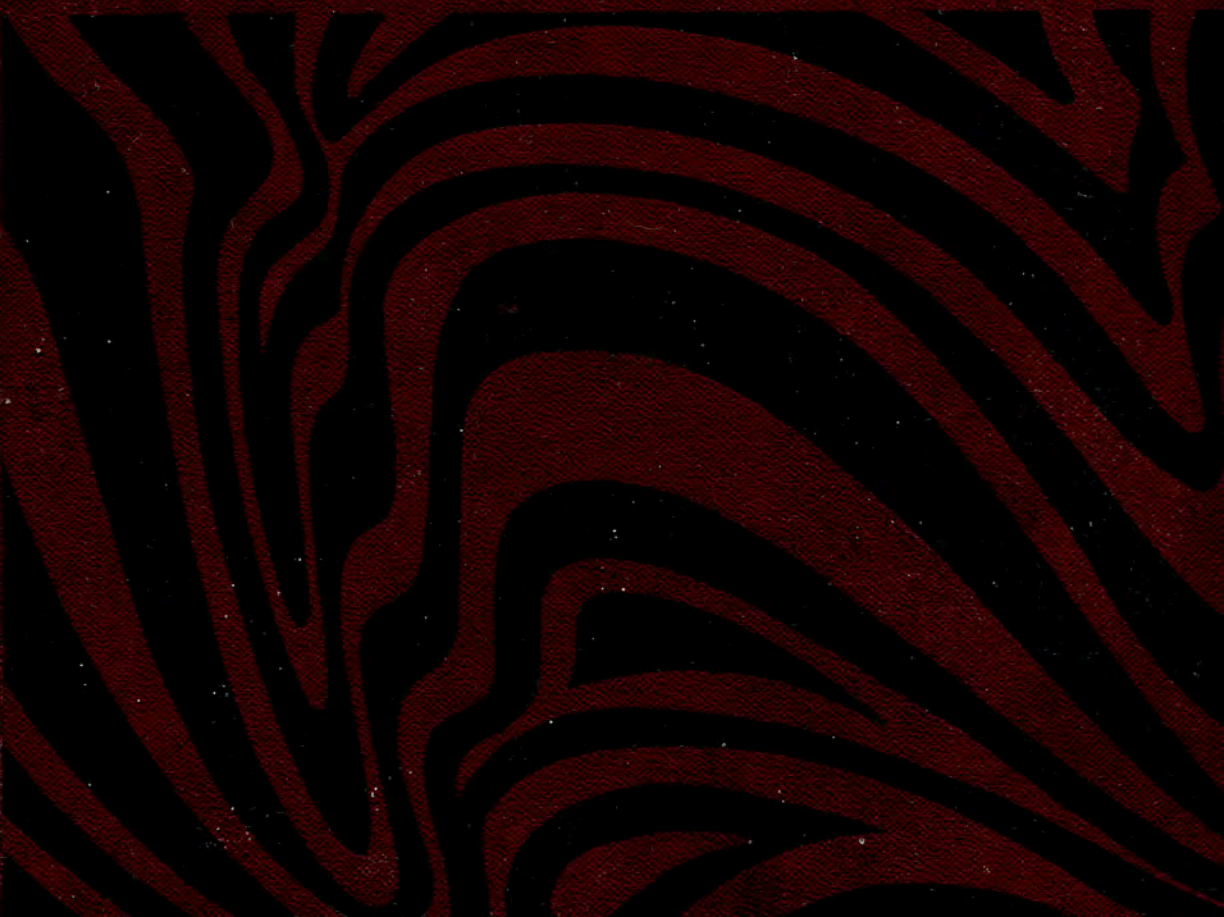
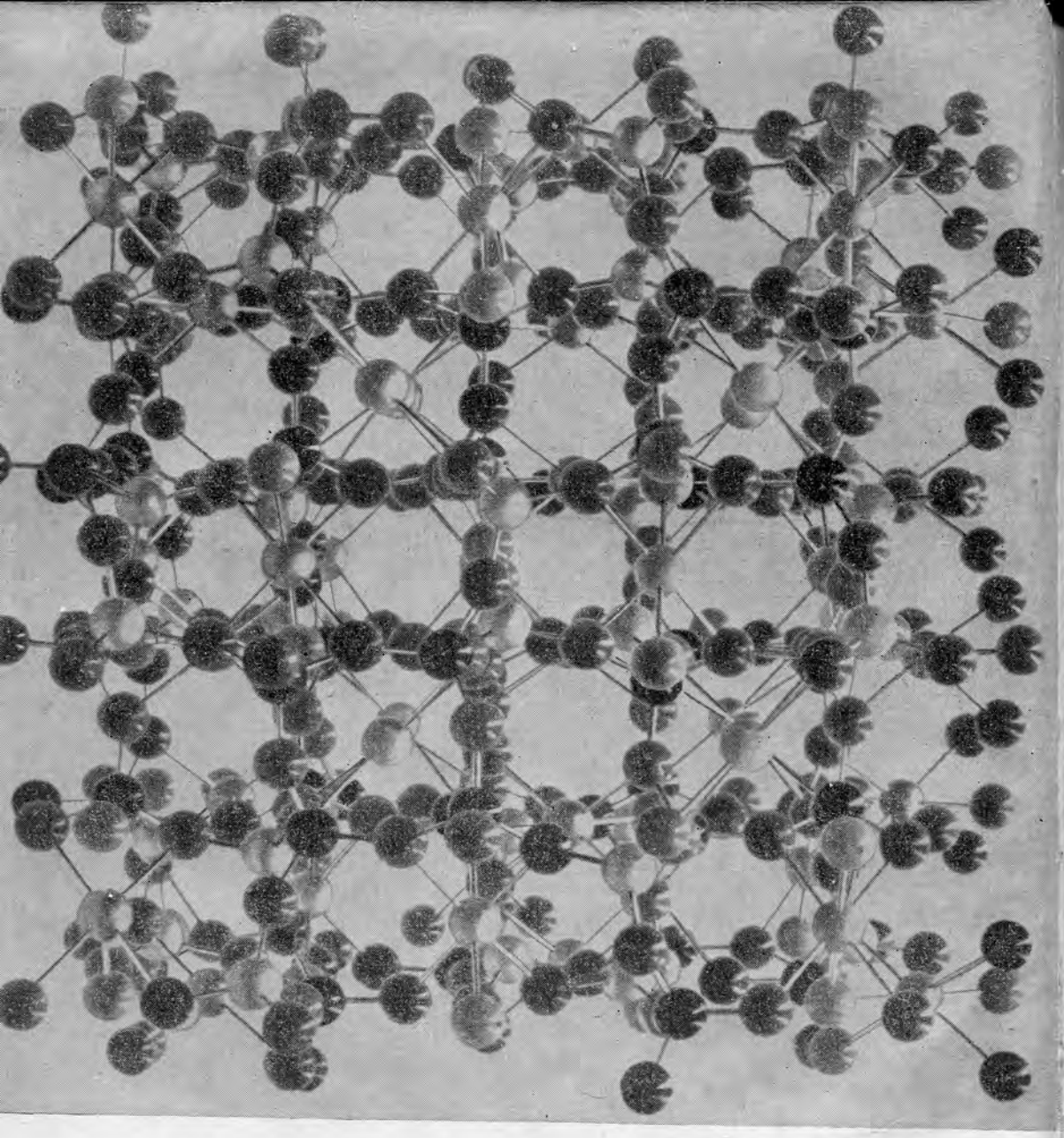
НАУКИ О ЗЕМЛЕ

У. БРЭГГ, Г. КАЛРИНГБУЛ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ





КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ

Crystal structures of minerals

Sir Lawrence Bragg and G. F. Claringbull

With a chapter by W. H. Taylor

LONDON
G. BELL AND SONS LTD
1965

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии

У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл

СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ

Издательство «МИР»
Москва
1967

ЗРД
Б-897

УДК 584.73

1
ГЛ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

В. Б. Александрова, М. Т. Дмитриевой,
В. А. Дрица, Н. И. Органовой, С. В. Соболевой

ПОД РЕДАКЦИЕЙ И С ПРЕДИСЛОВИЕМ

д-ра геол.-мин. наук ***В. А. Франк-Каменецкого***

Предлагаемой вниманию читателей книгой У. Л. Брэгга и Г. Ф. Кларингбулла «Кристаллическая структура минералов» геологическая редакция издательства «Мир» открывает публикацию подписной серии под названием «Науки о Земле. Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии». Предполагается, что серия будет многотомной. Распространение книг будет производиться по подписке — выборочно или на всю серию в целом в зависимости от желания подписчика. Это позволит установить тиражи в соответствии с действительным спросом на каждую данную книгу. Таким образом, советские ученые, занимающиеся науками о Земле, смогут более широко ознакомиться с самыми интересными и важными работами иностранных авторов. Подробные проспекты о книгах серии, выходящих в 1967 г., можно получить в магазинах подписных изданий. Начиная выпуск этой серии, геологическая редакция надеется, что, как и в прошлом, она будет получать помощь со стороны геологической общественности нашей страны в виде советов, критических замечаний, пожеланий. Всю корреспонденцию подобного рода просим направлять по адресу: Москва, И-278, 1-й Рижский пер., 2, издательство «Мир», редакция литературы по вопросам геологических наук.

Редакция литературы по вопросам геологических наук

Инд. 2—9—2

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
им. Горького
МГУ
7047-25-67

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данные о кристаллической структуре минералов, которые были получены за последние пятьдесят лет методами рентгеноструктурного анализа, легли в основу таких различных областей знания, как геолого-минералогические (минералогия, петрография, геохимия и др.), физические (физика твердого тела, оптика и др.) и химические науки (кристаллохимия, стереохимия и др.). Без глубокого понимания структуры минералов невозможны какие-либо существенные достижения в области изучения земной коры, выявления характера распределения минералов и горных пород, познания законов формирования месторождений полезных ископаемых.

Предлагаемая советскому читателю книга «Кристаллическая структура минералов» написана корифеем в области структурных исследований минералов сэром Лоуренсом Брэггом совместно с Г. Ф. Кларингбуллом и при участии У. Х. Тейлора. Она является четвертым томом серии «Кристаллическое состояние», издание которой начато еще в 1933 г. в Англии под редакцией У. Г. и У. Л. Брэггов. Первые три тома этой серии были переведены на русский язык и хорошо известны советскому читателю. Том 1, написанный автором настоящей книги У. Л. Брэггом[1], посвящен общим вопросам кристаллического строения вещества и методам его исследования; автором второго тома, в котором рассматриваются оптические принципы дифракции рентгеновских лучей в кристаллических и аморфных телах, является Р. Джеймс [2]. В третьем томе, написанном Г. Липсоном и В. Кокреном [3], изложены методы определения структуры кристаллов по данным рентгеновской дифракции.

Четвертый том этой серии —«Кристаллическая структура минералов»— издан в Англии совсем недавно — в 1965 г. За 35 лет, которые прошли со времени опубликования первого тома, созданный Брэггами (отцом и сыном) метод рентгеноструктурного анализа кристаллов коренным образом преобразился. В исследования кристаллической структуры дифракционными методами включился огромный коллектив ученых. Полученные ими результаты настолько обширны, что их невозможно охватить в одном томе, как это предполагалось ранее при составлении общей программы серии. В связи с этим в четвертый том, который пред-

---

[1] Кристаллическое состояние. Под общей редакцией У. Г. Брэгга и У. Л. Брэгга. Том I. Брэгг У. Л. Общий обзор. Перевод с английского, ОНТИ, 1938.

[2] Кристаллическое состояние. Под редакцией Л. Брэгга. Том 2. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. Перевод с английского, ИЛ, 1950.

[3] Кристаллическое состояние. Под редакцией Л. Брэгга. Том 3. Липсон Г., Кокрен В. Определение структуры кристаллов. Перевод с английского, ИЛ, 1956.

ставляет собой переработанный вариант книги Л. Брэгга «Атомная структура минералов», опубликованной в США в 1937 г. [1], помещены данные по структурам лишь наиболее распространенных минералов. В конце каждой главы приводится список минералов, структуры которых, хотя и не описаны в настоящей книге, рассматриваются в работах других авторов, опубликованных не позже 1963 г.

Книга открывается двумя краткими разделами (гл. 1 и 2), которые знакомят читателя с некоторыми данными по структурной кристаллографии, кристаллохимии и геохимии. В них изложены только самые основные представления о геометрической характеристике кристаллических структур (пространственная решетка, решетки Браве, точечные и пространственные группы симметрии) и о факторах, влияющих на особенности их кристаллохимической конституции (силы связи, размеры ионов, координации, комплексные ионы, правила Паулинга, изоморфные замещения). В конце вводной части еще более кратко рассмотрен вопрос о распределении химических элементов в земной коре. Как указывают авторы в предисловии, они умышленно опустили изложение методики рентгеновского определения кристаллических структур, поскольку этому вопросу целиком посвящен написанный Г. Липсоном и В. Кокреном третий том серии, который в ближайшем будущем выйдет из печати (в Англии) в новом переработанном и дополненном издании.

Основные главы книги, посвященные описанию структур минералов (гл. 3—15), составлены исключительно мастерски. Удачно выбраны и детально описаны структуры наиболее важных минералов и минеральных групп из классов элементарных веществ (гл. 3), галогенидов (гл. 4), сульфидов и арсенидов (гл. 5), простых и сложных окислов (гл. 6), карбонатов, сульфатов, ванадатов, фосфатов, арсенатов, молибдатов и боратов (гл. 7). Особенно детально рассмотрены наиболее распространенные минералы из класса силикатов и алюмосиликатов, которым отведено по объему более половины книги (гл. 8—15). Такой повышенный интерес к силикатным минералам вполне оправдан, если учесть долю их участия в строении земной коры и ту решающую роль, которую при изучении их конституции сыграл рентгеноструктурный анализ. Вводный раздел этой части книги (гл. 8) содержит описание широко известных структурных мотивов силикатных минералов, установленных еще тридцать лет назад классическими исследованиями, проводившимися в манчестерской лаборатории У. Л. Брэгга (1926—1931). Он дополнен данными Л. Паулинга по мотивам слоистых силикатов. К сожалению, авторы не учитывают данных «Второй главы кристаллохимии силикатов», кристаллохимии силикатов и алюмосиликатов с крупными катионами, которая, как известно, была разработана в основном в нашей стране структурно-кристаллохимической школой академика Н. В. Белова. Этот существенный пробел советский читатель легко восполнит, если он обратится к известной монографии Н. В. Белова «Кристаллохимия силикатов с крупными катионами» (Изд. АН СССР, Москва, 1961), которая недавно была переведена на английский язык. В этой работе содержится описание многих новых «не классических» мотивов слоистых, цепочечных, ленточных и каркасных силикатов [2].

---

[1] Bragg W. L., 1937. Atomic Structure of Minerals, Cornell University Press, Ithaka, USA.

[2] Кроме книги Н. В. Белова «Кристаллохимия силикатов с крупными катионами», в которой приведена подробная библиография, см. его же «Очерки по структурной минералогии», которые начиная с 1949 г. публикуются в издаваемых Львовским университетом «Минералогических сборниках».

Изложение материала в тех главах книги Брэгга и Кларингбулла, в которых описываются отдельные силикатные минералы и их кристаллические структуры, построено в основном по классическим принципам Брэгга — Паулинга. Последовательно рассматриваются силикаты с изолированными кремнекислородными тетраэдрами (гл. 9), силикаты алюминия (гл. 10), силикаты со сдвоенными тетраэдрами и кольцевые силикаты (гл. 11), цепочечные силикаты (гл. 12), слоистые силикаты и алюмосиликаты (гл. 13), каркасные силикаты (гл. 14—15).

Как уже отмечалось выше, читатель найдет в данной книге описания структур только наиболее распространенных или интересных в кристаллохимическом отношении минералов. Авторы используют новейшие данные об описываемых структурах минералов и, как правило, опираются на наиболее надежные и полные структурные определения. Там, где это необходимо, авторы приводят различные, иногда противоречивые сведения об атомном строении некоторых минералов (например, турмалина), дают необходимые ссылки на работы, в которых надежно экспериментально обоснованы структурные выводы. Будучи основным участником и свидетелем становления структурной минералогии, У. Л. Брэгг приводит в отдельных местах своей книги интересные и ценные сведения по истории открытия важных структурных особенностей некоторых минералов и минеральных групп, восстанавливая иногда незаслуженно забытые имена первооткрывателей. В этом отношении интересны указания на старые работы Могена (1913), довольно точно обосновавшего структурную природу изоморфных замещений в слюдах; ссылка на первое, в известной степени интуитивное, объяснение своеобразных трубчатых структур серпентинов, данное Л. Паулингом еще в 1930 г., задолго до детального дифракционного исследования этого интересного явления, проведенного Уиттекером (1953) и другими. Правда, не всегда история открытия кристаллохимических особенностей минералов освещается в книге вполне объективно. Ничего не сказано о Ю. В. Вульфе, который в начале двадцатых годов на основании изучения эпитаксии иодистого калия и слюды предсказал структурный мотив мусковита. Не всегда должным образом оценивается роль Н. В. Белова и его школы в развитии наших представлений о структуре силикатов.

Приводимые в книге описания кристаллических структур минералов исключительно просты и доходчивы, но в то же время строги и исчерпывающи. В большинстве случаев они сопровождаются четкими графическими изображениями структур, многие из которых оригинальны. При описании структур отдельных минералов авторы приводят их относительно полную структурно-геометрическую характеристику, которая включает анализ симметрии структуры (федоровская группа и расположение элементов симметрии в структурном мотиве), межатомные расстояния и пределы их колебаний, координационные полиэдры, их форму, искажения и т. д. В то же время в книге отсутствуют такие важные характеристики кристаллических структур минералов, как координаты атомов, полные данные о межатомных расстояниях. Описание структур является чисто геометрическим. Данные о характере химической связи, атомных конфигурациях и их роли в формировании тех или иных структурных мотивов не нашли должного отражения в книге, хотя они и приобретают все большее значение в современной структурной минералогии [1]. Эти недочеты

[1] См., например, Григорьев Д. П., 1966. Основы конституции минералов, изд. II. Изд-во «Недра».

в известной степени оправдываются отмеченным авторами в предисловии основным назначением книги — служить необходимым дополнением к курсу минералогии для студентов высшей школы. В этом отношении очень ценны те разделы книги, в которых на основании данных о кристаллической структуре минералов авторы пытаются объяснить их физические свойства, морфологию и колебания состава. Здесь следует указать на структурное обоснование природы спайности (гипс, слоистые силикаты и др.), оптических свойств (кальцит), законов двойникования (арагонит, полевые шпаты, кварц и др.), морфологических особенностей (хризотилы, полевые шпаты и др.). В гл. 14 читатель найдет глубокий кристаллохимический анализ структурных соотношений в минералах группы полевых шпатов, осуществленный крупнейшим специалистом в этой области проф. У. Х. Тейлором с учетом самых последних данных. Здесь с большей полнотой, чем в других разделах книги, дана структурная характеристика этой исключительно важной и весьма сложной минеральной группы. С большой объективностью и исчерпывающей полнотой рассмотрены структуры отдельных представителей группы, природа изоморфных замещений в них и весьма важный вопрос о характере упорядоченности кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров в полевошпатовых структурах.

Поскольку настоящая книга представляет собой учебное пособие для студентов и молодых специалистов, а не полный справочник по структурам минералов, редактор счел излишним вносить в русский перевод какие-либо существенные дополнения и ограничился только самыми необходимыми примечаниями. При редактировании перевода мы старались сохранить стиль изложения авторов, хотя он и не полностью однотипен в отдельных разделах книги. Редактор не счел возможным вносить изменения и в названия минералов, хотя в некоторых случаях они не вполне соответствуют отечественной терминологии.

Предлагаемая вниманию советского читателя книга, несомненно, найдет широкий круг читателей как среди студенческой молодежи, так и среди специалистов-минералогов. Авторы сумели отобрать наиболее важный для минералога материал по структурам минералов и изложили его в строго научной и в то же время достаточно популярной форме. Уместно отметить, что данные по структурам минералов, которые приводятся в отечественных и зарубежных руководствах по минералогии, часто неточны и не могут служить основой для глубокого изучения структурной минералогии. Между тем этот раздел минералогии за последнее время начинает приобретать все большее значение, и без его глубокого усвоения невозможно готовить кадры минералогов и геологов на современном научном уровне. Несомненно, данная книга в известной степени восполнит этот пробел.

Очень большую помощь при переводе и редактировании книги оказал Б. Б. Звягин, которому редакция приносит свою искреннюю благодарность.

В. Франк-Каменецкий

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Нас очень обрадовало сообщение, что «Кристаллическая структура минералов» выходит в русском переводе. Мы надеемся, что наши русские коллеги—минералоги и кристаллографы—найдут эту книгу интересной и полезной.

Старший из авторов (У. Л. Брэгг) с удовольствием вспоминает, что свое первое почетное научное звание он получил в 1914 г., когда он был избран почетным членом Санкт-Петербурского минералогического общества.

Декабрь 1966 г.

У. Л. Брэгг
Г. Ф. Кларингбулл

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Один из авторов настоящей книги У. Л. Брэгг весной 1934 г. был приглашен химической лабораторией Корнуоллского университета в качестве временного профессора-лектора. Прочитанный им курс лекций не был издан, как это обычно практиковалось, поскольку вопросы, освещенные на лекциях, были достаточно полно изложены в незадолго до этого опубликованном первом томе книги «Кристаллическое состояние». К тому времени рентгеноструктурный анализ позволил выявить расположение атомов в большинстве важнейших структур минералов. Поэтому вместо прочитанного курса лекций была издана книга «Атомная структура минералов», содержащая анализ почти всех основных типов структур. Она была опубликована в феврале 1937 г. издательством Корнуоллского университета в Америке и издательством Оксфордского университета в Великобритании.

Примерно десять лет назад авторы сделали попытку пересмотреть содержание книги и привести его в соответствие с новейшими данными. Эта задача потребовала гораздо больше времени и усилий, чем первоначально предполагалось. Если в первой книге, изданной тридцать лет назад, были описаны почти все структуры минералов, расшифрованные к тому времени, то в настоящей работе просто невозможно было проанализировать всю совокупность полученных по структурам минералов данных, хотя в нее включены описания многих новых структур. Вследствие этого

авторы приводят результаты исследования структур наиболее распространенных и важных минералов, а также минералов с особенно интересными и необычными структурами, а в конце каждой главы помещают перечень всех других структур минералов, расшифрованных к концу 1963 г. Авторы надеются, что благодаря этому книга может быть использована как в качестве основного пособия для студентов, так и в качестве справочника для более квалифицированных исследователей. В первом издании были кратко рассмотрены методы рентгенографического анализа. В настоящее время они достаточно подробно описаны в ряде других работ, вследствие чего авторы нашли возможным исключить их описание из второго издания.

Авторы весьма признательны д-ру У. Г. Тейлору, согласившемуся написать главу о полевых шпатах. Д-р Тейлор внес выдающийся вклад в изучение кристаллических структур этой группы минералов; он и его ученики разрешили почти все сложные противоречия и неясности, с которыми сталкивались исследователи при изучении большинства разновидностей полевошпатовых структур.

Авторы выражают благодарность м-ру Р. Т. У. Аткинсу, мистрисс М. Левесконте и м-ру В. М. Гартону за помощь при оформлении рисунков, а также мистрисс М. И. Когей за подборку и проверку ссылок. Особую благодарность авторы выражают мисс Еве Фиджер за предварительную работу по подготовке списка всех определенных к настоящему времени кристаллических структур минералов, который позволил сделать содержание книги достаточно полным, за проверку ссылок и данных по элементарным ячейкам во время правки корректуры и, наконец, за составление указателя. Авторы признательны также м-ру А. У. Реди и м-ру Х. Гадевей из фирмы «Белл энд Санз» за их неизменную помощь, советы и поддержку.

У. Л. Брэгг

Сентябрь 1964 г. *Г. Ф. Кларингбулл*

Примечание к главе 14. При написании настоящей главы в январе 1962 г. передо мной стояла задача не только дать общий обзор основных особенностей полевошпатовых структур, выявленных к этому времени, но также описать и проанализировать наиболее важные характеристики этих структур, полученные в результате точного анализа мельчайших деталей, отличающих одну полевошпатовую структуру от другой. Эта задача могла быть осуществлена лишь благодаря тесному сотрудничеству многочисленных исследователей, занимающихся изучением структур полевых шпатов. Многие ученые любезно позволили мне использовать результаты их исследований, еще не опубликованные ко времени написания книги. В связи с этим я выражаю глубокую благодарность д-ру С. У. Бейли, д-ру С. Г. Флиту, д-ру Р. Гею, д-ру Дж. Б. Джонесу, д-ру К. Дж. И. Кемпстеру, д-ру И. У. Радословичу, д-ру Р. Х. Риббе и д-ру Э. Д. Мегоу. Я должен поблагодарить всех своих коллег за предварительное прочтение текста, во время которого было сделано много ценных замечаний, способствовавших его улучшению.

У. Г. Тейлор

Примечания к тексту. Основные кристаллографические данные для минералов, рассматриваемых в гл. 3—16, приводятся в обычном стандартном виде, как это показано ниже:

Азурит, $Cu(OH)_2(CO_3)_2$		Моноклинный
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	a	5,00 Å
Z = 2	b	5,85 Å β 92° 20′
	c	10,35 Å

Символ пространственной группы дается по Шенфлису, а также в современных международных обозначениях. При использовании последних в случае ромбической и моноклинной сингоний символ пространственной группы привязывается к выбранной установке элементарной ячейки. Символы пространственных групп при ином выборе осей приведены в в приложении (стр. 377). Символ Z означает число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Для моноклинной сингонии ось b всегда располагается под прямым углом к двум другим кристаллографическим осям a и c. Для минералов ромбической сингонии обычно используются первоначально выбранные при описании структуры направления осей, хотя для некоторых хорошо известных минералов сохранены и классические морфологические направления осей.

Размеры элементарных ячеек иногда изменены по сравнению со значениями, приведенными в первоначальных описаниях структуры с учетом наилучших имеющихся в настоящее время данных. Размеры элементарных ячеек, за некоторым исключением, произвольно округляются до второго знака после запятой.

Примечания к рисункам. В проекциях структур высоты атомов измеряются относительно нижней грани элементарной ячейки в направлении оси, вдоль которой берется проекция; их значения даются в сотых долях соответствующего ребра элементарной ячейки. Так, атом, расположенный на нижней грани элементарной ячейки, имеет высоту 0, а на верхней грани — высоту 100. Это сделано с целью воспроизведения хотя бы грубой модели структуры. Приведенные высоты соответствуют высотам над

плоскостью рисунка лишь в том случае, когда грань элементарной ячейки перпендикулярна оси проекции.

Литература. Основным критерием при выборе литературы по структурам минералов, не рассмотренным в основном тексте книги и перечисленным в конце глав, служило наличие в рекомендуемых источниках координат по крайней мере некоторых атомов. Формульная единица для каждого минерала заключена в квадратные скобки, перед которыми поставлено значение Z. В этих списках приведены лишь самые последние работы, однако при их выборе учитывалось наличие в них ссылок на более ранние источники.

ГЛАВА 1

Геометрия кристаллических решеток

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нет особой необходимости, как это было при написании «Атомной структуры минералов» (Bragg, 1937), подчеркивать важность симметрии расположения атомов по сравнению с внешней симметрией кристалла. В большинстве современных руководств по минералогии этот вопрос освещен достаточно полно, а в ряде работ минералы вообще классифицируются по структурным признакам. Тем не менее здесь приведены некоторые общие положения, касающиеся пространственной геометрии кристаллов; это поможет читателю, мало знакомому с этими вопросами, разобраться в описаниях кристаллических структур.

Основные используемые понятия — это пространственная решетка, точечная группа симметрии и пространственная группа симметрии.

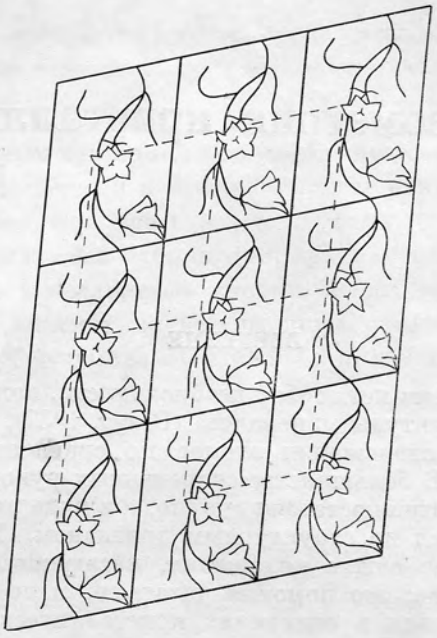
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА

Кристалл может быть полностью охарактеризован своей структурой. Атомы в кристалле располагаются по определенному мотиву, так что одна и та же конфигурация в нем через равные интервалы повторяется во всех трех измерениях.

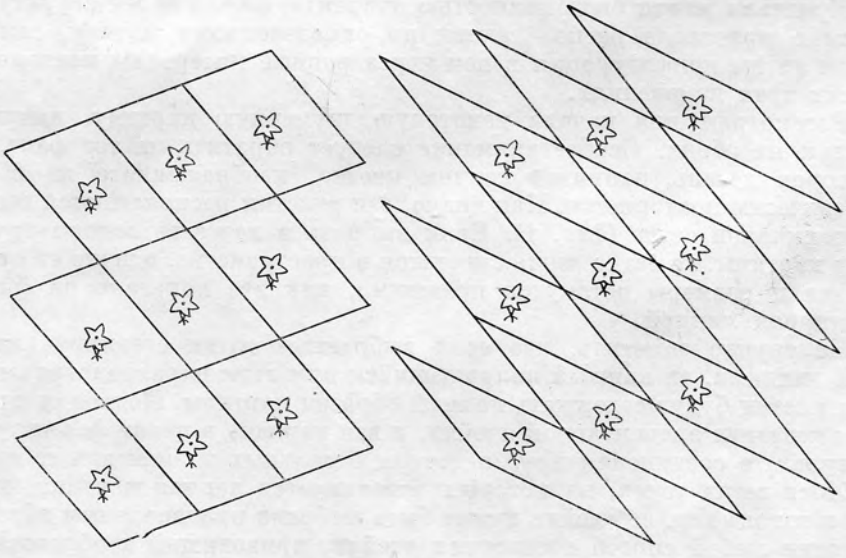
Рассмотрим для начала некоторую двумерную картину, например рисунок на обоях. Особое внимание следует обратить на тот факт, что некоторая деталь, например кончик цветка, изображенного на обоях, периодически повторяется. Как видно, эти участки располагаются согласно правильной сетке (фиг. 1). Если выбрать в качестве основы другую точку картины, то сетка лишь сместится в пространстве, однако ее ориентировка и размеры останутся прежними, как это показано на фигуре пунктирной линией.

Не трудно заметить, что если выбранные точки соединить между собой линиями, то каждый получающийся при этом параллелограмм или ячейка сетки будут содержать полный образец картины. Подобная ячейка носит название элементарной ячейки, и вся картина в целом формируется в результате соединения друг с другом отдельных элементарных ячеек.

Хотя сетка точек, на которых основывается данная картина, имеет один и тот же вид, ее ячейка может быть выбрана произвольным образом. Пригоден любой способ построения ячейки, приводящий к образованию ячеек, характеризующихся расположением соответственных точек по вершинам и не содержащих других таких точек внутри ячеек. Образованные таким образом элементарные ячейки сходны в том отношении, что содержат образец рисунка и имеют одну и ту же площадь. На фиг. 2 показаны два различных способа выбора ячеек для одной и той же картины.



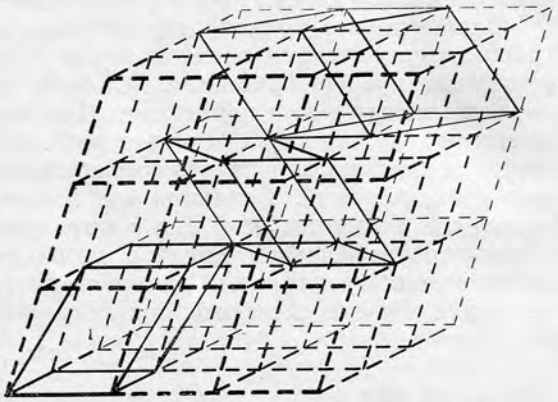
Ф и г. 1. Двумерная картина.



