это относится к большинству сульфидов и значительной части окислов. Вполне понятно, что для мелкого катиона Be^{2+} характерна координация 4. Но минералогическая кристаллохимия показывает, что почти всякому бериллиевому минералу можно противопоставить аналогичный цинковый с подобной формулой и весьма близкой структурой, в которой крупный по сравнению с Be^{2+} катион Zn^{2+} имеет ту же координацию 4 и находится в тетраэдре, хотя изоморфизм между структурными аналогами представляется невероятным.

Запоздавшее по сравнению с 32-членными периодами разрешение недоумений с 18-членными периодами и притом в строгих рамках менделеевской

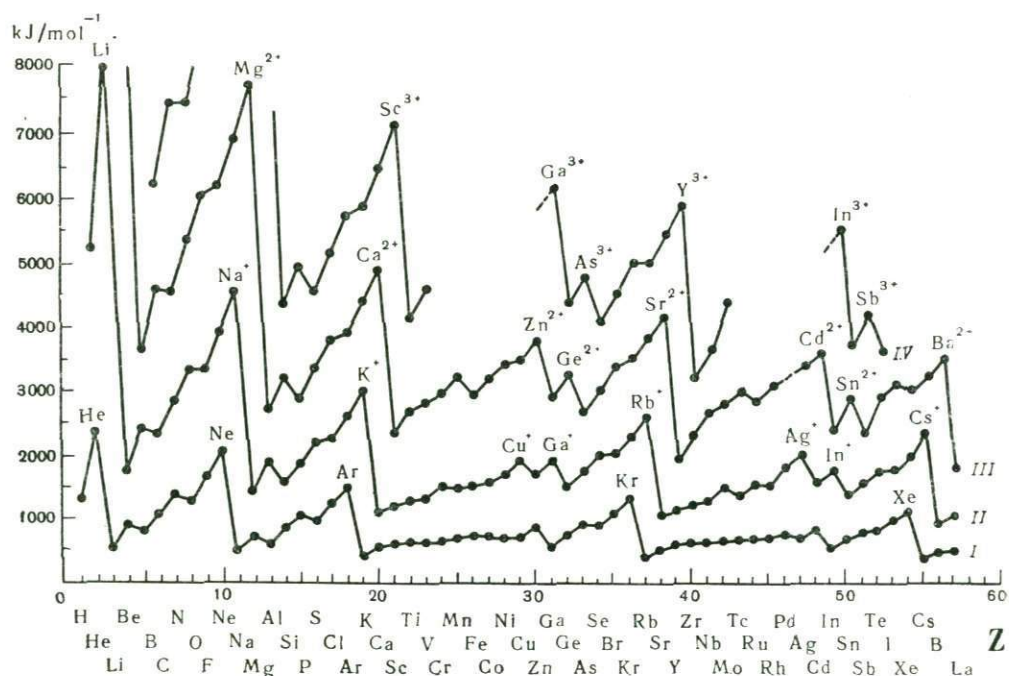


Рис. 337. Периодическая система элементов.

I, II, III, IV — ионизационные потенциалы. Если на кривой *I* выделены благородные газы как максимально устойчивые, то на кривых *II—IV* выделены ионы с наружной оболочкой благородного газа: *II* — Li, Na, K, . . . , *III* — Be, Mg, Ca, . . . , *IV* — B, Al, Se

функции дал кристаллохимический анализ важнейших для цветной металлургии природных сульфидов. В сульфидах и вообще в халькогенидах особенно четко проявляется основное деление периодической системы на периоды, границы между которыми отмечаются благородными газами. Кривая первых ионизационных потенциалов с подчеркнуто выступающими пиками на границах малых и больших периодов (рис. 337) показывает отсутствие четко выраженной разделительной линии между триадами группы VIII и элементами группы IB. Железо и медь играют одинаковую роль в основном сульфидном слое медеплавильных печей — штейне, то же относится к меди и никелю («файнштейн») в процессе их выплавки. Представление о катионах типа «купро» (Cu^+ , Zn^{2+} и т. п.) нуждается в серьезном пересмотре, потому что в особо устойчивые соединения, в частности в ZnS , обильно входят ионы железа и марганца, не относящиеся к купро-типу. За железом и марганцем в сфалерит тянутся $\text{Co}(\text{Ni})$, Cu , Ga , Ge , т. е. представители как купро-, так и «некуро»-типа.

Дело не в несуществующей устойчивости купро-катионов, а в относительно пассивной роли *d*-электронов. Во всех катионах конкретно первого 18-членного периода, от K^+ до Ge^{4+} , As^{5+} и Se^{6+} , в качестве валентных фигурируют в основном лишь *s*- и *p*-электроны; *d*-электроны участвуют лишь частично, и нет большой разницы между «псевдосовершенными» купро-катионами Cu^+ и Zn^{2+} с десятью *d*-электронами, «несимметричным» Cu^{2+} с девятью *d*-электронами

и «некупро»-катионами Mn^{2+} с пятью d -электронами, железом, у которого в двухвалентном состоянии сохраняется шесть, а в трехвалентном — пять d -электронов, кобальтом с семью и шестью, никелем с восемью и семью d -электронами.

В особо устойчивых соединениях, в частности в обычных минералах, все составляющие атомы стремятся быть в «благородно-газовой форме». В окислах и хлоридах это достигается за счет простейших «кулоновских» валентных закономерностей; в сульфидах и халькогенидах значение приобретает другой принцип. Для катионов (точнее, для более положительных атомов) стремление иметь последнюю, наружную, оболочку по типу благородного газа реализуется не одним, а по меньшей мере двумя способами. Если ионизирующийся атом по своему номеру близок к предшествующему благородному газу, то избыточные электроны теряются целиком и поступают на вооружение анионного (более отрицательного) партнера. Если расстояние от предыдущего стандарта (благородного) газа велико, то после отдачи небольшого числа s - и p -электронов тем же анионным партнерам катион формирует вокруг себя оболочку следующего стандарта — благородного газа. Выполняющие анионную функцию атомы Cl^{1-} , S^{2-} , As^{3-} всегда «близки» к следующему стандарту — благородному газу. Для первого большого периода Периодической системы элементов — (Ar)K, Ca, . . . , Se, Br(Kr) — стандартами служат аргон с восемью электронами и кrypton с 18 электронами; соответственно «катионы», начиная с железа, после предварительной потери валентных электронов стремятся к 18-электронной криптоновой оболочке с помощью донорно-акцепторного механизма, на который сформировавшиеся, но рыхлые * анионы серы и халькогенов идут особенно легко. К халькогенидам мы причисляем также и арсениды (антимониды — стибниды), а иногда — хлориды.

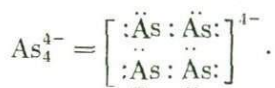
Из этой основной характеристики больших 18-членных периодов вытекают кристаллохимические закономерности, которые особенно просто и четко выступают в сфалерите ZnS и его полиморфических вюрцитовых разновидностях. Потерявший в пользу аниона S^{2-} два валентных s -электрона Zn^{2+} сохраняет десять d -электронов и для криптоноподобной конфигурации нуждается в восьми электронах. Эти недостающие четыре пары цинк получает по донорно-акцепторному механизму от четырех соседних уже сформировавшихся анионов $S^{2-} = [:\ddot{S}:]^{2-}$. Это простейшее объяснение излюбленного цинком координационного числа четыре при ионном радиусе, не меньшем радиуса железа, кобальта, никеля, сохраняет силу и в отношении меди, которая в одновалентном состоянии также остается с десятью d -электронами, и для достижения 18-членной — криптоновой — оболочки катион Cu^{1+} должен иметь координационное число четыре. То же относится к Ga^{3+} , потерявшему три электрона, Ge^{4+} без четырех, As^{5+} без пяти и даже к Se^{6+} без шести валентных электронов. И действительно, экспериментальная кристаллохимия (рентгеноструктурный анализ) продемонстрировала, что, начиная с меди, все полновалентные катионы первого большого периода стремятся в сульфидах и халькогенидах иметь координационное число четыре. Таким образом, для Периодической системы число 18 это не группа «купро» $3s^23p^63d^{10}$ (завершение орбиталей с $n = 3$), а соответствующая благородному криптону «химическая» конфигурация из 18 электронов $4s^24p^63d^{10}$.

* В них пропущена d -оболочка.

У «минералогического» кристаллохимика при широком рассмотрении сульфидов в центр внимания сразу попадает такой распространенный и стойкий сульфид, как пирит FeS_2 . На первый взгляд формула его кажется перекисного (персульфидного) типа, но этому противоречат все его свойства. Потерявший два валентных s -электрона Fe^{2+} сохраняет шесть электронов сверх аргоновых и до 18 (криптоновых) ему не хватает 12 электронов, т. е. шести пар, и их не дает координационное число четыре, которое достаточно для ионов Zn^{2+} , имеющих почти одинаковый радиус с Fe^{2+} . При координации 6 в FeS , если представить его, в структурном типе NaCl , сера также имела бы координацию 6, однако один атом серы, обладая лишь четырьмя парами наружных электронов, не в состоянии ковалентно обслужить шесть катионов железа. Нужное оригинальное решение дает структура пирита FeS_2 , где два атома серы соединяются в анионную гантель $[\ddot{\text{S}} : \ddot{\text{S}}]^{2-}$ с валентностью два и с шестью парами донорных электронов. Уже эти анионы S_2^{2-} в пирите перекладываются одиночными Fe^{2+} по мотиву $\text{NaCl} - \text{MgO} - \text{PbS}$. Тот же механизм повторяется в кобальтине CoAsS . Атом Co с девятью электронами в наружной оболочке отдает в пользу рыхлых анионов три, сохраняя шесть, и нужным гантельным партнером кобальта становится $[\text{AsS}]^{3-} = [\ddot{\text{A}}\text{s} : \ddot{\text{S}}]^{3-}$.

В сперрилите PtAs_2 10-электронная платина отдает уже четыре электрона в гантельный радикал $\text{As}_2^{4-} = [\ddot{\text{A}}\text{s} : \ddot{\text{A}}\text{s}]^{4-}$. Подобная четырехвалентная гантель создается также в раммельсбергите NiAs_2 , где никель приходится считать четырехвалентным, т. е. таким, каким он функционирует в щелочном аккумуляторе.

Более сложная структурная задача — чисто мышьяковистый смальтин — скуттерудит CoAs_3 . В скуттерудитовом анионе около каждого атома мышьяка создаются не три, а две донорные электронные пары вдоль ребер квадратного комплекса с валентностью 4—:



Этот радикал может ковалентно «обслужить» восемь соседей, поместившись в центре куба из восьми катионов Co^{3+} . Но так как каждому Co^{3+} нужно лишь шесть электронных пар, то из восьми октантов удвоенной по ребру кубической ячейки два остаются пустыми без радикалов $[\text{As}_4]^{4-}$ с результатом — координационным соединением, в котором каждый катион окружен шестью (сложными) анионами, а каждый анионный радикал — восемью катионами: $\text{Co}_8[\text{As}_4]_6 = = 2\text{Co}_4[\text{As}_4]_3$ (рис. 338).

Если пирит FeS_2 во многих отношениях представляется минералогу, несмотря на перекисную (персульфидную) формулу, классическим минералом в смысле хорошо окристаллизованных индивидуумов, постоянства состава при минимальном количестве (изоморфных) примесей, то, наоборот, простейший по формуле пирротин FeS как раз этих качеств лишен и обладает сильно выраженными магнитными свойствами (магнитный колчедан). В нем участвуют многие катионные примеси при постоянной их нехватке, в связи с чем в курсах минералогии были обычны формулы Fe_6S_7 , Fe_5S_6 и даже Fe_4S_5 , и лишь в последнее время их сменила формула Fe_{1-x}S с четко выраженным дефицитом железа и оговоркой, что его ликвидирует замена части Fe^{2+} на Fe^{3+} .

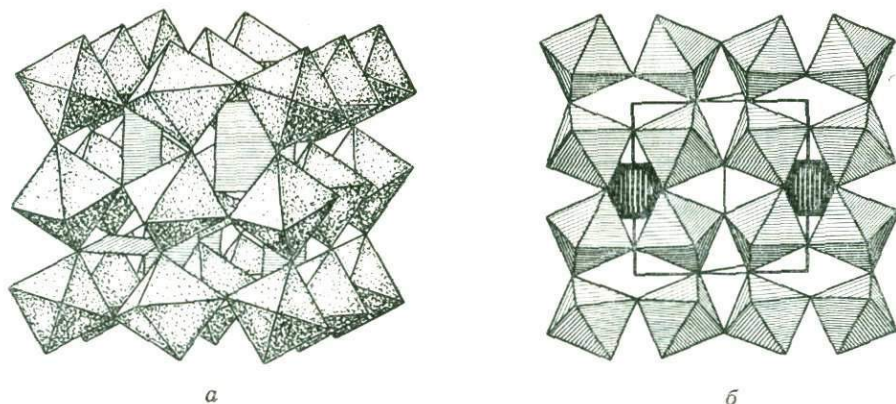


Рис. 338. Структура смальтина — скуттерудита CoAs_3

а — аксонометрия объемноцентрированной кубической ячейки (из восьми октантов заселено квадратными анионами только шесть); *б* — ортогональная проекция передней стенки (в окнах тройко ориентированные — параллельно координатным плоскостям — группы $[\text{As}_4]^{4-}$, каждое четвертое окно пустует)

Готовность аниона S^{2-} быть донором наиболее просто определяется пропуском у атома серы *d*-оболочки и потому меньшей связанностью с ядром наружной восьмерки $3s^23p^6$ электронов. Как результат S^{2-} (и As^{3-}) выделяют не более четырех донорских пар, и этого числа для стабилизирующихся (по правилу «18») катионов переходных металлов часто не хватает; тогда приходят на помощь либо описанное объединение анионов в более крупные с увеличенным числом донорных пар (S_2^{2-} и As_2^{4-} с шестью парами, As_4^{4-} с восемью), либо обращение к металлической связи — непосредственному обмену недостающим числом электронов между сближающимися катионами с результатом — полуметаллическими качествами у образующихся кристаллических соединений. Обратившись к таблицам ковалентных (с общими парами электронов) и металлических радиусов, нетрудно увидеть, что разница между ними обычно невелика или отсутствует. Простой пример — структура пирротина FeS . Уступивший атому серы два валентных *s*-электрона катион Fe^{2+} с шестью электронами нуждается в шести парах добавочных (акцепторных) электронов и соответственно размещается в шестивершиннике — октаэдре, но каждый анион S^{2-} в состоянии предоставить только четыре пары, и при невозможности (окислительно-восстановительные условия) организовать более сложный анион S_2^{2-} (с шестью донорными парами) для структуры пирита в пирротине (рис. 339) Fe-октаэдры выстраиваются в колонки, ложась один на другой общей гранью. Этот строительный прием, не рекомендуемый правилами Полинга для ионных соединений, в пирротине позволяет атомам железа непосредственно обмениваться собственными электронами, что сразу отражается на многих специфических физических свойствах пирротина, которые делают его «магнитным колчеданом».*

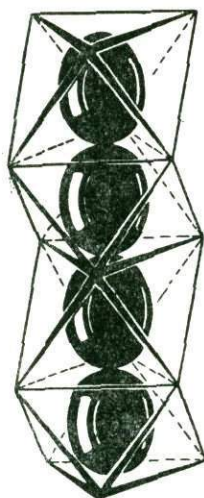
Подобны пирротину (с тем же обменным механизмом) структуры никелина NiAs и синтетической (лабораторной) модификации NiS , не встречающейся

* Описанный механизм делает понятной невозможность выявления в пирротине ИК-спектрами индивидуальных катионов Fe^{3+} среди Fe^{2+} .

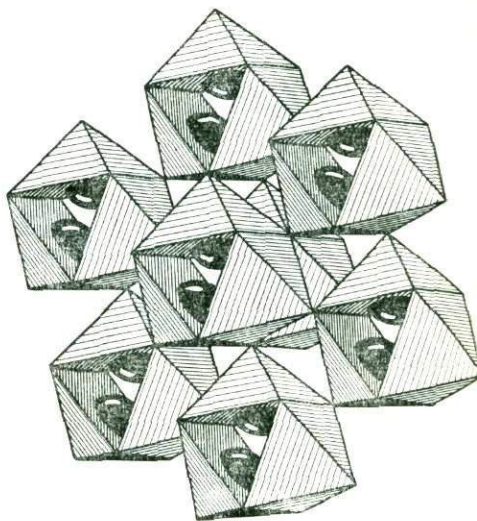
Рис. 339. Основной мотив пирротина — колонки из октаэдров с общими основаниями, через которые катионы Fe осуществляют непосредственную металлическую связь

Рис. 340. Ромбоэдрическая упаковка троек из Ni-полуоктаэдров в миллерите, атомы Ni «выглядывают» из своих оснований в пронизывающие структуру каналы и объединяются в металлические тройки

Рис. 341. Силицид FeSi с семерной координацией вокруг каждого компонента (а) и общими гранями у семивершинников (б—г)



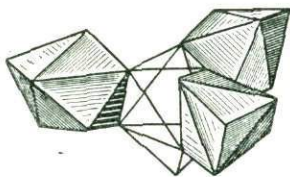
339



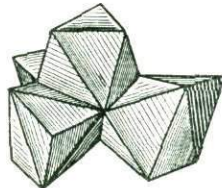
340



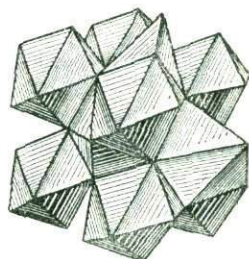
а



б



в



г

341

в природе, но содержащейся в больших количествах в пирротине FeS, что делает его рудой на Ni.