Ф и г. 2. Различные способы выбора элементарных ячеек, содержащих повторяющийся фрагмент картины.

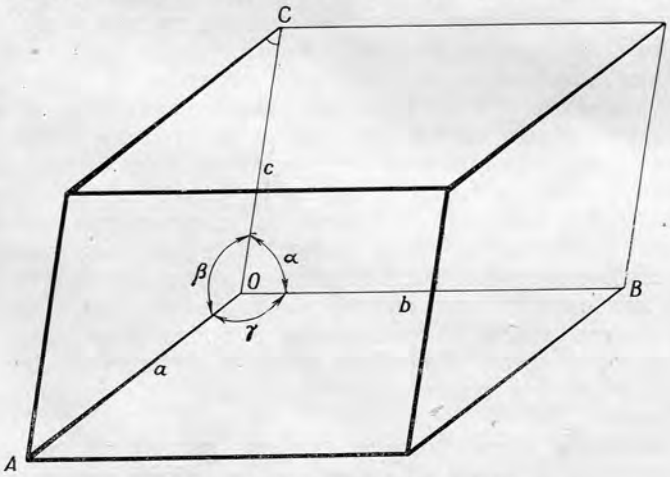
Для упрощения рисунка используется лишь часть фиг. 1, однако совершенно очевидно, что любая другая часть этой фигуры может быть включена лишь однажды в каждую из ячеек.

В трехмерных картинах, и в частности в кристаллических структурах, совокупность точек, согласно которой картина повторяется, носит название пространственной решетки. На фиг. 3 показан такой мотив



Фиг. 3. Пространственная решетка. Показаны различные способы выбора элементарной ячейки.

распределения точек в пространстве. При соединении этих точек все пространство разбивается на серию элементарных ячеек в виде параллелепипедов; каждая из них содержит полный фрагмент картины. Структура в целом формируется путем укладки грани к грани элементарных ячеек.



Фиг. 4. Элементарная ячейка.

При одной и той же пространственной решетке параллелепипеды повторяемости могут быть выбраны произвольным образом. На фиг. 3 показаны различные возможности такого выбора ячейки. Объем получаемых при этом элементарных ячеек остается постоянным независимо от способа их построения.

На практике выбор элементарной ячейки для данной структуры, хотя и может быть осуществлен произвольно, обычно определяется требованиями удобства рассмотрения структуры и соответствия выбранной

элементарной ячейки симметрии структуры. Элементарная ячейка полностью характеризуется длинами ее ребер a, b и c и углами α, β и γ, заключенными между ними (фиг. 4). Ребра элементарной ячейки определяют трансляцию структуры во всех трех направлениях. Так, исходя из любой точки структуры в направлении любого ребра элементарной ячейки или любой комбинации ее ребер, мы попадаем в точку, где относительное расположение атомов имеет ту же форму и ориентировку, что и в исходной точке.

Элементарные трансляции структуры соответствуют классическим кристаллографическим осям, которые используются для индицирования различных граней кристалла. Однако следует отметить одно важное различие между этими понятиями. При индицировании граней кристалла мы имеем дело лишь с их относительной ориентировкой. Поэтому в данном случае достаточно определить только отношение между длинами кристаллографических осей. Величина оси b при этом условно принимается за единицу, а величины осей a и c выражаются через отношения к оси b. В рентгенографическом анализе необходимо измерять действительную длину осевых трансляций. Так, например, для ромбического кристалла арагонита морфологическое кристаллографическое отношение осей равно

$$a:b:c = 0{,}623:1:0{,}721,$$

в то время как рентгенографически установлено, что

$$a = 4{,}94,\ b = 7{,}94,\ c = 5{,}72\text{Å}.$$

ЗАКОН РАЦИОНАЛЬНЫХ ИНДЕКСОВ

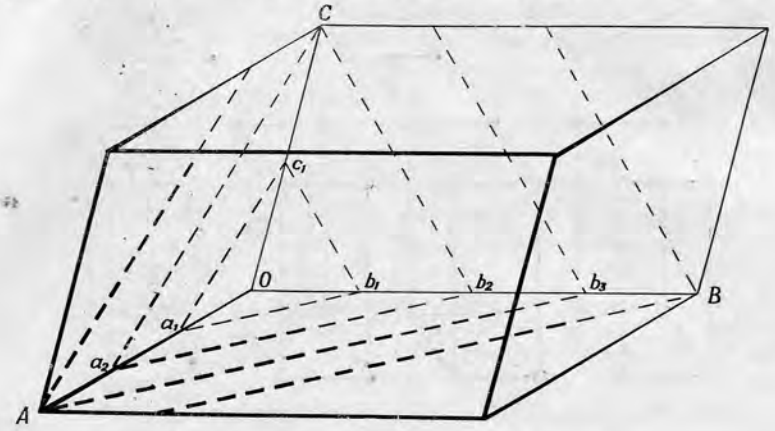
Если две точки решетки соединены прямой линией и эта линия продолжена, то она проходит через ряд равноотстоящих друг от друга точек. Это вполне закономерно, поскольку при переходе от первой точки ко второй мы попадаем в структурное окружение, аналогичное окружению исходной точки; поэтому за ней на равном расстоянии должна располагаться третья точка, аналогичная первым двум. Таким же образом, если соединить какую-нибудь точку с двумя другими точками решетки, не лежащими на одной прямой, то плоскость, содержащая эти три точки, пройдет через правильную сетку точек. В пространственной решетке можно провести бесконечное число подобных рядов-линий и сеток-плоскостей. Причем наиболее простым способам построения будет соответствовать бóльшая плотность точек по сравнению с более сложными способами построения рядов и сеток. Подобные ряды и сетки точек можно видеть на фиг. 3 в виде ребер и плоскостей различным образом выбранных элементарных ячеек.

Если принять первую точку в качестве начальной, то координаты любой другой точки решетки по отношению к ребрам элементарной ячейки, рассматриваемые как координатные оси, будут равны ua, vb, wc, где u, v и w — целые числа. Линия, соединяющая эту точку с началом координат, является осью зоны $[uvw]$.

Плоскости задаются в пространстве следующим образом. Пусть пунктирные линии на фиг. 5 представляют собой серию параллельных равноотстоящих плоских сеток. Одна из подобных плоскостей проходит через O, за ней следует плоскость $a_1b_1c_1$, затем плоскость $a_2b_2c_2$ и т. д. Так как обе точки O и A должны лежать в двух плоскостях этой серии, то ось OA должна быть разделена всей последовательностью этих плоскостей на h равных частей, где h — любое целое число. Аналогичным образом,

ось OB разделится на k, а ось OC — на l равных частей. На фиг. 5 h, k и l равны соответственно 3, 4 и 2. Набор подобных плоскостей обозначается индексами (hkl) в круглых скобках в отличие от индексов зоны $[uvw]$, заключенных в квадратные скобки.

В этом заключается объяснение справедливости основного закона кристаллографии — *закона рациональных индексов*. Руководствуясь внешней формой кристалла, кристаллограф выбирает три непараллельные



Ф и г. 5. Закон рациональных индексов.

грани кристалла, пересечения которых дают направления кристаллографических осей OA, OB, OC. Четвертая грань выбирается в качестве единичной плоскости и обозначается индексом (111). Она отсекает на выбранных осях отрезки, пропорциональные a, b, c. При этом выяснилось, что *грани кристалла параллельны плоскостям, отсекающим на осях отрезки* a/h, b/k и c/l, где h, k и l — *небольшие целые числа*. Это обусловлено тем фактом, что внешние грани кристалла параллельны сеткам пространственной решетки с наибольшей плотностью расположения узлов.

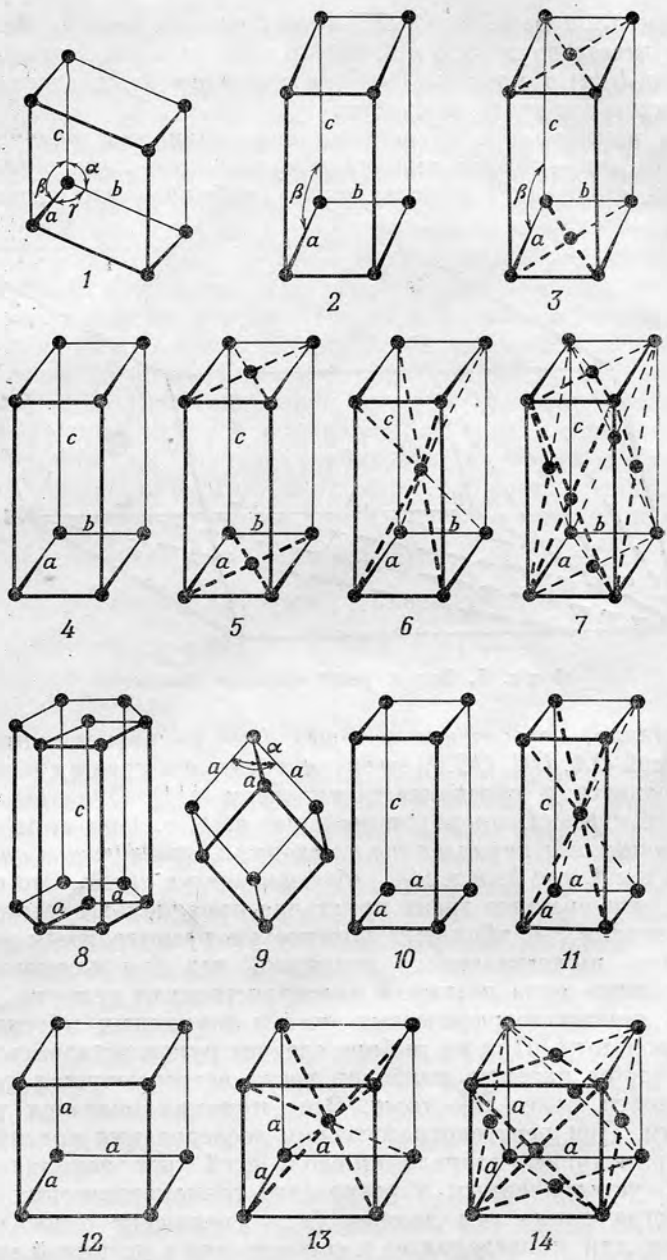
Из всего вышесказанного очевидно, что для каждого кристалла существует лишь одна истинная пространственная решетка, в то время как выбор кристаллографических осей и единичных плоскостей может быть произвольным. При их выборе следует руководствоваться лишь тем условием, чтобы индексы наиболее часто встречающихся граней были по возможности более простыми. Этот принцип оказался удивительно эффективным. При рентгенографическом исследовании кристалла обычно истинные примитивные трансляции вдоль осей пропорциональны отношениям осей, установленным в результате гониометрических измерений. Однако иногда длина оси должна быть уменьшена вдвое или, наоборот, удвоена для приведения ее в соответствие с истинной элементарной ячейкой.

ЧЕТЫРНАДЦАТЬ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РЕШЕТОК

Пространственная решетка в общей форме характеризуется тремя неравными осями a, b, c и заключенными между ними углами α, β и γ, которые не являются прямыми. Однако большинство кристаллов характеризуется пространственными решетками, обладающими определенной

Научная библиотека им. Горького МГУ

7047-25-67



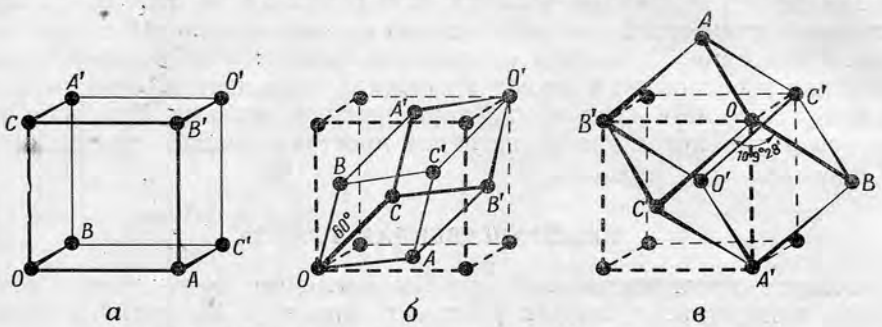
Ф и г. 6. Четырнадцать пространственных решеток.

1 — триклинная; *2*, *3* — моноклинные; *4*, *5*, *6*, *7* — ромбические; *8* — гексагональная; *9* — ромбоэдрическая; *10*, *11* — тетрагональные; *12*, *13*, *14* — кубические.

симметрией. Так, например, пространственная решетка с тремя равными осями, расположенными под прямым углом друг к другу, отвечает кубической симметрии.

При рассмотрении различных возможных пространственных решеток можно установить, что имеется всего четырнадцать различных типов

пространственных решеток (фиг. 6). Впервые это было показано Огюстом Браве в 1848 г. Не все изображенные на фиг. 6 решетки являются примитивными; так, решетки 1, 2, 4, 8, 9, 10 и 12 примитивны, а остальные содержат дополнительные узлы решетки. На примере кубических решеток можно видеть, что решетка 12 примитивна, решетка 13 обладает дополнительным узлом в центре куба, а решетка 14 имеет четыре дополнительных узла в центрах граней куба. Рассматривая решетки, обладающие равными ребрами OA, OB и OC, составляющими одинаковые углы друг с другом, можно убедиться, что структура будет характеризоваться кубической



Ф и г. 7. Три типа кубических пространственных решеток.
Формы *б* и *в* могут быть получены из формы *а* соответственно путем растяжения или сжатия последней вдоль диагонального направления OO'.

симметрией не только в том случае, когда эти углы равны 90°, но также и тогда, когда они равны 60° или 109°28′. Это изображено на фиг. 7, причем примитивная ячейка для каждого случая показана сплошными линиями, а дополнительные узлы соединены пунктирными линиями с целью показать кубическую форму решетки. На фиг. 7, *б* представлена гранецентрированная кубическая решетка 14, а на фиг. 7, *в*—объемноцентрированная кубическая решетка 13. Проба разных вариантов показывает, что для кубической симметрии возможны только эти три типа пространственных решеток. Рассмотрение других возможностей построения пространственных решеток приводит к двум тетрагональным, одной ромбоэдрической, одной гексагональной, четырем ромбическим, двум моноклинным и одной триклинной решеткам.

ТОЧЕЧНАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ

Точечная группа симметрии представляет собой группу элементов симметрии, характеризующую один из тридцати двух классов кристаллов. К кубической сингонии, например, относятся пять подобных классов. Наиболее высокосимметричная группа кубической сингонии представлена кристаллами флюорита, шпинели, галита и галенита, обладающими следующими элементами симметрии:

a. Оси четвертого порядка	[100]
b. Оси третьего порядка	[111]
c. Оси второго порядка	[110]
d. Плоскости симметрии	{100}
e. Плоскости симметрии	{110}
f. Центр симметрии	

В остальных классах кристаллов некоторые из этих элементов симметрии отсутствуют. Голоаксиальный класс, для которого в настоящее время еще не найдено примеров среди кристаллов, обладает элементами симметрии a, b и c, однако элементы d, e и f в нем отсутствуют. Цинковая обманка и тетраэдрит характеризуются элементами симметрии b, c и e, в то время как a в них заменен инверсионными осями четвертого порядка. Пирит обладает элементами симметрии b, d и f, а a в нем заменен на оси симметрии второго порядка. Ульманит имеет только элементы симметрии b и оси второго порядка [100].

Все пространственные решетки, изображенные на фиг. 6, обладают наивысшей симметрией соответствующих им систем, к которым они относятся. Симметрия 32 классов кристаллов выводится на основе точечной симметрии расположения атомов в пределах элементарной ячейки. Совокупность элементов симметрии, характеризующих всю пространственную решетку в целом, носит название пространственной группы.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ГРУППА

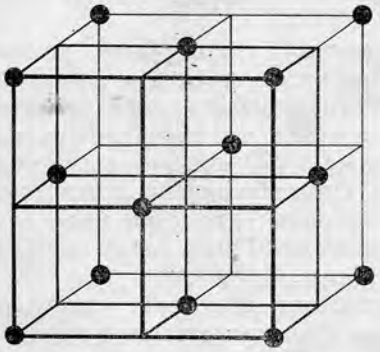
Понятие пространственной группы нагляднее всего можно объяснить на конкретных примерах реальных структур. На фиг. 8 представлена очень простая структура меди, в которой атомы располагаются по закону кубической гранецентрированной решетки. Этот мотив, будучи бесконечно продолженным, характеризуется определенным пространственным сочетанием элементов симметрии. Поворот структуры на 90° вокруг оси [100], проходящей через каждый атом меди, приведет, например, к ее полному совмещению с самой собой. В действительности все виды симметрии, перечисленные в предыдущем разделе, повторяются у каждого атома меди, равно как и у каждой другой точки структуры. В своей совокупности элементы симметрии образуют некоторое пространственное сочетание, на котором основывается вся структура. Если мы поместим отдельный атом меди в любую точку полученной пространственной решетки, то он размножится элементами симметрии с образованием полного мотива структуры. Весь набор элементов симметрии носит название пространственной группы.

Мы можем сравнить эти элементы симметрии с зеркалами в калейдоскопе. Калейдоскоп, как известно, состоит из трех полосок зеркал, соединенных между собой в призму, с сечением в виде равностороннего треугольника. Набор бусинок и других предметов, помещенный в одном конце калейдоскопа, рассматривается через расположенный с другой стороны окуляр. Изображение представляет собой размноженную всеми зеркалами симметричную картину.

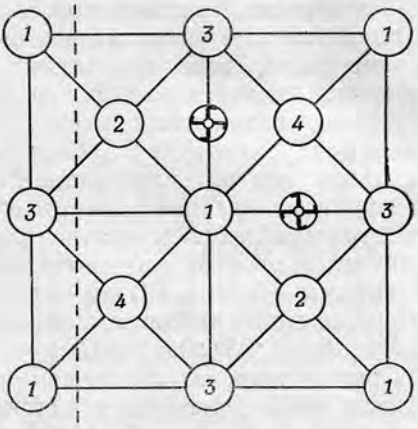
Симметрия кристалла, как целого, т. е. его точечная группа, выводится из симметрии, отвечающей ему пространственной группы. Однако совершенно очевидно, что кристаллу с определенной точечной группой могут отвечать несколько различных пространственных групп. На фиг. 9, например, представлена структура алмаза. Медь и алмаз принадлежат к одному и тому же (голоэдрическому) кубическому классу. Однако структура алмаза не содержит поворотных осей четвертого порядка. Она имеет винтовые оси четвертого порядка, из которых две показаны на фигуре. Они переводят атом 1 в 2, 2 в 3, 3 в 4 и т. д. Аналогичным образом в этой структуре отсутствуют плоскости зеркального отражения, но имеются плоскости скользящего отражения (пунктирная

линия), параллельные (001). Атом 1 отражается в этой плоскости и одновременно смещается на половину трансляции до совпадения с атомом 2; атом 2 в свою очередь переходит в атом 3 и т. д.

Возможность существования в структуре винтовых осей и плоскостей скользящего отражения, помимо поворотных осей и плоскостей зеркального отражения, обусловливает большое число пространственных групп. Точечная группа может включать только поворотные оси и плоскости зеркального отражения, так как, согласно определению,



Фиг. 8. Расположение атомов в кристалле меди (кубическая гранецентрированная решетка).



Фиг. 9. Плоскости скользящего отражения и винтовые оси в структуре алмаза.

Атомы, отмеченные цифрой 1, располагаются на нижней грани кубической элементарной ячейки и вновь повторяются на ее верхней грани. Если ребро куба обозначить через a, то атомы, отмеченные цифрами 2, 3 и 4, будут располагаться на высотах $a/4$, $a/2$, $3a/4$ соответственно.

все характеризующие ее элементы симметрии оставляют одну центральную точку неподвижной, в связи с чем трансляции невозможны. При переходе к пространственной группе результатом симметричных преобразований может явиться не только совпадение структуры с самой собой (как это должно быть в случае точечной группы), но и перевод ее в новое положение, связанное с первоначальным одной из примитивных трансляций. Благодаря этому поворот вокруг оси может сопровождаться трансляцией вдоль этой оси (винтовая ось), а отражение в плоскости — трансляцией в направлении, параллельном этой плоскости (плоскость скользящего отражения). Величина трансляции должна быть такова, чтобы после полного поворота или повторного отражения сумма трансляций приводила к переходу одной точки решетки в другую.

Если структура обладает винтовой осью, то точечная группа содержит соответствующую поворотную ось. На макроскопических свойствах кристалла не отражаются различия между винтовым и простым поворотом. Аналогичным образом как плоскости зеркального отражения, так и плоскости скользящего отражения соответствуют плоскостям зеркального отражения в точечной группе. Трансляция, сопровождающая поворот или отражение, не оказывает влияние на симметрию кристалла в целом.

Мы уже рассмотрели в качестве примера две различные пространственные группы, соответствующие одной и той же голоэдрической точечной группе. В действительности голоэдрическому кубическому классу

отвечает в общей сложности десять пространственных групп. Другим классам кристаллов также соответствует по нескольку пространственных групп. Совершенно очевидно, что пространственная группа отражает свойства решетки, а не отдельного кристалла. Число пространственных групп ограниченно, так же как и число классов кристаллов. Пространственная группа может быть определена как пространственная совокупность плоскостей зеркального отражения, плоскостей скользящего отражения, поворотных и винтовых осей, инверсионных осей и центров симметрии, выявляемых в пространственной решетке. При этом все симметричные операции взаимосогласованы таким образом, что каждая операция, или трансляция, приводит к самосовмещению всех остальных симметричных операций.

Задача нахождения всех пространственных групп была решена независимо друг от друга Федоровым, Шенфлисом и Барлоу, которые установили, что их число равно 230. Пространственная группа является более фундаментальной характеристикой кристалла, чем точечная группа. В рентгенографическом анализе мы имеем дело с 230 пространственными группами, а не с 32 классами кристаллов. Определение пространственной группы — важный этап структурного анализа; для этой цели служат специальные таблицы, например *International Tables for X-ray Crystallography*, 1; *Symmetry Groups*, Kynoch Press, 1952 [1].

Приведенные в настоящей книге описания структур минералов содержат много примеров взаимосвязи между пространственной группой симметрии и симметрией кристалла в целом. Так, пирит и цинковая обманка являются примерами низших классов кубической системы. Для выявления подобных взаимоотношений студентам можно рекомендовать структуры берилла и апатита гексагональной, рутила и мелилита тетрагональной, кальцита и фенакита ромбоэдрической, арагонита, гемиморфита и барита ромбической, диопсида моноклинной и кианита триклинной сингоний.

СИМВОЛЫ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

Первоначально символы пространственных групп давались в обозначениях Шенфлиса. Он обозначил каждую точечную группу определенным символом, например моноклинную голоэдрическую — C_{2h}, а кубическую голоэдрическую — O_h. Пространственная группа внутри каждого класса выделялась с помощью особого индекса, например C_{2h}^1, C_{2h}^2, C_{2h}^3, C_{2h}^4, C_{2h}^5 и C_{2h}^6.

Германом и Могеном был предложен другой способ обозначения пространственных групп, более удобный для описания структуры. В настоящее время он широко используется исследователями всех стран. При этом символы пространственных групп полностью отражают пространственную симметрию кристалла и однозначно определяют его ориентировку, т. е. соответствие между осями пространственной группы и осями a, b и c.

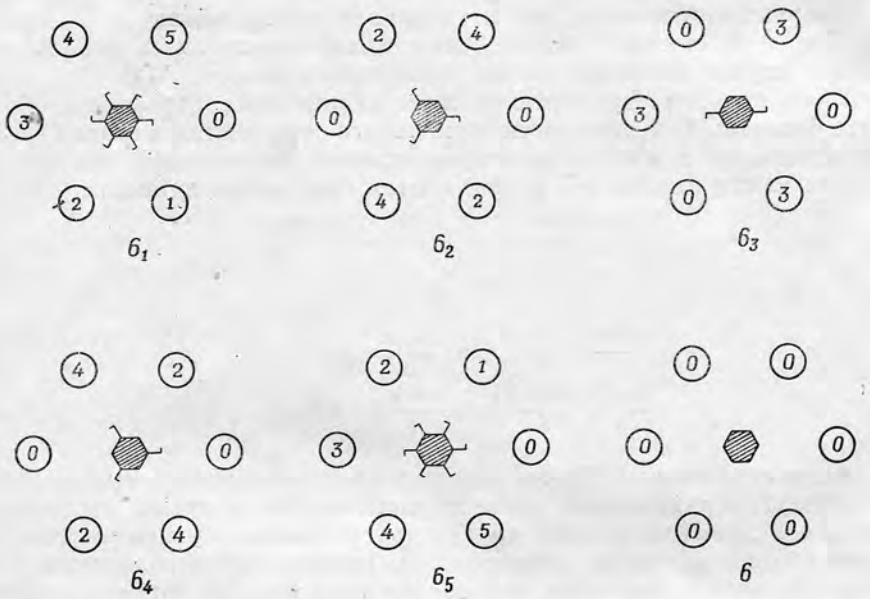
Символ пространственной группы включает определенный набор букв и чисел. Первой в символе ставится буква, обозначающая тип решетки Браве. Буква P служит для обозначения примитивной решетки;

---

[1] См. также Федоров Е. С., Симметрия кристаллов, Изд. АН СССР, 1949; Копцик В. А., Шубниковские группы, Изд. МГУ, 1966.— *Прим. ред.*

A, B и C обозначают решетки, центрированные по граням (100), (010) и (001) соответственно, F — решетку, центрированную по всем граням, а I — объемноцентрированную решетку. R используется для обозначения ромбоэдрической решетки, которая может быть рассмотрена как особый случай примитивной решетки P.

Следующая за первой буквой цифра характеризует главную ось симметрии кристалла, если таковая имеется. Когда перпендикулярно этой оси проходит плоскость симметрии, то непосредственно за обозначением оси ставится буква, обозначающая эту плоскость, например $2/m$,



Фиг. 10. Гексагональные винтовые оси 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5 и поворотная ось шестого порядка $\bar{6}$.

$3/m$, $4/m$, $6/m$. Так, символ $P2/m$ относится к примитивной ячейке с осью симметрии второго порядка и проходящей перпендикулярно этой оси плоскостью зеркального отражения, в связи с чем решетка обладает моноклинной симметрией. Следующими в символе пространственной группы ставятся второстепенные оси, перпендикулярные основной оси, или плоскости симметрии, параллельные этой оси. Набор содержащихся в символе пространственной группы элементов симметрии должен быть минимально необходимым для полного задания симметрии кристалла.

Для обозначения разнообразных осей симметрии служат вполне определенные символы. Так, простая поворотная ось обозначается одной цифрой, например 6, 4, 3, 2. Инверсионные поворотные оси, поворачивающие структуру на часть полного поворота и затем отражающие ее в определенной точке оси, обозначаются как $\bar{6}$, $\bar{4}$, $\bar{3}$, $\bar{2}$. Винтовые оси помечаются индексами при цифре, характеризующей тип оси. На фиг. 10 в качестве примера показаны пять типов гексагональных винтовых осей и простая поворотная ось шестого порядка. Цифры внутри кружочков

означают соответствующие точки, располагающиеся на различной высоте относительно плоскости рисунка. Ниже представлен полный набор различных осей симметрии:

6	6_1	6_2	6_3	6_4	6_5	и $\bar{6}$
4	4_1	4_2	4_3			» $\bar{4}$
3	3_1	3_2				» $\bar{3}$
2	2_1					» $\bar{2}$
1						» $\bar{1}$

Совершенно очевидно, что $\bar{2}$ эквивалентно отражению, а $\bar{1}$ — инверсии. Цифра 1 означает полное отсутствие симметрии и используется только в случае гемиэдрического триклинного класса.

Плоскости симметрии и плоскости скользящего отражения обозначаются буквами. Так, плоскости зеркального отражения отвечает буква m. Если отражение в плоскости сопровождается трансляцией, то для обозначения таких плоскостей используются следующие символы:

Трансляция			Символ
$a/2$			a
$b/2$			b
$c/2$			c
$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}$	или	$\frac{c+a}{2}$	n
$\frac{a+b}{4}, \frac{b+c}{4}$	или	$\frac{c+a}{4}$	d

Так, например, символ $Pmmm$ означает пространственную группу, соответствующую примитивной элементарной ячейке с тремя располагающимися под прямыми углами друг к другу плоскостями симметрии; эта пространственная группа относится к ромбическому голоэдрическому классу. Наличие в структуре поворотных осей второго порядка является следствием попарного пересечения зеркальных плоскостей симметрии. Поэтому нет необходимости помещать их в символ пространственной группы. Пространственная группа $Pnma$ также отвечает голоэдрическому ромбоэдрическому классу, поскольку она, как и предыдущая группа, содержит три совокупности плоскостей симметрии. Однако в этом случае параллельно (001) проходят плоскости n, включающие скольжение на $b/2 + c/2$ (скольжение, обозначаемое через n, в данном случае составляет $b/2 + c/2$, так как скольжение на $a/2$ в направлении, перпендикулярном этой плоскости, не имеет смысла). Параллельно (010) в этой пространственной группе проходят плоскости зеркального отражения m, а параллельно (001) — плоскости скользящего отражения a.

В моноклинной сингонии обычно выбирается примитивная элементарная ячейка с углом β, близким к 90°, и наиболее короткими осями a и c. Может быть выбрана также иная элементарная ячейка, связанная с первой таким образом, что одна из осей—a или c—сохраняется неизменной; в качестве другой оси выбирается короткая диагональ параллелограмма ac первой ячейки. При этом плоскость скользящего отражения, параллельная (010) и включающая трансляцию вдоль оси b первой ячейки, становится плоскостью диагонального скольжения n во второй элементарной ячейке.

Для каждой из структур, описанных в последующих главах, приводятся символы пространственных групп в обозначениях Шенфлиса и в стандартных обозначениях Германа — Могена. Систему обозначений нетрудно воспринять, если сравнить символы Германа — Могена с изображениями структур. Студентам, изучающим кристаллические структуры минералов, рекомендуется самостоятельно разобраться в этих вопросах, поскольку затраченные на это время и усилия впоследствии полностью окупятся. Список всех пространственных групп приводится в приложении (стр. 377).

ЛИТЕРАТУРА

Bragg W. L., 1937. Atomic Structure of Minerals, Cornell University Press.

ГЛАВА 2

Некоторые факторы, определяющие структуры минералов

1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ

Чтобы легче понять структуры минералов, описанные в последующих главах, необходимо познакомиться с некоторыми общими особенностями структур неорганических соединений, таких, как соли, силикаты и сложные окислы.

Различные типы сил связей, соединяющих атомы, обычно подразделяются на ионные, ковалентные, металлические и вандерваальсовские; однако следует помнить, что между этими четырьмя основными типами имеются переходные типы связей. В качестве примеров соединений, в которых преобладают приведенные выше типы связей, можно привести соответственно хлористый натрий, алмаз, медь и твердый аргон. Не следует забывать о том, что такая классификация типов связей является условной. Ее можно принять лишь из соображений удобства. Твердые тела, как известно, состоят из ядер атомов и электронов. В структуре, соответствующей любому твердому телу, вся система ядер и электронов отвечает минимальной потенциальной энергии. Энергия какой-либо атомной конфигурации должна вычисляться с использованием принципов квантовой механики, причем в применяемых для этой цели математических выражениях не проводится никаких различий между четырьмя типами химической связи. Эти различия проявляются в том случае, когда мы надеемся получить некоторое приближение к истине, сделав упрощающие предположения, пригодные только для рассматриваемого случая. Было выяснено, главным образом благодаря данным структурного анализа, что в неорганических соединениях, находящихся в твердом состоянии, составляющие их атомы или группы атомов можно считать связанными ионными силами. Это предполагает такое перераспределение электронов между атомами, при котором атомы не являются нейтральными, а обладают определенными положительными и отрицательными зарядами. При этом силы, связывающие отдельные ионы, представляют собой, по существу, силы электрического притяжения между противоположно заряженными частицами.

Точный расчет теплоты образования, например хлористого натрия из отдельных атомов натрия и хлора, очень сложен. Поэтому он до сих пор не осуществлен, хотя основные принципы этого расчета известны. С другой стороны, можно получить значения, находящиеся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, если принять, что хлористый натрий построен из ионов Na^+ и Cl^-. Основная доля теплоты образования хлористого натрия может быть найдена в результате подсчета электростатической энергии, высвобождающейся при соединении ионов. При этом учитывается только поправка на силы отталкивания

между ионами, которые становятся заметными при приближении ионов к конечному равновесному расстоянию между ними.

В силу всего вышесказанного мы должны отдавать себе отчет в том, что такие понятия, как «размеры ионов», «баланс электростатических зарядов» и т. п., не имеют точного значения. Тем не менее они очень важны, поскольку с их помощью можно наглядно объяснить природу той или иной структуры.

Для большинства структур минералов характерен ионный тип связи, однако в ряде случаев для объяснения таких структур необходимо привлечь понятия ковалентной, металлической и вандерваальсовской связей. Типичными примерами соединений с ковалентной связью могут служить такие молекулы, как N_2, O_2, Cl_2, образующиеся в результате соединения электроотрицательных атомов. Внешние электронные оболочки обоих атомов в подобных молекулах не заполнены, поэтому атомы отдают часть своих электронов «в общее пользование», в результате чего ядра атомов располагаются на близком расстоянии друг от друга. Об этом свидетельствует тот факт, что в ионных соединениях расстояние между соседними атомами кислорода равно примерно 2,80 Å, тогда как в молекуле O_2 оно составляет лишь 1,21 Å. Для хлора соответствующие расстояния равны 3,62 Å ($Cl^- — Cl^-$) и 1,99 Å (Cl_2). Связи между атомами в молекулярных соединениях возникают в строго определенных направлениях, как если бы атомы были жестко связаны в соответствующих точках. Связь между атомами в сульфидах имеет, по существу, ковалентный характер. Структуру металла можно себе представить как совокупность положительных ионов в непрерывном море легко отделяемых валентных электронов, удерживаемых всеми ионами металла. Подобная структурная конфигурация благоприятствует нахождению общих электронов в полосах с низкой энергией. В металлических соединениях химическая связь осуществляется не столько между отдельными составляющими металлами, сколько между всеми положительными ионами металлов, с одной стороны, и отрицательными валентными электронами — с другой. Вандерваальсовские связи представлены силами, удерживающими вместе атомы инертных газов. Когда атомы аргона приближаются друг к другу, возможно возникновение такого энергетического состояния, которое несколько ниже по энергии, чем суммы энергетических состояний атомов, находящихся на большем расстоянии друг от друга, в соответствии с чем слабые силы притяжения будут удерживать эти атомы вместе.

РАЗМЕРЫ ИОНОВ

Атом не имеет жестких границ. Другими словами, вокруг ядра невозможно провести некую сферу, которая охватила бы все электроны, связанные с ядром. Однако при сближении двух ионов силы отталкивания между ними, препятствующие их дальнейшему сближению, резко возрастают вблизи определенного значения межатомного расстояния. С этой точки зрения ионы могут рассматриваться как соприкасающиеся сферы с характерным для каждого иона радиусом. Можно составить такой список ионных радиусов, в котором межатомные расстояния в различных соединениях почти во всех случаях приблизительно равны сумме радиусов каждой пары ионов. Ошибка при этом составляет примерно

0,1 Å. Этот приблизительный аддитивный закон в значительной степени упрощает наши представления об ионных соединениях. Величины ионных радиусов были впервые рассчитаны Брэггом (Bragg, 1920), однако они включали ошибочный ряд данных. Васастьерна (Wasastjerna, 1923) исправил величины этих радиусов. Полученные им значения согласуются (в пределах $\pm 0{,}10$ Å) с эмпирическими данными, приведенными в табл. 1 и взятыми из работы Паулинга (Pauling, 1960). Исследования Васастьерны были в значительной мере продолжены Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1924), однако полученные им значения ионных радиусов выведены на основе величины 1,32 Å для радиуса O^{-2}, в то время как приведенные в табл. 1 величины относятся к значению этого радиуса 1,40 Å.

Таблица 1

Ионные (кристаллические) радиусы, Å

−2	−1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
		He	Li	Be	B	C	N	
			0,60	0,31	0,20	0,15	0,11	
O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S
1,40	1,36		0,95	0,65	0,50	0,41	0,34	0,29
S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
1,84	1,81		1,33	0,99	0,81	0,68	0,59	0,52
			Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
			0,96	0,74	0,62	0,53	0,47	0,42
Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo
1,98	1,95		1,48	1,13	0,93	0,80	0,70	0,62
			Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
			1,26	0,97	0,81	0,71	0,62	0,56
Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce		
2,21	2,16		1,69	1,35	1,15	1,01		
			Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
			1,37	1,10	0,95	0,84	0,74	

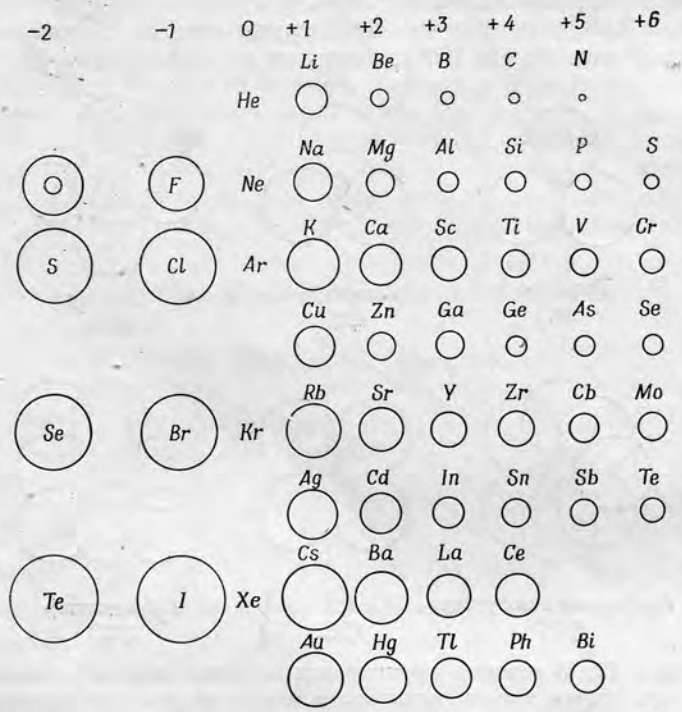
Ионные радиусы некоторых других элементов, часто встречающихся в минералах, Å

Двухвалентные	Mn 0,80	Fe 0,76	Co 0,74	Ni 0,72	Pb 1,20
Трехвалентные	Cr 0,69	Mn 0,66	Fe 0,64		
Четырехвалентные	V 0,60	Th 1,14			

Следует учитывать тот факт, что размеры иона зависят от его окружения, т. е. от природы и числа окружающих его ионов. Ионные радиусы, приведенные в табл. 1, отвечают только кристаллам с ионной связью и в точности соответствуют лишь такой конфигурации атомов, в которой как катионы, так и анионы имеют в ближайшем окружении шесть ионов. В случае силикатов, например, длина связи кремний — кислород, составляющая около 1,6 Å, значительно меньше суммы ионных радиусов, приведенных для этих элементов в таблице. Это объясняется тем, что кремний-кислородная связь является по характеру частично ионной, а частично ковалентной.

Приведенный в табл. 1 список значений ионных радиусов, особо важных в применении к структурам минералов, выявляет ту важную для структуры минералов особенность, что ион кислорода имеет боль-

шой размер по сравнению с размерами таких обычных катионов, как Na, Mg, Fe, Al и Si. Кислород является преобладающим анионом в большинстве минералов. Размеры его настолько велики по сравнению с размерами других ионов, что общая упаковка ионов в структуре определяется главным образом упаковкой ионов кислорода, в то время как катионы металлов располагаются в пустотах этой упаковки. Среднее расстояние между центрами ближайших атомов кислорода равно примерно 2,8 Å. Это расстояние доминирует в структуре и определяет в основном ее масштаб. Относительные размеры некоторых ионов показаны на фиг. 11.



Ф и г. 11. Относительные размеры некоторых ионов (масштаб 1 Å = 3 *мм*).

Весьма своеобразна роль водорода. Все остальные атомы обладают таким строением, что лишь внешняя их часть подвержена воздействию межатомных связей. В атоме же водорода единственный электрон так слабо связан с ядром, что он полностью теряет свою индивидуальность в структуре, содержащей другие атомы. Нельзя поэтому рассматривать водород как пространственно протяженный ион. Он скорее представляет собой безразмерный центр положительного заряда, внедренный в структуру и изменяющий ее. Так, например, группа $(OH)^-$ ведет себя аналогично иону F^-. Водород полностью внедряется в атом кислорода, и вся группа является вследствие этого почти полностью сферически симметричной. Аналогичным образом $(NH_4)^+$ ведет себя подобно Rb^+.

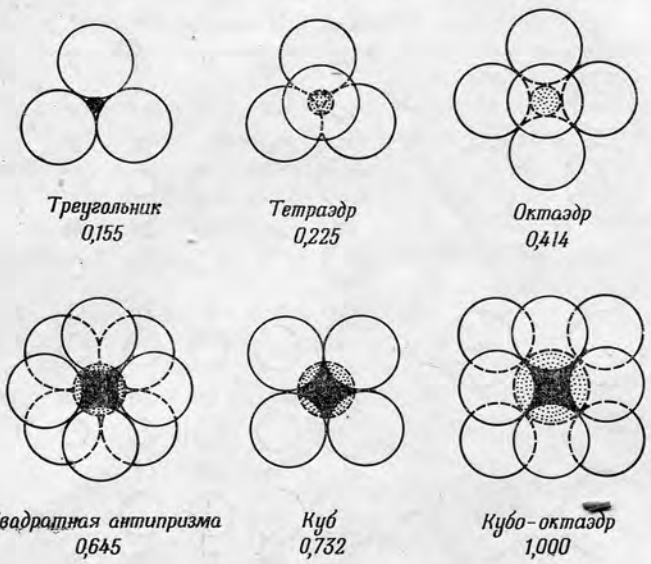
В структурах кислых солей и кислот водород выступает совсем в иной роли. Здесь он служит связующим звеном между двумя атомами кислорода и принадлежит в равной степени обоим атомам. Другими словами, можно представить себе, что водород является настолько малым

катионом, что его координационное окружение состоит только из двух атомов кислорода.

Имеются указания и на наличие других типов водородной связи, как, например, в $Al(OH)_2$. Эта оригинальная структура будет описана ниже.

КООРДИНАЦИЯ ИОНОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Небольшие катионы в структурах неорганических соединений обычно окружены несколькими ионами кислорода или другими анионами, расположенными упорядоченным образом. В простейших структурах, таких, как NaCl или ZnS, регулярность этих групп связана с симметрией структуры. Каждый ион Na^+ в NaCl окружен шестью ионами Cl^-, а каждый



Фиг. 12. Некоторые группировки анионов вокруг катиона.
Для каждого случая указано минимальное отношение радиусов (катион : анион).

Cl^- в свою очередь окружен шестью ионами Na^+. Таким образом, структура NaCl характеризуется шестерной координацией как катионов, так и анионов (фиг. 23). Точно так же в ZnS координация как катионов, так и анионов является четверной и все координационные группы представлены тетраэдрами (фиг. 33). В структуре CaF_2 каждый Ca^{+2} окружен восьмью ионами F^-, расположенными в вершинах куба, а каждый F^- — четырьмя ионами Ca^{+2}, расположенными в вершинах тетраэдра. Эта структура обладает координацией 8 : 4 (фиг. 22).

Рассмотрим очень важное свойство кристаллических структур, заключающееся в том, что правильные группировки анионов вокруг катионов сохраняются, даже если они не согласуются с симметрией. Это объясняется тем, что анионы обычно обладают близкими размерами (так как они почти во всех случаях представлены ионами O^{-2}, OH^- или F^-, имеющими одинаковые радиусы) и эти размеры значительно превышают размеры катионов. Анионы, как правило, концентрируются вокруг катиона настолько плотно, насколько это возможно, а группа тесно сопри-

касающихся, равных по объему сфер, естественно, обладает правильной формой и может содержать внутри маленький катион, находящийся в центре группировки (фиг. 12). Напротив, правильное расположение катионов вокруг каждого аниона не является столь обычным, так как маленькие катионы в структурах не соприкасаются друг с другом, т. е. находятся друг от друга на значительно больших расстояниях, чем сумма их ионных радиусов. Кроме того, почти во всех структурах, за исключением самых простейших, они представлены разнородными атомами.

Большинство структур, рассматриваемых в настоящей книге, представляет много примеров подобных правильных групп. Наиболее часто встречаются группировки из шести атомов, располагающихся в вершинах октаэдра, или из четырех атомов, располагающихся в вершинах тетраэдра. В кристаллах с низкой симметрией эти многогранники не являются совершенно правильными, однако в идеальных моделях они могут рассматриваться как правильные.

Следует отметить, что, как правило, для каждого катиона характерно определенное число окружающих его атомов кислорода. В общем случае чем меньше катион, тем меньше число окружающих его ионов кислорода. Ниже перечислены типичные координационные группы из атомов кислорода.

а. Три атома кислорода по углам равностороннего треугольника

Бор

б. Четыре атома кислорода по вершинам тетраэдра

Кремний
Алюминий (в особенности для большей части силикатов, где алюминий и кремний играют сходную роль)
Бериллий
Бор
Цинк
Железо, магний, марганец (в некоторых случаях)

в. Шесть атомов кислорода по вершинам октаэдра

Алюминий
Железо, магний, марганец, кобальт, никель, хром
Титан
Литий
Молибден, вольфрам
Кальций, цинк, кадмий (в некоторых случаях)

г. Более многочисленные координационные группы атомов кислорода

Наблюдаются вокруг больших катионов, таких, как натрий, калий, кальций, стронций, барий, цирконий. Число атомов кислорода в подобных многогранниках варьирует от семи до двенадцати. Большие группировки из атомов кислорода отличаются меньшей правильностью, чем группировки из меньшего числа атомов

Тетраэдрические и октаэдрические группы настолько правильны по форме, что могут рассматриваться в качестве основных строительных единиц структуры. Эти многогранники можно сравнить с отдельными нитями, создающими основу ткани со сложным рисунком. Следует, однако, иметь в виду, что группировка из анионов вокруг каждого катиона принадлежит не только этому катиону. Один атом кислорода входит в состав двух или более соседних координационных групп. Тетраэдры и октаэдры

соединяются друг с другом вершинами, ребрами или гранями, и таким образом формируется общий мотив структуры.

Особого упоминания заслуживает атом меди. Ион одновалентной меди обладает обычными свойствами и представляет собой сферический симметричный ион с единичным зарядом и размерами, сходными с размерами ионов переходных металлов, расположенных рядом с ним в таблице Менделеева. В противоположность этому стехиометрия иона двухвалентной меди необычна. Это явление с теоретических позиций было проанализировано Оргелом и Дунитцом (Orgel, Dunitz, 1957). В большинстве соединений двухвалентной меди ион Cu^{+2} окружен на сравнительно небольшом расстоянии четырьмя анионами, а на большем расстоянии — двумя анионами, дополняющими координацию до искаженного вытянутого октаэдра. В некоторых случаях расстояния до двух последних соседних атомов настолько велики, что было бы естественнее рассматривать атом меди в окружении только четырех компланарных анионов, расположенных по вершинам квадрата. Оргел и Дунитц объяснили это искажение предсказанной ими теоретически концентрацией электронной плотности на противоположных полюсах иона. Вследствие этого ион ведет себя не как сфера, а скорее как вытянутый эллипсоид. Приведенные ниже межатомные расстояния взяты из описаний структур некоторых соединений двухвалентной меди, рассмотренных в работе Оргела и Дунитца.

Соединение	Расстояние до ближайшего атома, Å
CuO (тенорит)	4 O на расстоянии 1,95
$Cu_2(OH)_2CO_3$ (малахит)	4 O(OH) на расстоянии 1,98, 2 O на расстоянии 2,71
	4 O(OH) на расстоянии 2,01, 2 (OH) на расстоянии 2,41
$CuCl_2$	4 Cl на расстоянии 2,30, 2 Cl на расстоянии 2,95
$CuBr_2$	4 Br на расстоянии 2,40, 2 Br на расстоянии 3,18
$CsCuCl_3$	4 Cl на расстоянии 2,30, 2 Cl на расстоянии 2,65

Благодаря подобной координации двухвалентной меди минералы, содержащие медь в виде двухвалентного иона, обладают структурой, отличной от структур химически аналогичных соединений других металлов. Кроме того, их структура обычно гораздо более сложна.

Оргел и Дунитц также теоретически предсказали, что ион Mn^{+2} в октаэдрическом окружении будет вызывать аналогичное удлинение октаэдров, как это имеет место в структурах соединений, содержащих этот ион.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ

Кислотные радикалы, такие, как $(CO_3)^{-2}$ или $(SO_4)^{-2}$, представляют собой правильные группы атомов кислорода вокруг центрального атома, аналогичные рассмотренным в предыдущем разделе. Однако связи между атомами в этом случае едва ли могут рассматриваться как электростатические. Атомы кислорода в таких анионах прочно связаны с центральным атомом и примыкают друг к другу более плотно, чем это определялось бы расстоянием между их центрами в 2,8 Å.

Подобные кислотные радикалы при совместной упаковке в структуре удобно рассматривать в качестве основных строительных единиц. Экспериментально установлено, что они сохраняют свою правильную форму во всех структурах и что расстояние между центром атома кислорода кислотного радикала и соседним катионом металла в сущности такое же, как если бы кислород был самостоятельным ионом. Мы можем вследствие этого представить себе кислотный радикал как группу сфер O^{-2} обычного размера, частично перекрывающих одна другую, так что расстояние O — O внутри группы меньше диаметра катиона O^{-2}, составляющего 2,8 Å:

Можно провести границу между кислотными радикалами, с одной стороны, и координационными группами — с другой. Натрий, магний и алюминий обычно рассматриваются как катионы, хотя алюминий располагается вблизи этой границы. Фосфор, сера и хлор считаются центрами кислотных радикалов PO_4^{-3}, SO_4^{-2} и ClO_4^{-}. Кремний занимает промежуточное положение; его можно рассматривать и как центр кислотного радикала SiO_4^{-4}, и как очень маленький катион с четырьмя зарядами. Что касается кристаллических структур, то совершенно несущественно, какой именно точки зрения придерживаться при характеристике иона кремния. Следует только знать размеры группы SiO_4, которая обычно имеет правильную тетраэдрическую форму.

ПРИНЦИПЫ ПАУЛИНГА ПОСТРОЕНИЯ ИОННЫХ СТРУКТУР

Паулинг (Pauling, 1929) разработал ряд принципов, которым подчиняются построения структуры ионных кристаллов. Наиболее яркими примерами, подтверждающими правильность этих принципов, могут служить минералы. Поэтому при изучении характера расположения атомов в тех или иных минералах очень важно знать эти принципы.

Выше было показано, что атомы можно представить в виде ионов с характерным электрическим зарядом и определенным ионным радиусом. Атомы располагаются в структуре таким образом, что общая потенциальная энергия системы минимальна. Эта энергия является в основном электростатической. Химический закон компенсации валентности удовлетворяется за счет равенства всех положительных и отрицательных зарядов, однако это равенство осуществляется не прямым сочетанием отдельных положительных и отрицательных атомов в кристаллической структуре. Каждый положительный ион в структуре окружен несколькими отрицательными ионами, и наоборот; другими словами, в кристаллической структуре нет отдельных «молекул».

Необходимо рассматривать положительную валентность катиона как разделенную поровну между окружающими его анионами, число которых определяется относительными размерами аниона и катиона, а не валентностью катиона. Правило валентности Паулинга может быть сформулировано следующим образом:

«Если разделить валентность данного положительного иона на число окружающих его отрицательных ионов, то полученное таким образом дробное число будет означать вклад положительного иона, частично компенсирующий валентность каждого отрицательного иона. В окружении каждого отрицательного иона сумма вкладов в компенсацию его валентности от ближайших положительных ионов равна или приблизительно равна валентности этого отрицательного иона».

Это правило становится более понятным, если применить его к электростатической картине взаимодействия зарядов в структуре. Силовые линии, пропорциональные валентности, исходят из положительного иона и должны в конце концов закончиться на окружающих отрицательных ионах. Мы распределяем эти силы связи поровну между ближайшими отрицательными ионами, составляющими координационную группу вокруг положительного иона. При соблюдении правила Паулинга общий вклад силовых линий от ближайших положительных ионов должен компенсировать собственный заряд отрицательного иона. При этом совершенно необязательно, чтобы линии связи, направленные от положительного иона, пересекали всю структуру в поисках отрицательного иона. Легко видеть, что условие минимальной электростатической потенциальной энергии системы удовлетворяется, если силовые линии проходят лишь между ближайшими ионами, и электрическая напряженность структуры относится по возможности к минимальному объему.

Это правило кажется очень простым, однако требование его соблюдения накладывает на геометрическую конфигурацию структуры довольно жесткие условия. В силикатах, например, каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода. Половина валентности этих атомов кислорода компенсируется кремнием, и их электростатический заряд становится равным, по принятой нами шкале валентностей, единице (т. е. $-e$, заряду электрона). Алюминий, окруженный шестью атомами кислорода, наделяет каждый из них половиной валентности. Магний или двухвалентное железо, входящие в октаэдрические группы, вносят по одной трети валентной единицы. Таким образом, мы можем присоединить вершину Si — O-тетраэдра к другому Si — O-тетраэдру, к двум Al — O-октаэдрам или же к трем Mg — O-октаэдрам. Аналогично алюминий, находясь в четверной координации, компенсирует три четверти, бериллий в четверной координации — половину, а титан в шестерной координации — две трети валентной единицы. Соединяя тетраэдры и октаэдры друг с другом и руководствуясь при этом вышеизложенными соображениями, мы найдем, что для минерала данного состава возможны лишь очень немногие структуры, удовлетворяющие правилу Паулинга. Одна из этих структур всегда оказывается истинной структурой минерала.

Очень полезно проверить это правило на структурах, описанных в последующих разделах. Правило валентности Паулинга может быть названо основным принципом кристаллохимии минералов. Оно часто позволяет понять отсутствие некоторых типов соединений, химические формулы которых кажутся вполне вероятными с точки зрения обычных законов валентности. Так, например, в ряде алюмосиликатов имеются, как это было отмечено еще Паулингом, соединенные друг с другом тетраэдрические группы, содержащие кремний и алюминий. У атома кислорода, соединенного подобным образом с кремнием и алюминием, нескомпенсированной остается только одна четверть валентной единицы. Эта остаточная валентность кислорода не может быть сбалансирована за счет Mg или Fe, находящихся в октаэдрической координации, так как их вклад в компенсацию отрицательного заряда составляет по крайней мере одну треть. Однако его могут скомпенсировать большой одновалентный или двухвалентный ионы, вклад которых в компенсацию заряда очень мал, так как они окружены в структуре восьмью или более атомами кислорода. Именно поэтому подобные алюмосиликаты обычно содержат в качестве основных элементов Na, K, Ca и т. д., но не Fe или Mg; примерами служат полевые шпаты и цеолиты.

Другое правило Паулинга гласит, что координационные многогранники вокруг маленьких катионов с более высоким зарядом соединяются друг с другом только вершинами, в то время как более крупные координационные группы вокруг катионов с небольшим зарядом могут соединяться общими ребрами и даже гранями. Это правило отражает то обстоятельство, что высокозаряженные катионы стремятся расположиться в структуре максимально дальше друг от друга, что в свою очередь легко объяснить с электростатической точки зрения.

Подводя итоги, можно сказать, что правила Паулинга лежат в основе стереохимии минералов. Они соответствуют требованию минимальной потенциальной энергии системы и, следовательно, ее высокой устойчивости. Минералы же представляют собой, как известно, очень устойчивые соединения; в противном случае они не были бы минералами. Можно осуществить синтез ряда искусственных соединений, например силикатов, для которых изложенные правила не будут полностью соблюдаться, однако подобные соединения в природе не встречаются.

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ

Минералы очень редко представляют собой простые химические соединения. Изоморфные замещения в минералах являются скорее правилом, чем исключением, и состав минералов может быть выражен длинным списком весовых или атомных процентов большого числа составляющих.

В прошлом зачастую делались попытки объяснить сложный состав минералов на основе представлений о «конечных членах» с определенными структурными формулами. Минерал рассматривался в качестве «изоморфной смеси» подобных соединений с идеальным химическим составом. Однако, несмотря на успешность подобных попыток в применении к простым случаям, они основывались на совершенно неправильном принципе. Этот принцип подразумевал наличие в структуре отдельных химических «молекул», включающих определенное число атомов, которые образуют характеристические подгруппы. В действительности же в таких структурах, как непрерывные структуры минералов, отдельных молекул не существует.

В случае сложных замещений, например в группах слюд или амфиболов, вариации изоморфных замещений столь разнообразны, что почти невозможно составить полный список конечных членов, который предусматривал бы все возможные сочетания. С другой стороны, если рассматривать химический состав с учетом кристаллической структуры, то на первый взгляд нереальные варианты состава легко укладываются в очень простую схему.

Рассмотрим, к примеру, со структурной точки зрения химическую формулу слюды. Структура слюды состоит (см. гл. 13) из слоев соединенных друг с другом тетраэдров и октаэдров и больших катионов с небольшой валентностью в межслоевых положениях. В вершинах тетраэдров и октаэдров располагаются анионы O^{-2} и OH^- или F^-. Эти многогранники представляют собой существенную особенность структур подобного типа. В соответствии с этим мы находим, как это впервые было показано Могеном, что в элементарной ячейке должно содержаться совершенно определенное число этих атомов, кратное двенадцати, в приблизительном соотношении десять ионов O^{-2} и два иона (OH^-, F^-). При нахождении

состава слюды по данным химического анализа мы должны прежде всего умножить атомные проценты составляющих на коэффициент, приводящий общее содержание (O^{-2}, OH^-, F^-) к двенадцати.

В тетраэдрических слоях структуры на каждые двенадцать (O^{-2}, OH^-, F^-) приходится четыре тетраэдра. В них всегда располагаются атомы Si или Al. Весь имеющийся кремний относится к этим тетраэдрам. Если же его не хватает для заполнения всех тетраэдров, из общего содержания Al вычитается количество, необходимое для заполнения оставшихся тетраэдров. Обычно содержание Al вполне достаточно для компенсации незаполненных кремнием тетраэдров.

На каждые 12 (O^{-2}, OH^-, F^-) приходится три октаэдра. Эти октаэдры заполняются катионами либо полностью, либо только на две трети. Не вошедший в тетраэдры алюминий занимает октаэдрические положения наряду с Fe, Mg и т. д. Таким образом, мы имеем в данном случае наглядный пример структуры, в которой Al играет двойную роль. Он может одновременно замещать кремний в тетраэдрических слоях и выступать в роли металлического катиона, аналогично Mg или Fe. Содержание кремния показывает, каким образом распределяется Al в каждой группе эквивалентных положений.

Наконец, в структуре остается лишь одно положение, пригодное для размещения большого катиона. Оно может быть либо занято, либо оставаться свободным. Na, K, Ca входят в это положение в пропорции 0—1 на каждые 12 (O^{-2}, OH^-, F^-).

Таким образом, состав структуры представляется следующим образом:

12 (O^{-2}, OH^-, F^-), заключающие 10 O^{-2}, 2 (OH^-, F^-)
4 тетраэдрических положения. Занимаются Si и Al
2—3 октаэдрических положения. Занимаются Mg, Al, Fe, Ti, Li
0—1 положение для большого катиона. Занимается K, Ca, Na

На основании этих данных мы можем составить для минералов «идеальные формулы». Для некоторых слюдоподобных минералов эти формулы имеют следующий вид:

Тальк, $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$
Мусковит, $KaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Флогопит, $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

Идеальная формула служит основой для распределения атомов, установленных с помощью химического анализа, по различным структурным положениям. Вместо того чтобы определять возможные «конечные члены», гораздо проще выявить природу и степень замещения, определяющих отклонения реальных формул от идеальных.

Возможность изоморфного замещения в гораздо большей степени зависит от размеров ионов, чем от их валентности. Наиболее простым является случай, когда взаимозамещаемые ионы обладают как равными размерами, так и равными зарядами, например Mg^{+2} и Fe^{+2}. Однако хорошо известно, что изоморфные замещения натрия на кальций и обратно наблюдаются гораздо чаще, чем замещения натрия и калия. Na^+ и Ca^{+2} обладают близкими ионными радиусами, в то время как размеры иона K^+ значительно больше размеров этих ионов. Сходным образом Li^+ — маленький ион с характерной шестерной координацией замещает ион Mg^{+2}. Хотя и Ti, и Si четырехвалентные, Ti всегда наблюдается в шестерной

координации аналогично Al и Mg и никогда не присутствует в четверной координации, как Si [1].

Замещения между ионами с различной валентностью всегда происходят при условии сохранения баланса всех положительных и отрицательных зарядов. Многие изоморфные серии обусловлены такими замещениями ионов, как

$$MgSi \rightleftharpoons AlAl,$$
$$NaSi \rightleftharpoons CaAl,$$
$$LiFe^{+3} \rightleftharpoons MgMg,$$
$$NaAl \rightleftharpoons CaMg.$$

В тех случаях, когда в структурах имеются полости, пригодные для атома K, возможно замещение

$$Si \rightleftharpoons KAl.$$

Следует отметить, что зачастую подобные замещения ограничены некоторым пределом. Наличие его связано главным образом с тем, что при переходе определенного предела замещений более устойчивым становится тип кристаллической структуры, отличный от первоначального. Устойчивость структуры слюды, например, сохраняется, по-видимому, до тех пор, пока в каждых четырех тетраэдрических положениях находятся по крайней мере два кремния.

При анализе структур минералов выявляются многочисленные примеры изоморфных замещений. Наиболее ярким примером служат вариации в составе минерала турмалина, которые были детально изучены Махачки (Machatschki, 1929). В общем виде химическая формула турмалина может быть представлена как

$$X_3Y_{27}B_9Si_{18}H_xO_{93}.$$

Положение X занимается Na_3, Na_2Ca или $NaCa_2$; в некоторых случаях K может до некоторой степени замещать Na. Положение Y занимается главным образом магнием, алюминием и литием. Для первых двух ионов замещения осуществляются лишь в пределах составов от $Mg_{11}O_{16}$ до Mg_2Al_{25}. При наличии лития пределы замещений ограничиваются такими составами, как $Li_3Mg_2Al_{22}$, $LiMg_2Al_{24}$, $LiAl_{26}$. Fe^{+2} и Mn могут замещать Mg; Fe^{+3}, Ti или Cr замещают Al. Таким образом, положение Y может быть занято различными ионами, однако общее количество ионов в этом положении всегда равно 27. Часть состава, представленная $B_9Si_{18}O_{93}$, определяется соединенными между собой в структурном каркасе треугольниками BO_3 и тетраэдрами SiO_4 и сохраняется неизменной. Водород необходим для сохранения баланса зарядов, и значение x может изменяться от 13 до 5. F^- может замещать OH^-. Все эти замещения легко объяснить, если принять структуру турмалина, описанную в гл. 11.

2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Изучение характера распределения отдельных элементов в земной коре стало особенно интенсивным после первых определений кристаллических структур минералов, и в частности работ Гольдшмидта и его

[1] Вероятно, иногда в силикатах Ti находится и в четверной координации. — *Прим. ред.*

школы. Мы рассмотрим здесь лишь некоторые специфические особенности этого распределения, имеющие непосредственное отношение к описанным в настоящей книге структурам.

Средний состав верхней части земной коры примерно соответствует составу изверженных пород, так как общее содержание пород других типов здесь незначительно по сравнению с содержанием изверженных пород. Величины относительных содержаний отдельных элементов в земной коре, определенные различными авторами, в основном совпадают. Табл. 2, в которой приведены наиболее обычные химические элементы, встречающиеся в земной коре, взята из книги Мезона (Mason, 1958) «Принципы геохимии». Общее содержание перечисленных в таблице восьми элементов составляет примерно 99% общей массы земной коры. Следующими по распространенности в земной коре являются элементы Ti (0,44%), H (0,14%), P (0,12%), Mn (0,10%), F (0,070%), S (0,052%), Sr (0,045%), Ba (0,040%), C (0,032%), Cr (0,031%).

Таблица 2

Химические элементы, наиболее распространенные в земной коре

	Вес.%	Атомн.%	Радиус, Å	Объемн. %
O	46,60	62,55	1,40	93,77
Si	27,72	21,22	0,42	0,86
Al	8,13	6,47	0,51	0,47
Fe	5,00	1,92	0,74	0,43
Mg	2,09	1,84	0,66	0,29
Ca	3,63	1,94	0,99	1,03
Na	2,83	2,64	0,97	1,32
K	2,59	1,42	1,33	1,83

Кислород не только самый распространенный элемент в земной коре; на него приходится также почти весь ее объем, так как ион кислорода значительно крупнее ионов большинства обычных элементов. Земная кора, образно выражаясь, представляет собой массу из атомов кислорода, связанных небольшими металлическими ионами и ионом кремния, располагающимися в пустотах этой массы.