Несколько измененный вариант того же механизма представлен во второй модификации NiS — природном миллерите. В обязательном порядке теряющий в пользу S^{2-} два s -электрона катион Ni^{2+} сохраняет восемь электронов и нуждается в 10, т. е. в пяти донорных парах, и действительно характеризуется пятерной координацией. На рис. 340 структура миллерита показана в виде тупого ромбоэдра, в вершинах которого восемь тройных колец из пятивершинников—тетрагональных пирамид (полуоктаэдров) с атомами Ni^{2+} . В каждой S-вершине сходится пять Ni-пирамид. Благополучие геометрически идеальной схемы, однако, рушится, если учесть, что у аниона S^{2-} всего лишь четыре пары донорных электронов. Возникающее затруднение — нехватка одной электронной пары — разрешается аналогично тому, как только что показано для пирротина. На рис. 341 видно, что характерные для координационного числа пять «гемиморфные» пирамид своими квадратными основаниями одевают тригональные призмы в бесконечных пустых каналах, в которые выступают атомы

никеля, чтобы объединиться в тройки со взаимным полуметаллическим обменом электронами, компенсирующим «статическую» нехватку электронов до «18». Связь этих троек между собой внутри бесконечного канала делает миллерит «волосистым колчеданом»*.

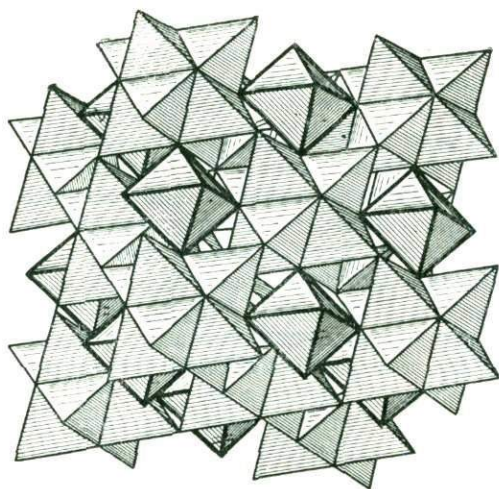
В наиболее богато представленной в природе третьей модификации NiS — пентландите — у атомов Ni²⁺ координационное число всего лишь четыре, но Ni-тетраэдры собраны в восьмичленные группы, обволакивающие центральный пустой октаэдр (рис. 342, а), в который через расширившиеся основания тетраэдров и «выглядывают» атомы Ni, объединяясь (см. рис. 342, б, в) в металлический «кластер» и ликвидировав недостаток электронов в каждом отдельном атоме Ni²⁺. Формула пентландита обычно дается в виде (Ni, Fe)₉S₈. Девятый катион находится в октаэдре, и в кубической структуре пентландита эти одиночные (Ni, Fe)-октаэдры чередуются с объемными звездами из восьми тетраэдров по мотиву NaCl, т. е. по закону гранецентрированной решетки (см. рис. 338, а); это позволяет объяснить совместное нахождение и большое сходство пентландита к пирротину с оригинальной структурой последнего. Гранецентрированную кубическую укладку в установке с вертикальной тройной осью можно расчленить на плотноупакованные слои, которые далее складываются в большое число гексагональных структур. Так, для кубического сфалерита сейчас установлено более четырех гексагональных «производных» — вюрцитов со строгой формулой (Zn, Fe)S.

То же показано для пентландита с двумя или тремя гексагональными «политипами». Существенно, что в последних октаэдры вокруг девятих (Ni, Fe) спариваются по общим основаниям, и тем самым еще более выступает сходство с ведущим в Ni рудах пирротином (рис. 343).

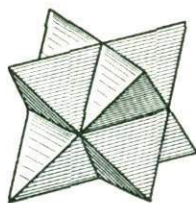
На первый взгляд кристаллохимическим парадоксом представляется структура важнейшего медного сульфида — псевдокубического халькопирита CuFeS₂. Это повторение кубического сфалерита ZnS, но с «раскраской» его тетраэдров в два цвета. Близки и радиусы трех катионов: цинка, меди, железа. С закономерностью 10 + 8 в сфалерите все благополучно, но в халькопирите — только в отношении одновалентной Cu⁺. Что касается трехвалентного железа, то здесь налицо 13 (5 + 8) электронов. Не хватает пяти d-электронов, т. е. половины полного числа 10, а устойчивая остановка непарных «холостых» d-электронов на максимальном числе пять известна в квантовой химии и еще раз подтверждается в развивающейся теории длинных периодов Периодической системы элементов большой стабильностью и распространенностью халькопирита.

Когда Х. Штрунцем был открыт первый галлиевый минерал галлит CuGaS₂ с тетрагональной структурой, полностью повторяющей структуру CuFeS₂, аналитики незамедлительно стали искать галлий в многочисленных месторождениях халькопирита, но безуспешно, и это находит объяснение в свете только что сказанного. Галлит — более идеальный структурный аналог сфалерита

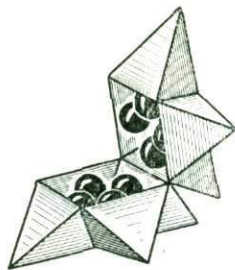
* Весьма интересный пример геометрической выраженности семерной координации при существенной нехватке электронных пар, и потому с необходимой металлической компенсацией мы имеем в структуре кубического силицида FeSi. Если кремний здесь считать четырехвалентным анионом: Si⁴⁻, то и железо будет четырехвалентным катионом Fe⁴⁺. У него сохраняются лишь четыре собственных электрона, и ему нужно 14 электронов (7 пар), что и определяет семерную координацию — семивершинник. Ограниченные донорные возможности Si⁴⁻ и в этом случае заставляют железо обратиться к обменному механизму через общие грани у каждого семивершинника с соседними (см. рис. 337).



a



б



в

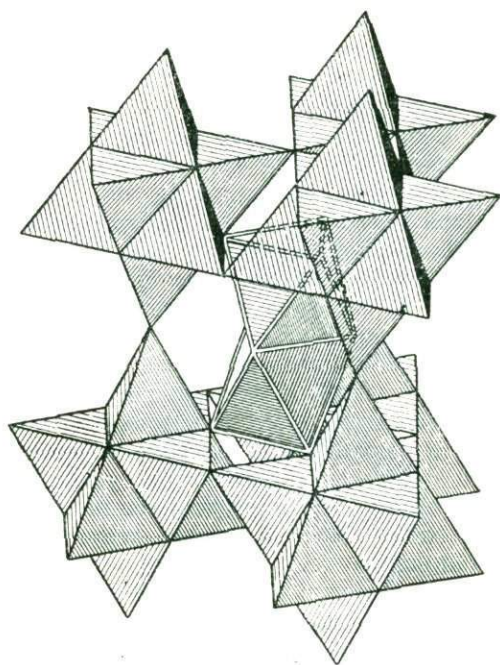


Рис. 342. Структура пентландита

a — NaCl-подобная укладка восьмерных групп из Ni-тетраэдров и дискретных октаэдров; б, в — кубический кластер из восьми атомов Ni внутри восьмерной группы

Рис. 343. Гексагональный политип кубического пентландита со спаренными Ni, Fe-октаэдрами

по строгой выдержанности у обоих его катионов закономерности $18 = 10 + 8$, и потому галлит (как, впрочем, и сфалерит) не изоморфен с халькопиритом, в котором у половины катионов Fe^{3+} электронная оболочка построена по другому правилу: $13 = 8 + 5$ (непарных электронов). Аналогичен галлиту по структуре синтетический аргирогаллит $AgGaS_2$ и рокезит $CuInS_2$.

Кубанит $CuFe_2S_3$ с формулой, близкой к халькопиритовой, и со всеми металлическими атомами, находящимися также в тетраэдрах, неожиданно попадает в «кластерную» группу сульфидов. Минералогу давно известна близость кубанита к пирротину, в частности по резко выраженным магнитным свойствам в одном преимущественном направлении. Для показанной на рис. 344, a структуры кубанита характерна двухэтажная — двухслойная — плотнейшая упаковка, вюрцитоподобная, с основной особенностью — спаренными через общее ребро Fe-тетраэдрами, что приводило к предположению о Fe_2 -комплексах в кубаните.

Но ведь как раз общее ребро у двух полиэдров (а тетраэдров в особенности) требует взаимного раздвижения двух атомов Fe с результатом: они вдавли-

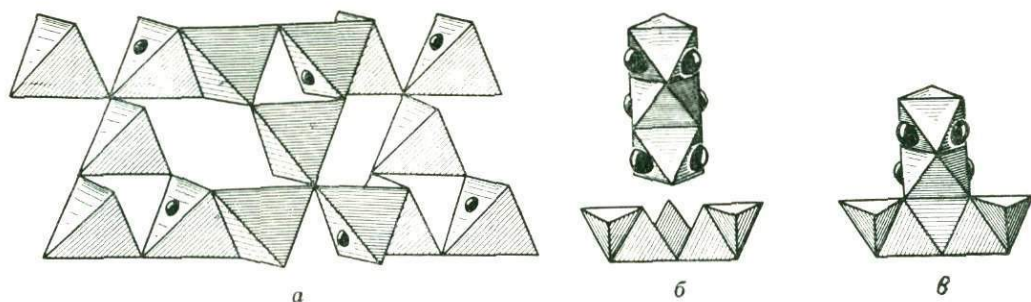


Рис. 344. Структура кубанита

a — двухэтажная вяз из Cu-тетраэдров (более светлые) и сдвоенных Fe-тетраэдров (по общему ребру); *б, в* — магнитные колонки из октаэдров со вдавленными в их стенки Fe-атомами

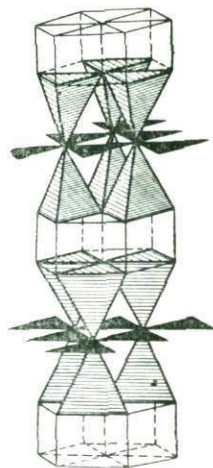
ваются в стенки прилегающей колонки из октаэдров, совершенно такой же, как в пирротине, но в последнем октаэдры заселены; в кубаните же формально пустые октаэдры (рис. 344, *б*) заполнены «половинами» атомов железа, которые также объединяются в бесконечный металлический «кластер» вдоль псевдогексагональной оси кодонки, магнитные качества которой тесно сближают кубанит с пирротином*, но не с «пассивным» халькопиритом.

Возвращаемся к наиболее экзотической детали скуттерудита — смальтина — четверному кольцу $[\text{As}_4]^{4-}$. Согласно формуле CoAs_3 , каждый атом As получает от атома Co по одному электрону и с шестью электронами становится подобным нейтральному атому серы; в соответствии с тем, что характерно для элементарной серы (по Юм-Розери) четыре As^- смыкаются (см. рис. 334) в четверное кольцо (у самой серы, помимо нормальной «молекулы» S_8 , известны S_6 и S_4). Другая «полиморфная» возможность, используемая моноклинной серой (а также селеном и теллуром), — образование бесконечной цепочки-колонки — осуществляется атомами As^- в лаутите CuAsS . В цепочке . . . — As — As — As — . . . у каждого атома As^- на взаимную связь уходят две пары электронов, на связь с катионом Cu^{1+} — одна пара и остается четвертая пара, на которую «садится» нейтральный атом серы со своими шестью электронами в роли «шапочки». Три собственные электронные пары в обычном донорном порядке атом серы разделяет с атомом меди для доведения его оболочки до 18. Эту роль серы как «шапочки» $\ddot{\text{S}}:$, которая надевается на отдельные атомы уже существующей постройки, можно проследить на нескольких парах минералов: FeS (пирротин) — FeS_2 (пирит), Cu_3As (домейкит) — Cu_3AsS_3 (теннантит). Молекула S_8 сейчас представляется как замкнутая на кольцо цепочка шапочек $\ddot{\text{S}}:$, надетых одна на другую.

Правило $8 (s \text{ и } p) + 5d = 13$ позволяет понять характерную особенность меди и серебра: частое для них координационное число два. В самом деле, в двухвалентном состоянии оба катиона меди и серебра имеют по девять электронов и для конфигурации $5 + 8 = 13$ нуждаются в двух парах донорных электронов.

* И здесь также снимается вопрос о различии, размещении по разным тетраэдрам Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Рис. 345. Полигонские полиэдры двух сортов в ковеллине: тетраэдры вокруг Cu^+ и треугольники вокруг Cu^{2+} . Вдоль боковых ребер пустых призм оси гантелей $\text{S}_2^{2-} = [:\ddot{\text{S}} : \ddot{\text{S}}:]^{2-}$



В координационной химии известен целый ряд аммиакатов, преимущественно серебряных, с комплексами $\text{Ag} \cdot 2\text{NH}_3$.

В результате рентгеноструктурного анализа для синей медной руды (медное индиго) — ковеллина CuS — давно уже утвердилась развернутая формула $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}_2$, т. е. в ковеллине выделяются оба вида катионов меди: Cu^{1+} и Cu^{2+} и два сорта сульфидных анионов — моно- S^{2-} и пиритовая гантель S_2^{2-} («пиритовое» расстояние $\text{S} - \text{S} = 2,05 \text{ \AA}$). В полиэдрической модели структуры ковеллина (рис. 345) кристаллохимика смущает моноанион S^{2-} с координацией 5; на нем сходятся два Cu^{1+} -тетраэдра и три Cu^{2+} -треугольника. Это обычная координационная спецификация разновалентных катионов Cu в соответствии с их радиусами: $0,96 \text{ \AA}$ (Cu^{1+}) и $0,72 \text{ \AA}$ (Cu^{2+}).

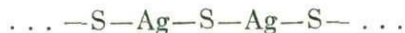
Снова учитываем, что моноанионы S^{2-} не в состоянии создать более четырех донорных ковалентных связей каждый и при их тетраэдрическом расположении анионы S^{2-} не попадают на прямую $\text{Cu}^{1+} - \text{S}^{2-} - \text{Cu}^{1+}$ (см. рис. 345), которая перестает быть истинной тройной осью, и потому S^{2-} не может участвовать в координации всех Cu^{2+} в трех треугольниках, сходящихся на S^{2-} в идеальной схеме. Один из Cu^{2+} в тройке ковалентно не связан с анионом S^{2-} , и каждый Cu^{2+} оказывается лишь в двойной (угловой) координации в соответствии с правилом $13 = 9 + 4$ для двухвалентной меди Cu^{2+} с ее девятью электронами при одновалентной Cu^{1+} в тетраэдрах с $18 = 10 + 8$.

Лишь статистическая гексагональная (6_3) симметрия CuS , недостаточно отражающаяся на скудном рентгенографическом материале по ковеллину, в полной мере проявилась (рентгеноструктурный анализ) в ближайшем аналоге ковеллина — селеновом клонманните CuSe — с резко выступившей неупорядоченностью треугольников в горизонтальной плоскости симметрии.

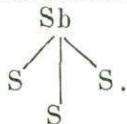
В согласии с экспериментальными фактами квантовая химия расширяет правило $13 = 8 + 5$ допуском $8 (s + p) + (4 + 2) d = 14$ электронов. Хорошие примеры: куприт Cu_2O , синтетическая Ag_2O , борнит Cu_5FeS_4 .