Кроме того, вследствие преобладания кремния и кислорода земная кора в основном состоит из силикатов и кремнезема, содержащихся в ней приблизительно в следующих пропорциях:

	Объемн. %	Уд. в.
Полевые шпаты	60	2,55—2,75
Амфиболы и пироксены	17	3,1—3,3
Кварц	12	2,65
Слюда	4	2,8—3,3

Указанные приблизительные удельные веса этих силикатов непосредственно связаны с их структурой. К наиболее легким минералам относятся те, в которых кремнекислородные тетраэдры соединяются друг с другом вершинами с образованием сложных структур с избытком, если можно так выразиться, свободного пространства. Наиболее тяжелые минералы содержат отдельные группы SiO_4. Эти группы в структуре могут быть плотно упакованы. И в действительности, в большинстве

случаев атомы кислорода в подобных структурах располагаются по принципу одной из форм плотнейшей упаковки одинаковых сфер (см. стр. 42). Плотность других типов силикатов зависит от характера сочетания в их структурах тетраэдрических и октаэдрических групп. Все силикаты значительно легче сульфидов и близких к ним соединений, а также железоникелевого вещества ядра Земли. Благодаря этому следует ожидать, что силикаты должны слагать внешние зоны земной коры, а наиболее легкие из них преобладать в самой верхней части коры, где в основном проводится разведка и добыча полезных ископаемых.

Менее распространенные в земной коре элементы можно разбить на определенные большие классы. При этом на первом месте по распространенности стоят элементы, которые могут изоморфно замещать обычные ионы, входящие в большинство структур минералов. Замещения осуществляются тем шире, чем больше соответствие между ионными радиусами и зарядами изоморфных ионов. В этой связи интересно проследить необычную историю открытия гафния. Распространенность гафния в минералах почти такая же, как и мышьяка, и в сорок пять раз больше, чем серебра; тем не менее он был одним из последних открытых элементов. Гафний обладает таким же зарядом, как и цирконий, и почти равным с цирконием ионным радиусом. Поэтому отношение цирконий — гафний остается практически постоянным при любом типе фракционной кристаллизации. Гафний так долго не могли открыть потому, что он находился в скрытом виде в циркониевых минералах, в которых отношение содержаний циркония и гафния всегда равно примерно 50 : 1.

Мало распространенные элементы могут также замещать преобладающие элементы минералов со сходными ионными радиусами, хотя их заряды различаются. Как уже отмечалось выше, при изоморфных замещениях размеры ионов гораздо более важны, чем заряды ионов. Подобные замещения, разумеется, происходят лишь в тех случаях, когда структура допускает замещение иных ионов в соответствующих положениях или же изменения в содержании водорода, что необходимо для полной компенсации положительных и отрицательных зарядов (см. стр. 33). Ниже приведены примеры (главным образом из книги Мезона), иллюстрирующие принципы, лежащие в основе изоморфных замещений.

Рубидий не образует собственных минералов; он всегда входит в состав других минералов, замещая калий. Ион Rb^+ (1,48 Å) значительно больше иона K^+ (1,33 Å). Подобный тип замещений является очевидным исключением из вышеупомянутого правила о первостепенной важности соответствия ионных радиусов. Однако калий в основном располагается в крупных полостях разреженных структур, и в таких случаях определенная разница в размерах изоморфных ионов вполне допустима.

Барий обладает слишком большими размерами, чтобы замещать кальций, однако его радиус (1,35 Å) близок к радиусу калия (1,33 Å), который он замещает в слюдах и полевых шпатах.

Свинец в небольших количествах замещает калий (Pb^{+2} 1,32, K^+ 1,33 Å).

Стронций может замещать кальций или калий.

Марганец может замещать Mg^{+2}, Fe^{+2} или Ca^{+2}.

Скандий замещает ион двухвалентного железа (Sc^{+3} 0,8, Fe^{+2} 0,76 Å) в таких минералах, как пироксены, в которых избыток положительного

заряда может быть скомпенсирован другими замещениями, но не в оливинах, где подобное сочетание замещений невозможно.

Кобальт (Co^{+2} 0,74 Å) замещает Fe^{+2} и Mg^{+2}.

Никель (Ni^{+2} 0,72 Å) замещает Mg^{+2}.

Литий прекрасно иллюстрирует важность при замещении размера иона. Он очень мал и не может замещать другие щелочные ионы (Li^{+} 0,60, Na^{+} 0,95, K^{+} 1,33 Å). В то же время литий замещает магний (Mg^{+2} 0,65 Å)[1].

Ванадий и *хром* замещают трехвалентное железо (V^{+3} 0,74, Cr^{+3} 0,69, Fe^{+3} 0,64 Å).

Галлий имеет такой же заряд, как и алюминий, и радиус, близкий к радиусу алюминия (Ga^{+3} 0,62, Al^{+3} 0,50 Å), и в скрытом виде находится в алюминиевых минералах.

Германий имеет такой же заряд, как и кремний, и несколько больший, чем кремний, ионный радиус (Ge^{+3} 0,53, Al^{+3} 0,50 Å), и его присутствие «маскируется» кремнием. Последние два случая замещений характерны также для гафния.

Ниже перечислены элементы, у которых величины ионных радиусов и зарядов настолько отличны от значений, характерных для большинства элементов, что им трудно входить в виде изоморфных ионов в какие-либо из основных минералов, и они стремятся к образованию собственных минеральных видов. *Цирконий* благодаря своему высокому заряду и относительно большому ионному радиусу (Zr^{+3} 0,80Å) образует отдельную фазу, как правило минерал циркон. *Титан* (Ti^{+4} 0,68 Å) может замещать Al в пироксене, роговой обманке и биотите, однако главным образом присутствует в ильмените или сфене (титаните). *Бериллий* (Be^{+2} 0,31 Å) и *бор* (B^{+3} 0,20 Å) существенно отличаются от других ионов и образуют отдельные минералы. *Олово* (Sn^{+4} 0,71 Å), *торий* (Th^{+4} 1,10 Å) и *уран* (U^{+4} 1,05 Å) также образуют собственные минералы.

Наконец, существует класс соединений, значительно отличающихся от ионных соединений и образующих сложные минералы, в состав которых входит сера, мышьяк, сурьма, висмут, селен и теллур. Они отличаются друг от друга природой их химической связи, которая в одних случаях является главным образом ковалентной, а в других — в основном металлической. Кристаллизация этих минералов обособлена от кристаллизации основной массы силикатов.

Концентрация элементов, присутствующих в минералах в незначительном количестве, зачастую может дать сведения о порядке кристаллизации пород из расплава. Согласно Гольдшмидту, если два иона обладают одинаковым зарядом, но слегка различающимися радиусами, меньший ион более легко внедряется в решетку и вследствие этого концентрируется в минерале на ранних стадиях затвердевания. Если же радиусы ионов одинаковы, а заряды различны, то ион с бóльшим зарядом легче входит в решетку и также концентрируется на первых стадиях кристаллизации.

---

[1] В ряде случаев (например, в щелочных бериллах) литий замещает тетраэдрический бериллий.— *Прим. ред.*

Этот очень краткий обзор некоторых принципов геохимии призван подчеркнуть огромную важность геометрической характеристики структуры минерала, равно как и химических свойств составляющих его элементов. Знание кристаллической структуры минералов весьма существенно для выяснения их природы.

ЛИТЕРАТУРА

Bragg W. L., 1920. Phil. Mag., **40**, 169.
Goldschmidt V. M., 1924. Norske-Videnskap-Akademi, Oslo.
Machatschki F., 1929. Zeits. Krist., **70**, 211.
Mason Brian, 1958. Principles of Geochemistry 2nd Edn, New York.
Orgel L. E., *Dunitz J. D.*, 1957. Nature, **179**, 462.
Pauling L., 1929. Journ. Am. Chem. Soc., **51**, 1010.
Pauling L., 1960. The Nature of the Chemical Bond, 516, Cornell University Press.
Wasastjerna J., 1923. Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math., **38**, 1.

ГЛАВА 3

Элементы

МЕТАЛЛЫ И ПОЛУМЕТАЛЛЫ

Структуры металлов, как правило, крайне просты. Структуры всех характерных металлических элементов представляют собой один из трех возможных способов упаковки сфер одинакового размера.

В природном состоянии найдены следующие металлы:

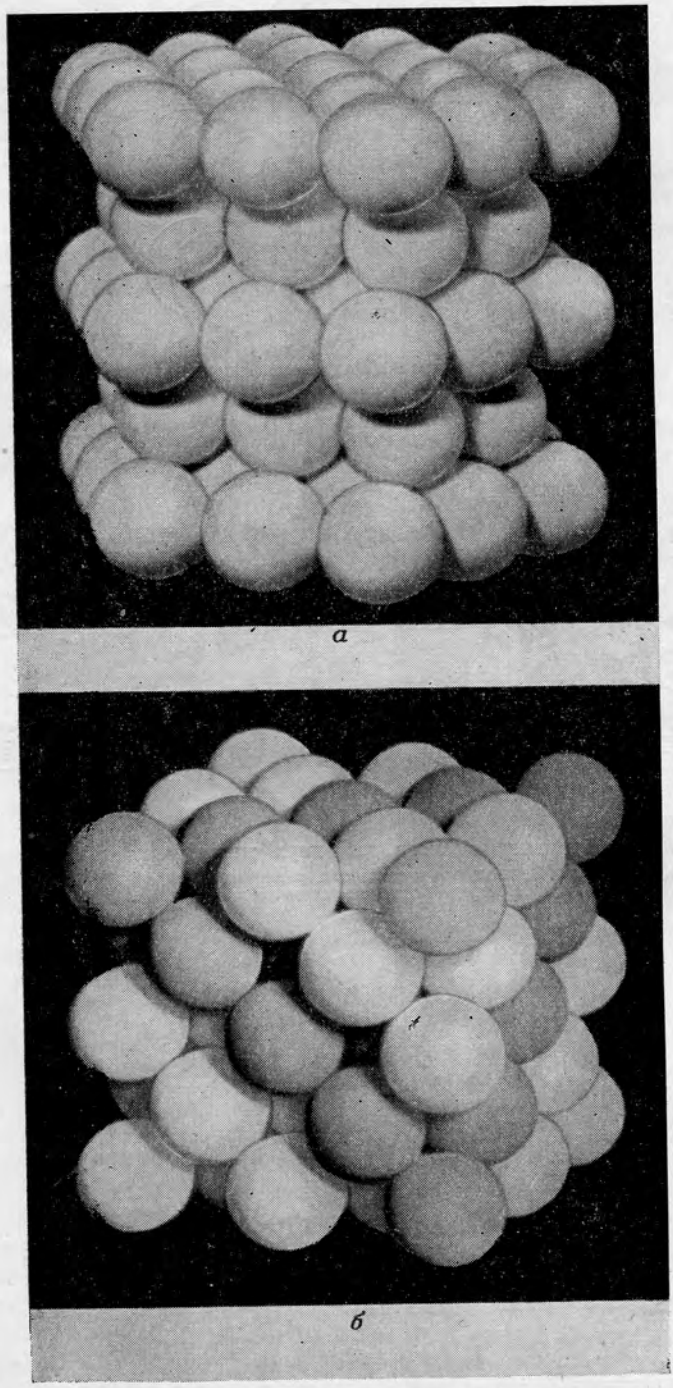
Гранецентрированная кубическая решетка	$O_h^5 = Fm3m$			Z = 4			
Металл	Cu	Ag	Au	Pb	Pt	Pd	Ir
Ребро куба a, Å	3,61	4,09	4,08	4,95	3,93	3,89	3,84
Объемноцентрированная кубическая решетка	$O_h^9 = Im3m$						
Fe	a 2,80 Å			Z = 2			
Гексагональная решетка	$D_{6h}^4 = P6_3/mmc$			Z = 2			
Иридосмин	a 2,71, c 4,27 Å *						

* Для состава $Os_{40,3}\ Ir_{41,6}\ Ru_{1,2}\ Pt_{1,1}\ Au_{1,8}\ Fe_{8,5}$.

Более сложные структуры встречаются только среди металлов и полуметаллов так называемой подгруппы B. В периодической таблице эти подгруппы включают элементы от цинка до селена, от кадмия до теллура и от ртути до полония. Из элементов подгрупп в природном состоянии известны ртуть, мышьяк, сурьма, висмут, селен и теллур.

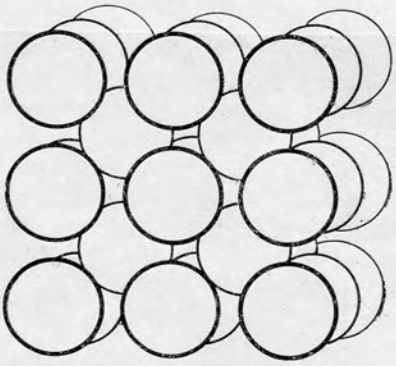
На фиг. 13 и 14 показаны три простейших типа металлических структур. Гранецентрированный кубический и гексагональный типы плотнейших упаковок представляют два различных способа наложения друг на друга одинаковых сфер, при которых они занимают минимальный объем. На фиг. 13, *б* изображена плотнейшая кубическая упаковка, а на фиг. 13, *а* — плотнейшая гексагональная упаковка. В обоих случаях имеются слои из сфер, центры которых располагаются по вершинам равносторонних треугольников. Эти слои проходят параллельно (111) в кубической упаковке и параллельно базальной плоскости (0001) в гексагональной упаковке. Различие между структурами, построенными на основе гексагональной и кубической упаковок, обусловлено различными способами наложения отдельных слоев друг на друга.

На фиг. 15 центры сфер первого слоя помечены цифрой 1. Следующий слой сфер, помеченных цифрой 2, налагается на первый таким образом, что каждая сфера 2 соприкасается с тремя нижележащими сферами 1.

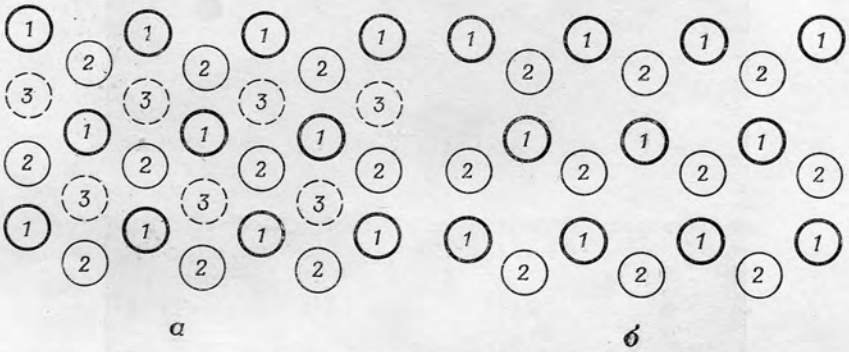


Ф и г. 13. Плотная упаковка одинаковых сфер.

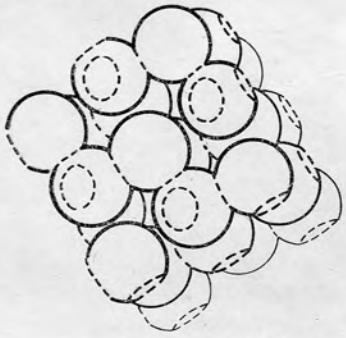
а — гексагональная упаковка. Плотно упакованные слои расположены горизонтально; *б* — кубическая упаковка. Плотно упакованные слои параллельны слою из темных сфер (111).

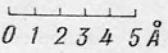


Ф и г. 14. Объемноцентрированная кубическая упаковка одинаковых сфер.



Ф и г. 15. Способы наложения слоев для двух типов плотнейшей упаковки сфер.
а — кубическая упаковка. Период повторяемости равен трем слоям; *б* — гексагональная упаковка. Период повторяемости равен двум слоям.



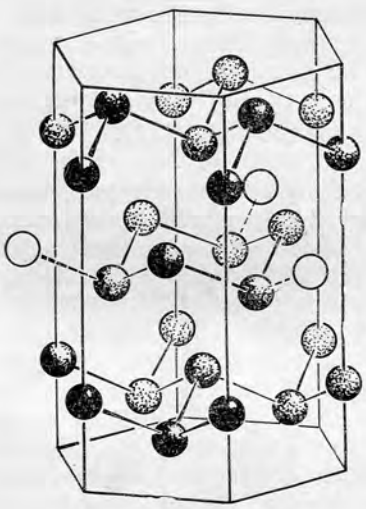


Ф и г. 16. Структура сурьмы.
Структура соответствует второму варианту, описанному в тексте, а именно с гранецентрированной ромбоэдрической ячейкой с α 92°53′.

При наложении третьего слоя сфер каждая сфера может быть помещена либо в положение 3, либо в положение, находящееся непосредственно над положением 1. Первый способ наложения третьего слоя призм приводит к кубической, а второй — к гексагональной структуре. Такое подробное описание этих двух типов плотнейших упаковок позволит нам свободно ссылаться на них при описании структур минералов. Известно много примеров, когда атомы кислорода в структуре минералов располагаются по принципу плотнейшей упаковки, а другие атомы занимают пустоты этой упаковки.

Третий тип структуры, показанный на фиг. 14, отвечает объемноцентрированной кубической упаковке. Каждая сфера в такой упаковке соприкасается с восьмью соседними сферами, в то время как в гексагональной и кубической гранецентрированной упаковках каждая сфера соприкасается с двенадцатью сферами. Таким образом, последний тип упаковки менее плотен, чем кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки.

Мышьяк, сурьма, висмут. Эти три полуметалла обладают более сложной структурой, чем истинные металлы. Их структуру нельзя отнести



Фиг. 17. Структура мышьяка в аспекте, позволяющем видеть расположение атомов по (двойным) слоям (Landolt-Börnstein).

к типу структур с плотнейшей упаковкой, так как каждый атом здесь окружен шестью близлежащими атомами, причем три из них находятся от первого атома на более близком расстоянии, чем три остальных. Структура сурьмы (или мышьяка) изображена на фиг. 16. Хорошо видно, что сферы, отвечающие атомам сурьмы, перекрываются; места их пересечения отмечены пунктирными линиями. В результате каждый атом оказывается более прочно связанным с тремя ближайшими к нему атомами, что соответствует трехвалентному характеру атомов и их расположению в ряду таблицы Менделеева ближе к электроотрицательным атомам. Подобная координация атомов сурьмы обусловливает слоистую структуру (фиг. 17), в которой каждый атом (двойного) слоя лежит на одной из двух параллельных плоскостей и соединяется тремя связями, образующими ребра пирамиды, с ближайшими атомами в соседней плоскости, образующими основание пирамиды.

Структуры описываемых элементов характеризуются следующими параметрами ячейки:

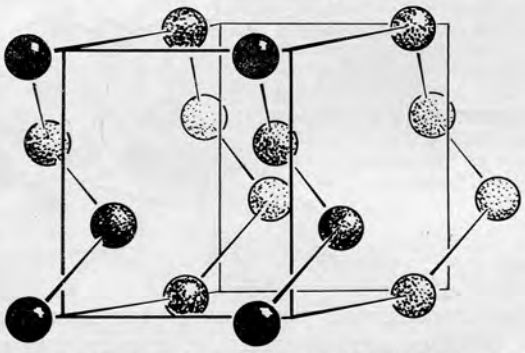
	Ромбоэдрические		$D_{3d}^5 = R\bar{3}m$, Z = 2			
	Ромбоэдрическая ячейка		Гексагональная ячейка			
	a, Å	α	a, Å	c, Å	d, Å	e, Å
Мышьяк	4,14	54°10′	3,76	10,55	2,51	3,15
Сурьма	4,51	56°6′	4,31	11,27	2,87	3,37
Висмут	4,74	57°16′	4,55	11,86	3,10	3,47

Величины d и e — это соответственно более короткие и более длинные расстояния между соседними атомами. Различия между этими величинами сильнее всего проявляются у мышьяка и меньше всего у висмута.

Эта структура может быть также описана на основе гранецентрированной ромбоэдрической ячейки, являющейся почти кубической по симметрии. Углы α такой ячейки равны 94°54′ для мышьяка, 92°53′ для сурьмы и 92°20′ для висмута. Кристаллы этих элементов обычно описываются подобным образом, однако ячейка такой формы не является для этих структур элементарной.

Совершенная спайность всех трех кристаллов проходит параллельно {111} гранецентрированной ячейке. Подобная спайность, как это ясно видно на фиг. 16, осуществима без разрыва наиболее коротких связей. В кристаллах всех трех элементов имеется также слабо выраженная спайность параллельно $\{11\bar{1}\}$.

Селен и теллур. Структуры селена и теллура, определенные Брэдли (Bradley, 1924), относятся к тригональной сингонии и построены из бесконечных параллельных спиральных цепей атомов (фиг. 18). Менее устойчивая моноклинная модификация α-селена содержит восьмичленные кольца, аналогичные кольцам в структуре ромбической серы. Ниже приведены параметры элементарных ячеек этих двух элементов, повторно определенные Штрауманисом (Straumanis, 1940).



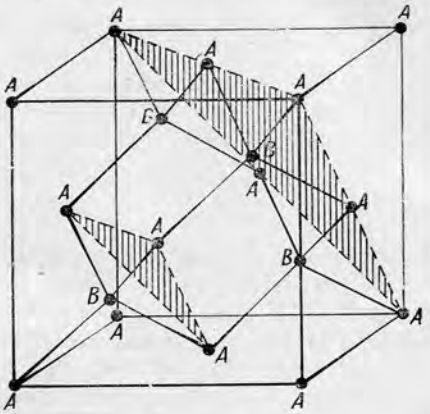
Фиг. 18. Структура β-селена (Landolt-Börnstein).

Тригональные	$D_3^4 = P3_121$ или $D_3^6 = P3_221$, Z = 3	
	a, Å	c, Å
Селен	4,35	4,95
Теллур	4,45	5,91

НЕМЕТАЛЛЫ

Алмаз и графит. Определение структуры алмаза было одним из первых достижений рентгенографического анализа (Bragg W. H., Bragg W. L., 1913). Эта структура очень проста и ярко иллюстрирует тетраэдрическое расположение связей вокруг атома углерода.

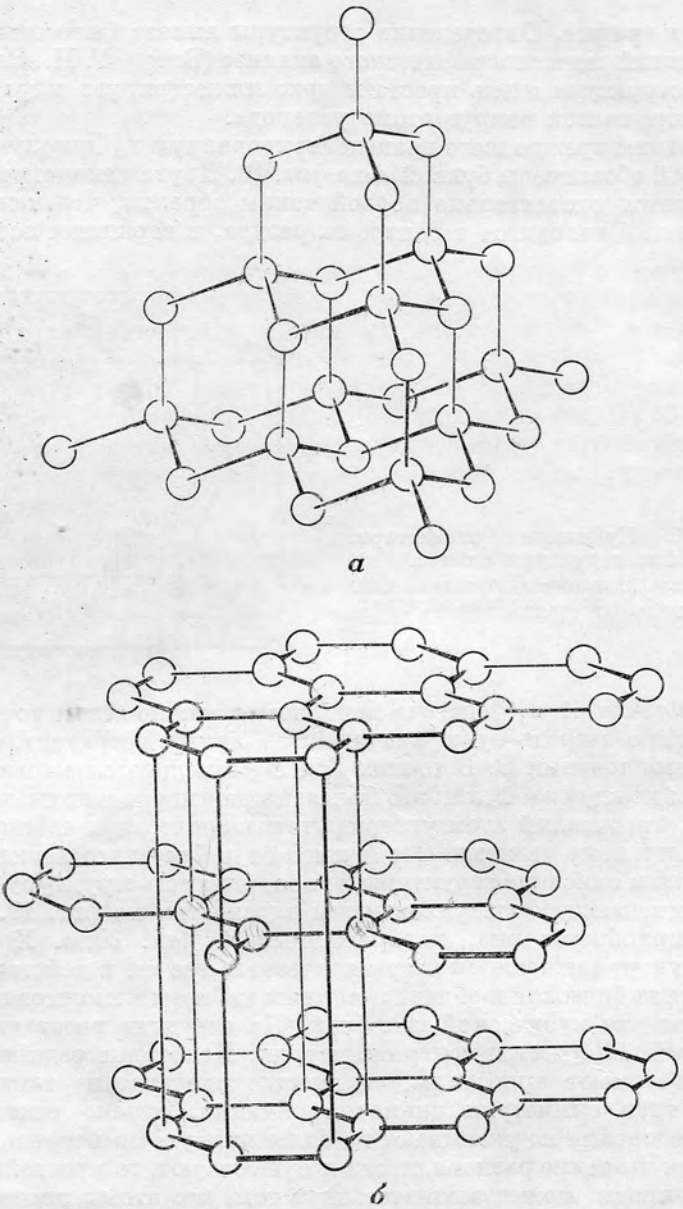
Рассмотрим прежде всего гранецентрированную кубическую решетку, узлы которой обозначены буквой A на фиг. 19. Другая аналогичная решетка размещается относительно первой таким образом, что каждая точка B этой решетки находится в центре тетраэдра, в вершинах которого рас-



Фиг. 19. Кубическая элементарная ячейка структуры алмаза.
Плоскости, помеченные буквами AAA на фиг. 20, *а*, проходят горизонтально.

полагаются точки A. Вследствие подобного расположения точек каждая точка A в свою очередь будет находиться в центре тетраэдра, образованного четырьмя точками B. В точках A и B размещаются атомы углерода. Соединив их между собой, как это показано на фигуре жирными линиями, мы увидим, что каждый атом углерода тетраэдрически связан с четырьмя ближайшими к нему атомами. Отвлечемся от кубического каркаса, с которого мы начали описание структуры, и поставим всю структуру на основание (111), отвечающее заштрихованным плоскостям на фиг. 19. При этом структура приобретет вид, изображенный на фиг. 20, *а*. Хотя в этом аспекте структура и кажется тетраэдрической, все же в действительности она является кубической и обладает полным набором элементов симметрии, характерным для кубической сингонии. На середине расстояния между каждой парой AB имеется центр симметрии. Некоторые редкие разновидности алмаза имеют кристаллы, создающие впечатление гемиэдральной симметрии типа симметрии цинковой обманки, однако рентгенографические исследования не указывают на более низкую симметрию, чем кубическая. Если же такие разновидности и существуют, то простейшее объяснение их природы может заключаться в том, что атомы углерода, помеченные на фиг. 19 буквами A и B, в какой-то степени отличаются друг от друга, что приводит к исчезновению центров симметрии.

Чрезвычайная четкость рентгеновских отражений алмаза говорит о высокой степени совершенства его структуры. Большинство кристаллов алмаза дает рентгеновские отражения в широком диапазоне углов; это указывает на то, что они построены из большого количества блоков («мозаичная структура»), приблизительно параллельных друг другу. Отдельные образцы алмаза отличаются степенью совершенства, однако могут быть найдены примеры, характеризующиеся вариациями угла определен-



Ф и г. 20.

а — структура алмаза с горизонтальной плоскостью (111); *б* — структура графита. Прямыми линиями соединены атомы последовательных слоев, находящиеся на одной вертикали.

ного рентгеновского отражения лишь в диапазоне нескольких секунд. Подобные вариации практически согласуются с теорией дифракции для абсолютно совершенных кристаллов.

Структура алмаза характеризуется следующими параметрами:

Алмаз, C	Кубический
$O_h^7 = Fd3m$	a 3,57 Å
Z = 8	

Межатомное расстояние C—C 1,54 Å

Двойникование алмаза путем отражения двойниковых индивидов в плоскости (111) хорошо согласуется с его структурой. Если вертикальные связи между атомами C структуры алмаза, показанной на фиг. 20, *а*, пересечь плоскостью, параллельной (111), и затем повернуть расположенную над плоскостью часть структуры на 180° вокруг вертикальной оси, то эта часть структуры может быть связана с частью структуры под плоскостью как ее зеркальное изображение.

Кремний, германий и серое олово обладают структурой типа алмаза.

Графит. Резкие различия физических свойств алмаза и другой полиморфной модификации кристаллического углерода — графита отражают различия в их структурах; последние изображены на фиг. 20, *а* и 20, *б*.

Атомы углерода в графите располагаются слоями, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку. Атомы в слое лежат приблизительно в одной плоскости; отклонения от подобного плоскостного расположения атомов в пределах слоя настолько малы, что не могут быть зафиксированы рентгеноструктурным анализом. Каждый атом имеет в ближайшем окружении три атома на расстоянии 1,42 Å, что несколько больше межатомного расстояния в алмазе, равного 1,54 Å. Совершенная спайность в графите проходит параллельно гексагональным слоям. Следует отметить, что для структуры характерны два типа кристаллографически неэквивалентных атомов. Атомы первого типа располагаются по вертикали друг над другом в последовательных слоях, в то время как атомы второго типа повторяются только через слой, как это показано на фиг. 20, *б*. Структура графита характеризуется следующими параметрами:

Графит, C	Гексагональный
$D_{6h}^4 = P6_3/mmc$	a 2,46 Å
Z = 4	c 6,80 Å

Расстояние C—C в пределах слоя 1,42 Å

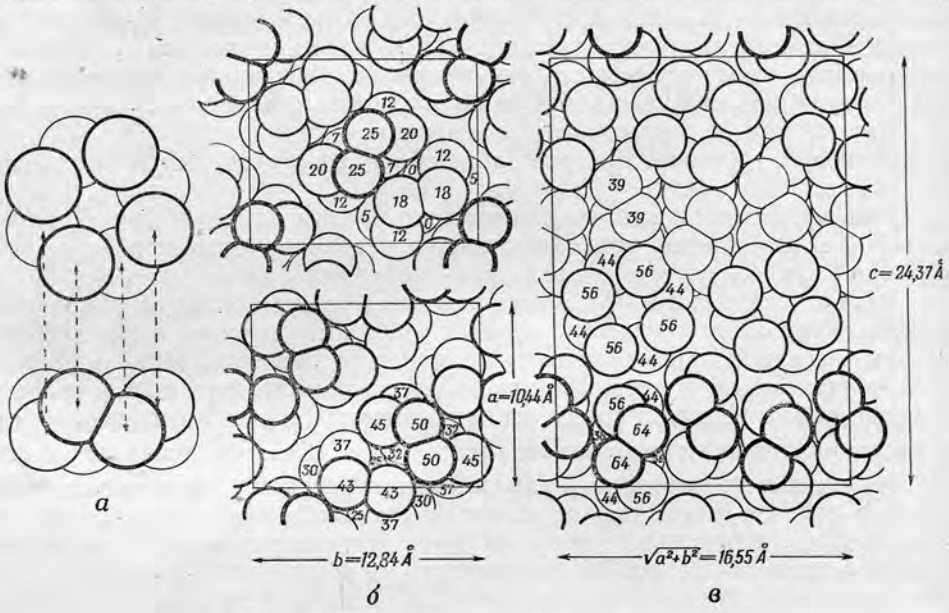
Расстояние между слоями 3,40 Å

Интересно отметить, что шестиугольники в слое по размеру почти полностью соответствуют плоским шестиугольникам в бензоле и других ароматических соединениях, что выявилось при рентгенографическом исследовании органических кристаллов. Отдельные слои в графите отстоят один от другого на расстояние 3,40 Å. Эта величина опять-таки находится в хорошем соответствии с расстоянием между атомами углерода, относящимися к различным молекулам в органических соединениях. Таким образом, структуры алмаза и графита обнаруживают свойства, характерные как для алифатических соединений, в которых атом углерода обладает четырьмя тетраэдрическими связями, так и для ароматических соединений, содержащих бензольные кольца.

Сера. Структура ромбической серы — модификации, встречающейся в природе — была впервые расшифрована Уорреном и Баруэллом (Warren, Burwell, 1935), а затем подтверждена Вентриглиа (Ventriglia, 1951) и Абрахамсом (Abrahams, 1955).

Сера, S_8	Ромбическая
$D_{2h}^{24} = Fddd$	a 10,44 Å
Z = 16	b 12,84 Å
	c 24,37 Å

Эта структура отличается большим числом атомов (128) в пределах элементарной ячейки. В основе структуры лежат восьмичленные зигзагообразные кольца, представляющие собой тесно связанные молекулы S_8,



Ф и г. 21. Структура ромбической серы.