Эффективными иллюстрациями равноправия для центральных халько-катионов как состояния «18», так и «13 (14)» можно считать серебряную пару (красные серебряные руды): пираргирит Ag_3SbS_3 — прустит Ag_3AsS_3 и аналогичную по формулам медную пару (блеклые руды) тетраэдрит Cu_3SbS_3 — теннантит Cu_3AsS_3 . В первых двух катион Ag имеет координацию 2 по принципу «14 (13)». Для систематизатора кристаллических мотивов весьма интересно, что инженерная основа структуры пираргирита — прустита та же, что и у миллерита: каналы треугольного сечения облицованы (см. рис. 338) полуоктаэдрами, которые переложены таким же количеством тетраэдров. В миллерите заселены полуоктаэдры, в пираргирите — прустите — тетраэдры, но в последних атомы серебра смещены к одному из ребер настолько близко, что их координация

становится равной 2, и эти ребра (вдоль тройной оси) смыкаются в винтовую цепочку с чередованием



В миллерите на оси центрального канала атомов нет, но вокруг нее создают бесконечные кластеры — тройки, высывающиеся из своих тетраэдров атомы Ni; в пираргирите — прустите на осях каналов располагаются атомы Sb(As) — вершины зонтиков:



В минералогии блеклые руды описываются как весьма близкие к сфалериту и халькопириту; кристаллы последних ориентированно располагаются на кристаллах блеклых руд. Основа строения блеклых руд, как сфалерита и халькопирита, кубическая — «сфалеритовая» укладка тетраэдров. В элементарном кубе самого сфалерита четыре Zn-тетраэдра, в крупном с удвоенным ребром кубе блеклых руд заселенных тетраэдров соответственно в 8 раз больше — 32. Восемь — Sb(As)-тетраэдры, от которых далее описываемым приемом отсекается по одной вершине S, и атом Sb(As)³⁺ становится вершиной характерного для этого атома зонтика. Остальные 32 — 8 = 24 — это Cu-тетраэдры, разбившиеся на две группы по 12. В одной половине у CuI «нормальное» (по принципу «18») координационное число четыре, вторая половина атомов CuII объединена в два гнезда, каждое из шести тетраэдров вокруг пустого центрального (противоположной ориентации) и далее четыре атома S этого пустого тетраэдра удалены. Тем самым обрезаются четвертые вершины и у Sb(As)-тетраэдров, а в двух шестерках у каждого CuII отсекаются по две вершины, т. е. эти атомы CuII остаются в двойной координации по принципу «14 (13)». Как показано на рис. 335, в результате выпадения четырех атомов серы катионы CuII собираются в полуметаллический октаэдрический кластер. 40 лет назад координационное число 2 представлялось невозможным, и Л. Полинг поместил в центр октаэдрического кластера добавочный атом серы, который должен был обслужить все шесть Cu II и довести их координацию до трех, с изменением формулы блеклых руд (тетраэдрита) до Cu₁₂Sb₄S₁₃, что и продержалось в значительном числе минералогических сводок почти до сегодняшнего дня. Как видно, этот 13-й S a priori сейчас уже не нужен, и формула медных сульфоселей аналогична формуле серебряных: Cu₃SbS₃ — Cu₃AsS₃, т. е. остается классической — Cu₂S · Sb₂S₃.

Любопытно сопоставить 6-атомный кластер блеклых руд с 8-атомным пентландита. В первом — это октаэдр, т. е. плотнейшая шаровая упаковка, в которую уже невозможно вставить не только более крупный атом серы, но и добавочный металлический атом (радиус шарика, вставленного в плотно упакованный октаэдр равен 0,42 радиуса атома упаковки). В «примитивном» — пустом — кубе пентландитового кластера соответствующий радиус равен 0,73, и при обычной небольшой раздвижке кластера в него легко входит девятый атом *, и действительно для пентландита прецизионный анализ дает коэффициент при (Ni, Fe) не 9, а 9,5.

* Десятый, если учесть ранее охарактеризованный «девятый» в одиночном октаэдре.

Тройная — зонтичная — координация обычна для трехвалентной сурьмы, в частности для многочисленных сульфосолей, и потому долгое время оставалась парадоксом структура простейшего по формуле сульфида сурьмы — антимонита Sb_2S_3 , в котором два атома сурьмы имеют разные координации: «нормальную» 3 и непонятную 5. Разъяснение пришло только с созданием «Третьего раздела учения о Периодической системе».

На графике первых ионизационных потенциалов (см. рис. 337) максимум ближайшего к сурьме благородного газа — ксенона — самый низкий, и по близости от него активно проявляет себя еще одна «предельная» электронная конфигурация: циевая — перед «*f*»-провалом» с

числом электронов, на четыре превышающим 18. Впервые этот эффект «22» проявился при расшифровке строения гидрата иодной кислоты, развернутая формула которого не $HI_4 \times 2H_2O$, но H_5IO_6 (ее серебряная соль — (пара)периодат Ag_5IO_6) с 22 электронами вокруг I^{7+} ($10 + 6 \cdot 2$). Гидроокись $Te(OH)_6$ превратилась в теллуровую кислоту H_6TeO_6 с серебряной Ag_6TeO_6 и ртутной Hg_3TeO_6 солями, все с теми же 22 ($16 - 6 + 12$) электронами. Сдвигаясь в Периодической системе элементов еще на одну клетку влево, приходим к сурьмяной кислоте H_7SbO_6 ($15 - 5 + 12$) и к ее соли — минералу сведенборгиту $NaBe_4OSbO_6$ и далее — даже к станнату $CaSnO_3$ перовскитового типа, в котором каждый O в донорном порядке обслуживает два атома олова. Отметим, что аналогичным образом — за счет принципа «22» — мы приходим и для завершающего перечисленную группу элементов ксенона к формуле его кислоты (перксереновой) H_4XeO_6 (также $10 + 12$).

В формуле сведенборгита представлена пятивалентная сурьма. В антимоните Sb_2S_3 сурьма несомненно трехвалентная, т. е. с одной неотщепленной парой валентных электронов, и потому ей для «22» нужно пять электронных пар, а для «18» — всего лишь три пары, что так отчетливо и выступает в четырехкратно заново расшифровавшейся структуре (координационных полиэдрах) антимонита $Sb_2S_3 = Sb^V \cdot Sb^{III}S_3$.

Сказанное о полной обоснованности и «разумности» — сугубо в духе менделеевского закона — двух координационных чисел с несхожими полиэдрами в антимоните целиком переносится на структуру висмутина Bi_2S_3 с трехвалентностью висмута, не вызывающей сомнения, а далее — и на структуру айкинита $CuPbBiS_3$, в которой почти неизменными сохранены широкие четверные ленты антимонита — висмутина (рис. 346) со свинцом в пятерной координации по принципу «22» и с висмутом в тройной («18»). За счет замены Bi^{3+} на Pb^{2+} освобождается одна валентная единица, которую использует добавочный катион меди в пустующих тетраэдрах между висмутиновыми лентами и тем самым

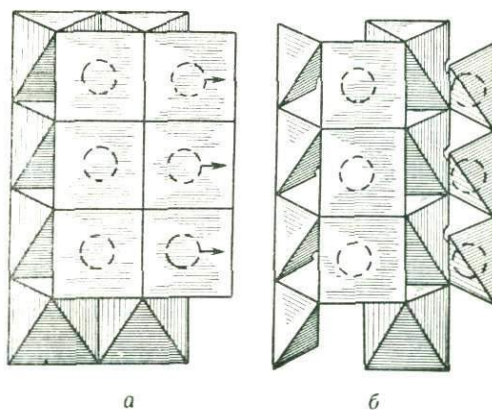


Рис. 346. Структура антимонита — висмутина
а — бесконечные четверные ленты из полуоктаэдров в двух ориентациях; б — их перестройка по правилам «22» (центральные) и «18» (крайние)

заклинивает структуру, лишая айкинит той совершенной и «нежной» спайности, которая столь характерна для висмутинового блеска.

На рис. 346 изображена характерная для антимонита — висмутина: четверная лента из полинговских полиэдров — полуоктаэдров, в основаниях которых находятся атомы Sb(Bi). Это первоначальная идея структуры со всеми Sb(Bi) в пятерной координации по принципу «22», но она предъявляет непосильные требования к центральному в ленте колонкам из атомов серы, а именно — по пять донорных электронных пар от каждого и поэтому крайние (с двух сторон) в ленте атомы Sb(Bi) вынуждены оторваться от средних атомов серы и ограничиться лишь тройной зонтичной координацией над треугольником из наружных атомов серы по принципу «18». На рис. 331 дан план структуры антимонита с торцами четверных лент Sb_4S_6 , уложенными по квазицентрированному закону особенно частой ромбической федоровской группы $D_{2h}^{16} = Pbnm$.

§ 2. Оттеманнит Sn_2S_3

Оттеманнит — этот боливийский минерал отсутствовал в третьем издании Минералогических таблиц Х. Штрунца, появился в дополнениях к четвертому и занял надлежащее положение в пятом. В аналогичном по формуле антимоните Sb_2S_3 оба атома Sb трехвалентны, в оттеманните — это средняя валентность для Sn^{2+} и Sn^{4+} и при близости ионных радиусов (Sb^{3+} 0,77, Sn^{2+} 0,93, Sn^{4+} 0,71 Å) можно было ожидать изоструктурности полуторных сульфидов двух соседей в одной строке Периодической системы элементов. Соединение Sn_2S_3 имеет четко ограниченное поле кристаллизации между SnS и SnS_2 в системе $Sn - S - O$, и на выделившемся в гидротермальном синтезе образце была расшифрована его ромбическая структура. Вытянутый вплоть до игольчатого габитуса оттеманнита весьма сходен (лучистые агрегаты) с известными формами антимонита, и соответствующий короткий параметр вдоль оси иголок $c = 3,747$ Å очень близок к $c = 3,84$ Å у антимонита. Два «горизонтальных» параметра различны, но их произведения, т. е. площади основания ромбической ячейки также очень близки: $Sn_2S_3 - 8,86_4 \times 14,020 = 126$ Å², $Sb_2S_3 - 11,22 \times 11,30 = 128$ Å².

Федоровская группа у обоих сульфидов одинаковая, наиболее «популярная» 16-я ромбическая $D_{2h}^{16} = Pnam$ с псевдоцентрированной по базису ячейкой: из двух лент $[Sb_4S_6]_{\infty}$ и $[Sn_4S_6]_{\infty}$, приходящихся на ячейку, у одной плоскость ленты параллельна $(1\bar{2}0)$, а у другой — $(1\bar{2}0)$. По ширине ленты $[Sn_4S_6]_{\infty}$ уже, но значительно толще, чем ленты антимонита $[Sb_4S_6]_{\infty}$. Они составлены из четырех ниток, каждая из тетрагональных пирамид — полуоктаэдров, сцепленных по общим (экваториальным в целом октаэдре) ребрам. Периодити — ребро полуоктаэдра, параллельное оси вытянутости. В оттеманните. $[Sn_4S_6]_{\infty}$ наружные ребра двух наружных полуоктаэдров отрезаны и тем самым экономится два атома S. Два сэкономленных атома S отходят к средним полуоктаэдрам, дополняя их до полного октаэдра. В антимоните Sb^{3+} имеет 12 собственных электронов и для достижения числа «22» использует 10 донорных, т. е. пять пар, что и определяет «полуоктаэдрическую» координацию 5. В оттеманните у иона Sn^{4+} только 10 собственных электронов, не хватает 12, что делает необходимой октаэдрическую координацию. В наружных нитках у Sb^{3+}

и Sn^{2+} собственных 12 электронов и для сформирования оболочки «18» им нужно по три пары электронов, но только в антимоните их предоставляет наружная треугольная стенка полуоктаэдра, которая отсечена в оттеманните, и нужные три пары берутся от внутренней стенки бывшего полуоктаэдра.

Как было уже показано, оболочка «22» характерна для Sn^{4+} в «оловянной кислоте» H_2SnO_3 и ее соли CaSnO_3 перовскитового типа. Оболочками «18» и «22» отличаются две модификации элементарного олова: серого (к. ч. = 4) и белого (к. ч. = 6).

§ 3. Прямые и косвенные дополнения

Речь идет о дополнениях к ряду ранее вышедших очерков, дополнениях, кажущихся существенными, но слишком коротких для выделения в самостоятельные статьи: о «само собой» рождающихся комплектах «18» и «13 (14)». Если формулу ковеллина CuS представить как $3\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Cu}^{2+}\text{S}_2$, то три атома Cu отдадут в распоряжение трех S-анионов $2 \times 1 + 1 \times 2 = 4$ валентных электрона, делая их общее число (на трех атомах S) $3 \times 6 + 4 = 22$. До полного комплекта $3 \times 8 = 24$ нехватает двух, что компенсируется образованием гантиели $:\ddot{\text{S}} : \ddot{\text{S}}: = \text{S}_2^{2-}$ при одном $:\ddot{\text{S}}:$, т. е. число донорных пар равно 10. Из них $2 \times 4 = 8$ уходит на приведение двух Cu^{2+} к состоянию «18», а остающиеся две пары определяют двойную координацию Cu^{2+} (состояние «13»). Исходная формула тетраэдрита $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{Cu}_6\text{Sb}_2^{3+}\text{S}_6$. Все шесть анионов S^{2-} организованы полностью и предоставляют катионам Cu^+ и Sb^{3+} 48 донорских электронов или 24 электронных пары. После отдачи двум атомам трехвалентной сурьмы $2 \times 3 = 6$ электронных пар на долю шести атомов Cu остается 18 пар, обеспе-

Рис. 347. Структура селена
а — аксонометрия; б — план

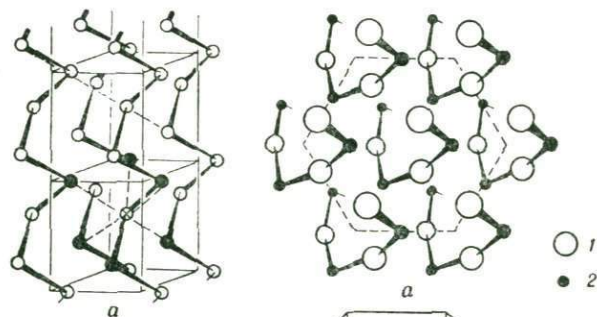
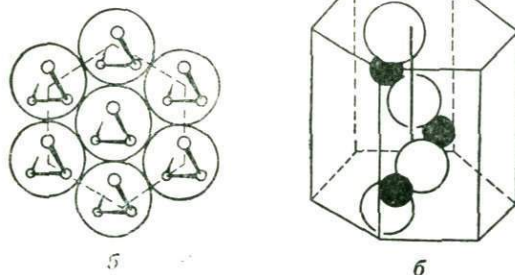


Рис. 348. Структура киновари
а — план; б — аксонометрия; 1 — Hg;
2 — S



чивающих трех атомам Cu^+ по четыре пары (состояние «18») и другой тройке Cu^+ по две пары — состоянии «14» для координационного числа два.

Тригонально-трапецоэдрические (класс $D_2 = 32$) структуры элементарных (S), Se и Te обычно изображают в аксонометрии в виде четырех спиралей, выходящих из четырех вершин обычного для гексагональных мотивов основного ромба (рис. 347, а). Эта гексагональность хорошо видна в шестиугольной базисной проекции (см. рис. 347, б), на которой нанизанные на 3-ные винтовые оси (здесь правые 3_1) спирали с атомами халькогена заключены в трубы. Помимо этих материализованных осей 3_1 интересно увидеть производные также винтовые оси 3_1 между каждой тройкой труб, как того требует федоровская группа $D_3^4 = P3_121$.

На рис. 348, а, б приведены базальная проекция и аксонометрия аналогичных спиралей в структуре киповари HgS .

Заключение

Эта книга составлена из отдельных очерков, систематически появлявшихся на протяжении четверти века. Внимательный читатель может отметить и даже оценить разницу в возрасте. Если первые очерки подносили отдельные структуры в виде красивых картин, раритетов, иногда в виде дополнений, дальнейшего развития знаменитой брэгговской «Структуры силикатов», которая казалась незыблемой основой всей минералогии на протяжении 25 лет, то в более поздних очерках этой классической книге придается роль «Первой главы кристаллохимии силикатов» и энергично развивается «Вторая глава» с указанием на возможность «Третьей главы».

Очень много внимания уделяется динамической силикатной единице SiO_2 , противопоставляемой всеми признанной, но только статической единице — силикатному кирпичу SiO_4 . Процесс освоения динамической единицы — силификация — положен во главу угла при «кристаллохимическом» рассмотрении таких важных процессов, как магматическая дифференциация и явления на контактах. В отклонение от главной чисто минералогической — природной — линии он оказался важнейшим во многих вопросах, связанных с производством стекла, его обработкой и т. д.

Кристаллохимическое рассмотрение малоизвестных для химика, но слишком хорошо знакомых минералогу сульфидов и халькогенидов, позволяет говорить о существенной помощи минералогии и кристаллохимии в развитии «Второго параграфа» учения о Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Если этот параграф связан с хорошо известным химику числом «18», то также вытекающий из минералогии и кристаллохимии «Третий параграф» того же учения связан с «*f*-провалом» и с неожиданным числом «22», легшим в основу понимания структур огромного числа сульфоселей и т. п. Много получает от минералогии химия, так же много химия в свою очередь дает минералогии. Химия получила и получает от минералогии очень много, не меньше и химия дает минералогии, и притом как раз в области тех фундаментальных идей, которые связаны с Периодической системой Д. И. Менделеева.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

КЛАССИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ
СИЛИКАТОВ

Асташенко К. И., Молева В. А. Цуннит и цуннитовая порода Карабаса. — «Докл. АН СССР», 1939, т. 22, № 6, с. 330—333.