а — вид кольцевой молекулы S_8 в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси кольца; *б* — два сечения структуры каждое толщиной $c/4$ в проекции вдоль оси c. Для получения половины элементарной ячейки нижний рисунок следует наложить на верхний. Другая половина ячейки построена аналогичным образом и частично показана на фиг. 21, *в*; *в* — сечение толщиной в одну молекулу, параллельное (110), в проекции на (010) вдоль направления [1$\bar{1}$0]. При учете разницы в высотах атомов в этой проекции наглядно проявляется правильная упаковка молекул S_8 относительно друг друга. На фиг. 21, *б* и *в* высоты приведены лишь для некоторых типичных молекул; все остальные молекулы характеризуются такими же высотами атомов, как и для одной из типичных молекул на том же рисунке.

причем расстояние между атомами в пределах каждого кольца составляет 2,04 Å (см. фиг. 21, *а*). Это расстояние очень близко к расстоянию 2,10 Å между атомами серы в каждой группе S_2 в структуре пирита FeS_2. Кратчайшее расстояние между атомами серы, не относящимися к одному и тому же кольцу, равно 3,69 Å, что говорит о ярко выраженном молекулярном характере структуры. Шестнадцать подобных колец налагаются одно на другое в элементарной ячейке по способу, показанному на фиг. 21, *б* (вид колец в профиль). На фиг. 21, *в* изображено строение слоя толщиной в одну молекулу в направлении, параллельном (110). Уоррен очень интересно объяснил поведение серы при плавлении. Сера плавится при 119° С с образованием прозрачной жидкости, однако при дальнейшем нагревании до

температуры выше 200° С жидкость приобретает красный цвет и становится очень вязкой. Этот процесс, по мнению Уоррена, объясняется тем, что первоначально разорвавшиеся кольца соединяются затем в местах разрыва своими активными концами, благодаря чему происходит образование спутанной массы из цепей неправильной формы. Мейер и Го (Meyer, Go, 1934) получили рентгеновские снимки от волокон вязкой серы. Интерпретация снимков позволила установить, что волокна в действительности содержат цепочки из атомов серы.

ЛИТЕРАТУРА

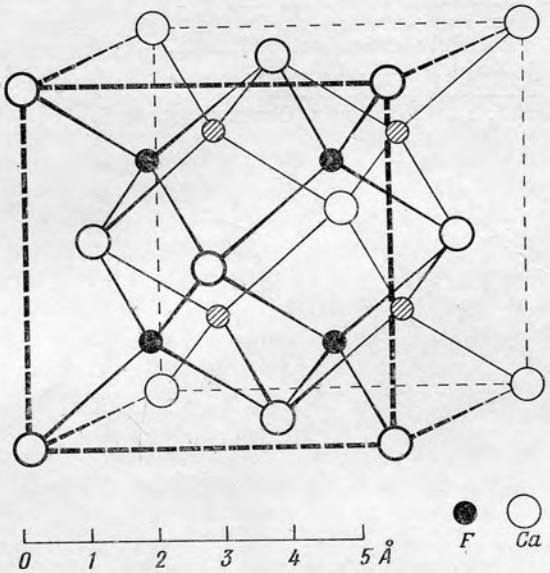
Abrahams S. C., 1955. Acta Cryst., **8**, 661.
Bernal J. D., 1924. Proc. Roy. Soc., **A106**, 749.
Bradley A. J., 1924. Phil. Mag., **47**, 657.
Bradley A. J., 1924. Phil. Mag., **48**, 477.
Bragg W. H., Bragg. W. L., 1913. Proc. Roy. Soc., **A89**, 277.
Hassel O., Mark H., 1924. Zeits. Phys., **25**, 317.
Hull A. W., 1917. Phys. Rev., **10**, 661.
Meyer K. H., Go Y., 1934. Helv. Chim. Acta, **17**, 1081.
Straumanis M., 1940. Zeits. Krist., **102**, 432.
Ventriglia U., 1951. Period. Min., **20**, 237.
Warren B. E., Burwell J. T., 1935. Journ. Chem. Phys., **3**, 6.

ГЛАВА 4

Галоиды

ФЛЮОРИТ

Структура флюорита, CaF_2, показана на фиг. 22. Атомы кальция в этой структуре располагаются по узлам гранецентрированной кубической решетки. Каждый атом фтора находится в центре одного из маленьких кубов, получаемых при делении на восемь частей куба элементарной



Фиг. 22. Структура флюорита, CaF_2 (Strukturberichte).

ячейки. Он окружен четырьмя атомами кальция, а каждый атом кальция в свою очередь окружен восьмью атомами фтора (координация 8 : 4). Структура характеризуется следующими параметрами:

Флюорит, CaF_2	Кубический
$O_h^5 = Fm3m$	a 5,46 Å
$Z = 4$	

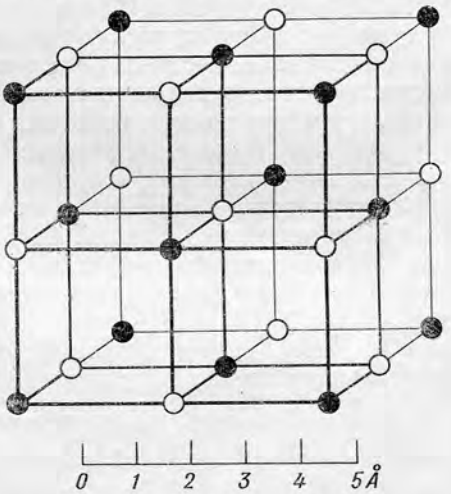
Структура флюорита была определена Брэггом в 1914 г. (Bragg, 1914). Она является одной из простейших структур, возможных для соединений с общей формулой AB_2, и характерна для большого числа веществ, в том числе и для некоторых минералов: SrF_2, $SrCl_2$ BaF_2, CdF_2, PbF_2, ZrO_2, PrO_2, CeO_2, ThO_2. UO_2, Li_2O, Li_2S, Na_2S, Mg_2Si, Mg_2Sn, Mg_2Pb.

ГРУППА ГАЛИТА

Галит, NaCl, и сильвин, KCl. Структура галита была первой структурой, определенной с помощью рентгеновских лучей. Она показана на фиг. 23. Атомы натрия и хлора в этой структуре попеременно располагаются в вершинах кубов, причем атомы каждого сорта в отдельности образуют гранецентрированную кубическую решетку. Каждый атом натрия окружен шестью атомами хлора, и, наоборот, каждый атом хлора координируется шестью атомами натрия. Изучение структуры хлористого натрия позволило установить тот важный факт, что в типичных неорганических соединениях, к которым относится большинство минералов, описанных в настоящей книге, атомы группируются в отдельные молекулы. Так, атом натрия в равной мере связан со всеми шестью окружающими его атомами хлора, и наоборот. Аналогичной кубической структурой, характеризующейся поочередным расположением в узлах кубической решетки атомов калия и хлора, обладает и сильвин, KCl.

Галит, NaCl, и сильвин, KCl	Кубические
$O_h^5 = Fm3m$	NaCl a 5,638 Å
$Z = 4$	KCl a 6,291 Å

Анализ фигур травления на гранях кубических кристаллов NaCl и KCl, представляющих собой квадратные выемки, ребра которых слегка



Фиг. 23. Структура галита, NaCl, и сильвина, KCl.

Два типа кружков соответствуют двум типам атомов. При этом не существенно, какого типа кружки принимать за щелочной элемент, а какого — за галоген.

наклонены к ребрам кристаллов, говорит о принадлежности этих кристаллов к голоаксиальной симметрии. С другой стороны, структура этих кристаллов, определенная рентгенографическим путем, является голосимметричной. В процессе развития теории дифракции рентгеновских лучей NaCl изучался гораздо интенсивнее, чем какие-либо иные кристаллы. Поэтому любое отклонение от высокой кубической симметрии, характеризующей структуру, представленную на фиг. 23, должно быть очень незначительным, иначе оно было бы отмечено в результате проведенных исследований.

Известно несколько примеров, когда данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о более высокой симметрии кристалла, чем симметрия, которая определяется на основании внешней формы кристалла

или фигур травления. Возможное объяснение подобного несоответствия для случая KCl или NaCl было дано Херцфельдом и Хеттичем (Herzfeld, Hettich, 1926). По мнению этих авторов, асимметрия фигур травления вызвана присутствием в жидкости, взятой в качестве реагента при травлении, асимметричных молекул. Они пришли к выводу, что подобная жидкость может содержать также право- и левовращающие формы соединения, существующего в двух энантиоморфных модификациях. Молекулы такого соединения будут по-разному абсорбироваться на гранях (hkl) и $(hk\bar{l})$ голосимметричного кубического кристалла, так как каждая из этих граней является зеркальным отображением другой грани. В результате травление граней, а в случае роста кристаллов их рост могут происходить с различной скоростью, что приведет к голоаксиальной, но не к голосимметричной внешней форме кристаллов. Херцфельд и Хеттич показали, что при использовании тщательно очищенных от всех примесей реагентов фигуры травления на кристаллах KCl получаются голосимметричными. Подобную возможность всегда следует иметь в виду, так как внешняя форма кристалла зачастую может указывать на более низкую симметрию, чем истинная симметрия структуры [1].

В структурном типе NaCl кристаллизуется громадное число соединений с общей формулой AB. Среди них известны фториды, хлориды, бромиды и иодиды Li, Na, K и Rb; окислы Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Mn, Fe, Co, Ni; сульфиды, селениды и теллуриды Ca, Sr, Ba, Pb, Mn.

Параметр a кубической решетки галита был первым точно определенным размером ребра кристаллической решетки. Все последующие измерения как межплоскостных расстояний в других решетках, так и длин волн рентгеновского излучения основывались на этой константе. Следует помнить о том, что на заре рентгенографических исследований были неизвестны все межплоскостные расстояния и длины волн и определение этих величин стало возможным лишь после расшифровки первой кристаллической структуры. Параметр a кристаллической решетки галита был вычислен следующим образом. Куб элементарной ячейки, показанный на фиг. 23, содержит четыре атома хлора и четыре связанных с ними атома натрия. Его общая масса равна, таким образом, $4M/N$, где M — молекулярный вес NaCl, а N — число Авогадро, т. е. число молекул в одной граммолекуле. С другой стороны, эта масса равна объему элементарной ячейки, помноженному на плотность галита ρ. Отсюда

$$\rho a^3 = 4M/N.$$

Первое проведенное таким образом определение величины a дало значение $a \sim 5{,}62$ Å. Комптон и Дефо (Compton, Defoe, 1925) в результате тщательных измерений получили значение a $5{,}628 \cdot 10^{-8}$ *см* при 15° С с возможной ошибкой в 1/3000. При этом ρ принималось равным 2,1645, $N = 6{,}059 \pm \pm 6 \cdot 10^{23}$, $M = 58{,}46$. Основной источник ошибок при подобном вычислении связан с определением числа Авогадро N. Значения длин волн и межатомных расстояний могут быть вычислены по формуле $n\lambda = 2d \sin\theta$ с гораздо большей точностью, чем точность, которую дает непосредственное определение абсолютных значений каждой из этих констант. Вследствие этого было найдено, что удобно установить произвольную единицу длины — единицу X, относя ее к значению некоторого стандартного межплоскостного расстояния. За стандартное межплоскостное расстояние

[1] Ранее несоответствие между морфологической и структурной симметрией кристаллов было названо В. Клебером гетероморфией. — *Прим. ред.*

принимается межплоскостное расстояние кальцита $(\bar{2}11)$ (по Зигбану), которое считается равным 3029,45 X. Последние цифры произвольны, так как известно только, что $d(\bar{2}11)$ примерно равно 3,029 Å. X-единица, определенная таким образом, составляет около 10^{-11} *см*. Ею пользовались вплоть до 1940 г. для измерения всех длин волн и межплоскостных расстояний. Кальцит оказался более пригоден в качестве стандарта, чем галит, так как он содержит меньше примесей и в нем меньше сказываются структурные напряжения и другие факторы, искажающие структуру по сравнению с идеальным строением.

В 1928 г. Беклин (Bäcklin, 1928) с целью точного измерения длин волн некоторых мягких рентгеновских лучей использовал дифракционную решетку, градуированную в известных оптических длинах волн. Это позволило ему измерить длины волн рентгеновского излучения в ангстремах. В 1941 г. Бирден, а позже Бирге определили соотношение между значениями длин волн рентгеновского излучения, определенными с помощью дифракционной решетки и методики, основанной на дифракции рентгеновских лучей. Полученные ими результаты после основательного обсуждения и проверки позволили кристаллографам принять в 1947 г. международное соглашение относительно фактора перехода между рентгеновскими единицами X и ангстремами Å : 1000 X = 1 kX = 1,00202 ± ± 0,00003 Å. Обсуждение этих соотношений продолжается до сих пор. Более полные сведения по этому вопросу читатель может найти в Интернациональных таблицах, **III**, 1962 (International Tables for *X*-ray Crystallography, **III**, 1962)[1].

ДРУГИЕ ГАЛОИДЫ

Хлораргирит, AgCl, «роговое серебро», равно как и бромаргирит, AgBr, обладает структурой, аналогичной структуре галита.

AgCl	a 5,56 Å
AgBr	a 5,78 Å

В природе встречаются также галоидные соединения меди — нантокит (CuCl) и маршит (CuI). Структуры этих минералов относятся к описанному в следующей главе структурному типу цинковой обманки, в котором каждый атом окружен четырьмя атомами другого сорта.

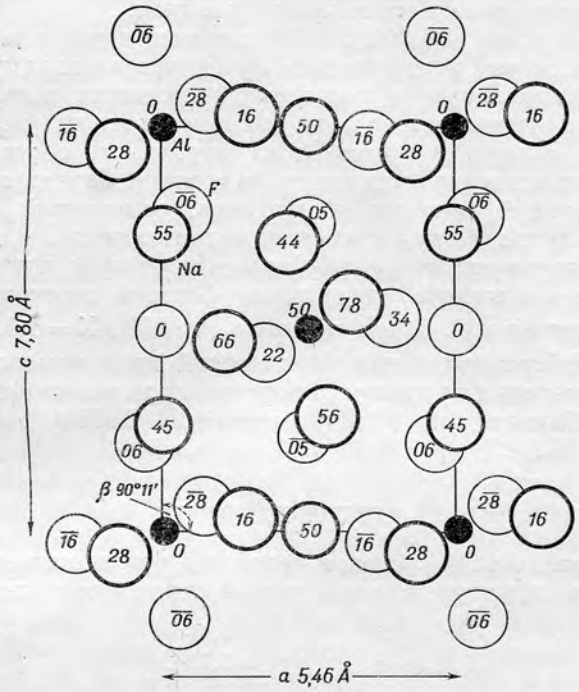
Криолит, Na_3AlF_6. Структура криолита была определена Нарай-Сабо и Засвари (Naray-Szabó, Sasvary, 1938).

Криолит, Na_3AlF_6	Моноклинный
$C_{2h}^5 = P2_1/n$	a 5,46 Å
Z = 2	b 5,61 Å β 90°11′
	c 7,80 Å

Структура, установленная для криолита этими авторами, показана на фиг. 24. Оси в структуре были выбраны таким образом, что плоскость скользящего отражения n проходила перпендикулярно оси b. Для этой структуры возможен также иной выбор осей с пространственной группой

[1] Наиболее современные данные о длинах волн рентгеновских лучей см. в работе Bearden J. A., *X*-Ray Wavelengths, U. S. Atomic Commission, Oak Ridge, Tennessee, 1964.— *Прим. ред.*

$P2_1/c$ или $P2_1/a$. Однако первоначальная установка имеет то преимущество, что в ней угол β близок к прямому. Плоскости скользящего отражения проходят в структуре на высотах 25, 75 и включают трансляцию в $\frac{1}{2}(a+c)$. Каждый атом алюминия располагается в центре симметрии и окружен на расстоянии в среднем 1,81 Å шестью атомами фтора, образующими почти правильный октаэдр. Два атома натрия, лежащие в центрах симметрии (0, 50), окружены шестью атомами фтора, находящимися от них



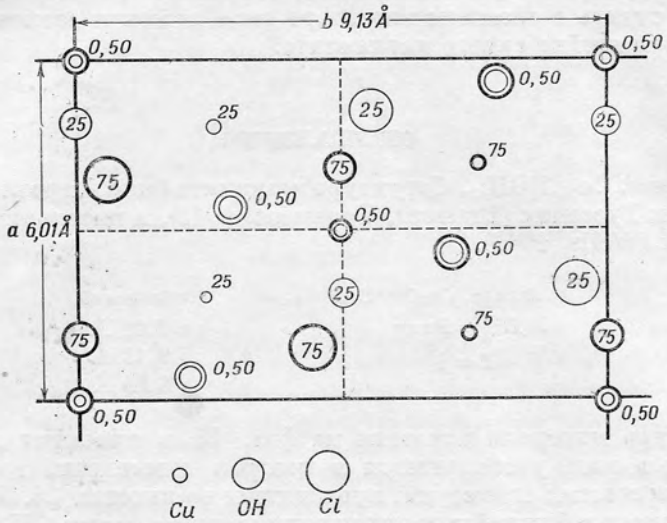
Ф и г. 24. Структура криолита, Na_3AlF_6, в проекции на (010).

на расстоянии от 2,23 до 2,32 Å, а четыре атома натрия, располагающиеся в общих положениях, окружены неправильной группой из шести атомов фтора на расстояниях от 2,21 до 2,68 Å.

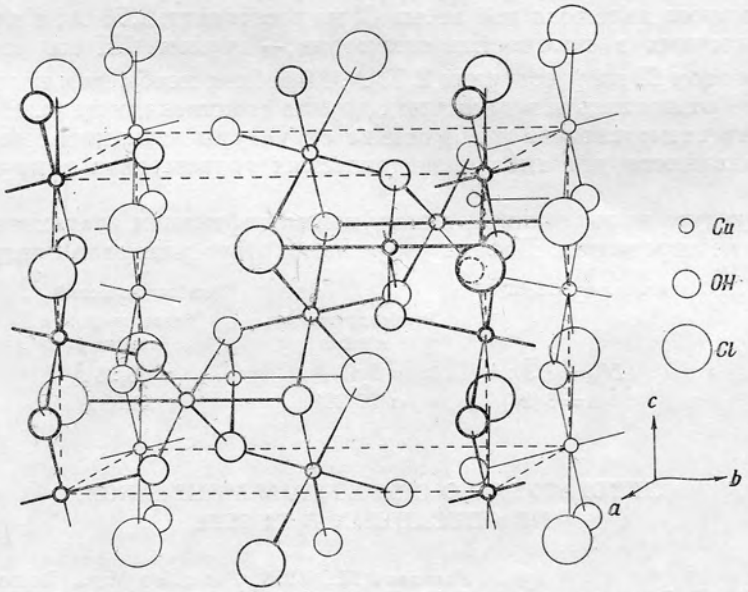
Карналлит, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$. Структура этого важного минерала до сих пор еще полностью не изучена. Андресс и Саффе (Andress, Saffe, 1939) приводят для элементарной ячейки карналлита следующие данные, подтверждающие более ранние определения Дж. Леонгардта:

Карналлит, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$	Ромбический
$D_{2h}^4 = Pban$	a 9,51 Å
$Z = 12$	b 16,02 Å
	c 22,52 Å

Эти авторы определили структуру кристаллов, в которых 12—85% хлора, входящего в формулу карналлита, было замещено на бром, и нашли, что эта структура характеризуется тетрагональной симметрией и очень



Ф и г. 25. Структура атакамита, $Cu_2Cl(OH)_3$, в проекции на (001) (Wells, 1949).



Ф и г. 26. Структура атакамита, $Cu_2Cl(OH)_3$, в аспекте, позволяющем обнаружить два типа координационных полиэдров вокруг атома меди (Wells, 1949).

близка к структуре перовскита, $CaTiO_3$. Однако полученные данные не позволяют судить о сложном характере расположения атомов в большой элементарной ячейке самого карналлита.

ОКСИГАЛОИДЫ

Атакамит, $Cu_2Cl(OH)_3$. Структура атакамита была впервые определена Брассёром и Туссеном (Brasseur, Toussaint, 1942), а впоследствии уточнена Уэллсом (Wells, 1949).

Атакамит, $Cu_2Cl(OH)_3$	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pnam$	a 6,01 Å
$Z = 4$	b 9,13 Å
	c 6,84 Å

Структура минерала показана на фиг. 25 в проекции на грань c. Часть атомов меди располагается в центрах симметрии, другая часть лежит на плоскостях симметрии, проходящих на высотах 25, 75. Каждый атом меди имеет в ближайшем окружении четыре группы OH на расстоянии 2,01 Å и два других атома, находящихся на большем расстоянии от атома меди и дополняющих координацию до искаженного октаэдра. Для атомов меди, лежащих в центрах симметрии, этими двумя дополнительными атомами являются два атома Cl на расстоянии 2,76 Å, а для атомов меди, лежащих в плоскостях симметрии,— группа OH на расстоянии 2,36 Å и атом Cl на расстоянии 2,73 Å. Подобная необычная координация иона Cu^{+2} отмечалась и в некоторых других соединениях меди. На фиг. 26 приведено схематическое изображение структуры атакамита, на котором ясно выявляются два типа октаэдрических группировок вокруг атомов меди.

Структура паратакамита, диморфной модификации атакамита, до сих пор еще не определена. Параметры решетки этого минерала следующие:

Паратакамит, $Cu_2Cl(OH)_3$	Ромбоэдрический	
	Ромбоэдрическая ячейка	Гексагональная ячейка
$D_{3d}^5 = R\bar{3}m$	a 9,17 Å	a 13,68 Å
$Z = 8\,(24)$	α 96°28′	c 13,98 Å

ЛИТЕРАТУРА ПО СТРУКТУРАМ МИНЕРАЛОВ, НЕ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ

Бандилит $2[CuB(OH)_4Cl]$ — *Fornaseri M.*, 1950. Periodico Min., Roma, **19**, 157. *Collin R. L.*, 1951. Acta Cryst., 4, 204.

Бишофит $2[MgCl_2 \cdot 6H_2O]$ — *Andress K. R.*, *Gundermann J.*, 1934. Zeits. Krist., **87**, 345.

Болеит $12[Pb_9Cu_8Ag_3Cl_{21}(OH)_{16} \cdot H_2O]$ — *Ito T.*, 1950. X-ray studies on polymorphism, Maruzen Co. Ltd., Tokyo, 70.

Веберит $4[Na_2MgAlF_7]$ — *Byström A.*, 1944. Arkiv Kemi, Min., Geol., **18B**, No. 10, 7 pp.

Диаболеит $[Pb_2CuCl_2(OH)_4]$ — *Byström A.*, *Wilhelmi K. A.*, 1950. Arkiv Kemi, **2**, 397.

Клейнит примерно $18[Hg_2N(Cl, SO_4)\times \times H_2O]$	*Heritsch H.*, 1949. Tschermaks Min. Petr. Mitt. [3], **1**, 300.
Лаурионит $4[PbClOH]$	*Goldsztaub S.*, 1937. Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **204**, 702.
Матлокит $2[PbFCl]$	*Bannister F. A., Hey M. H.*, 1934. Mineral. Mag., **23**, 587.
Мендипит $4[Pb_3O_2Cl_2]$	*Gabrielson O.*, 1958. Arkiv Min. Geol., **2**, 299.
Нейборит $4[NaMgF_3]$	*Chao E. C. T., Evans H. T.* et alii, 1961. Am. Mineral., **46**, 379.
Перит $4[PbBiO_2Cl]$	*Gillberg M.*, 1960. Arkiv Min. Geol., **2**, 565.
Ральстонит $[Na_{3-x}(Al, Mg)_{16}(F, OH)_{48}\times \times 7H_2O]$, где $x = 0{,}3$	*Pabst A.*, 1939. Am. Mineral., **24**, 566.
Риннеит $2[K_3NaFeCl_6]$	*A. Bellanca*, 1948. Periodico Min., Roma, **16**, 199.
Тисонит $2[(Ce, La$ и т. д. $)F_3]$	*Schlyter K.*, 1952. Arkiv Kemi, **5**, 73.
Ферручит $4[NaBF_4]$	*Bellanca A.*, 1946. Rend. Soc. Min. Ital., **3**, 20; Giornale di Scienze Nat. ed. Econ., Palermo, **45**, ser. 1, No. 3, 8 pp.
Хиолит $2[Na_5Al_3F_{14}]$	*Brosset C.*, 1938. Zeits. anorg. Chem., **238**, 201.
Хлорманганокалит $2[K_4MnCl_6]$	*Bellanca A.*, 1946. Ricerca scientifica e ricostruzione, **16**, 1109; 1947. Periodico Min., Roma, **16**, 73.
Эглестонит $24[Hg_4Cl_2O]$	*Hedlik A.*, 1948. Experientia, **4**, 66; 1950. Tschermaks Min. Petr. Mitt., **1**, 378.
Эльпазолит $4[K_2NaAlF_6]$	*Winkler H. G. F.*, 1952. Heidelberger Beitr., **3**, 297.
Эриохальцит $2[CuCl_2\cdot 2H_2O]$	*Harker D.*, 1936. Zeits. Krist., **93**, 136.
Эритросидерит $4[K_2FeCl_5\cdot H_2O]$	*Bellanca A.*, 1948. Periodico Min., Roma, **17**, 59.

ЛИТЕРАТУРА

Andress K. R., Saffe O., 1939. Zeits. Krist., **101**, 451.
Bragg W. L., 1914. Proc. Roy. Soc., A89, 468.
Brasseur H., Toussaint J., 1942. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, **11**, 555.
Compton A. H., Defoe O. K., 1925. Phys. Rev., **25**, 618.
Herzfeld K., Hettich A., 1926. Zeits. Phys., **38**, 1; **40**, 327.
Náray-Szabó St. v., Sasvári K., 1938. Zeits. Krist., **99**, 27.
Wells A. F., 1949. Acta Cryst., **2**, 175.

ГЛАВА 5

Сульфиды, арсениды и родственные им соединения

Рассмотренные в этой главе соединения образуют группу минералов, свойства которых отличаются от свойств представителей любого другого класса минералов. По выражению Бернала, изучение этих минералов составляет предмет химии сульфидов, которую можно сравнить с химией окислов таких минералов, как силикаты. Сульфиды отличаются от окислов большими размерами и более легкой поляризуемостью атомов S, Se, As, Sb и Bi, а также способностью образовывать друг с другом в соединениях ковалентные связи. As, Sb и Bi характеризуются также полуметаллическими свойствами. Мы можем проследить всю последовательность переходов от простых сульфидов, близких к типичным ионным соединениям, до сульфидов, более похожих на сплав переменного состава, чем на определенные соединения Дальтона. Классифицировать эту большую и сложную группу соединений нелегко, но можно сделать определенные обобщения, которые послужат руководящим принципом в данном обзоре.

Прежде всего рассмотрим класс сульфидов, представителем которого является акантит, As_2S. В этих соединениях число атомов металла превышает число атомов серы или по крайней мере равно ему. Можно полагать, что эти соединения содержат большое количество слабо связанных электронов. Атомы серы, захватывая эти электроны, приобретают ионный характер. Так как ионы серы больше ионов металла, структура преимущественно основана на плотнейшей упаковке ионов серы; размеры элементарной ячейки зависят от размеров этой простой плотнейшей упаковки. Моримото, Донней и Каллеруд (Morimoto, Donnay, Kullerud, 1959—1960) изучили следствия отмеченной особенности. Атомы металла занимают полости плотнейшей упаковки атомов серы, образуя иногда очень сложный атомный мотив, что приводит к формированию большой элементарной ячейки с низкой симметрией. В таких структурах часто проявляется субмикроскопическое двойникование, причем структура серы прослеживается непрерывно через соседние сдвойникованные домены, в то время как сверхструктуры ионов металла имеют двойниковые соотношения. Это обусловливает псевдосимметрию более высокого порядка, чем симметрия истинной элементарной ячейки, и дает сложную дифракционную картину.

Известна группа минералов, которую несколько вольно можно назвать группой моносульфидов. Некоторые из этих структур действительно не укладываются в какую-либо классификацию. Однако существует большая группа, типичными представителями которой являются две разновидности ZnS — кубический сфалерит и гексагональный вюртцит. В этих соединениях атомы серы образуют тетраэдрическое окружение вокруг атомов металла, которые в свою очередь также по тетраэдру окружают атомы серы.

Среди структур с меньшим содержанием атомов металла прежде всего следует назвать группу, типичным представителем которой является пирит, FeS_2. В этой структуре атомы серы объединены в ион S_2^{-2} одной ковалентной связью. Такой тип структуры лежит в основе значительного числа соединений.

Дальше следует очень сложная группа структур, где главную роль в структурном мотиве играют ковалентные связи. S и Se могут образовывать две, а As, Sb и Bi — три такие связи. Эти атомы могут объединяться в сложные группировки, играющие роль отрицательных ионов. Такие группировки сочетаются с ионами металла. Возможно также, что связи образуют мотивы, непрерывно проходящие через структуру, в виде лент или слоев.

Дальнейшее усложнение структур сульфидов обусловлено полуметаллическим характером As, Sb и Bi, которые могут занимать в структуре положения как атомов металла, так и входить в виде составной части в анионный комплекс.

Наконец, имеются такие соединения S, Se, As, Sb и Bi друг с другом, как стибнит, Sb_2S_3, и реальгар, AsS. Особенность структур этих элементов — образование двух ковалентных связей двухвалентными атомами и трех связей трехвалентными атомами.

В заключение следует отметить, что простые представления о катионах и анионах, о ионных ковалентных и металлических связях, которые, несмотря на их искусственность, очень полезны при изучении других типов соединений, значительно меньше помогают при рассмотрении соединений, описанных в данной главе. Эти соединения не являются типично ионными, ковалентными или металлическими, а носят скорее промежуточный характер. Следовательно, очень трудно разработать для них удовлетворительную классификацию.

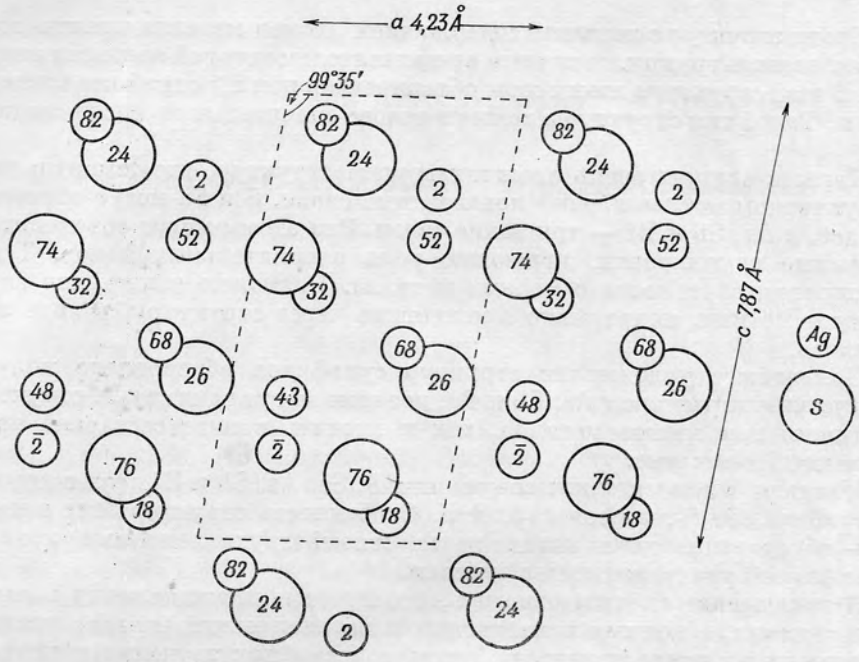
СТРУКТУРЫ ТИПА АКАНТИТА

Основу этих сложных структур составляет упаковка из атомов серы, приближающаяся к одной из форм плотнейших упаковок. В этом отношении данные структуры сходны со структурами окислов и силикатов, в которых во многих случаях основой структурного мотива служит плотнейшая упаковка из атомов кислорода. Соотношения размеров в сульфидах не столь четки, как в окислах, но в качестве грубого ориентира можно принять (Morimoto, Donnay, Kullerud, 1959—1960), что ребро элементарного (гранецентрированного) куба плотнейшей упаковки атомов серы составляет a 5,5 $\pm$ 0,3 Å. Ниже приведены соответствующие размеры для других форм плотнейших упаковок.

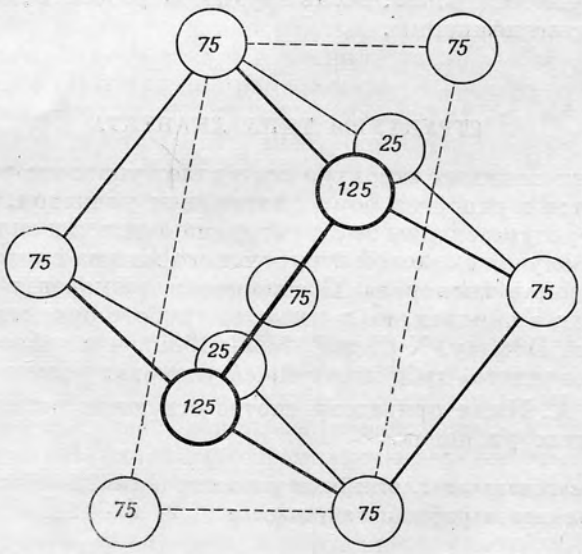
Гексагональная плотнейшая упаковка	$a \approx 3{,}9$ Å	$c \approx 6{,}35$ Å
Объемноцентрированная упаковка	$a \approx 4{,}5$ Å	

Акантит, Ag_2S. Сравнительно простая структура акантита была исследована Фрюэ (Frueh, 1958).

Акантит, Ag_2S	Моноклинный	
$C_{2h}^5 = P2_1/n$	a 4,23 Å	
$Z = 8$	b 6,91 Å	β 99°35′
	c 7,87 Å	

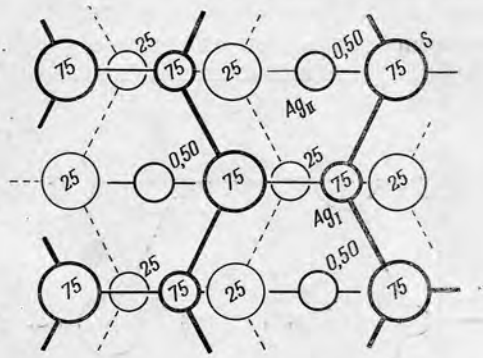


Ф и г. 27. Структура акантита, As_2S, в проекции на (010).
Ср. положения атомов серы с их положениями на фиг. 28.



Ф и г. 28. Расположение атомов серы в объемноцентрированной кубической решетке при луче зрения вдоль [110].
Ср. с расположением атомов серы в акантите (фиг. 27). Пунктиром выделена элементарная ячейка акантита, но по положению она не соответствует ячейке на фиг. 27.

Несмотря на моноклинную симметрию структуры, атомы серы занимают положения, очень близкие к узлам простой объемноцентрированной кубической ячейки. Структура изображена на фиг. 27. На фиг. 28 для сравнения дана проекция объемноцентрированного куба в направлении [110]. В структуре акантита присутствуют слегка искаженные слои из атомов серы на высотах 76, 74 и 24, 26; положение атомов серы в этих слоях



Ф и г. 29. Проекция идеализированной структуры акантита, Ag_2S, на (010).

почти идентично расположению атомов серы в сечении (110) объемноцентрированного куба. Для большей наглядности высоты атомов куба 75 и 25 отсчитаны от исходной точки, соответствующей центру симметрии структуры акантита. Моноклинная ось b акантита, вдоль которой спроектирована структура, соответствует диагонали грани куба [110], а оси a и c — линиям, соединяющим вершину куба с центрами соседних кубов (пунктирная линия на фиг. 28).

Если принять длину стороны гранецентрированного куба равной 4,83 Å, то эти оси соответственно будут иметь следующие значения: 4,21; 6,83; 8,02 Å (ср. 4,23; 6,91; 7,87 Å в акантите).

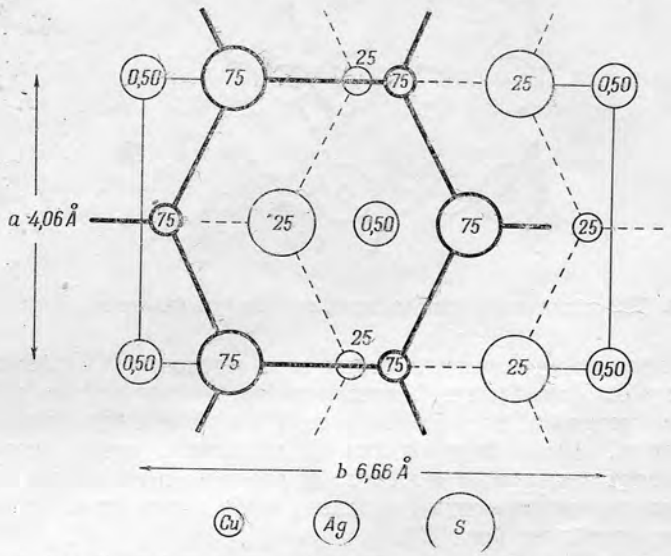
Атомы серебра занимают положения двух типов. Ag_1 лежит почти в слоях из атомов серы, перпендикулярных b, причем каждый атом Ag_1 окружен тремя атомами серы, располагающимися на среднем расстоянии 2,7 Å. Ag_2 лежит приблизительно посредине между двумя атомами серы соседних слоев на среднем расстоянии 2,5 Å, связывая таким образом слои друг с другом. В идеализированном виде структура представлена на фиг. 29; чтобы отчетливее показать связи между атомами, их положения отмечены высотами 0, 25, 50, 75. Действительные же высоты атомов серебра указаны на фиг. 27.

Форма Ag_2S, устойчивая выше 173° С, характеризуется объемноцентрированной кубической решеткой, в которой, по данным Фрюэ, атомы серы располагаются так же, как в акантите, но распределение атомов серебра совсем иное. При охлаждении высокотемпературной формы любая из шести осей [110] может стать осью [110] структуры акантита. Следовательно, акантит, как правило, представляет собой агрегат двойников с приблизительно объемноцентрированной кубической структурой атомов серы, находящейся в одинаковой ориентировке во всех сдвойникованных доменах. Эти кажущиеся кубическими кристаллы были названы минералогами аргентитом, но, по-видимому, акантит является единственной формой Ag_2S, устойчивой при обычных температурах.

Штромейерит, AgCuS. Структура, по данным Фрюэ, имеет некоторое сходство со структурой акантита.

Штромейерит, AgCuS	Ромбическая
$D_{2h}^{17} = Cmcm$	a 4,06 Å
$Z = 4$	b 6,66 Å
	c 7,99 Å

Это сходство хорошо видно при сравнении проекции штромейерита вдоль оси c (фиг. 30) с проекцией акантита вдоль оси b (фиг. 29). Слои



Фиг. 30. Проекция структуры штромейерита AgCuS, на (001).

из атомов серы и меди рассматриваемой структуры очень сходны со слоями сера — серебро в акантите. Атом меди в таких слоях окружен тремя атомами серы на расстоянии $\approx$ 2,28 Å. Слои соединяются один с другим атомами серебра, лежащими посредине между слоями (расстояние сера — серебро составляет 2,40 Å). На фиг. 31 дано объемное изображение структуры.

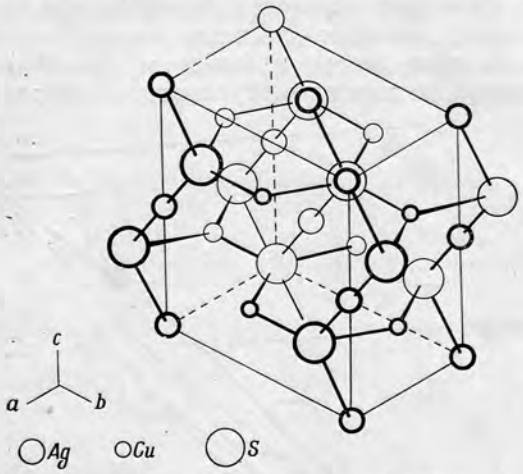
Для структур других представителей описываемого класса сульфидов к настоящему времени приведены лишь частичные рентгеновские данные, но они настолько интересно характеризуют общую природу этих соединений, что целесообразно описать некоторые особенности этих структур.

Халькозин, Cu_2S. В основе структуры халькозина лежит гексагональная плотнейшая упаковка из атомов серы (Buerger, Buerger, 1944). Выше 105° С низкотемпературный халькозин переходит в высокотемпературную форму, которая, по данным М. Дж. и Н. У. Бюргеров, имеет простую гексагональную структуру.

Высокотемпературный халькозин, Cu_2S	Гексагональный
$D_{6h}^{4} = P6_3/mmc$	a 3,89 Å
$Z = 2$	c 6,68 Å

Указанные размеры осей типичны для плотнейшей гексагональной упаковки атомов серы.

При обычных температурах низкотемпературный халькозин дает более сложную рентгенограмму, что объясняется наличием ромбической элементарной ячейки, содержащей 96 Cu_2S, с параметрами a 11,90, b 27,28,



Ф и г. 31. Структура штромеперита, AgCuS (Frueh, 1955).

c 13,41 Å. Эти значения приблизительно кратны вышеприведенным размерам осей простой гексагональной ячейки.

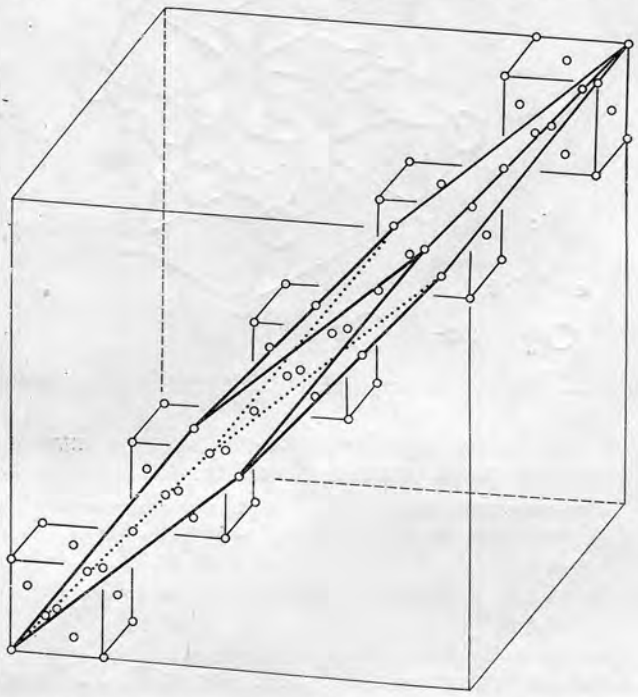
Высокотемпературный халькозин, Cu_2S	Низкотемпературный халькозин, Cu_2S
a 3,89 Å	$3a$ 11,7 Å
b 6,72 Å ($\sqrt{3}a$)	$4b$ 26,9 Å
c 6,68 Å	$2c$ 13,4 Å

Дигенит, Cu_9S_5, и борнит, Cu_5FeS_4. М. Дж. и Н. У. Бюргеры показали, что в случае несколько меньшего, чем в халькозине, содержания меди (в области составов, характеризуемых формулой Cu_9S_5) образуется кубическая структура дигенита. В основе этой структуры лежит простая кубическая упаковка атомов серы с ребром куба, равным 5,54 Å. Однако рентгеновские данные свидетельствуют, что элементарная ячейка дигенита больше указанной в пять раз.

Борнит был исследован рядом авторов (Lundqvist, Westgren, 1936; Tunell, Adams, 1949; Frueh, 1950). Все они пришли к выводу, что положения атомов меди отвечают гранецентрированной кубической решетке с ребром 5,47 Å, причем если не все, то большинство атомов меди и железа находятся в тетраэдрическом окружении атомов серы, образуя своего рода сверхструктуру. По мнению Фрюэ, ячейка является ромбической с a 21,94, b 21,94, c 10,97 Å. Тунелл и Адамс привели кубическую элементарную ячейку с ребром c 32,8 Å.

Дальнейшее исследование (Donnay, Donnay, Kullerud, 1958) структуры и характера двойникования дигенита пролило свет на эту сложную проблему. По данным Г. и Дж. Д. Х. Доннеев и Каллеруда, кажущаяся кубической структура дигенита представляет собой совокупность сдвойни-

кованных доменов, связанных непрерывной плотнейшей кубической упаковкой атомов серы. В пределах же каждого домена структура ромбоэдрическая. Соотношение истинной элементарной ячейки и элементарной ячейки плотнейшей кубической упаковки показано на фиг. 32; тройная ось сильно вытянутого ромбоэдра проходит через пять малых элементарных кубов. Состав ромбоэдра выражается формулой Cu_9S_5. В общей массе тесно сдвойникованных доменов длинные оси могут быть параллельны любой тройной оси кажущегося кубическим кристалла. Сложные особенности дифракционной картины обусловлены дифракцией от доменов



Ф и г. 32. Соотношение ромбоэдрической ячейки (состава Cu_9S_5) дигенита, малой гранецентрированной кубической ячейки решетки серы и большой кубической элементарной ячейки (Donnay, Donnay, Kullerud, 1958).

и интерференцией лучей, рассеянных соседними доменами благодаря общему структурному мотиву атомов серы. При попытке объяснить дифракционную картину исходя из кубической структуры, необходимо выбрать элементарную ячейку, в пять раз большую, чем элементарная ячейка простого куба, так как структурный мотив повторится лишь через пять диагоналей куба. Следовательно, сложность рентгенографических данных нельзя объяснять исходя из представлений о наличии очень большой элементарной ячейки высокой симметрии. По-видимому, необходимо говорить о небольшой элементарной ячейке низкой симметрии и о тесном двойниковании доменов. Весьма вероятно, что подобным образом можно объяснить дифракционные картины халькозина, борнита и других минералов со сходными структурами.

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что в рассмотренных структурах сложная сверхструктура атомов металла как бы наложена на простую основу из плотно упакованных атомов серы. Ионы металла

очень подвижны, и при повышении температуры структура упрощается и становится более симметричной, так как упорядоченное низкотемпературное размещение металлических ионов становится неупорядоченным и статистически имеет более высокую симметрию. При охлаждении каркас из атомов серы не меняется, но ионы металла образуют сверхструктуру более низкой симметрии. Так как процесс начинается от многочисленных зародышей по всему кристаллу, то формируется серия сдвойникованных доменов, в которых могут возникнуть всевозможные ориентировки, когда-то симметрично связанные в высокотемпературной структуре.

МОНОСУЛЬФИДЫ, АРСЕНИДЫ И АНТИМОНИДЫ

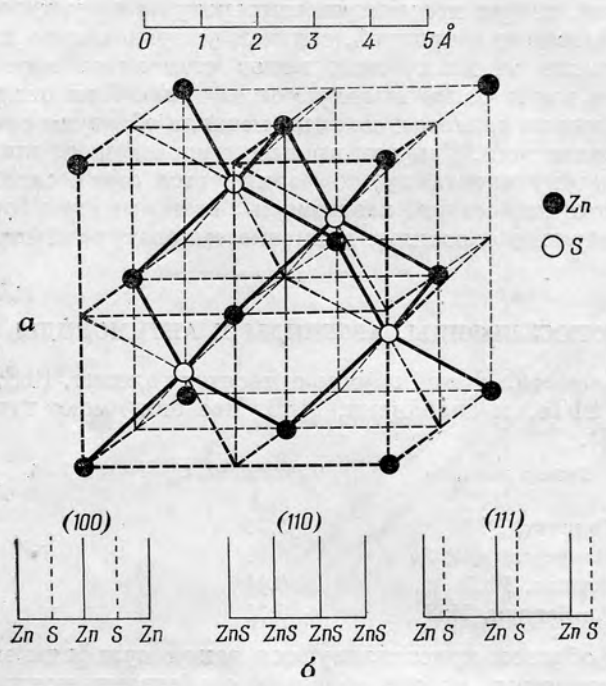
Группа галенита. К этой группе относятся галенит, PbS, клаусталит, PbSe, алтаит, PbTe, и алабандин, MnS. Все они имеют структуру типа галита (фиг. 23).

Группа галенита	Кубическая, O_h^5=$Fm3m$, Z=4
	a, Å
Галенит, PbS	5,93
Клаусталит, PbSe	6,14
Алтаит, PbTe	6,44
Алабандин, MnS	5,21

Подобным образом кристаллизуются также сульфиды магния, кальция, бария и стронция, но они обладают свойствами ионных структур, в то время как минералы группы галенита являются полуметаллами.

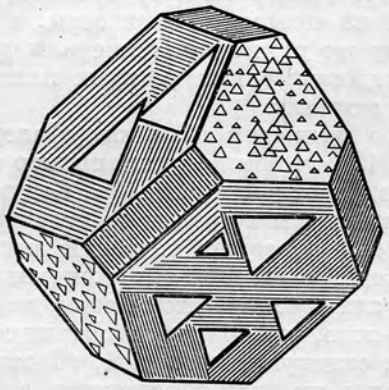
Цинковая обманка и связанные с ней структуры. Структуры этой группы минералов характеризуются тетраэдрической координацией, причем атом металла окружен тетраэдром из четырех атомов серы, а атом серы окружен атомами металла по тому же принципу. Минералы разделяются на две группы, типичными представителями которых являются две формы ZnS — цинковая обманка и вюртцит.

Цинковая обманка, ZnS. Структура цинковой обманки (сфалерита) была расшифрована в 1913 г. (Bragg, 1913). Это был первый пример определения расположения атомов в гемиэдрическом кристалле. Структура приведена на фиг. 33. Атомы цинка размещены по узлам гранецентрированной кубической решетки. Атомы серы образуют подобную решетку и располагаются таким образом, что каждый атом серы окружен четырьмя атомами цинка. На рисунке показаны лишь четыре атома серы, находящиеся внутри элементарной ячейки, но ясно, что при продолжении структурного мотива они образуют решетку, сходную с решеткой, образуемой атомами цинка. Размещение атомов такое же, как в структуре алмаза, при условии, что Zn и S заменены на C. Однако в то время как структура алмаза голоэдрическая, различия между Zn и S превращают данную структуру в гемиэдрическую. На фиг. 33, *а* видно, что атомы серы окружены тетраэдрами из четырех атомов цинка и все тетраэдры имеют одинаковую ориентировку. Таким образом, вся структура обладает симметрией тетраэдра, а не куба. Расположение плоскостей (111) на фиг. 33, *б* также свидетельствует о полярности структуры. Эти плоскости представлены парами чередующихся слоев Zn и S; следовательно, перпендикулярное направление (ось [111]) является полярным и противоположные грани (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ не идентичны. Все эти особенности отвечают симметрии цин-



Фиг. 33.

а — структура цинковой обманки, ZnS; *б* — расположение атомных плоскостей параллельно 100), (110) и (111). Расположение атомов по плоскостям (111) выражает полярность осей [111].



Фиг. 34. Кристалл цинковой обманки с гемиэдрическим габитусом.

ковой обманки, которая выявляется при травлении (фиг. 34). Структура цинковой обманки типична для большого числа AB-соединений, таких, как

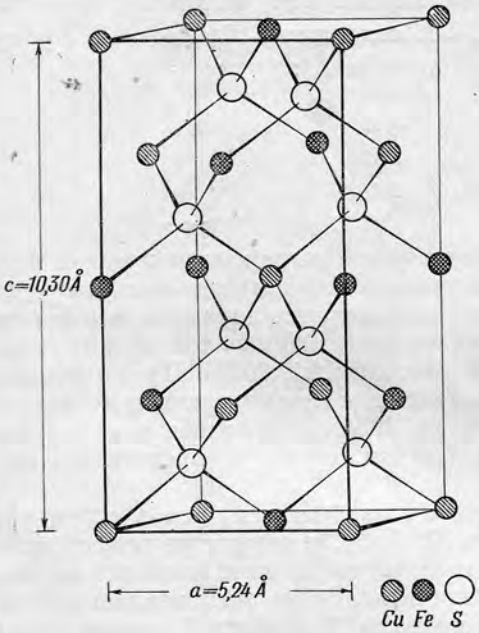
Cu(Cl, Br, I),
(Be, Zn, Cd, Hg)(S, Se, Te),
(Al, Ga)(P, As, Sb).

Структура цинковой обманки характеризуется следующими параметрами:

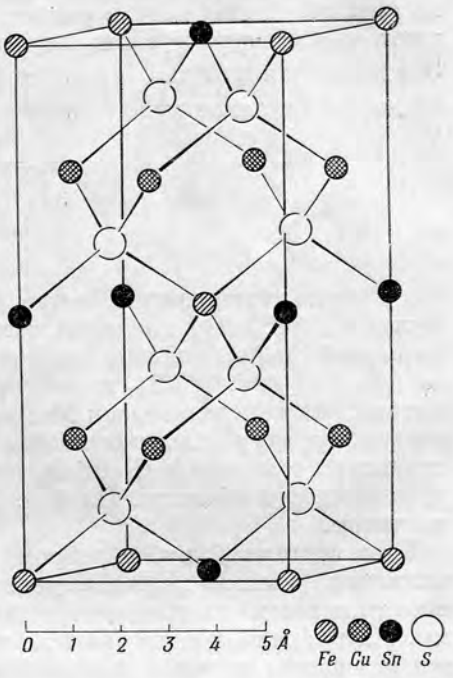
Цинковая обманка, ZnS	Кубическая
$T_d^2 = F\bar{4}3m$	a 5,42 Å
Z = 4	

Колусит, $Cu_3(As,Sn,V)S_4$. По данным Захариазена (Zachariasen, 1933), колусит имеет структуру цинковой обманки, однако другие исследователи (Berman, Gonyer, 1939) показали, что ребро элементарной ячейки колусита в два раза больше (a 10,60 Å), чем у роговой обманки. По-видимому, более ранняя работа основывалась на ошибочных химических анализах, в связи с чем желательно продолжить исследования этого минерала.

Халькопирит, $CuFeS_2$. Халькопирит имеет тетрагональную сингонию, но углы между гранями у него очень близки к углам, характерным



Фиг. 35. Структура халькопирита, $CuFeS_2$ (Pauling, Brockway, 1932).



Фиг. 36. Структура станнина, Cu_2FeSnS_4 (Brockway, 1934).

для кубической системы. Кристаллографический облик минерала соответствует правильному тетраэдру, и одно время кристаллы халькопирита считали кубическими с симметрией цинковой обманки. Действительно, его структура очень близка к структуре цинковой обманки, где атомы Zn поочередно замещены на атомы Cu и Fe, а атом S находится внутри тетраэдра, образованного двумя атомами Cu и двумя атомами Fe. Такое соотношение было установлено в результате исследований, проведенных в 1917 г. Бардиком и Эллисом (Burdick, Ellis, 1917). Однако Паулинг и Брокуэй (Pauling, Brockway, 1932) показали, что эти авторы неправильно распределили атомы Cu и Fe. Структура, полученная последними авторами, представлена на фиг. 35.

Халькопирит, $CuFeS_2$	Тетрагональный
$D_{2d}^{12} = I\bar{4}2d$	a 5,24 Å
Z=4	c 10,30 Å

Сфалеритоподобный характер структуры хорошо выявляется при сравнении этого рисунка с фиг. 33, *а*. Элементарная ячейка как бы состоит из двух кубических элементарных ячеек цинковой обманки, соединенных одна с другой таким образом, что ось *с* приблизительно в два раза длиннее оси *а*. На рисунке показано распределение атомов Fe и Cu. Все тетраэдры из атомов металла, в центре которых находится атом серы, имеют одинаковую ориентировку[1].

Станнин, Cu_2FeSnS_4. Структура станнина, расшифрованная Брокуэем (Brockway, 1934), аналогична структуре халькопирита. Она представлена на фиг. 36. Атомы меди и равное им число атомов железа и олова образуют чередующиеся слои, перпендикулярные оси четвертого порядка. Элементарная ячейка с *а* 5,46, *с* 10,72 Å содержит $2[Cu_2FeSnS_4]$. Брокуэй дает следующие межатомные расстояния (в Å):

Cu—S	2,31
Sn—S	2,43
Fe—S	2,36

Группа тетраэдрита. Состав *тетраэдрита* выражается простой формулой Cu_3SbS_3. По аналогии состав *теннантита* может быть выражен формулой Cu_3AsS_3, однако дальнейшее исследование показало, что формула $(Cu, Fe)_{12}(As, Sb)_4S_{13}$ вернее отражает состав минералов этой группы. Тетраэдрит был исследован Махачки (Machatschki, 1928). Предложенный им тип структуры был в основном подтвержден при изучении родственной структуры теннантита (Pauling, Neumann, 1934). В ее основе лежит структура цинковой обманки. На фиг. 37 этот тип структуры представлен теннантитом.

Элементарный куб с ребром, в два раза большим, чем в структуре цинковой обманки, должен содержать 32 [ZnS]. В структуре тетраэдритового типа восемь из этих атомов цинка замещены атомами мышьяка и сурьмы. На рисунке, где изображена передняя половина элементарного куба, это замещение отмечено затененными кругами. Остальные 24 атома цинка замещены атомами меди. Затем восемь из 32 атомов серы удалены таким образом, что каждый атом мышьяка или сурьмы остается в окружении лишь трех атомов серы, а не четырех, как в полной структуре ZnS. Полученная структура содержит 24 атома серы в элементарной ячейке, но Паулинг и Нейманн отметили, что состав теннантита, по-видимому, требует 26 атомов серы. Они разместили два атома серы по вершинам и в центре элементарного куба, как показано на рисунке. Мы располагаем еще недостаточными рентгеноструктурными данными для фиксации этих положений. Если не касаться указанной неопределенности, то остальная специфика структуры тетраэдрита, отличающая его от структуры цинковой обманки, по-видимому, установлена вполне точно. Мышьяк и сурьма образуют три связи с атомами серы. Соответственно формула минерала приближается к виду, где имеется только три четверти от общего числа атомов серы, характеризующего полную структуру ZnS. Ребро элементарной ячейки несколько меньше, чем удвоенное ребро ячейки цинковой

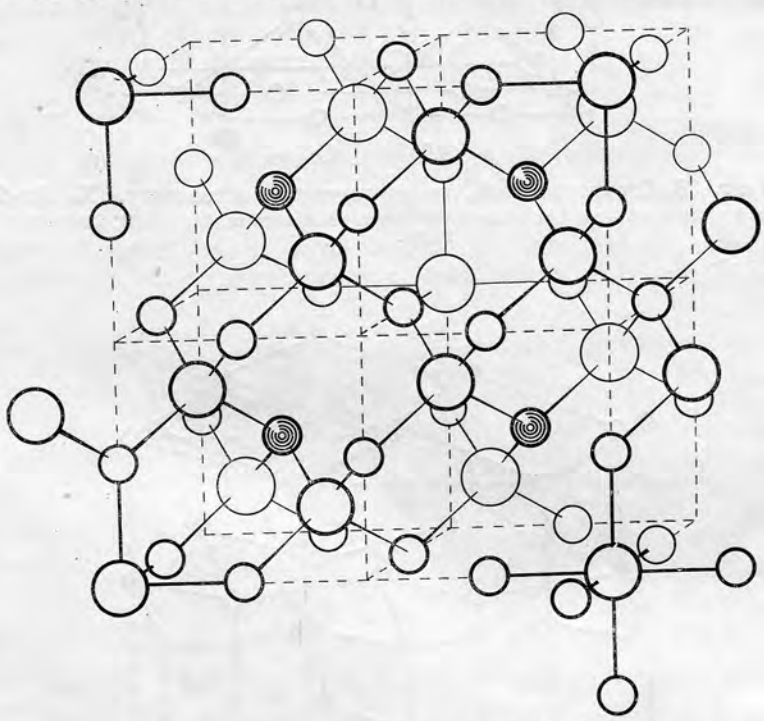
[1] Установлена (Будько И. А., Кулагов Э. А., ДАН СССР, 152, № 2, 408—410, 1963) кубическая модификация халькопирита со структурой сфалерита (*а* 5,28 Å) и неупорядоченным распределением Cu и Fe в решетке.— *Прим. ред.*

обманки (5,92 Å). Ниже приведены размеры элементарных ячеек для конечных членов этой группы.

Кубическая, $T_d^3 = I\bar{4}3m$, Z=2

	a, Å
Теннантит, $Cu_{12}As_4S_{13}$	10,21
Тетраэдрит, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$	10,38

Пентландит, (Ni, Fe)$_9$S$_8$. Структура этого минерала также тесно связана со структурой цинковой обманки. Пентландит, имеющий пространственную группу $Fm3m$, и сходное с ним соединение Co_9S_8 были изучены



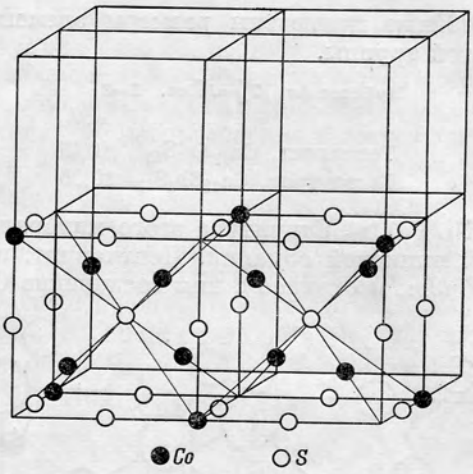
Фиг. 37. Структура теннантита, $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$.

Изображена только передняя половина элементарной ячейки. Большими кружками представлена сера, меньшими светлыми кружками — медь, а маленькими заштрихованными кружками — мышьяк (Pauling, Neumann, 1934).

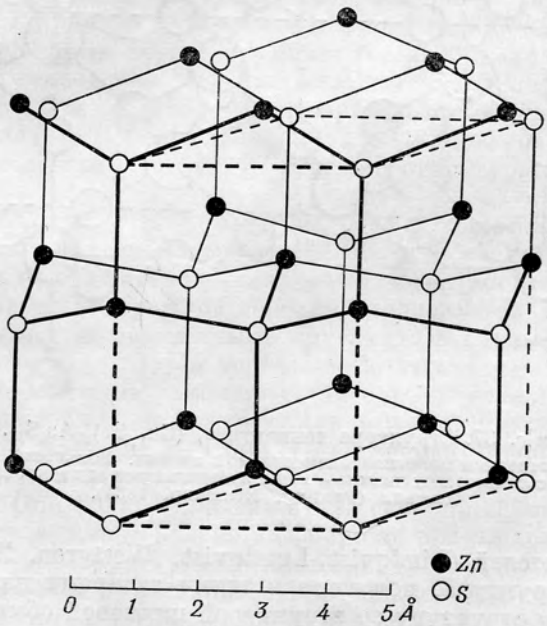
рядом исследователей (Lindqvist, Lundqvist, Westgren, 1936). На фиг. 38 представлена структура, полученная этими авторами для Co_9S_8.

Сравним эту структуру со структурой цинковой обманки. Интересно отметить, что в противоположность структурам типа тетраэдрита здесь все положения серы заняты, но в противолежащие вершины элементарного куба добавлены атомы металла. В результате содержание металла в большом кубе составляет не 16, а 18 атомов.

Вюртцит, ZnS. Эта форма сульфида цинка относится к гексагональной сингонии, и связь ее структуры со структурой цинковой обманки довольно проста. Соотношение этих структур напоминает соотношение кубической и гексагональной плотнейших упаковок. Атомы цинка в сфа-



Ф и г. 38. Структура Co_9S_8, изоструктурная пентландиту, $(Ni, Fe)_9S_8$.
Положения атомов показаны для четверти элементарной ячейки (Lindqvist, Lundqvist, Westgren, 1936).



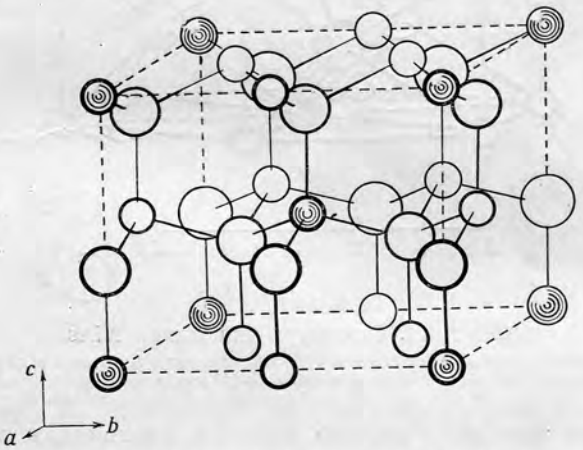
Ф и г. 39. Структура вюртцита, ZnS.
Обращает внимание полярность оси c, которая на рисунке направлена вертикально (Strukturberichte).