Бакакин В. В., Кравченко В. Б., Белов Н. В. Кристаллические структуры данбурита $\text{CaV}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и хёрлбутиита $\text{CaV}_2\text{P}_2\text{O}_8$. — «Докл. АН СССР», 1959, т. 129, № 2, с. 420—423.

Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура хёрлбутиита. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 135, № 3, с. 587—590.

Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура парацельзана. — «Кристаллография», 1960, т. 5, вып. 6, с. 864—868.

Белов Н. В. Некоторые элементарные свойства минералов в свете их тонкой структуры. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1945, ч. 74, вып. 2, с. 81—88.

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлургических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.

Белов Н. В. О двойниковых законах у слюды и слюдоподобных минералов. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1949, № 3, с. 31—32.

Белов Н. В. Кристаллохимия минерализаторов. — «Докл. АН СССР», 1950, т. 71, № 1, с. 61—64.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. I. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1950, № 4, с. 21—34; 1951, № 5, с. 13—36.

Белов Н. В. Классный метод вывода пространственных групп симметрии. — В кн.: Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. Вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 25—62.

Белов Н. В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов. — В кн.: Вопросы петрографии и минералогии. Вып. 2, М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 7—13.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. IV — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1953, № 7, с. 3—20.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. VI. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1955, № 9, с. 3—14.

Белов Н. В. О группах тетраэдра (Т-23) и гидроэдра (О-432). — «Кристаллография», 1957, т. 2, вып. 6, с. 722—724.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. IX. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1958, № 12, с. 15—42.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XI. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1960, № 14, с. 3—33.

Белов Н. В. Силификация, ее резонансный механизм. — «Журнал структурной химия», 1974, т. 15, № 6, с. 1112—1116.

Белов Н. В., Бутузов В. П. Структура высокотемпературного халькозина Cu_2S . — «Докл. АН СССР», 1946, т. 54, № 8, с. 721—724.

Белов Н. В., Тархова Т. Н. Кристаллическая структура миларита. — «Докл. АН СССР», 1949, т. 69, № 3, с. 365—368.

Белов Н. В., Бокий Г. Б. Современное состояние кристаллохимии и ее ближайшие задачи. — В кн.: Первое совещание по кристаллохимии. Реф. докл. М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 7—38.

Белов Н. В., Неронова Н. Н., Смирнова Т. С. 1651 шубниковская группа. — В кн.: Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. Вып. 11. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 33—67.

Белов Н. В., Победимская Е. А., Загальская Ю. Г. Периодический закон и кристаллохимия. — В кн.: X Менделеевский съезд. 100 лет периодического закона химических элементов. М., «Наука», 1969, с. 336—348.

Белянкин Д. С., Петров В. П. О гибшите и плазолите. — «Докл. АН СССР», 1941, т. 32, № 1, с. 66—68.

Бережной А. С., Гулько Н. В. Исследование системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$. — «Украинский химический журнал», 1955, т. 21, № 2, с. 158—166.

Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолгиздат, 1950. 957 с.

Бетехтин А. Г. Об основном законе геохимии. — «Изв. АН СССР, Сер. геол.», 1952, № 3, с. 6—26.

Бетехтин А. Г. О парагенезисе минералов. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1952, ч. 81, вып. 2—4, с. 160—163.

Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1960. 330 с.

Борисов С. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура симпсонита $\text{Al}_4\text{Ta}_3\text{O}_{13}(\text{F}, \text{OH})$. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 147, № 3, с. 683—686.

Вазбуцкий Г. Л. Природное изменение окраски и некоторых других свойств касситерита. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1941, ч. 70, вып. 2, с. 185—224.

Вазбудкий Г. Л. О первичных и вторичных окрасках касситерита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1953, ч. 82, вып. 1—2, с. 72—75.

Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Л.—М., 1937. 377 с.

Гассель О. Кристаллохимия. Л., «Химтеорет», 1936. 200 с.

Головастики Н. И. Кристаллическая структура дюмортьерита $(Al, Fe)_7O_3[VO_3][SiO_4]_3$. — Докл. АН СССР, 1965, т. 162, № 6, с. 1284—1287.

Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса. — В кн.: Труды Минерал. музея АН СССР. Вып. 3, М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 73—92.

Заварицкий А. Н. О высокотемпературных плагиоклазах. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1951, ч. 80, вып. 3, с. 161—166.

Заславский А. И., Сергеева В. М. О полиморфизме In_2Te_3 . — «Физика твердого тела», 1960, т. 2, с. 2872.

Икорникова Н. Ю. Примеси в бруките. — «Докл. АН СССР», 1948, т. 59, № 9, с. 1627—1630.

Крипякевич П. И. О структурах α -Mn и β -Mn. — «Кристаллография», 1960, т. 5, вып. 2, с. 273—281.

Кристаллическая структура кридита $Ca_3Al_2(F, OH)_{10}SO_4 \cdot 2H_2O$. — «Докл. АН СССР», 1964, т. 155, № 5, с. 1082—1084. Авт.: С. В. Борисов, Ф. А. Брусенцев, Р. Ф. Клевцова, Н. В. Белов.

Молева В. А., Мясников В. С. О хётбомите и его разновидности цинкхётбомите. — «Докл. АН СССР», 1952, т. 83, № 5, с. 733—736.

Некрасов Б. В. Курс общей химии. Изд. 13-е. М., «Госхимиздат», 1960. 973 с.

Определение параметров в структуре оливина (форстерита) методом трехмерного гармонического синтеза. — «Докл. АН СССР», 1951, т. 81, с. 399—402. Авт.: Н. В. Белов, Е. Н. Белова, Н. Н. Андрианова, Р. Ф. Смирнова.

Павлов П. В., Белов Н. В. Определение структур гердерита, дадолита и гадолинита прямыми методами. — «Кристаллография», 1959, т. 4, вып. 3, с. 324—340.

Полевые шпаты. Сборник статей. № 2. Пер. с англ. Под ред. А. С. Марфунина. М., Изд-во иностр. лит., 1956. 367 с.

Проект вузовского курса федоровских групп. — «Кристаллография», 1958, т. 3, вып. 6, с. 765—772.

Пэн-Чжи-чжуа, Чжоу Гунду, Йю-цы. Кристаллическая структура пренита. Пекин, 1957. 25 с. На русск. яз.

Пэн Чжи-чжун, Ван Куйжань. Определение структуры таафита. — «Scientia Sinica», 1963, vol. 12, № 2, p. 276—278. На русск. яз.

Семенов Е. И., Хун Вен-син. Баотит — новый минерал — «Dizhi, kehue», 1959, № 10, с. 15—17. На русск. яз.

Сп्लीфикация, силикоз, полимеризация, алюминоз в геокристаллохимии силикатов и алюмосиликатов. — «Вестн. МГУ. Геология», 1970, № 4, с. 8—25. Авт.: Н. В. Белов, Е. Н. Белова, Г. П. Литвинская, Ю. А. Харитонов.

Симонов В. И. Баотит — минерал с метасиликатными кольцами $[Si_4O_{12}]$. — «Кристаллография», 1960, т. 5, вып. 4, с. 544—546.

Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура Na, Zn, Cd-метасиликата $Na_4ZnCd[Si_2O_6]_2$. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 164, № 2, с. 406—409.

Соболев В. С. Значение координационного числа алюминия в силикатах. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1947, № 1, с. 16—30.

Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1949. 75 с.

Стишов С. М., Попова С. В. Новая плотная модификация окиси кремния. — «Геохимия», 1961, № 10, с. 837—839.

Стишов С. М., Белов Н. В. О кристаллической структуре новой плотной модификации кремнезема SiO_2 . — «Докл. АН СССР», 1962, т. 143, № 4, с. 951—954.

Талыбов А. Г. Электронографическое исследование структуры $SnSb_2Te_4$. — «Кристаллография», 1961, т. 6, вып. 1, с. 49—55.

Химия цементов. Под ред. Х. Ф. Тейлора. М., Стройиздат, 1969. 468 с.

Чухров Ф. В. О галените с октаэдрической отдельностью из месторождения Акчагыл в Казахстане. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1944, ч. 73, вып. 2—3, с. 110—115.

Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1957. 222 с.

Шибольд Э. Структура силикатов. — В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 3. Л., «Химтеорет», 1937, с. 155—156.

Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. М., Изд-во АН СССР, 1951. 172 с.

Bannister F. A., Hey M. H., Stadler H. P. Nigerrite, a new tin mineral. — «Miner. Mag.», 1947, vol. 28, № 199, p. 129—136.

Belyankin D. S., Petrov V. P. The Grossularoid Group. — «Amer. Miner.», 1941, vol. 26, p. 450—453.

Bernal J. D., Fowler R. H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. — «J. Chem. Phys.», 1933, vol. 1, № 8, p. 545—548.

Bernal J. D. Contribution to Discussion. — «Observatory», 1936, vol. 59, 268 p.

Bradley A. J., Illingworth J. W. The Crystal Structure of $H_3PW_{12}O_{40} \times 29H_2O$. — «Proc. Roy. Soc. Ser. A», 1936, vol. 157, № 890, p. 113—131.

Bragg W. L. Atomic Structure of Minerals. London, 1937. 292 p.

Brown B. E., Bailey S. W. Chlorite polytypism: I. Regular and semi-random one-layer structures. — «Amer. Miner.», 1962, vol. 47, p. 849—850.

Chao E. C., Faney J. J., Littler J. Stishovite SiO_2 , a very high pressure new mineral from Meteor Crater, Arizona. — «J. Geophys. Res.», 1962, vol. 67, № 1, p. 449—421.

Coes L. Jr. A new dense crystalline silica. — «Science», 1958, vol. 118, p. 131—132.

Cole W. E., Sörum H., Taylor W. H. The Structures of the Plagioclase Feldspars. I. — «Acta Cryst.», 1951, vol. 4, p. 20—29.

Curie P. Oeuvres de Pierre Curie. Paris, 1908. 622 p.

Dunbar C., Machatschki F. Structure of Danburite. — «Z. Krist.», 1930, Bd. 76, S. 133—135.

Durif A. Sur quelques composés de l'eulytine. — «Comptes Rendus Acad. Sci.», 1957, vol. 244, Paris, p. 2815—2817.

Flörke O. W. Strukturanomalien bei Tridymit und Cristobalit. — «Ber. Deutschen Keram. Gesellschaft», 1955, Bd. 32, № 12, S. 369—381.

Flörke O. W. Über die Röntgen-Mineralanalyse und die thermische Ausdehnung von Silikamassen. — «Ber. Deutschen Keram. Gesellschaft», 1957, Bd. 34, № 11, S. 343—353.

Frondel Cl., Palache C. Three new polymorphs of zinc sulfide. — «Amer. Miner.», 1950, vol. 35, № 1—2, p. 29—42.

Frondel Cl. Mineralogy of Uranium. — «Amer. Miner.», 1957, vol. 42, p. 125—132.

Gibbs R. E. The Polymorphism of Silicon Dioxide and Structure of Tridymite. — «Proc. Roy. Soc. Ser. A», 1926, vol. 113, № 764, p. 351—368.

Harker D. Application of the Three-Dimensional Patterson method and the Crystal Structures of Proustite Ag_3AsS_3 and Pyrargyrite Ag_3SbS_3 . — «J. Chem. Phys.», 1936, vol. 4, № 6, p. 384—390.

Hilmer W. Die Kristallstruktur des sauren Kaliummetasilikates $K_4(HSiO_3)_4$. — «Acta Cryst.», 1964, vol. 17, p. 1063—1066.

Hofman K. A. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Aufl. 6-e Braunschweig, 1928. 556 S.

Ito T., Sadanaga R. A. Fourier analysis of the structure of tourmaline. — «Acta Cryst.», 1951, vol. 4, p. 385—390.

Ito T., Takéuchi Y. The Crystal Structure of Axinite. — «Acta Cryst.», 1952, vol. 5, p. 202—208.

Johansson G. A. Refinement of the Crystal Structure of Danburite. — «Acta Cryst.», 1959, vol. 12, p. 522—525.

Kamb W. B. The Structure of Zunyite. — «Acta Cryst.», 1960, vol. 13, p. 15—24.

Keat P. P. A new crystalline silica. — «Science», 1954, vol. 120, p. 328—330.

Keeling R. O. The structure of $NIWO_4$. — «Acta Cryst.», 1957, vol. 10, № 3, p. 209—213.

Keggin J. F. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. — «Proc. Roy. Soc. Ser. A», 1934, vol. 144, № 851, p. 75—100.

Köhler A. Recent results of investigations on the feldspars. — «J. Geol.», 1949, vol. 57, № 6, p. 592—599.

Laves F. Zur Polytypie und Polytropie von Tridymit. — «Naturwiss. en-schaften», 1964, Bd. 51, № 14, S. 335.

Lopes-Vieira A., Zussman J. The crystal structure of the mineral zussmanite. — «Miner. mag.», 1967, vol. 36, № 278, p. 292—293.

Machatschki F., Stradner E. Ein weiterer Fall der Baugleichheit eines Berylliumphosphats mit einem Borosilikat. — «Anzeiger math. natw. Klasse Oestr. Akad. Wiss.», 1953, Bd. 1, № 2, S. 17—19.

McDonald G. J. T. Quartz-coesite stability relations at high temperatures and pressures. — «Amer. J. Sci.», 1956, vol. 254, p. 749—756.

McKie D. The högbomite polytypes. — «Miner. Mag.», 1963, vol. 33, № 262, p. 563—580.

Mason B. Polymorphism and Orogeny. — «Trans. Amer. Geophys. Union», 1953, vol. 34, p. 921—923.

Mason B. Larnite, Scawtite and Hydrogrossular from Tokatoka, New Zealand. —

«Amer. Miner.», 1957, vol. 42, p. 379—392.

Menzel G. Die Kristallstruktur von Eulutin. — «Z. Krist.», 1931, Bd. 78, № 1, S. 136—163.

Mroze M. E. Hurlbutite $\text{CaBe}_2(\text{PO}_4)_2$, a new mineral. — «Amer. Miner.», 1952, vol. 37, p. 931—940.

Pabst A. The Crystal Structure of Plazolite. — «Amer. Miner.», 1937, vol. 22, p. 861—868.

Pauling L. The Molecular Structure of the Tungstosilicates and Related Compounds. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1929, vol. 51, № 10, p. 2868—2880.

Pauling L. The Crystal Structure of Zunyite $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_{18}\text{Cl}$. — «Z. Krist.», 1933, Bd. 84, S. 442—452.

Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry. 3d ed N. Y., 1960. 664 p.

Pauling L., Sherman J. The Crystal Structure of Aluminium Metaphosphate. — «Z. Krist.», 1937, Bd. 97, S. 481—487.

Ramsdel L. S. Studies on silicon carbide. — «Amer. Miner.», 1947, vol. 32, № 1, p. 64—82.

Shropshire J., Keat P. P., Vaughan P. A. The Crystal Structure of Keatite, a new form of silica. — «Z. Krist.», 1959, Bd. 112, S. 409—443.

Smith J. V. The Crystal Structure of Paracelsian. — «Acta Cryst.», 1953, vol. 6, p. 613—620.

Sörum H. The Structures of the Plagioclase Felspar. II. — «Acta Cryst.», 1953, vol. 6, p. 413—417.

Strukturbericht. Bd. 2, Leipzig, 1937, S. 128—130.

Strunz H. Mineralogische Tabellen. Aufl. 5-e, Leipzig, 1970. 622 S.

Taylor W. H., Darlyshire J. A., Strunz H. An X-Ray Investigation of the Felspars. — «Z. Krist.», 1934, Bd. 87, № 6, S. 464—498.

Wyckoff R. W. G. Crystal structures. Vol. 1. N. Y. 1948. 454 p.

Zachariasen W. H., Ziegler G. E. The Crystal Structure of Anhydrous Sodium Sulfate Na_2SO_4 . — «Z. Krist.», 1932, Bd. 84, № 1/2, S. 92—101.

Zoltai T., Buerger M. J. The Crystal Structure of Coesite, the dense high-pressure form of silica. — «Z. Krist.», 1959, Bd. 111, S. 129—141.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ С КРУШНЫМИ КАТИОНАМИ

Белов Н. В. Новые силикатные структуры. — «Докл. АН СССР», 1942, т. 37, № 4, с. 156—157.

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, I. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1950, № 4, с. 21—34.

Белов Н. В. Структурная кристаллография. М., Изд-во АН СССР, 1951. 88 с.

Белов Н. В. Классный метод вывода пространственных групп симметрии. — В кн.: Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. Вып. 6, М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 25—62.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. VI. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1955, № 9, с. 3—14.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, VII. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1956, № 10, с. 10—32.

Белов Н. В. Структура силикатов. — «Зап. Всеююз. минерал. о-ва», 1957, ч. 86, вып. 2, с. 239—244.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XI. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1960, № 14, с. 3—33.

Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд-во АН СССР, 1961. 68 с.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XII. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1961, № 15, с. 5—43.

Белов Н. В., Беляев Л. М. Кристаллическая структура рамзанита $\text{Na}_2\text{Ti}_2 \times \text{Si}_2\text{O}_9$. — «Докл. АН СССР», 1949, т. 69, № 6, с. 805—808.

Белов Н. В., Тархова Т. Н. Кристаллическая структура миларита. — «Докл. АН СССР», 1949, т. 69, № 3, с. 365—368.

Белов Н. В., Тархова Т. Н. Кристаллическая структура миларита. — В кн.: Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. Вып. 6, М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 83—140.

Белов Н. В., Руманова И. М. Кристаллическая структура энидота. — В кн.: Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. Вып. 9, М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 103—164.

Богатый щелочами кристаллический эканит Средней Азии. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М., «Наука»,

1965, с. 57—72. Авт.: И. В. Гинзбург, Е. И. Семенов, Л. Л. Леонова и др.

Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Изд. 4-е, Л.—М., ОНТИ, 1937. 123 с.

Володина Г. Ф., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура кайновита $\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{TR})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}] \times \text{CO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}$. — «Докл. АН СССР», 1963, т. 149, № 1, с. 172—175.

Ганиев Р. М., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура цементной фазы $\text{Y} = \text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 190, № 4, с. 831—834.

Гуань Я-сянь, Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура бафертисита $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$. — «Докл. АН СССР», 1963, т. 149, № 6, с. 1416—1419.

Кельцев Н. Молекулярные сита. — «Газовая промышленность», 1957, № 9, с. 68.

Кристаллическая структура кридита $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — «Докл. АН СССР», 1964, т. 155, № 5, с. 1082—1084. Авт.: С. В. Борисов, Ф. А. Брусенцев, Р. Ф. Клевцова, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура кальцевого хондродита $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ca}_3\text{SiO}_4$. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 188, № 6, с. 1281—1283. Авт.: Р. М. Ганиев, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура лемуанита с новым типом смешанного каркаса. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 217, № 2, с. 326—329. Авт.: В. А. Блинов, А. А. Воронков, В. В. Илюхин, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура Na , Pb -германата. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 219, № 1, с. 91—94. Авт.: Ю. В. Горбунов, Б. А. Максимов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов.

Максимов Б. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура K , Y -триортосиликата $\text{K}_3\text{Y}[\text{Si}_3\text{O}_8 \times (\text{OH})_2]$. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, № 3, с. 591—594.

Максимов Б. А., Харитонов Ю. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура Na , Y -метасиликата $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$. — «Докл. АН СССР», 1973, т. 213, № 5, с. 1072—1076.

Мамедов Х. С. Кристаллическая структура родонита. — «Докл. АН АзССР», 1958, № 6, с. 445—450.

Мамедов Х. С., Белов Н. В.

Кристаллическая структура ксонолита. — «Докл. АН СССР», 1955, т. 104, № 4, с. 615—618.

Мамедов Х. С., Белов Н. В. Кристаллическая структура минералов группы волластонита. I. Структура ксонолита. — «Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва», 1956, ч. 85, вып. 1, с. 13—38.

Мамедов Х. С., Белов Н. В. Кристаллическая структура волластонита. — «Докл. АН СССР», 1956, т. 107, № 3, с. 463—466.

Мамедов Х. С., Белов Н. В. Кристаллическая структура слождоподобных Ca -гидросиликатов: окенита, неокита, трукоттита, гиролита. Новый кремнекислородный радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$. — «Докл. АН СССР», 1958, т. 121, № 4, с. 720—723.

Мамедов Х. С., Белов Н. В. Кристаллическая структура фошагита $\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_6$. — «Докл. АН СССР», 1958, т. 121, № 5, с. 901—903.

Мамедов Х. С., Белов Н. В. О кристаллической структуре тоберморита (тоберморитов). — «Докл. АН СССР», 1958, т. 123, № 1, с. 163—165.

Мамедов Х. С., Белов Н. В. О кристаллической структуре гиллебрандита. — «Докл. АН СССР», 1958, т. 123, № 4, с. 741—743.

Мамедов Х. С., Клевцова Р. Ф., Белов Н. В. О кристаллической структуре гидрата трехкальцевого силиката $\text{TSH} = 6\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \times 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6 = \text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$. — «Докл. АН СССР», 1959, т. 126, № 1, с. 151—154.

Милькова Л. П., Порай-Кошиц М. А. Основные черты структурного мотива некоторых метафторобериллатов. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1962, т. 26, № 3—4, с. 368—377.

Мокеева В. И., Головастики Н. И. Кристаллическая структура эканита $\text{ThK}(\text{Ca}, \text{Na})_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 167, № 5, с. 1131—1134.

Неронова Н. Н., Белов Н. В. Кристаллическая структура эльпидита $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Диморфизм диметасиликатных радикалов $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$. — «Докл. АН СССР», 1963, т. 150, № 3, с. 642—645.

Ниггли П. Магма и ее продукты. Пер. с нем. Н. В. Белова. М.—Л., «Госгеолиздат», 1946. 436 с.

Никитин А. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура батисита $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} = \text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 146, № 6, с. 1401—1403.

Никитин А. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура клиноздрита

$\text{Ca}_2\text{Zn}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaZn}[\text{SiO}_4] \times \times \text{H}_2\text{O}$. — «Докл. АН СССР», 1963, т. 148, № 6, с. 1386—1388.

Павлов П. В., Белов Н. В. Определение структур гердерита, датолита и гадолинита прямыми методами. — «Кристаллография», 1959, т. 4, вып. 3, с. 324—340.

Плахов Г. Ф., Белов Н. В. Новый вид кремнекислородной сетки $[\text{Si}_3\text{O}_8]_\infty$ в кристаллической структуре $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_3 \times \times \text{O}_8]$. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 245, № 5, с. 1109—1112.

Победимская Е. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура эпидидимита $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7(\text{OH})$. Новый тип бесконечных кремнекислородных цепочек (депт). — «Докл. АН СССР», 1959, т. 129, № 4, с. 900—903.

Победимская Е. А., Белов Н. В. О кристаллической структуре эвидидимита $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7\text{OH}$. — «Докл. АН СССР», 1961, т. 136, № 6, с. 1448—1450.

Пономарев В. И., Хейкер Д. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура четырехкальцевого триалюмината — алюминатного аналога содалита. — «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 5, с. 918—921.

Пономарев В. И., Хейкер Д. М., Белов Н. В. Механизм структурного превращения при дегидратации четырехкальцевого тригидротриалюмината. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1971, т. 7, № 10, с. 1783—1790.

Руманова И. М., Николаева Т. В. Кристаллическая структура ортита. — «Кристаллография», 1959, т. 4, вып. 6, с. 829—835.

Силификация, силикоз, полимеризация, алюминоз в геокристаллохимии силикатов и алюмосиликатов. — «Вестн. МГУ. Геология», 1970, № 4, с. 8—25. Авт.: Н. В. Белов, Е. Н. Белова, Ю. А. Харитонов, Г. П. Литвинская.

Симонов М. А., Егоров-Тисменко Ю. К., Белов Н. В. Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{CdSi}_2\text{O}_6 = \text{Na}_2\text{Cd}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 175, № 4, с. 80—83.

Симонов М. А., Егоров-Тисменко Ю. К., Белов Н. В. Новый кремнекислородный радикал $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ в структуре $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 179, № 6, с. 1329—1332.

Смирнова Р. Ф., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура куспидина. — «Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва», 1955, ч. 84, вып. 2, с. 159—169.

Смолин Ю. И. Определение кристал-

лической структуры пирогерманата эрбия $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. — «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 1, с. 47—51.

Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1949. 340 с.

Соловьева Л. П., Белов Н. В. Кристаллическая структура хочкинсонита $\text{Zn}_2\text{Mn}[\text{SiO}_4](\text{OH})_2$. — «Докл. АН СССР», 1963, т. 152, № 2, с. 327—330.

Соловьева Л. П., Белов Н. В. О кристаллической структуре хочкинсонита. — «Докл. АН СССР», 1963, т. 153, № 4, с. 835—836.

Соловьева Л. П., Бакакин В. В. Кристаллическая структура боркарита $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 180, № 6, с. 1453—1456. †

Тейлор В. Х. Природа алюмосиликатных карнасов структур и их свойства. — В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 3. Л., «Химтеорет», 1937, с. 31—38.

Фесенко Е. Г., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура цоизита. — «Кристаллография», 1956, т. 1, вып. 2, с. 171—196.

Хильмер В. Рентгеноструктурное исследование стронциевого германата SrGeO_5 — «Кристаллография», 1962, т. 7, вып. 5, с. 704—708.

Химия цементов. Под ред. Х. Ф. У. Тейлора. М., «Стройиздат», 1969. 468 с.

Цицишвили Г. В., Андроникашвили Г. Г. Молекулярные сита. Тбилиси, Изд-во АН ГССР, 1960. 68 с.

Чирагов М. И., Мамедов Х. С., Белов Н. В. О кристаллической структуре канасита — $\text{Ca}_5\text{Na}_4\text{K}_2[\text{Si}_2\text{O}_{30}] \times \times (\text{OH})_4$. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 185, № 3, с. 672—674.

Чичагов А. В., Литвин Б. Н., Белов Н. В. О синтетической морфотропной серии NaTRSiO_4 . — «Геохимия», 1968, № 9, с. 1044—1051.

Шпынова Л. Г., Набитович И. Д., Белов Н. В. Микроструктура алитового цементного камня (гидратированного трехкальцевого силиката). — «Кристаллография», 1966, т. 11, вып. 6, с. 878—885.

Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. М., Изд-во АН СССР, 1951. 172 с.

Ekanite, a New Metamict Mineral from Geylon. — «Nature», 1961, vol. 190, № 4780, p. 997. Auth.: B. W. Anderson, G. F. Claringbull, R. J. Davis, D. K. Hill.

Varner R. M. New Selective Sorbents: Porous Crystals as Molecular Filters. — «British Chem. Eng. Mag.», 1959, p. 1—13.

Barrer R. M., Bultitude F. W., Sutherland J. W. Structure of Faujasite and Properties of Its Inclusion Complex. — «Trans. Faraday Soc.», 1957, vol. 53, p. 1111—1123.

Barrer R. M., Mier W. M. Structural and Ion Sieve Properties of a Synthetic Crystalline Exchanger. — «Trans. Faraday Soc.», 1958, vol. 54, № 427, p. 1074—1085.

Barth T. F. W. Theoretical Petrology. N. Y., 1952. 387 p.

Belov N. V. New Silicate Structures. — «Acta Cryst.», 1957, vol. 10, p. 757—758.

Bergershoff G., Baur W. H., Nowacki W. Über die Kristallstruktur des Faujasites. — «N. J. Miner.», 1958, № 9, S. 193—200.

Bernal J. D. A Geometrical Approach to the Structure of Liquids. — «Nature», 1959, vol. 183, p. 141—147.

Bernal J. D., Fowler R. H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. — «J. Chem. Phys.», 1933, vol. 1, № 8, p. 515—548.

Bernal J. D., Megaw H. D. The Function of Hydrogen in Intermolecular Forces. — «Proc. Roy. Soc. Ser. A», 1935, vol. 151, № 875, p. 384—420.

Bragg W. L. The Structure of Silicates. Русский перевод — В сб.: Основные идеи геохимии. Вып. 3, Л., «Химтеорет», 1937, с. 19—25.

Breck D. W., Smith J. V. Molecular Sieves. — «Scientific American», 1959, vol. 200, № 1, p. 85—94.

Brunovsky B. K. Die Struktur des Katapleits. — «Acta Physicochimica URSS», 1936, vol. 5, p. 863—892.

Buerger M. J. The Determination of the Crystal Structure of Pectolite $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$. — «Z. Krist.», 1956, Bd. 108, S. 248—262.

Cannillo E., Coda A., Fagnani G. The Crystal Structure of Bavenite. — «Acta Cryst.», 1966, vol. 20, p. 301—309.

Coda A., Ungaretti L. The crystal structure of leifite $\text{Na}_6\text{Si}_6\text{Al}_2(\text{BeOH})_2\text{O}_{20} \times 1,5\text{H}_2\text{O}$. — «Acta Cryst.», 1974, vol. B 30, № 2, p. 396.

Dent L. S., Smith J. V. Crystal Structure of Chabasite, a Molecular Sieve. — «Nature», 1958, vol. 181, № 4626, p. 1794—1796.

Donnay G., Allman R. Si_2O_{10} Groups in the Crystal Structure of Ardenite. — «Acta Cryst.», 1968, vol. B24, p. 845—855.

Dornberger-Schiff K., Lie-

bau F., Thilo E. Über die Kristallstruktur des $(\text{NaAsO}_3)_x$, des Maddrellschen Salzes und des Wollastonits. — «Naturwissenschaften», 1954, Bd. 41, № 23, S. 551.

Ginetti X. Structure cristalline de CuGeO_3 . — «Bull. Soc. Chim. Belg.», 1954, vol. 63, p. 209.

Gottardi G. Crystal Structure of Perrierite. — «Amer. Miner.», 1960, vol. 45, p. 1—14.

Grund A., Pizy M. M. Structure Cristalline de Metasilicate de Sodium. — «Acta Cryst.», 1952, vol. 5, p. 837—840.

Heller L., Taylor H. F. W. Crystallographic Data for the Calcium Silicates. London, 1956. 79 p.

Jost K. H. Die Struktur des Silber-Polyphosphats $(\text{AgPO}_3)_x$. — «Acta Cryst.», 1961, vol. 13, p. 779—784.

Liebau F. Über die Kristallstruktur des Natriumpolyarsenats. — «Acta Cryst.», 1956, vol. 9, p. 811—817.

Liebau F. Bemerkungen zur Systematik der Kristallstrukturen von Silikaten mit Hochkondensierten Anionen. — «Z. Phys. Chem.», 1957, Bd. 206, № 1—6, S. 73—92.

Liebau F. Ein weiterer neuer Kettentyp in der Kristallstruktur des Pyroxmangits. — «Naturwissenschaften», 1957, Bd. 44, № 6, S. 178; «Acta Cryst.», 1959, vol. 12, p. 177—181.

Megaw H. D. The Structure of Afwillite $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — «Acta Cryst.», 1952, vol. 5, 477—491.

Mrose M. E., Applement D. E. The Crystal Structures and Crystal Chemistry of väyrynenite and euclase. — «Z. Krist.», 1962, Bd. 117, S. 16—36.

Pabst A. Crystal structure of gillespite, $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$. — «Amer. Miner.», 1943, vol. 28, № 6, p. 372—390.

Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry. 3d ed. N. Y., 1960. 644 p.

Pauling L., Kamb B. Paulingite, a New Zeolite. — «Amer. Miner.», 1960, vol. 45, p. 79—91.

Peacor D. R., Buerger M. J., Determination and refinement of the crystal structure of bustamite, $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$. — «Z. Krist.», 1962, Bd. 117, S. 331—343.

Peacor D. R., Niizeki N. The redetermination and refinement of the crystal structure of rhodonite, $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$. — «Z. Krist.», 1963, Bd. 119, № 1—2, S. 98—116.

Powell H. M. The Structure of Molecular Compounds. Part IV. Clathrate

Compounds. — «J. Chem. Soc.», 1948, p. 61—73.

Powell H. M. The Structure of Molecular Compounds. Part IX. A Compound of Xenon and Quinol. — «J. Chem. Soc.», 1950, p. 468—469.

Reed T. B., Breck D. W. Crystalline zeolites. Part II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. — «J. Chem. Soc.», 1956, vol. 78, № 23—24, p. 5972—5977.

Smith J. V. The Crystal Structure of Tilleyite. — «Acta Cryst.», 1953, vol. 6, p. 9—18.

Strunz H. Mineralogische Tabellen. Aufl. 5-e, Leipzig, 1970. 622 S.

Taylor H. F. W. The crystal structure of kilchoanite $\text{Ca}_8(\text{SiO}_6)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$, with some comments on related phases. — «Miner. Mag.», 1971, vol. 38, p. 26—31.

The Crystal Structure of Fe-carpholite. — «Acta Cryst.», 1956, vol. 9, p. 773—776. Auth.: C. H. Mc Gillavry, W. L. Kost, M. E. J. Weichel, van der H. J. Plas.

Vorma A. The Crystal Structure of Stokesite. — «Acad. Diss. Bull. Comm. Géol. Finlande», 1963, № 208, p. 23—26.

Winkler H. G. F. Struktur und Eigenschaften der Krystalle. Aufl. 2-e. Berlin, 1955. 314 S.

Wyart J. Recherches sur les zéolites. — «Bull. Soc. Franc. Miner.», 1933, vol. 56, p. 81—187.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ.

ГЕОКРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ

Абрашев К. К., Белов Н. В. Кристаллическая структура барилита $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 144, № 3, с. 636—638.

Александров В. Б. Кристаллическая структура ферсмита. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 132, № 3, с. 669—672.

Александров В. Б. Кристаллическая структура эшнитита — «Докл. АН СССР», 1962, т. 142, № 1, с. 181—184.