лерите образуют гранецентрированную кубическую решетку, в то время как в вюртците они занимают положения, близкие к гексагональной плотнейшей упаковке. В обеих структурах атомы серы находятся между четырьмя атомами цинка. Структура вюртцита изображена на фиг. 39. Если структуру цинковой обманки изобразить в таком положении, чтобы она стояла на основании тетраэдра, так же как структура алмаза, приведенная на фиг. 20, *а*, то станут ясны соотношения между цинковой обманкой и вюртцитом. Станет также ясно, что ось шестого порядка вюртцита является полярной, поскольку все слои атомов, параллельные базальной плоскости, содержат Zn вверху, а S внизу каждой пары. Подобной структурой характеризуется редкий минерал *гринокит*, CdS, так же как и MgTe, CdSe, AlN.

Вюртцит, ZnS	Гексагональный
$C_{6v}^4 = P6_3mc$	a 3,84 Å
Z=2	c 6,18 Å

Размеры элементарной ячейки гринокита соответственно равны 4,14 и 6,72 Å.

Энаргит, Cu_3AsS_4. Структура энаргита была исследована Таканэ (Takane, 1933), а также Паулингом и Вейнбаумом (Pauling, Weinbaum,



Ф и г. 40. Структура энаргита, Cu_3AsS_4.

Большими кружками отмечено положение атомов серы, меньшими светлыми кружками — меди, а маленькими заштрихованными кружками — мышьяка (Pauling, Weinbaum, 1934).

1934). Последние авторы отметили ее близкое сходство со структурой вюртцита.

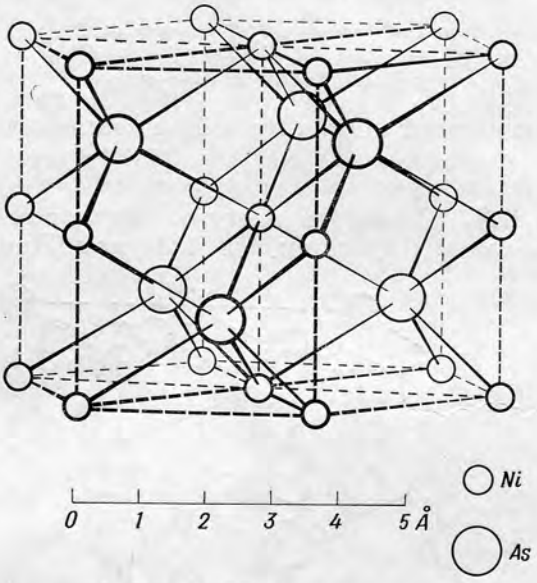
Энаргит, Cu_3AsS_4	Ромбический
$C_{2v}^7 = Pnm2_1$	a 6,46 Å
Z=2	b 7,43 Å
	c 6,18 Å

Ось *c* энаргита полярна, подобно гексагональной оси *c* вюртцита. Удвоенная гексагональная ячейка вюртцита имеет размеры ($\sqrt{3}a$ 6,65, $2a$ 7,68, c 6,28 Å), находящиеся в согласии с осями энаргита. Каждый атом меди окружен четырьмя атомами серы на расстоянии 2,31 Å, а каждый атом мышьяка — четырьмя атомами серы на расстоянии 2,22 Å.

Группа никелина. К этой группе относятся *никелин*, NiAs, *брейтгауптит*, NiSb, и *пирротин*, FeS. Структура никелина была расшифрована в 1923 г. (Aminoff, 1923). Она изображена на фиг. 41.

Группа никелина	Гексагональная, $D_{6h}^4 = P6_3/mmc$,	Z=2
	a, Å	c, Å
Никелин, NiAs	3,61	5,03
Брейтгауптит, NiSb	3,92	5,11
Пирротин, FeS	3,43	5,79

Атомы никеля располагаются в соответствии с простой гексагональной решеткой. Каждый атом мышьяка окружен шестью атомами никеля,

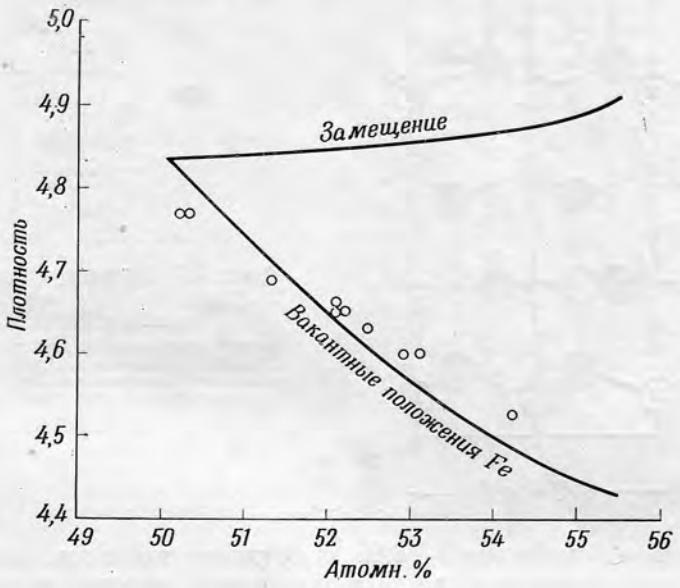


Ф и г. 41. Структура никелина, NiAs.
Видно, что центральный атом никеля окружен шестью атомами мышьяка и двумя атомами никеля (Strukturberichte).

а каждый атом никеля — шестью атомами мышьяка и двумя атомами никеля, которые находятся на таком близком расстоянии, что могут считаться его ближайшими соседями. Атомы мышьяка, как показано на рисунке, образуют две взаимопроникающие гексагональные решетки, относительное положение которых приблизительно соответствует гексагональной плотнейшей упаковке.

Описываемые соединения характеризуются двумя особенностями, присущими сульфидам, арсенидам и антимонидам. По своей природе это металлические соединения и состав их не постоянен. В связи с последним свойством длительное время проводилось изучение пирротина. В этом минерале серы содержится всегда больше, чем следовало бы ожидать исходя из простой формулы FeS, поэтому были предложены формулы от Fe_6S_7 до $Fe_{11}S_{12}$. Рентгеновское исследование (Hägg, Sucksdorff, 1933) показало, как нужно интерпретировать этот меняющийся состав в связи с расположением атомов. Фаза Fe — S, если заимствовать термин из металлургии, является гомогенной и содержит от 50 до 55,5 атомн. % серы. Такое изменение состава нельзя объяснить внедрением дополнительных атомов серы

в промежуточные положения структуры FeS, так как имеющегося в структуре свободного пространства для этого недостаточно. Наблюдаемые вариации состава можно объяснить либо замещением атомов железа на атомы серы до определенного предела, либо уменьшением числа атомов железа в разновидностях, обогащенных серой, при постоянном числе атомов серы. Путем сравнения плотностей, измеренных и рассчитанных из размеров элементарных ячеек, Хёгг и Саксдорфф доказали правильность последнего предположения. На фиг. 42 графически выражена зависимость плотности от состава. Верхняя кривая отражает вычисленную зависимость изменения плотности при замещении железа на серу, а нижняя кривая — вычисленную зависимость изменения плотности при удалении атомов



Ф и г. 42.

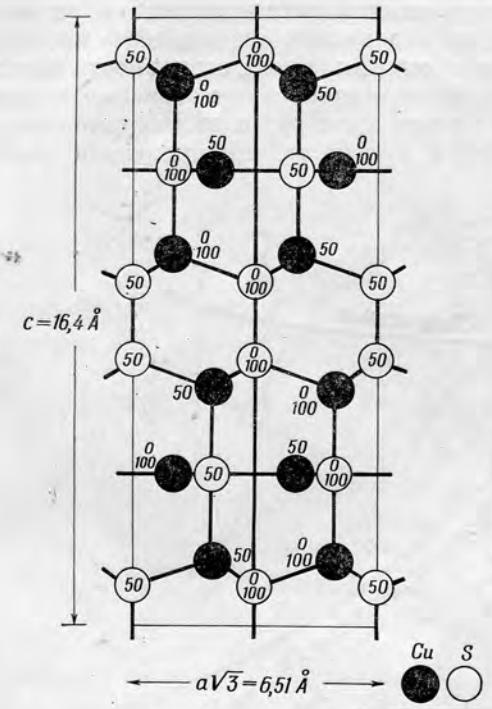
Кружками отмечены экспериментально полученные значения плотности для пирротина различного состава. Их близость к нижней кривой доказывает, что изменение плотности обусловлено выносом атомов железа из некоторых положений кристаллической решетки (Hägg, 1933).

железа из некоторых узлов решетки. Кружками обозначена плотность, полученная экспериментально. График ясно свидетельствует о выносе железа. На первый взгляд может показаться странным, что вычисленная кривая «замещения» приподнимается при замене более тяжелого атома железа более легким атомом серы. Объясняется это явление уменьшением расстояний в решетке при увеличении содержания серы. Это исследование является интересным примером решения проблемы состава с помощью рентгеноструктурного анализа.

Ковеллин, CuS. Своеобразная гексагональная структура ковеллина была исследована Офтедалем (Oftedal, 1932). На фиг. 43 дана проекция элементарной ячейки на плоскость $(11\bar{2}0)$.

Ковеллин, CuS	Гексагональный
$D^4_{6h} = P6_3/mmc$	a 3,80 Å
Z = 6	c 16,4 Å

Структура ковеллина сложнее, чем можно было бы предположить исходя из простой формулы минерала. Некоторые атомы серы размещены изолированно в окружении пяти атомов меди, а другие образуют S_2-группы между двумя треугольниками из атомов меди, так же как в пирите.



Ф и г. 43. Структура ковеллина, CuS; вид по направлению гексагональной оси *a*.

Высоты измерены от плоскости, перпендикулярной оси *a*. Проекция относится к так называемой «ортогексагональной» элементарной ячейке.

Расстояние S — S в группе S_2 (2,05 Å) примерно такое же, как в пирите. Для атома меди отмечается два вида окружений: тетраэдр из четырех атомов серы и равносторонний треугольник из трех атомов серы. Следовательно, формулу скорее следует писать как Cu_3SS_2.

Берри (Barry, 1954) подтвердил структуру, предложенную Офтедалем, и показал, что *клокманнит*, CuSe, имеет такую же структуру с *a* 3,80, *c* 16,36 Å.

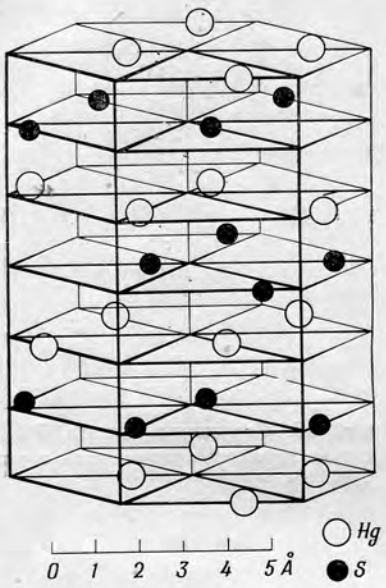
Киноварь, HgS. Структура киновари отличается от структуры всех других сульфидов. Для соединений ртути довольно обычны специфические свойства и отклонения от общих структурных схем. Киноварь имеет гексагональную сингонию с симметрией кварца и отличается высокими показателями преломления (Ne 3,20, No 2,85 в желтом свете), положительным двупреломлением и сильной вращательной способностью.

Структура киновари изображена на фиг. 44.

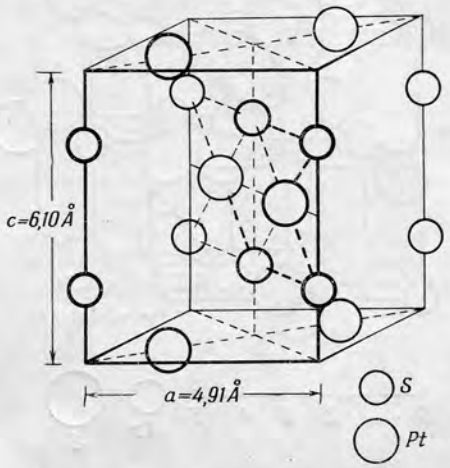
Киноварь, HgS	Тригональная
D_3^4, $D_3^6 = P3_121$, $P3_221$	*a* 4,14 Å
$Z=3$	*c* 9,49 Å

Эти две пространственные группы энантиоморфны, или являются зеркальным отражением одна другой. Рисунок указывает на наличие тройной винтовой оси, параллельной оси *c*, которая обусловливает поворот

на треть полной окружности в сочетании с трансляцией $c/3$. Оривиллиус (Aurivillius, 1950) тщательно определил параметры, фиксирующие положения атомов. Следует отметить, что установить параметры серы в присутствии такого сравнительно тяжелого атома, как ртуть, довольно трудно. Расстояния атомов до ближайших узлов гексагональной решетки на фиг. 44 следующие: для ртути $0{,}28\,a = 1{,}16$ Å, для серы $0{,}48\,a = 1{,}99$ Å.



Ф и г. 44. Структура киновари, HgS (Strukturberichte).



Ф и г. 45. Структура куперита, PtS, основанная на центрированной по грани c ячейке.

Связи показаны только в центре ячейки. Другие пунктирные линии обозначают оси примитивной ячейки.

Куперит, PtS. Тетрагональная структура куперита была расшифрована Баннистером (Bannister, 1932). Структура изображена на фиг. 45.

Куперит, PtS	Тетрагональный
($D_{4h}^9 = P4_2/mmc$)	a 4,91 Å (3,47 Å)
Z = 4 (2)	c 6,10 Å

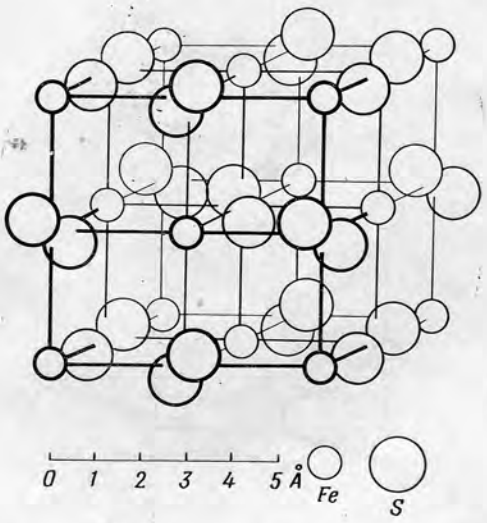
Баннистер описал структуру относительно базоцентрированной тетрагональной ячейки; размеры примитивной ячейки (с углом 45° между осями a) указаны в скобках.

Этот редкий минерал отмечен здесь потому, что он дает пример приблизительно квадратной координации атомов серы вокруг атома платины. Каждый атом платины окружен четырьмя лежащими в одной плоскости атомами серы, а каждый атом серы — четырьмя атомами платины по вершинам тетраэдра. Паулинг доказал теоретически, что платина может образовывать четыре компланарные ковалентные связи. Рассматриваемая структура, так же как и существование таких координационных группировок, как $PtCl_4$, подтверждает его вывод.

ПИРИТ, МАРКАЗИТ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СТРУКТУРЫ

Пирит, FeS_2. Структура пирита была изучена рентгеновскими дифракционными методами одной из первых. В то время она представляла особый интерес, поскольку иллюстрировала связь внешней симметрии кристалла с расположением атомов.

Структура пирита изображена схематично на фиг. 46. Мы можем сравнить ее со структурой NaCl, если предположим, что Fe заменяет Na,



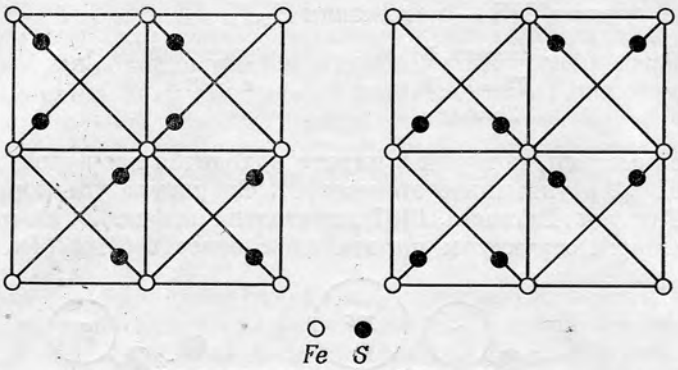
Фиг. 46. Структура пирита, FeS_2. Обращает внимание компактность групп S_2 (Strukturberichte).

а группа S_2 заменяет Cl. Гантелеобразные группы S_2 ориентированы таким образом, что в каждом из восьми малых кубов, на которые разделен элементарный куб, имеется только одна группа, направленная к его центру. Тройные оси вдоль диагоналей куба, на которых лежат группы S_2, не пересекаются.

Расстояние между двумя атомами серы составляет 2,10 Å. Эта величина значительно меньше удвоенного радиуса иона серы, равного 3,5 Å. Следовательно, атомы серы соединены ковалентной связью. На рисунке они сближены сильнее, чем требуется, чтобы сделать более очевидным соответствие между рассматриваемой структурой и структурой NaCl. Каждый атом серы связан с другим атомом серы и с треугольником из атомов железа. Таким образом, можно считать, что группа S_2, рассматриваемая как единое целое, окружена шестью атомами металла, подобно Cl в NaCl. Каждый атом железа окружен шестью атомами серы, причем расстояние Fe — S равно 2,26 Å.

В левой части фиг. 47 изображена проекция структуры пирита на плоскость куба (100), а в правой части — проекция на плоскость (010), причем ось *c* в обоих случаях вертикальна. Пары атомов S, которые в первом случае параллельны оси *c*, во втором случае перпендикулярны ей. Симметрия кристалла гемиэдрическая, как это видно на примере кристаллов, показанных на фиг. 48. Штриховка на кубическом образце пирита имеет взаимно перпендикулярные направления на соседних гранях и обнаруживает особенности, аналогичные изображенным на проекции пирита на фиг. 47. Таким образом, структура пирита отвечает его внешней сим-

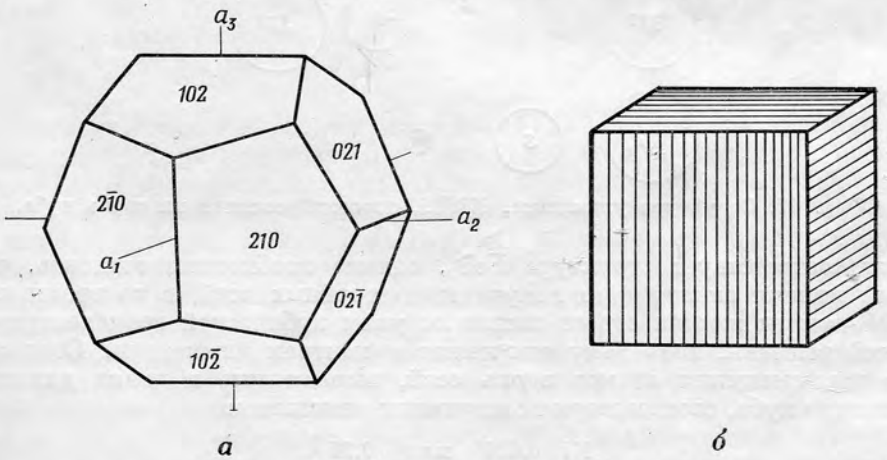
метрии. С помощью рентгеновского анализа можно доказать, что штриховка на плоскостях куба параллельна парам атомов серы на проекциях.



Фиг. 47. Проекции структуры пирита на (100) и (010); ось *c* в обоих случаях направлена вертикально.

К группе пирита относятся следующие минералы:

Группа пирита	Кубическая, $T_h^6=Pa3$, Z=4 a, Å
Пирит, FeS_2	5,40
Бравоит, $(Ni, Fe)S_2$	5,58
Ваэсит, NiS_2	5,67
Катьерит, CoS_2	5,53
Сперилит, $PtAs_2$	5,92
Гауерит, MnS_2	6,08



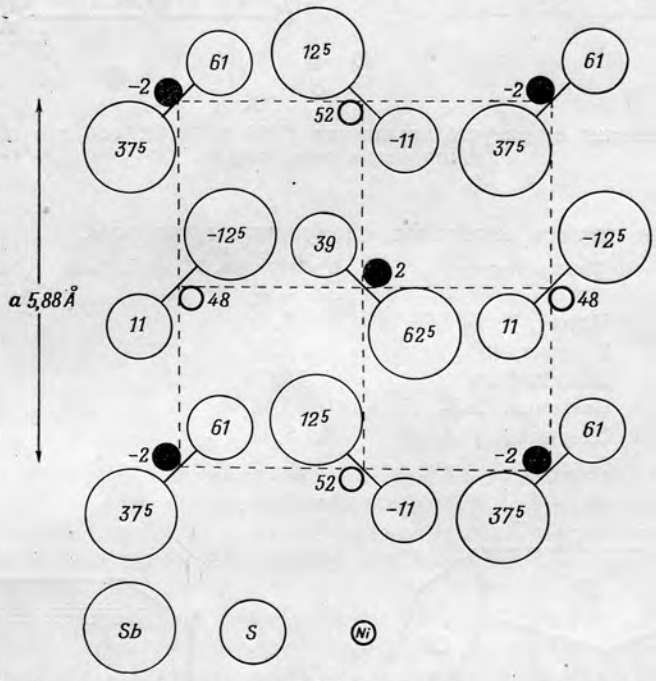
Фиг. 48. Габитус кристаллов пирита.

Минералы хлоантит и смальтин, состав которых иногда выражают формулами $NiAs_2$ и $CoAs_2$ соответственно, неправильно относят к группе пирита. Установлено, что их структуры подобны структуре скуттерудита, $CoAs_3$, который описан на стр. 83.

Ульманит, NiSbS. Структура этого минерала очень сходна со структурой пирита, но кристаллы характеризуются самой низкой кубической симметрией (23). В ульманите никель занимает положения железа в структуре FeS_2, а группы SbS — положения S_2.

Ульманит, NiSbS	Кубический
$T_2^4 = P2_13$	a 5,88 Å
$Z = 4$	

Центр симметрии, который в пирите находится посредине между атомами группы S_2, в ульманите отсутствует. Структура ульманита, расшифрованная Такеути (Takeuchi, 1957), приведена на фиг. 49. Ее можно сравнить с проекцией структуры пирита на плоскость (010) (фиг. 47). Она



Ф и г. 49. Структура ульманита, NiSbS, спроектированная на грань куба.

почти соответствует структуре FeS_2, однако необходимо отметить, что атомы никеля смещены по направлению тройных осей, в то время как в FeS_2 атомы железа строго занимают узлы кубической гранецентрированной решетки, поскольку они лежат в центрах симметрии. Согласно Такеути, смещения атомов вдоль осей, выраженные в долях длинной диагонали куба, соответствуют следующим значениям:

Ni	0,024	или	0,24 Å
Sb	0,125		1,27 Å
S	0,110		1,14 Å

Расстояние Sb — S, равное 2,40 Å, сравнимо с соответствующим расстоянием S — S в пирите, равным 2,10 Å. Атом никеля на полярной тройной оси лежит между тремя атомами Sb с одной стороны и тремя атомами серы — с другой. Расстояния Ni — Sb = 2,57 Å, Ni — S = 2,34 Å.

Кобальтин, CoAsS, и герсдорфит, NiAsS. Эти минералы обычно относили к той же группе, что и ульманит. Однако Пикок и Генри (Peacock, Henry, 1948) не смогли обнаружить дополнительных рентгеновских рефлексов, указывающих на низкую симметрию класса ульманита. Они пришли к выводу, что рассматриваемые кристаллы сходны с пиритом. По-видимому, это объясняется тем, что атомы As и S распределены беспорядочно и, следовательно, статистически эквивалентны. Такеути подчеркивает неудовлетворительное качество кристаллов этих двух минералов, так что вполне вероятно, что они еще могут оказаться аналогами ульманита.

Ниже приведены размеры элементарных ячеек кобальтина и герсдорфита.

кобальтин a 5,60 Å герсдорфит a 5,65 Å

Марказит, FeS_2, лёллингит, $FeAs_2$, и раммельсбергит, $NiAs_2$. Структуры марказита и лёллингита расшифрованы Бюргером (Buerger, 1932). Структура кристаллов ромбическая, но в ней содержатся те же группы S_2 или As_2 между двумя треугольниками из атомов железа, что и в пирите. Рассматриваемые структуры изображены на фиг. 50.

Ромбические, $D_{2h}^{12}=Pmnn$, Z=2

	a, Å	b, Å	c, Å
Марказит, FeS_2	3,37	4,44	5,39
Лёллингит, $FeAs_2$	2,85	5,25	5,92
Раммельсбергит, $NiAs_2$	3,53	4,78	5,78

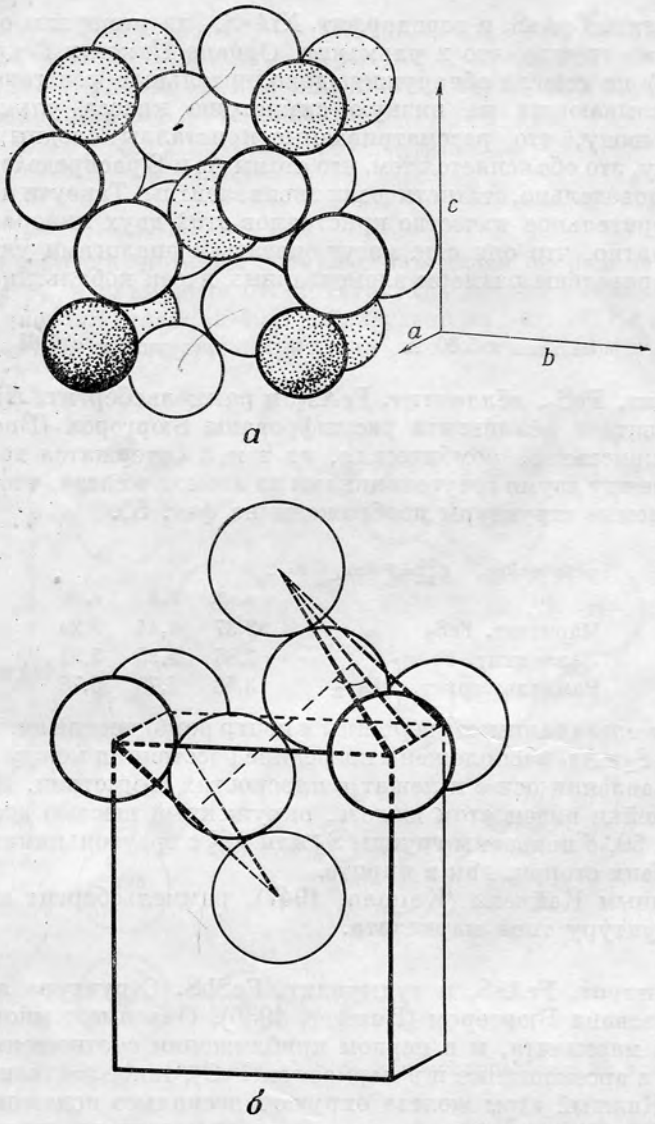
Атомы железа занимают вершины и центр ромбической ячейки. Наклонные группы S_2 и As_2 расположены посредине расстояния между атомами железа в направлении оси c и лежат в плоскостях симметрии. На фиг. 50, *а* в центре ячейки виден атом железа, окруженный шестью атомами S или As. На фиг. 50, *б* показаны группы S_2 или As_2 с треугольниками из атомов железа с обеих сторон, как в пирите.

По данным Каймена (Kaiman, 1947), раммельсбергит имеет ромбическую структуру типа марказита.

Арсенопирит, FeAsS, и гудмундит, FeSbS. Структура арсенопирита была исследована Бюргером (Buerger, 1936). Она имеет много общего со структурой марказита, и в первом приближении соотношение координации атомов в арсенопирите и в марказите, FeS_2, такое же, как в ульманите и пирите. Каждый атом железа окружен несколько искаженным октаэдром, одной гранью которого является треугольник из атомов мышьяка, а другой — треугольник из атомов серы. Бюргер показал, что структура довольно сложная. Кажущиеся ромбическими кристаллы в действительности представляют собой агрегаты двойников, а истинная симметрия моноклинная и представляет собой сверхструктуру, основанную на простом расположении атомов, как в марказите. Симметрия структуры арсенопирита C_{2h}^5. Если ее представить в виде $P2_1/c$ для сравнения ортогональных осей арсенопирита с аналогичными осями марказита, то размеры элементарной ячейки примут следующие значения: a 6,68, b 10,04, c 5,93 Å[1]).

---

[1]) Для такой ячейки ($\beta \sim 90°$) символ пространственной группы после перемены наименования осей (a, b, $c=b'$ C', a') будет не $P2_1/c$, а $B2_1/d$ ($Z=8$). Фактически (Buerger, 1936) ячейка арсенопирита с группой $P2_1/c$ имеет иные размеры: a 5,74, b 5,65, c 5,74, β 111°58′, $Z=4$.— *Прим. ред.*



Ф и г. 50. Структура марказита, FeS_2 (Buerger).
а — атомы железа (затененные) определяют элементарную ячейку; *б* — положение группы S_2 между двумя треугольниками из атомов железа.

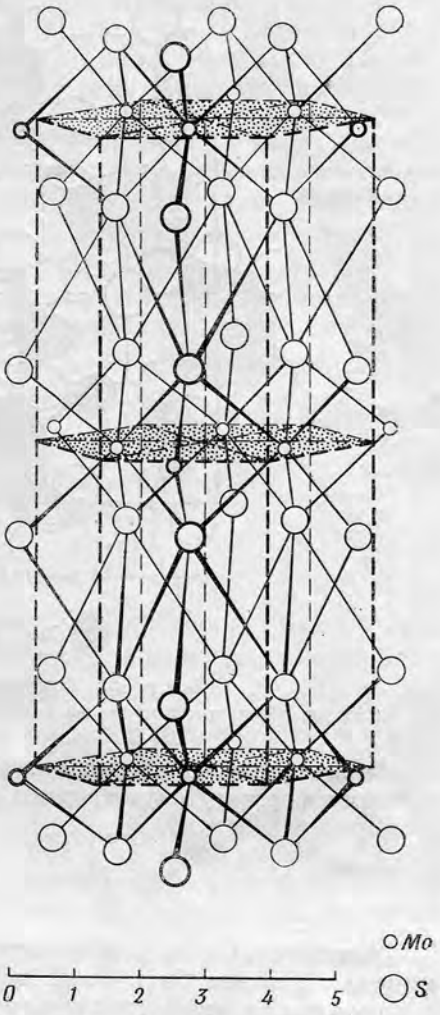
Оси *a* и *b* удвоены по сравнению с осями структуры марказита, и элементарная ячейка содержит 8 [FeAsS]. Подобную структуру имеет и гудмундит.

Моноклинные	$C_{2h}^5 = P2_1c$, Z=8[1]			
	a, Å	*b*, Å	*c*, Å	β
Арсенопирит, FeAsS	6,68	10,04	5,93	~ 90°
Гудмундит, FeSbS	6,74	10,02	5,94	~ 90°

[1]) В данной установке после замены осей группа $B2_1/d$.— *Прим. ред.*

Молибденит, MoS_2. «Слоистая» структура молибденита отличается от всех структур, описанных в настоящей главе. Слой атомов молибдена заключен между двумя слоями атомов серы. Эти три слоя образуют «слой» структуры, параллельный основанию гексагонального кристалла. Связь между атомами в слое довольно прочная, но сила притяжения между слоями слабая и кристаллы молибденита чрезвычайно легко расслаиваются по плоскостям спайности, подобно другим слоистым структурам. Структура изображена на фиг. 51.

Молибденит, MoS_2	Гексагональный
$D^4_{6h} = P6_3/mmc$	a 3,15 Å
$Z = 3$	c 12,30 Å



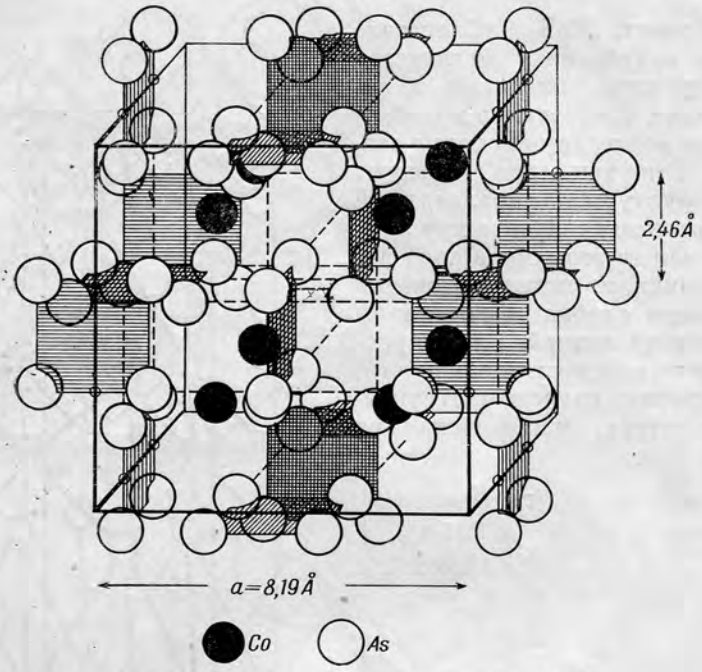
Ф и г. 51. Структура молибденита, MoS_2.