Аширов А., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура лессерита $\text{Mg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 143, № 2, с. 331—334.

Аширов А., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура гидробората $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 147, № 5, с. 1079—1082.

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. I. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1950, № 4, с. 21—34.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, IV. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1953, № 7, с. 3—20.

Белов Н. В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов. — В кн.: Вопросы петрографии и минералогии, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 7—13.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. V. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1954, № 8, с. 13—40.

Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд-во АН СССР, 1961. 68 с.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XIII. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1962, № 16, с. 14—44.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XIV. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1963, № 17, с. 3—34.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XIV. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1963, № 17, с. 3—34.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XVII. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1966, № 20, вып. II, с. 143—155.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XVIII. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1967, № 21, вып. I, с. 35—39.

Белов Н. В. Попытки кристаллографического вмешательства в специфические вопросы минералогии и петрографии (Реферат докл., прочт. на ломоносовских чтениях. Апрель, 1968 г.). — «Вестн. МГУ. Геология», 1968, № 4, с. 78—80.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XXV. — «Минерал. сб. Львов. ун-та», 1971, № 25, вып. I, с. 3—10.

Белов Н. В., Беляев Л. М. Кристаллическая структура рамзаита $\text{Na}_2 \times \text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$. — «Докл. АН СССР», 1949, т. 69, № 6, с. 805—808.

Белов Н. В., Бутузов В. П., Головастиков Н. И. Кристаллическая структура диоптаза. — «Докл. АН СССР», 1952, т. 87, № 6, с. 953—956.

Белов Н. В., Бокий Г. Б. Современное состояние кристаллохимии и ее ближайшие задачи. — В кн.: Первое совещание по кристаллохимии. Реф. докл. М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 7—38.

Белов Н. В., Неронова Н. Н., Смирнова Т. С. Шубниковские груп-

пы. — «Кристаллография», 1957, т. 2, вып. 3, с. 315—325.

Белов Н. В., Неронова Н. Н., Кунцевич Т. С. Кристаллоструктурные иллюстрации к шубниковским группам антисимметрии. — «Кристаллография», 1964, т. 9, вып. 2, с. 147—154.

Белов Н. В., Победимская Е. А. Характерные особенности кристаллохимии сульфидов, сульфосолей и их аналогов. — «Минерал. сб. Львов. ун-та». 1966, № 20, вып. III, с. 326—340.

Белов Н. В., Загальская Ю. Г., Победимская Е. А. Периодическая система Д. И. Менделеева и кристаллохимия. — «Изв. АН СССР. Неорг. матер.», 1969, т. 5, № 4, с. 635—645.

Белов Н. В., Загальская Ю. Г., Победимская Е. А. Периодический закон и кристаллохимия. — В кн.: Сто лет периодического закона химических элементов. М., «Наука», 1969, с. 336—348.

Белоконова Е. Л., Симонов М. А., Белов Н. В. О структурах лейкофенита $M_2[SiO_4]_2SiO_4(OH)_4$ и синтетической Cd-фазы $Cd_2SiO_4(OH)_2$. — «Кристаллография», 1973, т. 18, вып. 6, с. 1275—1277.

Бернал Дж. Д. О роли геометрических факторов в структуре материи. — «Кристаллография», 1962, т. 7, вып. 4, с. 507—519.

Беус А. А., Соболев Б. П., Диков Ю. П. К геохимической истории бериллия в процессах высокотемпературного послемагматического минералообразования. — «Геохимия», 1963, № 3, с. 297—304.

Беус А. А., Диков Ю. П. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования. М., «Недра», 1967. 330с.

Борисов С. В., Клевцова Р. Ф., Белов Н. В. Кристаллическая структура уклонсколита $NaMg[SO_4](OH) \times 2H_2O$. — «Докл. АН СССР», 1964, т. 158, № 1, с. 116—118.

Борнеман И. Д. О химической природе мурманита. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946, с. 9—11.

Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. М., «Недра», 1964. 224 с.

Борнеман-Старынкевич И. Д., Мясников В. С. Об изоморфных замещениях в клиногумите. — «Докл. АН СССР», 1950, т. 71, № 1, с. 137—140.

Борнеман-Старынкевич И. Д. Доклад на совещании по новым минералам. М., Изд-во АН СССР, 1969. 22 с.

Брэгг В. Л. Структура силикатов. — В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 3, Л., «Химтеорет», 1937, с. 19—25.

Брэгг В. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М., «Мир», 1967. 390 с.

Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. М., Изд-во АН СССР, 1959. 623 с.

Володина Г. Ф., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура гексагидрата азотнокислого празеодима $Pg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. — «Кристаллография», 1961, т. 6, вып. 6, с. 919—922.

Володина Г. Ф., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура кайнозита $Ca_2(Y, TR)_2[Si_4O_{12}] \times CO_3 \cdot H_2O$. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 149, № 1, с. 172—175.

Воронков А. А., Баталиева Н. Г., Пятеюк Ю. А. О кристаллической структуре стилвеллита. — «Кристаллография», 1964, т. 9, вып. 4, с. 553—554.

Гассель О. Кристаллохимия. Л., «Химтеорет», 1936. 200 с.

Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе берилла. — В кн.: Труды Минерал. музея АН СССР. М., Изд-во АН СССР, 1955, т. 7, с. 56—69.

Головастиков Н. И. Кристаллическая структура бериллолита. — «Кристаллография», 1961, т. 6, вып. 6, с. 909—917.

Головастиков Н. И., Белова Е. Н., Белов Н. В. Кристаллическая структура еремеевита. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1955, ч. 84, вып. 4, с. 405—414.

Голышев В. М., Симонов В. И., Белов Н. В. О кристаллической структуре эвдалита. — «Кристаллография», 1971, т. 16, вып. 1, с. 93—98.

Горбунов Ю. А., Максимов Б. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура Na, Sc-германата $Na_4Sc_2Ge_4O_{13}$. — «Докл. АН СССР», 1973, т. 211, № 3, с. 591—594.

Гуань Я-сянь, Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура бафертисита $BaFe_2TiO[Si_2O_7](OH)_2$. — «Докл. АН СССР», 1963, т. 149, № 6, с. 1416—1419.

Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура ловозерита. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 131, № 1, с. 176—179.

Илюхин В. В., Белов Н. В. Определение структуры ловозерита из сечений трехмерной функции Патерсона. —

«Кристаллография», 1960, т. 5, вып. 2, с. 200—214.

Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура рубидиевого ди-(мета) фторобериллата $RbBe_2F_5$ и ее модельные отношения к пластинчатым силикатам с радикалом Si_2O_5 . — «Кристаллография», 1961, т. 6, вып. 6, с. 847—858.

Илюхин В. В., Никитин А. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура синтетического На-цинкосиликата Na_2ZnSiO_4 — «Докл. АН СССР», 1966, т. 171, вып. 6, с. 1325—1328.

Инзэлит — новый силикат бария. — «Докл. АН СССР», 1961, т. 141, № 5, с. 1198—1199. Авт.: С. М. Кравченко, Е. В. Власова, М. Е. Казакова, В. В. Илюхин, К. К. Абрашев.

Кравченко С. М., Власова Е. В. О редкоземельной минерализации, связанной с нефелиновыми сиенитами щелочной провинции Центральной Алдана. — «Докл. АН СССР», 1959, т. 128, № 5, с. 1046—1049.

Кравченко С. М., Власова Е. В., Пиневич Н. Г. Батисит — новый минерал. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 133, № 3, с. 657—660.

Кристаллическая структура инзэлита $Na_2Ba_3(Va, K, Mn)(Ca, Na)Ti \times (TiO_2)_2 [Si_2O_7]_2(SO_4)_2$. — «Кристаллография», 1971, т. 16, № 1, с. 87—92. Авт.: А. Н. Чернов, В. В. Илюхин, Б. А. Максимов, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура каллевого тетраохромата $K_2Cr_4O_{13}$. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 192, № 6, с. 1272—1274. Авт.: В. П. Головачев, Э. А. Кузьмин, Ю. А. Харитонов, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура кридита $Ca_2Al_2(F, OH)_6SO_4 \cdot 2H_2O$. — «Докл. АН СССР», 1964, т. 155, № 5, с. 1082—1084. Авт.: С. В. Борисов, Ф. А. Брусенцев, Р. Ф. Клевцова, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура мурманита. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 161, № 6, с. 1409—1411. Авт.: А. Д. Халилов, Х. С. Мамедов, Е. С. Макаров, Л. Я. Пьянзина.

Кристаллическая структура нештунита. — «Кристаллография», 1965, т. 10, вып. 6, с. 815—821. Авт.: С. В. Борисов, Р. Ф. Клевцова, В. В. Бакакин, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура редкоземельного германата $K_2Nd_2Ge_4O_{13} \times (OH, F)_4$. — «Докл. АН СССР», 1975, т. 224, № 4, с. 817—820. Авт.: Г. П. Клиентова, Б. А. Максимов, В. В. Илюхин, А. Н. Корнев, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура синтетического титаносиликата натрия $Na_2(TiO)[SiO_4]$. — «Докл. АН СССР», 1964, т. 157, № 6, с. 1355—1357. Авт.: А. В. Никитин, В. В. Илюхин, Б. Н. Литвин, О. К. Мельников, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура стефанита Ag_5SbS_4 . — «Докл. АН СССР», 1969, т. 188, № 2, с. 342—344. Авт.: А. А. Петрунина, Б. А. Максимов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура тундрита. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 185, № 6, с. 1289—1292. Авт.: Н. Г. Шумяцкая, В. В. Илюхин, А. А. Воронков, Н. В. Белов.

Кристаллическая структура фенаксита $FeNaK[Si_4O_{10}](KNaFe[Si_4O_{10}])$. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 194, № 4, с. 818—820. Авт.: В. П. Головачев, В. П. Дроздов, Э. А. Кузьмин, Н. В. Белов.

Куркутова Е. Н., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура индерборита $CaMgB_6O_{11} \times 11H_2O = CaMg[B_3O_3(OH)_5]_2 \cdot 6H_2O$. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 164, № 1, с. 90—93.

Максимова Н. В., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура соренсенита. — «Докл. АН СССР», 1973, т. 213, № 1, с. 91—94.

Мамедов Х. С., Клевцова Р. Ф., Белов Н. В. О кристаллической структуре гидрата трехкальцевого силиката $TSH = 6CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O = Ca_6[Si_2O_7] \times (OH)_6 = Ca_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$. — «Докл. АН СССР», 1959, т. 126, № 1, с. 151—154.

Мамедов Х. С., Белов Н. В. О структурной аналогии (изоструктурности) между диортосиликатами и ортоборатами. — «Геохимия», 1964, № 11, с. 1087—1095.

Некрасов Б. В. Курс общей химии. Изд. 13-е. М., «Госхимиздат», 1960. 973 с.

Неронова Н. Н., Белов Н. В. О кристаллической структуре эльзидита $Na_2Zr[Si_6O_{15}] \cdot 3H_2O$. — «Кристаллография», 1964, т. 9, вып. 6, с. 828—834.

Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. М., Изд-во АН СССР, 1947. 217 с.

Новые данные о кальциборите. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1963, ч. 92, вып. 6, с. 684—690. Авт.: С. В. Малинко, Н. Н. Кузнецова, В. М. Пенсионерова, Л. И. Рыбакова.

Островская И. В. О кристаллических структурах саханта и харкерита. — В кн.: Труды Минерал. музея АН СССР.

Вып. 19, М., Изд-во АН СССР, 1969, с. 197—201.

Островская И. В., Перцев Н. Н., Никитина И. Б. Сахит — новый карбонатоборат кальция и магния. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1966, ч. 95, вып. 2, с. 193—202.

Петрунина А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура тинаксита $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{TiSi}_7\text{O}_{19}(\text{OH})$. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 198, № 3, с. 575—578.

Плахов Г. Ф., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура Na , Ве-оргосиликата $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 218, № 2, с. 335—338.

Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. II. М., Изд-во МГУ, 1960. 619 с.

Плюснина И. И., Харитонов Ю. А. Кристаллохимические особенности и инфракрасные спектры поглощения боратов и боросиликатов. — «Структурная химия», 1963, т. 4, № 4, с. 555—568.

Пэн Чжи-чжу, Ма Чжэ-шен. Кристаллоструктурный анализ астрофилита. — «Scientia Sinica», 1863, vol. XII, № 2, с. 272—276. На русск. яз.

Пятенко Ю. А., Воронков А. А. Власовит — цирконосиликат с новым типом кремнекислородного радикала. — «Докл. АН СССР», 1961, т. 141, № 4, с. 958—961.

Раннев Н. В., Демидова Т. А., Заводник В. Е. Рентгенографическое исследование структуры соединения $2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}$. — «Кристаллография», 1974, т. 19, вып. 5, с. 998—1001.

Расцветаева Р. К., Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура виноградита $\text{Na}_4\text{Ti}_4[\text{Si}_2\text{O}_6]_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 177, № 4, с. 832—834.

Расцветаева Р. К., Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура ломоносовита $\text{Na}_5\text{Ti}_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \times [\text{PO}_4]_2$. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 197, № 1, с. 81—84.

Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура эпидота $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$. — «Докл. АН СССР», 1953, т. 89, № 5, с. 853—856.

Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура эпидота. — В кн.: Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. Вып. 9. М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 163—194.

Семенов Е. И. Виноградит — широко распространенный титановый ми-

нерал. — В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965. 520 с.

Семенов Е. И., Чжан Пэй-шань. Редкоземельные минералы. — В кн.: Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. Вып. 7, 1961, с. 13—19.

Семилетов С. А. Электронографическое определение структуры InSe . — «Кристаллография», 1958, т. 3, вып. 3, с. 283—292.

Семилетов С. А. О кристаллической структуре ромбоэдрического MoS_2 . — «Кристаллография», 1961, т. 6, вып. 4, с. 536—540.

Силификация, силикоз, полимеризация, алюминоз в геокристаллохимии силикатов и алюмосиликатов. — «Вестн. МГУ. Геология», 1970, № 4, с. 8—25. Авт.: Н. В. Белов, Е. Н. Белова, Г. П. Литвинская, Ю. А. Харитонов.

Симонов В. И. Баотит — минерал с метасиликатными кольцами. — «Кристаллография», 1960, т. 5, вып. 4, с. 544—546.

Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура амблигонита. — «Докл. АН СССР», 1958, т. 119, № 2, с. 354—356.

Симонов В. И., Белов Н. В. Определение структуры сейдозерита. — «Кристаллография», 1959, т. 4, вып. 2, с. 163—175.

Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллические структуры эндогенных метаборатов кальция. — В кн.: Кристаллические структуры неорганических соединений. Кишинев, «Щтиница», 1974, с. 166—181.

Скшат С. М., Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура синтетического Na, Sc -силиката $\text{Na}_3\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_7]$. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 184, № 2, с. 337—340.

Соловьева Л. П., Белов Н. В. Кристаллическая структура бертрандита $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$. — «Докл. АН СССР», 1961, т. 140, № 3, с. 685—688.

Тищенко Г. Н. Электронографическое исследование структуры CsNiCl_3 . — В кн.: Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. Вып. 11, М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 93—96.

Тобелко К. И., Звонкова З. В., Жданов Г. С. О структуре реалгара и об атомном радиусе мышьяка. — «Докл. АН СССР», 1954, т. 96, № 4, с. 749—752.

Фесенко Е. Г., Руманова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура доизита. — «Докл. АН СССР», 1955, т. 102, № 2, с. 275—278.

Цветков А. И. Изоморфные замещения в группе пироксенов. — В кн.: Труды Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. петрогр. М., Изд-во АН СССР, 1951, т. 41, 138 с.

Чинь-хан, Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура рамзаита $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_6 = \text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3[\text{Si}_2 \times \text{O}_6]$. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 186, № 4, с. 820—823.

Чичагов А. В., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура сахаита $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{BO}_3)_3\text{CO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 218, № 3, с. 576—579.

Шашкин Д. П., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура бабейфита $\text{BaBePO}_4\text{F} = \text{Ba}(\text{Be}, \text{P})_2 \times \text{O}_4\text{F}$. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 176, № 6, с. 1392—1395.

Шибаяева Р. П., Белов Н. В. Кристаллическая структура розенбушита $(\text{Ca}, \text{Na})_3(\text{Zr}, \text{Ti})[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{F})_2$ — «Докл. АН СССР», 1962, т. 143, № 6, с. 1428—1431.

Шпынова Л. Г., Набитович И. Д., Белов Н. В. Микроструктура алитового цементного камня (гидратированного трехкальцевого силиката). — «Кристаллография», 1966, т. 11, вып. 6, с. 878—885.

Штрунц Х. Минералогические таблицы пер. с нем. М., «Госгортехиздат», 1962. 532 с.

Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. М., Изд-во АН СССР, 1951. 172 с.

Шумяцкая Н. Г., Воронков А. А., Пятенко Ю. А. Об атомной структуре лейкофенита $\text{Na}_4\text{BaTi}_4\text{O}_4 \times [\text{B}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{56}]$. — «Кристаллография», 1968, т. 13, вып. 1, с. 165—167.

Шумяцкая Н. Г., Воронков А. А., Белов Н. В. Рентгенографическое исследование лейкофенита. — «Кристаллография», 1971, т. 16, вып. 3, с. 492—499.

Варгер Р. М. New Selective Sorbents: Porous Crystals and Molecular Filters. — «British Chem., Eng. May», 1959, p. 1—13.

Bartaut F., Forrat F. Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares. — «Comptes Rendus Acad. Sic.», 1956, vol. 242, Paris, p. 382—384.

Baur W. H. Die Kristallstrukturen von Leonhardtit und Rozenit. — «Acta Cryst.», 1962, vol. 15, p. 815—826.

Bayliss P., Nowacki W. Refinement of the crystal structure of stibnite Sb_2S_3 . — «Z. Krist.», 1972, Bd. 135, № 3/4, S. 308—315.

Bertaut E. F. Structures des boroferrites. — «Acta Cryst.», 1950, vol. 3, p. 473—474.

Brisi C., Eitel W. Identity of Nocerite and Fluoborite. — «Amer. Miner.», 1957, vol. 42, p. 286—293.

Brunovskiy B. K. Die Struktur des Katapleits. — «Acta Physicochimica URSS», 1936, Bd. 5, S. 863—892.

Buckle E. R., Gard J. A., Taylor H. F. W. — «J. Chem. Soc.», 1951, London, 1351 p.

Cabri L. J., Hall S. R. Mooihokite and haycocite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcocopyrite and talnakhite. — «Amer. Miner.», 1972, vol. 57, № 5—6, p. 689—708.

Cannillo E., Coda A., Fagnani G. The Crystal Structure of Bavenite. — «Acta Cryst.», 1966, vol. 20, p. 301—309.

Christ C. L. Crystal Chemistry and Systematic Classification of Hydrated Borate Minerals. — «Amer. Miner.», 1960, vol. 45, p. 334—340.

Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T. Y. The Crystal Structure of Colemanite. — «Acta Cryst.», 1958, vol. 11, p. 761—770.

Christ C. L., Clark J. R. The Crystal Structure of Meyerhofferite. — «Z. Krist.», 1960, Bd. 114, S. 321—342.

Cid-Dresdner H., Buerger B. J. The Crystal Structure of Potassium Hexatitanate. — «Z. Krist.», 1962, Bd. 117, S. 411—430.

Clark J. R. The Crystal Structure of Inyoite. — «Acta Cryst.», 1959, vol. 12, p. 162—170.

Clark J. R., Christ C. L. The Crystal Structure of $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — «Z. Krist.», 1959, Bd. 112, S. 213—233.

Curti R., Coggiola M. Sui fosfati e fosfati tallosi. — «Cazz. chim. italiana», 1941, vol. 71, p. 436—440.

Douglass R. M. The crystal structure of sanbornite BaSi_2O_5 . — «Amer. Miner.», 1958, vol. 43, p. 517—536.

Geller S., Gilleo M. A. Structure and Ferrimagnetism of Yttrium and Rare Earths Garnets. — «Acta Cryst.», 1957, vol. 10, 239 p.

Geller S., Gilleo M. A. The Crystal Structure and Ferrimagnetism of Yttrium-Iron garnet $\text{Y}_3\text{Fe}_3(\text{FeO}_4)_3$. — «J. Phys. and Chem. of Solids», 1957, vol. 3, № 1—2, p. 30—36.

Hall S. R., Gabe E. J. The crystal structure of talnakhite, $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{16}\text{S}_{32}$. — «Amer. Miner.», 1972, vol. 57, № 3—4, p. 368—380.

Hall S. R., Rowland J. F. The crystal structure of mooihoeite, and its relationship to other chalcopyrite-like minerals. — «Ninth Intern. Congr. Crystallogr. Collected abstracts». 1972, vol. 4, Kyoto, 66 S.

Hofmann W. Die Struktur der Minerale der Antimonitgruppe. — «Z. Krist.», 1933, Bd. 86, № 3/4, S. 225—245.

Ito T. X-ray Studies on Polymorphism. Tokyo, 1950. 231 p.

Ito T., Morimoto N., Sadanaga R. The Crystal Structure of Realgar. — «Acta Cryst.», 1952, vol. 5, № 6, p. 775—782.

Ito T., Takéuchi Y. The Crystal Structure of Axinite. — «Acta Cryst.», 1952, vol. 5, № 2, p. 202—208.

Klug A., Casper D. L. D. The structure of viruses. N. Y., 1961. 170 p.

Lesley S., Glasser D., Giovanoli R. Barium Aluminate Hydrate. V. The Crystal Structure of γ -Ba \times Ba[AlO(OH) $_2$] $_2$. — «Acta Cryst.», 1972, vol. B 28, p. 760—763.

Machatschki F. Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. Wien, 1953. 378 S.

Mareziom, Plettinger H. A., Zachariassen W. H. The Crystal Structure of Potassium Tetraborate Tetrahydrate. — «Acta Cryst.», 1963, vol. 16, p. 975—980.

Moh G. H., Berndt F. Two New Natural Tin Sulfides Sn $_2$ S $_3$ and SnS $_2$. — «Neues Jb. Miner.», 1964, № 3. S. 94—95.

Moore P. B. Edge-sharing silicate tetrahedra in the crystal structure of leucophoeniceite. — «Amer. Miner.», 1970, vol. 55, № 7—8, p. 1146—1166.

Moore P. B., Araki T. Roweite, Ca $_2$ Mn $_2^{2+}$ (OH) $_4$ [B $_4$ O $_7$ (OH) $_2$]: Its atomic arrangement. — «Amer. Miner.», 1974, vol. 59, p. 60—65.

Moozt D., Puhl H. Die Kristallstruktur von Sn $_2$ S $_3$. — «Acta Cryst.», 1967, vol. 23, № 3, p. 471—476.

Ohmura M., Nowacki W. A redetermination of the crystal structure of aikinite [BiS $_2$][S][Cu IV Pb VI]. «Z. Krist.», 1970, Bd. 132, № 1/2, S. 71—86.

Pluth J. J., Smith J. V. The Cry-

stal Structure of Scawtite. — «Amer. Miner.», 1973, vol. 58. 1097 p.

Robinson P. D., Fang J. H. The crystal structure of Epididymite. — «Amer. Miner.», 1970, vol. 55, p. 1541—1549.

Scavnicar S. The crystal structure of stibnite. A redetermination: of atomic positions. — «Z. Krist.», 1960, Bd. 114, № 1/2, S. 85—97.

Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective Ionic radii in oxides and fluorides. — «Acta Cryst.», 1969, vol. B 25, № 5, p. 925—946.

Strunz H. Mineralogische Tabellen. Ausg. 5-te. Leipzig 1970. 622 S.

Takéuchi Y. The Crystal Structure of fluoborite. — «Acta Cryst.», 1950, vol. 3, p. 208—210.

Takéuchi Y., Watanabé T., Ito T. The Crystal Structure of warwickite, ludwigite and pinakiolite. — «Acta Cryst.», 1950, vol. 3, p. 98—107.

The crystal structure of axinite revised. — «Proc. Japan Acad.», 1969, vol. 45, p. 490—494. Auth.: T. Ito, Y. Takéuchi, T. Ozawa, T. Araki, T. Zoltai, J. Finney.

Wells A. F. Malachite: Re-examination of Crystal Structure Malachite. — «Acta Cryst.», 1951, vol. 4, p. 200—204.

Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. 3d ed. Oxford, 1962. 1055 p.

Wickman F. E. The crystal structure of aikinite CuPbBiS $_3$. — «K. Svenska Vet. Acad., Arkiv Miner. och Geol.», 1953—1954, vol. 1, p. 501—507.

Woodrow P. J. Crystal Structure of Lamprophyllite. — «Nature», 1964, vol. 204, 375 p.

Woodrow P. J. The Crystal Structure of Astrophyllite. — «Acta Cryst.», 1967, vol. 22, № 5, p. 673—678.

Zachariassen W. H. The Crystal-line Structure of Hambergite. — «Z. Krist.», 1931, Bd. 76, S. 289.

Zachariassen W. The Crystall Structure of α -UF $_5$. — «Acta Cryst.», 1949, vol. 2, p. 296—298.

Zachariassen W. H., Ziegler G. E. The Crystal Structure of Calcium Metaborate, CaB $_3$ O $_4$. — «Z. Krist.», 1932, Bd. 83, S. 354—361.

- Авгит 225, 257
 Айкинит 299, 320
 Аксицит 208, 254
 Алмаз 304
 Альбит 183, 224, 275, 307
 Алюминий 281
 Амблигонит 284
 Амфиболы 9, 108, 139, 233, 234, 257, 274
 Анальцит 160, 166
 Анатаз 27
 Ангидрит 53, 70, 75, 101, 178, 207
 Анортит 183, 224, 270, 275, 307
 Аптигорит 70, 75
 Антимонит 296
 Антиперит 292
 Анофиллит 96, 109, 120
 Арагонит 267
 Аргентит 21
 Аргирогаллит 316
 Арденнит 131
 Армениянит 129
 Арсениды 311
 Арсенолит 22, 23, 288
 Арсенопирит 247, 303
 Астрофиллит 121, 247, 265, 267
 Аурицитмент 291, 304
 Афвиллит 115, 125
- Бабеффит 224
 Бавенит 126, 143, 225
 Бандилит 201
 Баотит 82, 141, 251, 271
 Бариевая шпатель 99
 Бариевые силикаты 149
 Бариевый титанат 186, 215, 267
 Барилит 215, 216
 Барит 249
 Батисит 117, 120, 129
 Бафертсит 196, 245, 251, 265
 Бенитоит 22, 141, 271
 Берилл 225
 Бериллиевые минералы 215, 223
 Ве-германат 119
 Бериллиевый фельдшпатоид — бавенит 225
 Бериллолит 220, 224
 Бериллосиликаты 215, 223
 Бериллофосфаты 224
 Бертрацит 215, 221, 225
 Биксбит 24
 Боуена вилка 275
 Биотит 89, 223, 274
 Бисмутосферит 52
 Блеклые руды 304, 319
 Бораты 213
 Бораты водные 201
 Борнит 296
 Борный ангидрид 207
 Бороводорода 201
 Боросиликаты 201, 205
- Бороферриты 195
 Брандизит 245
 Бромеллит 219, 225
 Бронза 72
 Брукит 27, 263
 Брусит 10, 34, 176
 Бузениит 10
 Бустамит 134, 136
- Вадеит 127
 Ванадил 266
 Варвикит 194
 Везувиан 239
 Велерит 138, 194, 198, 265
 Виллемит 142
 Вимсит 212
 Виноградовит 238, 277
 Вирусы 286
 Висмутин 320
 Власовит 139, 233, 255, 257, 260, 270
 Вода 171, 172, 175
 Волластонит 91, 93, 101, 256, 257, 275
 β -вольфрам 286
 Вольфрамит 31
 Воробьевит 283
 Вяйреницит (вякюреницит) 142, 224
 Вюрцит 61, 311, 315
- Гадолинит 113, 126, 277
 Галенит 10, 11
 Галлит 315
 Галогены 10
 Гембергит 201
 Гаюин 215
 Гексагидрат азотнокислого празеодима 289
 Гексагональные кубооктаэдры 216—219
 Гелландит 198
 Гельвин 225
 Гематит 13, 15, 27
 Гемморфит 220
 Гентгельвин 225
 Гердерит 43, 113, 126, 224
 Гетит 12, 278
 Гиалофан 251
 Гибиит 61, 68
 Гидрат элементарного хлора 175
 Гидрат ксенона 320
 Гидрат хлороформа 175
 Гидроалюминат стронция 253
 Гидроборацит 201, 205
 Гидрогроссуляр 61
 Гидрогранат 197
 Гидрослюда 89
 Гидросодалит 166
 Гиллебрандит 105, 106
 Гиортдалит 198
 Гипс 207
 Гиролит 109
 Гмелинит 161

- Гранат 70, 179, 288
 Гранаты ферромагнитные 286
 Гроссуляр 67, 70, 112, 275, 283, 285
 Гуаринит 198
 Гумит (юмит) 280
- Данбурит 42, 201, 224, 254, 269
 Датолит 43, 113, 126, 264
 Деллаит (цементная фаза $Y = C_6S_3H$) 176
 Джилеспит 109
 Диагонали изоморфизма 307
 Диаспор 14, 278
 Диопсид 84, 101, 234, 237
 Диоптаз 127, 171, 222
 Диортосиликаты 191—193
 Доломит 275
 Домейкит 304
 Дравит 75
 Дурангит 284, 308
 Дьюмортьерит (дюмортьерит) 75, 254
- Еремеевит 197
- Золото 281
 Зульцит 78
 Зусмацит 86, 176
- Известь (известняк) 275
 Иллит 89
 Ильвант 127
 Ильменит 278
 Индерит 201
 Индерборит 203
 Иньезит (иньелит) 248, 251
 Иньонт 201
 Ионные потенциалы 310
- Йонструпит 198
- Кадмий-чкаловит 237
 Кайнозит 126
 Каламин 220, 221
 Кальцит 94, 227
 Кальциборит 212
 Канасит 146
 Каолинит (каолин) 109, 275
 Карборунды 63
 Карнегит 285
 Карлинскит 157
 Карфолит (Fe-карфолит) 103, 276
 Касситерит 10, 29
 Катаплект 244, 271
 Кварц 56, 57
 Кеатит (кигит)-кремнезем К 48
 Кераргирит 10
 Кианит (дистен) 26, 27, 77, 175
 Кильхоанит 180
 Киноварь 322
 Клиноэдрит 127
 Клиноэпстатит 134
 Клиноюмит (клиногумит) 280
- Клокманиит 318
 Кобальтин 297, 303, 312
 Ковеллин 322
 Колеманит 201
 Колумбит 277, 279
 Кордиерит 127
 Са-кордиерит 127
 Mg-кордиерит 127
 Коржинскит 212
 Корунд 10, 12, 15, 225, 288
 Коффинит 61
 Коэсит (коусит) 44
 Кремнеборосиликаты 73, 75, 208
 Кремнеорганические соединения 142
 Кремний элементарный 62
 Кридит 67, 182
 Криолитионит 113, 231, 283, 285
 Кристобалит 63, 285
 Крифиолит 284
 Ксенотим 101
 Ксонолит 90, 109, 149, 257
 Кубанит 316
 Куприт 20
 Куплетскит 267
 Куснидин 95, 191, 194, 268, 271
- Лампрофиллит 251, 265
 Ларнит 178, 179
 Лаутит 303
 Лейкосфенит 251
 Лейфит 157
 Лейкофеницит 227
 Лемуанит 158
 Леонгардит 289
 Лепидомелан 245
 Линдесское сито X 169, 173
 Линдесское сито X (фожазит) 169, 173, 265, 268
 Ловенит 191, 198
 Ловозерит 130, 234, 244
 Ломоносовит 248, 249
 Людвигит 195, 200
- Магма, магматическая дифференциация 274
 Магнетит 65
 Малахит 200
 Манганозит 10
 Манганонептунит 257
 β -марганец 16
 Маргарит 245
 Медь 281
 Мейергоферит 201
 Мелилит 49
 Метабораты 205
 Си-метагерманат 116, 239
 Мегагидроборацит 203
 Металлическая фаза:
 —CuAl₂ 71, 113
 —BiRh 286
 Микроклин 275

- Миларит 101, 225, 227, 285
 Миллерит 294, 314
 Мойхукит 299
 Мозандрит 198
 Молекулярные неорганические структуры 288
 Молибденит 293, 294
 Монтмориллонит 166, 275
 Муллит 93, 115, 239
 Мурманит 247, 248, 249, 265
 Мусковит 16, 67, 225, 249
 Мышьяк 291
- Н**
 Нарсарсукиит 142, 256, 264, 269
 Натисит 266
 Натролит 96
 Незосиликаты 125
 Нептунит 257
 Нефелин 283
 Нефрит 71
 Нигерит (нигерит) 59
 Никелин 313
 Ниобаты 267
 Ниокалит 198
 Нифонтовит 212, 214
 Норбергит 280
 Ночерит (флюоборит) 194, 197
 Нуклеиновые кислоты 287
- О**
 Окенит 109, 147
 Окерманит 49
 Окислы редкоземельных элементов 278
 Оливин 11, 179, 180, 223
 — шпинелеподобная модификация оливина 66
 Ортит 239
 Ортобораты 199, 206
 Ортоклаз 35, 44, 120, 143, 183
 Ортосиликаты 68
 Осумилит (одноосный кордиерит) 127, 141
 Оттеманит 321
- П**
 Парагонит 264
 Парацельзан 42, 251
 Паулингит 164
 Пектолит 115, 125
 Пентагидроборат 213
 Пентландит 315
 Периклаз 10, 274
 Пермутит 160
 Перовскит 11, 186, 269, 271
 Перрьерит 126
 Пинакиолит 195, 199, 265
 Пираргирит 294, 318
 Пирит 283, 288, 292, 304, 312
 Пироксены 9, 91, 102, 107, 274
 Пироксеновиды 91, 102
 Пироксмангит 117
 Пиролозит 31, 50
 Пирофиллит 16, 142
 Пирохлор 22
- Пирохроит 10, 34
 Пирротин 312
 Плаггиоклазы 224, 275
 Плазолит 61, 68
 Повеллит 53
 Полевые шпаты 34, 115
 Портландит 94, 105, 107, 176, 188
 Пренит 68, 275
 Прустит 294, 318
- Р**
 Рабдофанит 207
 Рамзаит 235, 276
 Раммельсбергит 3, 312
 Рауит 214
 Реальгар 290, 304
 Ринкит 195, 198
 Родонит 133, 289
 Розенбушит 139, 198, 247
 Розенит 289
 Рокезит 316
 Ромбические аналоги полевых шпатов 42
 Рутил 12, 27
- С**
 Сигенит 16
 Санборнит 150, 176, 222, 251, 253
 Санидин 35, 44
 Сассолин 201
 Саханит 212
 Сведенборгит 298, 320
 Свинец 281
 Сейдозерит 176, 192, 268, 271, 273
 Селен 323
 Селлаит 9
 Сенармонтит 22, 23, 288
 Сера 288, 290
 Серебро 281
 Силификация 57, 303
 Силлиманит 93, 114, 115, 239
 Сильвин 10
 Симпсонит 31
 Скаполит 96, 109
 Скоттит 276
 Скуттерудит 297, 312
 «Сладкозем» (BeO) 219
 Слюды 109, 150, 176, 262
 Смальтин 312
 Содалит 161, 166, 174, 183
 Са, Al-содалит 185
 Соль Моддреля 104
 Соренсенит 229
 Соросиликаты 132
 Сперрилит 297, 312
 Стефанит 294
 Стибнит 296
 Стилвеллит 206, 254
 Стиноверит — стишовит 50
 Стишовит 50
 Стоксит 121
 Сульфиды 309
 Сульфосоли 297, 319, 320
 Сульфургацит 311

- Сфалерит 8
 Сфен (титавит) 101, 231, 264, 280, 308
- Таафеит (таффеит) 59
 Таллахит 299
 Тальк 96, 142, 154, 222
 Танталаты 267
 Теллур 323
 Теввантит 318
 Тетрадимит 10
 Тетраздрит 318
 Тилазит 284
 Тиллеит 91, 94, 99
 Тинаксит 256
 Типлеит 191, 201
 Тi-ловенит 267
 Ti-пироксены 267
 Титанил 6, 266
 Титанит — см. сфен
 Титанаты 267, 269
 Титаномагнетит 63
 Титаносиликаты 267, 269
 Топаз 9, 14, 225
 Тоберморит 105, 110, 111
 Торит 61, 277
 Торогумит 61
 Тортвейтит 97
 Тремолит 105, 225
 Трехкальциевый силикат 188
 Тримит 63
 Триортосиликаты 131, 153, 178
 Троилит 312
 Трускоттит 109
 Трустит 119
 Тундрит 176, 263
 Турмалин 70, 75, 254
 TSH-гидрат трехкальциевого силиката 101, 193
- Углекислота 288
 Ультрамарин 160, 161
 Уралборит 212, 227
- Фазы вычитания** 312
 Фаялит 14, 15
 Фенакит 119, 142, 226
 Фенаксит 254
 Флогопит 59
 Флоровит 213
 Флюоборит (ночерит) 194, 197, 198
- Флюорит 8, 11, 21, 112, 227
 Фожазит 163, 164
 Форстерит 15, 67, 234
 Фошагит 105
 Фреялит черневый 61
 Фторбериллаты 183, 221, 283
 — литиевые 221
- Хабазит (шабазит) 160
 Халькантит 203
 Халькопирит 315
 Хегбомит 61
 Хейкоцит 299
 Хёрлбугит 42, 224
 Хлориты 108, 250
 Хлороплатинат 216
 Хондродит 178, 280
 — Са-хондродит 178, 183
 Хочкинсонит 176
 Хризоберилл 59, 66, 219
- δ -Цельзиан 44
 Цементный камень 178
 Цеолиты 159, 275
 Цирконосилкаты 267
 Цинкит 220
 Цинковая обманка — см. сфалерит
 Цинк-чкаловит 83, 277
 Циркон 61, 101,
 Циртолит 61
 Цоизит 67, 96, 127, 178
- Чевкицит** 126
- Шабазит (хабазит)** 160
 Шеелит 53
 Шпинели 58
 Ва-шпинель 98
- Эвдиалит 231, 240, 244
 Эвидимит 115, 121, 125
 Эвклаз 142, 225
 Эвлитин 51
 Эканит 127
 Эльпидит 141
 Эпидимит 113, 115, 121, 125, 277
 Эпидот 67, 127, 129, 178, 263, 275
- Юмит (гумит)** 280

Введение	3	§ 2. Кеатит (китит) — новая тетрагональная модификация кремнезема	48
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.		§ 3. Рутилоподобная модификация кремнезема	50
КЛАССИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ	7	§ 4. Структурный аналог кварца	51
<i>Глава I.</i>		§ 5. О структурном типе эвлитина	52
Роль плотнейшей упаковки в формировании структур минералов	7	§ 6. Элементарные силикатные кирпичи $\text{SiO}_4(\text{!})-\text{SiO}_2(\text{!!})-\text{Si}(\text{!!!})$	53
§ 1. О принципе плотнейшей упаковки	7	§ 7. Кристаллический кремнезем в минералогической систематике	56
§ 2. Внешняя форма и спайность минералов со структурой по принципу плотнейшей упаковки	9	§ 8. Силификация, ее резонансный механизм, и водородные связи	57
§ 3. Еще о роли плотнейшей упаковки во внешних особенностях минералов и их сочетаний. Принцип Кюри	12	<i>Глава V.</i>	
§ 4. О таблитчатых формах кристаллов корунда и об отдельности в корунде	15	Шпинели и их аналоги	58
§ 5. Упаковочный парадокс	16	§ 1. Шпинелевый и оливинный структурные типы и геохимическая роль соответствующих переходов	58
<i>Глава II.</i>		§ 2. Таафеит — гексагональная шпинель	59
Структуры окислов	20	§ 3. Хербомиты — гексагональные Ti-шпинели	61
§ 1. Об особенностях структуры куприта	20	§ 4. Ферритный — магнетитовый парадокс на фоне общей шпинелевой проблемы	65
§ 2. О группе флюорита	21	§ 5. «Конкуренция» оливинового и шпинелевого структурных типов (антагонизм двух структурных типов A_2BX_4)	66
§ 3. Рутил — анатаз — брукит — ильменит — гематит — колумбит	27	<i>Глава VI.</i>	
§ 4. Касситерит	29	Структуры «Первой главы кристаллохимии силикатов»	67
§ 5. Простейшие структуры	31	§ 1. Еще одна характерная черта ортосиликатов и вообще островных силикатов	67
<i>Глава III.</i>		§ 2. Кристаллическая структура пренита	68
Полевые шпаты	34	§ 3. Гранат и турмалин	70
§ 1. Кристаллохимия полевых шпатов	34	§ 4. Турмалин	73
§ 2. Ромбические аналоги полевых шпатов	42	§ 5. Дюмортьерит	75
§ 3. Данбурит — хёрлбутит — паразельсиан	42	<i>Глава VII.</i>	
<i>Глава IV.</i>		Более сложные кремнекислородные радикалы «Первой главы кристаллохимии силикатов»	78
Кремнезем и его аналоги	44	§ 1. Кристаллическая структура зуньита	78
§ 1. Коусит (коэсит) — еще одна модификация кремнезема с высокой плотностью, ее структурная связь с ортоклазом	44	§ 2. Недостающее звено в кристаллохимии силикатов — метасиликатное четверное кольцо $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$	82

§ 3. Цинковый чкаловит — «алмазная» силикатная структура со взаимно перпендикулярными метасиликатными цепочками	83
§ 4. Зусмавит	86

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ С КРУПНЫМИ КАТИОНАМИ

Глава VIII.

Введение во «Вторую главу кристаллохимии силикатов»

§ 1. Пироксены, пироксеноиды и продукты их конденсации	90
§ 2. «Вторая глава кристаллохимии силикатов»	96
§ 3. Кремнекислородные цепочки и ленты «Второй главы кристаллохимии силикатов»	101
§ 4. Кремнекислородные сетки, строящиеся на основе воластонитовых цепочек и ксонолитовых лент	108

Глава IX.

Кремнекислородные радикалы «Второй главы кристаллохимии силикатов»

§ 1. Новые страницы «Второй главы кристаллохимии силикатов»	111
§ 2. Новый инвентарь бесконечных в одном измерении кремнекислородных и близких радикалов	116
§ 3. Пополненный инвентарь бесконечных в одном измерении кремнекислородных радикалов	120
§ 4. Эпидимит — эвидимит	121

Глава X.

Островные силикаты

§ 1. Новые везо-, соро- и циклосиликаты	125
§ 2. Эканит — тетрагональный аналог милларита с двухэтажными кремнекислородными кольцами	127
§ 3. Архитектурные компромиссы в силикатных мотивах	129
§ 4. Гроздевые (соро)силикаты	131
§ 5. Родонит	133

Глава XI.

Кремнекислородные радикалы

в силикатах с крупными катионами

§ 1. Двухстадийный механизм образования силикатных кирпичей «Второй главы кристаллохимии силикатов»	138
§ 2. Полимеризованные кремнекислородные цепочки — ленты (сдвоенные, цилиндрические, призматические). Полиморфизм кремнекислородных радикалов с формулой $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n$	139
§ 3. Трубочатые кремнекислородные радикалы	142
§ 4. Недостоящее звено, многорядные кремнекислородные ленты (строенные, учетверенные?, пятирядные)	149
§ 5. Новые анионные (из тетраэдров) мотивы на редкоземельной основе	152
§ 6. Стронциевый гидроалюмоалюминат. Третья полиморфная разновидность лент $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$	153
§ 7. Кремнекислородная одноэтажная сетка $[\text{Si}_3\text{O}_8]$	154
§ 8. Трехмерные кольчуги	155

Глава XII.

Цеолиты

§ 1. Молекулярные сита	159
§ 2. Природные и синтетические цеолиты — молекулярные сита	166
§ 3. Молекулярные сита и «генерирующие» их крупные регулярные агрегаты из частиц H_2O — большие молекулы воды	174

Глава XIII.

Цементные силикаты

§ 1. Цементная фаза Y (деллаит)	176
§ 2. Новый ряд кальциевых силикатов с триортогруппной Si_3O_{10}	178
§ 3. Ca, Al-содалит и его гидрат. О связях их цеолитных качеств с цементными	183

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ.

ГЕОКРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ

Глава XIV.

Кристаллохимия боратов	191
§ 1. О структурной аналогии между диортосиликатами и ортоборатами	191
§ 2. О геометрическом изоморфизме (изоструктурности) между минера-	

лами с анионами ортотреугольниками и диортотетраэдрами	199
§ 3. Водные бораты	201
§ 4. Индерборит	203
§ 5. Орто-(3)-бораты—мета-(4)-бораты	205
§ 6. Аксицит	208
§ 7. Саханит	212
§ 8. Бораты	213

Глава XV.

Кристаллохимия бериллия	215
-----------------------------------	-----

§ 1. Некоторые особенности кристаллохимии бериллия	215
§ 2. Пластинчатые (слоистые) структуры из тетраэдров (Si, Be и других) нового типа	221
§ 3. Минералогическая геохимия бериллия	223
§ 4. Бериллиевый фельдшпатоид — бавенит	226
§ 5. Новые приобретения в инвентарь радикалов из анионных тетраэдров	227

Глава XVI.

Титано- и цирконосиликаты	231
-------------------------------------	-----

§ 1. Микро- и макрокристаллография сфена	231
§ 2. Власовит. Еще один вид цепочечного кремнекислородного радикала $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$	233
§ 3. Рамзаит	235
§ 4. Виноградовит	238
§ 5. Эвдиалит	240

Глава XVII.

Структуры титаносиликатов с крупными катионами	245
--	-----

§ 1. Ва, Fe-титаносиликат — бафертит	245
§ 2. Мурманит	247
§ 3. Инизлит	248
§ 4. Лейкосфенит	251
§ 5. Фенаксит	254
§ 6. Тинаксит	256
§ 7. Трехмерный кремнекислородный каркас с необычной формулой $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty\infty\infty}$ в нептуните	257
§ 8. «Антислюдяная» структура тундрита	263

Глава XVIII.

Кристаллохимия титана	265
---------------------------------	-----

§ 1. Лампрофиллит и некоторые особенности кристаллохимии титана	265
---	-----

§ 2. Изоморфные соотношения между цирконием и титаном	266
§ 3. Анионная функция титана и циркония. Титанаты, цирконаты, титаносиликаты, цирконосиликаты	267

Глава XIX.

Геокристаллохимия	274
-----------------------------	-----

§ 1. Магматическая дифференциация в кристаллохимическом аспекте	274
§ 2. «Каолиновое ядро» В. И. Вернадского и его наследники в структурной минералогии	276
§ 3. О метамиктных минералах	277

Глава XX.

Miscellanea	278
-----------------------	-----

§ 1. Отдельные детали структур	278
§ 2. Сфен — дурангит — амблигонит	284
§ 3. О «кислотной» функции лития	285
§ 4. О ферримангнитных гранатах	286
§ 5. (Анти) кристаллохимические приемы борьбы за существование	286
§ 6. Молекулярные неорганические структуры	288

Глава XXI.

Сульфиды	290
--------------------	-----

§ 1. Структуры реалгара и аурипигмента и некоторые вопросы геохимии серы — мышьяка	290
§ 2. Гантельные структуры пирита FeS_2 и антипирита InSe	292
§ 3. Стефанит (черная серебряная руда, черный блеск)	294
§ 4. Антимонит (стибнит) — висмутин — айкинит	296
§ 5. Талнахит — хейкокит — мойхукит	299
§ 6. Сульфуризация — бархатные шапочки серы (и ее аналогов)	303

Глава XXII.

Минералогия и периодический закон	305
---	-----

§ 1. Две главы учения о Периодической системе элементов и их отражение в минералогии	305
§ 2. Оттеманнит Sn_2S_3	321
§ 3. Прямые и косвенные дополнения	322

Закключение	324
-----------------------	-----

Список литературы	325
-----------------------------	-----

Указатель минералов	338
-------------------------------	-----

1974

Уважаемый товарищ!

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ „НЕДРА“
ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ НОВЫЕ КНИГИ

Фекличев В. Г.
ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ МИНЕРАЛОВ.
28 л. 1 р. 83 к.

Книга является справочником информативных количественных диагностических свойств минералов, унифицированных для использования в автоматизированных информационно-диагностических системах. Даны название и формула минерала, пространственная группа, сингония, твердость, плотность, оптические константы, линии дебаеграммы и др. Минералы и их диагностические спектры распределены по группам, оптимальным для диагностики. Приведены значения свойств для более 2500 минеральных видов и разновидностей. Даны алгоритмы диагностики на ЭВМ.

Справочник рассчитан на минералогов, геохимиков, петрографов, геологов, занимающихся изучением и диагностикой минералов.

Чвилева Т. Н., Клейнбок В. Е., Безмертная М. С.
ЦВЕТ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ОТРАЖЕННОМ СВЕТЕ
И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ.
15 л. 1 р. 30 к.

В книге приведены результаты определения цвета более 200 рудных минералов в отраженном свете и цветная таблица — систематика минералов по отражению. Рассмотрены методы определения цветовых характеристик рудных минералов с помощью микроскопов-фотометров. Для каждого минерала даны трехцветные коэффициенты x , y , z , цветовой тон и чистота тона для условий наблюдения при дневном свете и под микроскопом. Разработана классификация рудных минералов по цветности, дающая возможность обрабатывать информацию о спектрах отражения в цифровой форме и использовать для диагностики минералов электронно-вычислительные машины. Цветная таблица-систематика минералов по отражению содержит необходимые сведения о всех главных физических свойствах минералов в отраженном свете и может быть рекомендована в качестве определителя рудных минералов.

Книга предназначена для геологов, минералогов, обогащателей и других специалистов, занимающихся изучением вещественного состава руд и продуктов их переработки. Она может быть полезна также студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел „Книга — почтой“ магазинов:
№ 17 — 199178. Ленинград, В. О., Средний проспект, 61
№ 59 — 127412. Москва, Коровинское шоссе, 20

ИЗДАТЕЛЬСТВО „НЕДРА“