Плоскости, содержащие атомы Mo, затенены, чтобы подчеркнуть характерную для кристалла слоистость решетки (Strukturberichte).

СКУТТЕРУДИТ И РОДСТВЕННЫЕ ЕМУ СТРУКТУРЫ

К этой группе относятся соединения с чрезвычайно сложными структурами, в которых доминирующая роль принадлежит ковалентным связям между S, As, Sb и Bi. Примером таких структур служат скуттерудит, $CoAs_3$, прустит, Ag_3AsS_3, халькостибит, $CuSbS_2$, и бурнонит, $CuPbSbS_3$. В общих чертах их можно охарактеризовать как соединения, в которых атомы металла связаны в структуры, напоминающие соединения S, As, Sb и Bi друг с другом, описанные в конце главы.

Скуттерудит, $CoAs_3$, и никелевый скуттерудит, $NiAs_3$. Структура, предложенная для скуттерудита Офтедалем (Oftedal, 1928), изображена на фиг. 52. Она примечательна благодаря квадратной группировке атомов мышьяка, что отмечено на рисунке заштрихованными квадратами. Элементарная ячейка содержит восемь атомов кобальта и шесть групп



Фиг. 52. Структура скуттерудита, $CoAs_3$.
Следует обратить внимание на квадратные группировки атомов As (Oftedal, 1928).

As_4, причем последние располагаются в центрах ребер и граней ячейки. Поэтому формулу скуттерудита можно написать в виде $Co_4(As_4)_3$.

Скуттерудит, $CoAs_3$	Кубический
$T_h^5 = Im3$	a 8,19 Å
Z=8	

Смальтин, $CoAs_{3-x}$, и хлоантит, $NiAs_{3-x}$. Содержание мышьяка в этих минералах может быть очень низким ($x = 0{,}5$—1). Смальтин и хлоантит в некоторых случаях относят к группе пирита, так как они характеризуются симметрией класса пирита и их состав иногда приближается к $CoAs_2$ и $NiAs_2$. Офтедаль (Oftedal, 1933) классифицировал их как минералы типа скуттерудита с дефицитом мышьяка. Однако такой вывод представляется сомнительным, особенно в связи с небольшим изменением плотности и размеров элементарной ячейки при значительном изменении состава.

Прустит, Ag_3AsS_3, и пираргирит, Ag_3SbS_3. Обе структуры были расшифрованы Харкером (Harker, 1936).

Прустит, Ag_3AsS_3	Ромбоэдрический	
	Ромбическая ячейка	Гексагональная ячейка
$C_{3v}^6 = R3c$	a 6,84 Å	a 10,74 Å
Z=2 (6)	β 103°27′	c 8,64 Å

Основой структуры прустита служит ромбоэдрическая решетка. В каждой вершине ромбоэдрической ячейки находится группа AsS_3, связанная плоскостью скользящего отражения, параллельной $(10\bar{1})$, с ана-

логичной группой в центре элементарной ячейки. Группа AsS_3 представлена низкой пирамидой с атомом мышьяка в вершине и тремя атомами серы в вершинах основания. Расстояние между атомами серы равно 3,52 Å. Вершины всех пирамид направлены в одну сторону, вдоль тройных полярных осей.

Расстояние As — S равно 2,25 Å, высота пирамиды 0,96 Å. Группы AsS_3 соединяются одна с другой атомами серебра; при этом два атома серебра являются ближайшими соседями каждого атома серы. Расстояние сера — серебро равно 2,40 Å. Подобную же структуру имеет пираргирит с a 7,00 Å, α 104°6′ и расстоянием Sb — S, равным 2,45 Å.

Структура прустита изображена на фиг. 53. На этом рисунке за основу взята эквивалентная гексагональная элементарная ячейка, содержащая $6Ag_3AsS_3$.

Халькостибит, $CuSbS_2$, и эмплектит, $CuBiS_2$. Структура халькостибита была определена Гофманном (Hofmann, 1932).

Халькостибит, $CuSbS_2$	Ромбический
$D_{2h}^{16}=Pnma$	a 6,00 Å
$Z=4$	b 3,78 Å
	c 14,45 Å

На фиг. 54 дана проекция этой структуры на плоскость (010) в направлении короткой оси b (3,78 Å). Все атомы лежат в плоскостях зеркального отражения на высотах $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, что облегчает понимание рисунка. Атомы меди находятся между тетраэдрическими группами из атомов серы с расстоянием Cu — S, равным 2,3 Å. Каждый атом сурьмы вместе с тремя атомами серы образует уплощенную пирамиду SbS_3, характерную также для ряда других соединений. Два атома серы в структуре находятся на расстоянии 2,57, а третий на расстоянии 2,44 Å от атома сурьмы.

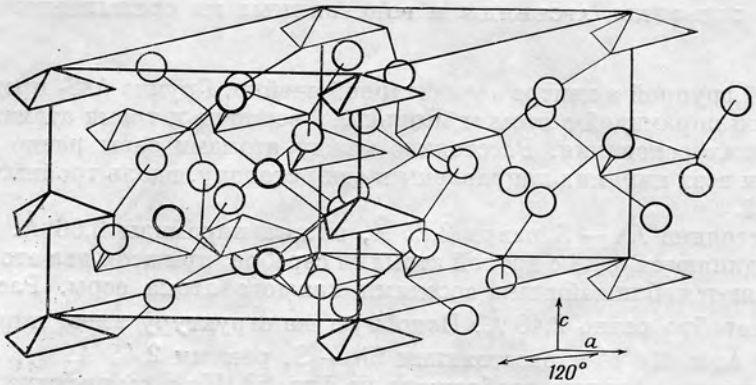
Как видно на рисунке, группы SbS_3 соединяются через атом меди в слои, параллельные плоскости (001), по которой в кристаллах проходит хорошая спайность.

Эмплектит имеет сходную структуру с a 6,12, b 3,89, c 14,51 Å.

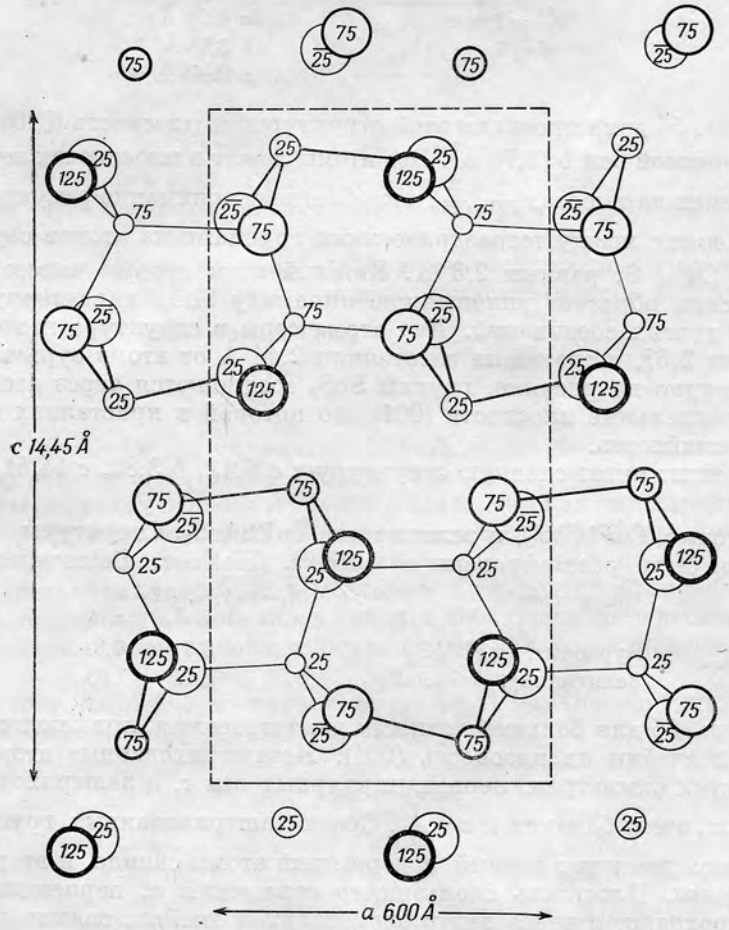
Бурнонит, $CuPbSbS_3$, и зелигманит, $CuPbAsS_3$. Структуры этих двух минералов были расшифрованы в 1956 г. (Hellner, Leineweber, 1956).

Ромбические	$C_{2v}^7=Pn2_1m$, $Z=4$		
	a, Å	b, Å	c, Å
Бурнонит, $CuPbSbS_3$	8,16	8,71	7,81
Зелигманит, $CuPbAsS_3$	8,08	7,47	7,63

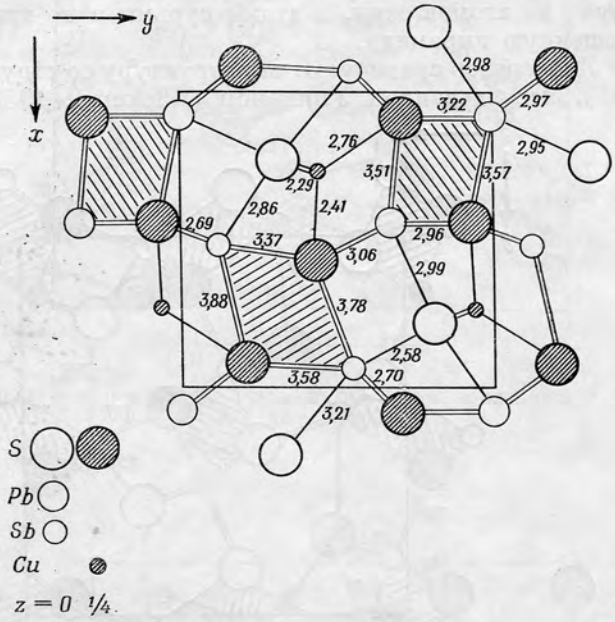
На фиг. 55 для большей четкости дана проекция лишь половины элементарной ячейки на плоскость (001). Незаштрихованные атомы лежат в плоскостях симметрии, перпендикулярных оси c, а заштрихованные — на высотах, очень близких к $z=\frac{1}{4}$. Среди заштрихованных групп атомов различаются два типа: первый, содержащий атомы свинца, и второй с атомами сурьмы. Плоскость скользящего отражения n, перпендикулярная (100) и проходящая через центр элементарной ячейки, связывает группу атомов первого типа нижней половины ячейки и группу атомов второго типа верхней половины ячейки, и наоборот. При идентичности этих групп



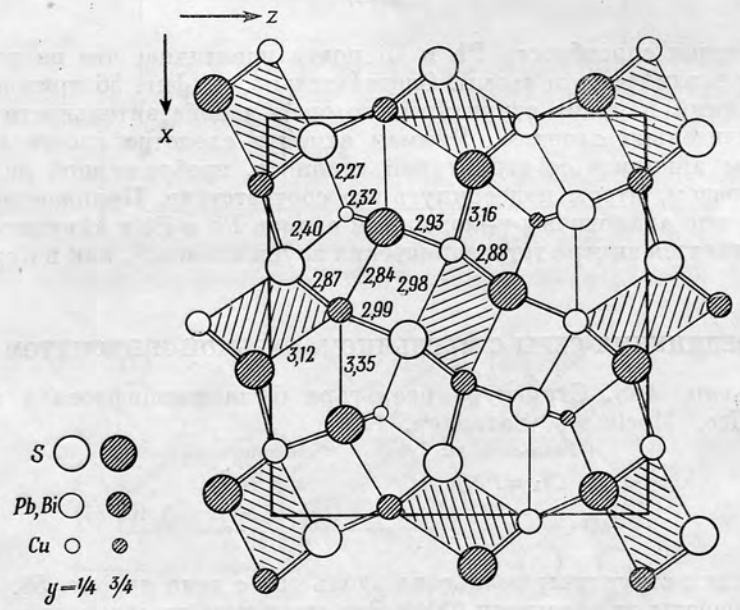
Ф и г. 53. Структура прустита, Ag_3AsS_3.
Пирамидами представлены группы AsS_3, шарами — атомы серебра, а линиями — ковалентные связи.



Ф и г. 54. Структура халькостибита, $CuSbS_2$, спроектированная на плоскость (010).
Самыми большими кружками представлена сера, средними — сурьма, наименьшими — медь.



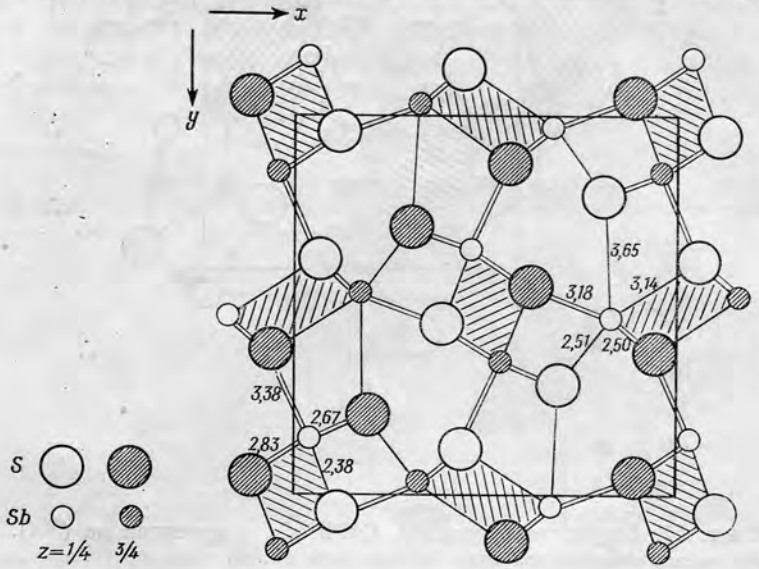
Ф и г. 55. Структура бурнонита, $CuPbSbS_3$, в проекции на (001).
Изображена только нижняя половина элементарной ячейки (Hellner, Leineweber, 1956).



Ф и г. 56. Структура айкинита, $CuPbBiS_3$, в проекции на (001) (Hellner, Leineweber, 1956).

ось *c* была бы в два раза меньше. Атомы меди находятся в центрах тетраэдрических групп из атомов серы, а атомы сурьмы и по три атома серы образуют уплощенную пирамиду.

Хеллнер и Лейневебер сравнивают эту структуру со структурой *айкинита*, $CuPbBiS_3$, исследованной Уикманом (Wickman, 1952) (фиг. 56).



Фиг. 57. Структура стибнита, Sb_2S_3, в проекции на (001) (Hellner, Leineweber, 1956).

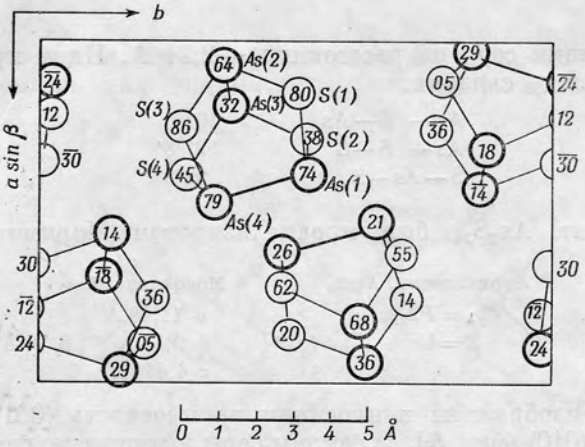
Рассеивающая способность Pb и Bi почти идентична, что не позволило Уикману различить эти атомы. Следовательно, на фиг. 56 приведен идеализированный вариант структуры, которая в действительности должна быть значительно сложнее. Уикман отметил сходство своего варианта структуры айкинита со структурой стибнита, изображенной на фиг. 57 таким образом, чтобы подчеркнуть это соответствие. Положения атомов Sb в стибните аналогичны положениям атомов Pb и Bi в айкините, а атомы Cu находятся внутри тетраэдрических групп атомов S, как в бурноните.

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ С МЫШЬЯКОМ, СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ

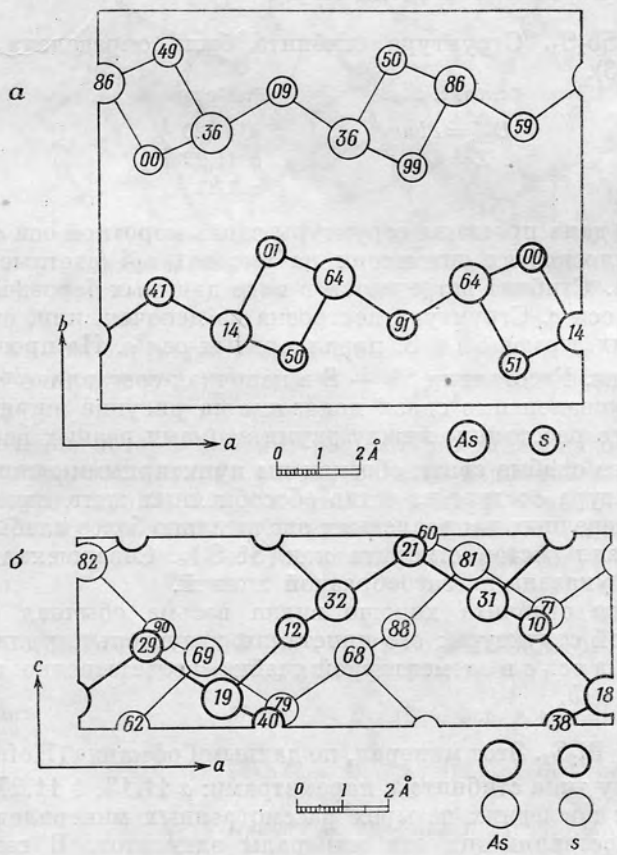
Реальгар, AsS. Структура реальгара была расшифрована группой авторов (Ito, Morimoto, Sadanaga, 1952).

Реальгар, AsS	Моноклинный	
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	*a* 9,27 Å	
Z=16	*b* 13,50 Å	β 106°37′
	c 6,56 Å	

Проекция структуры реальгара вдоль оси *c* дана на фиг. 58. Высоты атомов измерены от плоскости (001). Это структура из отдельных молекул состава As_4S_4, и авторы отмечают идентичность форм этих групп с формами газообразной молекулы As_4S_4. Каждый атом мышьяка связан тремя ковалентными связями с другим атомом мышьяка на расстоянии $\sim 2{,}59$ Å



Ф и г. 58. Структура реальгара, AsS, в проекции вдоль оси *c* (Ito, Morimoto, Sadanaga, 1952).



Ф и г. 59. Структура аурипигмента, As_2S_3.
а — в проекции на (001); *б* — в проекции на (010) (Morimoto, 1954).

и с двумя атомами серы на расстоянии $\sim 2{,}24$ Å. Ниже приведены значения углов между связями.

As — S — As	101°5′
As — S — S	97°8′
S — As — S	92°8′

Аурипигмент, As_2S_3, был проанализирован Моримото (Morimoto, 1954).

Аурипигмент, As_2S_3	Моноклинный	
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	a 11,46 Å	
$Z = 4$	b 9,57 Å	β 90°5′
	c 4,44 Å	

Структура изображена в проекции на плоскость (001) (фиг. 59, *а*) и на плоскость (010) (фиг. 59, *б*). Атомы серы и мышьяка, связанные ковалентными связями, образуют слои, перпендикулярные оси *b*. Каждый атом мышьяка в этих слоях связан ковалентными связями с тремя атомами серы, а каждый атом серы — с двумя атомами мышьяка. Среднее расстояние S — As равно 2,24 Å, как и в описанном выше реальгаре, а угол между связями в среднем составляет 99°. Совершенная спайность аурипигмента по (010) параллельна слоям As_2S_3.

Стибнит, Sb_2S_3. Структура стибнита была определена Гофманном (Hofmann, 1933).

Стибнит, Sb_2S_3	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	a 11,20 Å
$Z = 4$	b 11,28 Å
	c 3,83 Å.

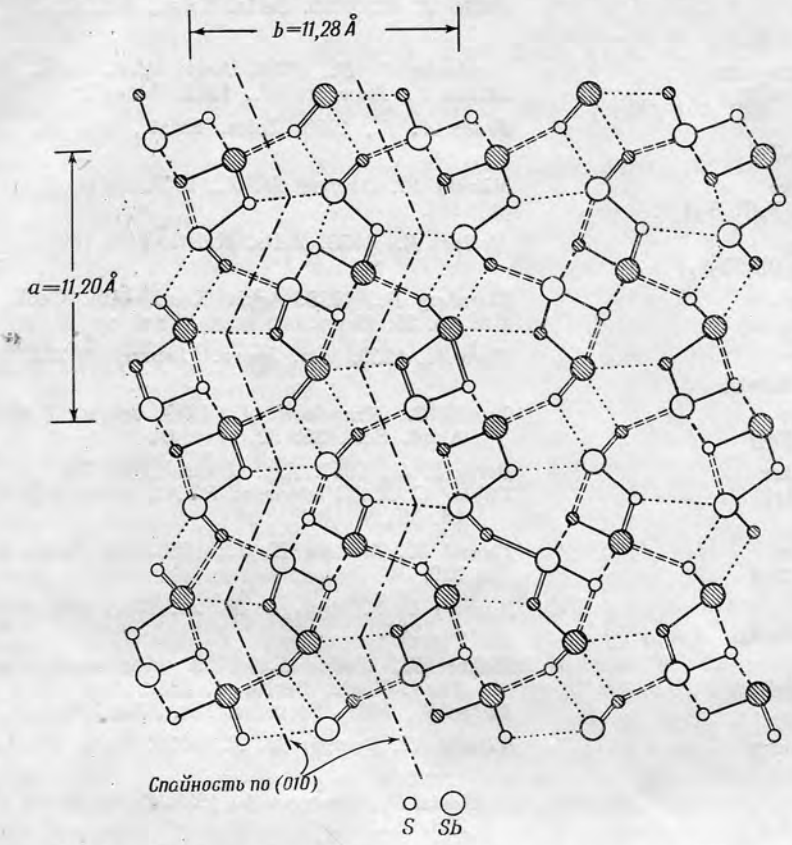
На фиг. 60 дана проекция структуры вдоль короткой оси *c*. Все атомы лежат в двух плоскостях симметрии на высотах $c/4$ (светлые) и $3c/4$ (заштрихованные). Стибнит встречается в виде длинных бороздчатых призм, параллельных оси *c*. Структура построена из цепочек, или, скорее, лент, тесно связанных атомов Sb и S, параллельных оси *c*. На проекции видны только их концы. Расстояния Sb — S в цепочках составляют около 2,5 Å; эти короткие ковалентные связи показаны на рисунке жирными линиями. Наименьшее расстояние между двумя атомами разных цепочек равно 3,2 Å; эти более слабые связи обозначены пунктирными линиями. Таким образом, структура состоит из четко обособленных лент, связанных друг с другом в поперечных направлениях значительно более слабыми силами. Гофманн выразил состав стибнита как $(Sb_4S_6)_n$. Совершенная спайность стибнита (010) указана зигзагообразной линией.

На примере стибнита хорошо видна весьма обычная особенность кристаллической структуры: его кристаллы значительно удлинены вдоль направления *c*, а ось *c* в элементарной ячейке соответственно значительно короче осей *a* и *b*.

Висмутин, Bi_2S_3. Этот минерал, по данным Гофманна (Hofmann, 1933), имеет структуру типа стибнита с параметрами: *a* 11,13, *b* 11,27 и *c* 3,97 Å.

Структуры последних четырех рассмотренных минералов сходны со структурами составляющих эти минералы элементов. В сере атомы S связаны в группы из восьми атомов ковалентными связями длиной 2,10 Å. В структурах мышьяка, сурьмы и висмута каждый атом связан с тремя

ближайшими соседями ковалентными связями и, кроме того, окружен еще тремя атомами, находящимися на большем расстоянии.



Ф и г. 60. Структура стибнита, Sb_2S_3, в проекции на (001).
Все атомы лежат в симметричных плоскостях на высоте 75 (заштрихованы) или 25 (незаштрихованы) (Hofmann, 1933).

В заключение авторы вновь обращают внимание на большое разнообразие структур соединений, рассмотренных в данной главе. Должны, несомненно, существовать и другие типы структур, так как расшифрованные к настоящему времени структуры представляют только небольшую часть природных соединений и соединений, которые могут быть получены искусственно.

ЛИТЕРАТУРА ПО СТРУКТУРАМ МИНЕРАЛОВ, НЕ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ

Арсеносульванит $[Cu_3(As,V)S_4]$	*Михеев В. И.*, 1941. Зап. всерос. мин. о-ва, **70**, 165.
Баумгауерит $2[Pb_5As_9S_{18}]$	*Le Bihan M.-Th.*, 1961. Acta Cryst., **14**, 1210.
Бертьерит $4[FeSb_2S_4]$	*Buerger M. J., Hahn T.*, 1955. Am. Mineral., **40**, 277.
Бетехтинит $PbCu_{10}S_{7-8}$	*Dornberger-Schiff K., Höhne E.*, 1959. Acta Cryst., **12**, 646.

Брэггит $8[(Pt,Pd,Ni)S]$	*Gaskell T. F.*, 1937. Zeits. Krist., **96**, 203.
Валериит $2[Cu_2Fe_4S_7]$ или $2[Cu_3Fe_4S_7]$	*Hiller J. E.*, 1939. Zeits. Krist., **101**, 425.
Галенобисмутит $4[PbBi_2Si_4]$	*Wickman F. E.*, 1951. Arkiv Min. Geol., **1**, 219. *Iitaka Y., Nowacki W.*, 1962. Acta Cryst., **15**, 691.
Гессит $4[Ag_2Te]$	*Frueh A. J.*, 1959. Zeits. Krist., **112**, 44.
Джемсонит $2[Pb_4FeSb_6S_{14}]$	*Niizeki N., Buerger M. J.*, 1957. Zeits. Krist., **109**, 161.
Диафорит $8[Ag_3Pb_2Sb_3S_8]$	*Hellner E.*, 1958. Zeits. Krist., **110**, 169.
Домейкит $16[Cu_3As]$	*Steenberg B.*, 1938. Arkiv Kemi, Min. Geol., **12 A**, No. 26, 15 pp.
Икунолит $[Bi_4(S,Se)_3]$	*Kato A.*, 1959. Min. Journ. [Japan], **2**, 297.
Калаверит $2[AuTe_2]$	*Tunell G., Ksanda C. J.*, 1935. Journ. Washington Akad. Sci., **25**, 32.
Клокманнит $6[CuSe]$	*Berry L. G.*, 1957. Am. Mineral., **42**, 766. *Taylor C. A., Underwood F. A.*, 1960. Acta Cryst., **13**, 361.
Креннерит $8[AuTe_2]$	*Tunell G., Murata K. J.*, 1950. Am. Mineral., **35**, 959.
Кубанит $4[CuFe_2S_3]$	*Azaroff L. V., Buerger M. J.*, 1955. Am. Mineral., **40**, 213.
Лаутит $4[CuAsS]$	*Höhne E., Kulpe S.*, 1959. Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss., Berlin, **1**, 283. *Kulpe S.*, 1961. Fortschr. Min., **39**, 332.
Ливингстонит $8[HgSb_4S_8]$	*Niizeki N., Buerger M. J.*, 1957. Zeits. Krist., **109**, 129.
Линнеит $8[Co_3S_4]$	*Lundqvist D., Westgren A.*, 1938. Zeits. Anorg. Chem., **239**, 85.
Люзонит $Cu_3(Sb,As)S_4$	*Gaines R. V.*, 1957. Am. Mineral., **42**, 766.
Мальдонит $8[Au_2Bi]$	*Jurriaanse T.*, 1935. Zeits. Krist., **90**, 322.
Мелонит $2[NiTe_2]$	*Peacock M. A., Thompson R. M.*, 1944. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser., **50**, 63.
Менегинит $[CuPb_{13}Sb_7S_{24}]$	*Euler R., Hellner E.*, 1960. Zeits. Krist., **113**, 345.
Петцит $8[Ag_3AuTe_2]$	*Frueh A. J.*, 1959. Am. Mineral., **44**, 693.
Полидимит $8[Ni_3S_4]$	*Lundqvist D., Westgren A.*, 1938. Zeits. Anorg. Chem., **239**, 85.
Ратит $[Pb_{13}As_{18}S_{49}]$, $[Pb_{14}As_{18}S_{41}]$ или $2[Pb_7As_9S_{29}]$	*Le Bihan M-Th.*, 1961. Acta Cryst., **14**, 1211.
Рикардит $Cu_{4-x}Te_2$	*Forman S. A., Peacock M. A.*, 1949. Am. Mineral., **34**, 441.
Сарторит $132[PbAs_2S_4]$	*Iitaka Y., Nowacki W.*, 1961. Acta Cryst., **14**, 1291.
Смайтит $3[Fe_3S_4]$	*Erd R. C., Evans H. T., Jr.*, 1957. Am. Mineral., **42**, 309.

Смитит $24[AgAsS_2]$	*Fischer W., Hellner E.*, 1961. Fortschr. Min., **39**, 341.
Сульванит $[Cu_3VS_4]$	*Pauling L., Hultgren R.*, 1933. Zeits. Krist., **84**, 204.
Тетрадимит $[Bi_2Te_2S]$	*Harker D.*, 1934. Zeits. Krist., **89**, 175.
Фрейеслебенит $[Ag_5Pb_3Sb_5S_{12}]$	*Hellner E.*, 1957. Zeits. Krist., **109**, 284.
Эвкайрит $2[CuAgSe]$	*Frueh A. J.*, 1957. Zeits. Krist., **108**, 389.

ЛИТЕРАТУРА

Aminoff G., 1923. Zeits. Krist., **58**, 204.
Aurivillius K. L., 1950. Acta Chem. Scand., **4**, 1413.
Bannister F. A., 1932. Mineral. Mag., **23**, 188.
Berman, Gonyer, 1939. Am. Mineral., **24**, 377.
Berry L. G., 1954. Am. Mineral., **39**, 504.
Bragg W. L., 1913. Proc. Roy. Soc., A**89**, 468.
Bragg W. L., 1920. Phil. Mag., **39**, 647.
Brockway L. O., 1934. Zeits. Krist., **89**, 434.
Buckley H. E., Vernon W. S., 1925. Mineral. Mag., **20**, 382.
Buerger M. J., 1931. Am. Mineral., **16**, 361.
Buerger M. J., 1932. Zeits. Krist., **82**, 165.
Buerger M. J., 1936. Zeits. Krist., **95**, 83.
Buerger M. J., 1939. Zeits. Krist., **101**, 290.
Buerger M. J., Buerger N. W., 1944. Am. Mineral., **29**, 55.
Burdick C. L., Ellis J. H., 1917. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **3**, 644.
Dickinson R. G., Pauling L., 1923. Journ. Am. Chem. Soc., **45**, 1466.
Donnay G., Donnay J. D. H., Kullerud G., 1958. Am. Mineral., **43**, 228.
Frueh A. J., 1950. Am. Mineral., **35**, 185.
Frueh A. J., 1955. Zeits. Krist., **106**, 299.
Frueh A. J., 1958. Zeits. Krist., **110**, 136.
Hägg G., Sucksdorff I., 1933. Zeits. Phys. Chem., B**22**, 444.
Harker D., 1936. Journ. Chem. Phys., **4**, 381.
Hellner E., Leineweber G., 1956. Zeits. Krist., **107**, 150; **108**, 161.
Hofmann W., 1932. Zeits. Krist., **84**, 177.
Hofmann W., 1933. Zeits. Krist., **86**, 225.
Ito T., Morimoto N., Sadanaga R., 1952. Acta Cryst., **5**, 775.
Kaiman S., 1947. Univ. Toronto Studies, **51**, 49.
Lindqvist M., Lundqvist D., Westgren A., 1936. Svensk Kemisk Tidsskr., 48, 156.
Lundqvist D., Westgren A., 1936. Arkiv Kemi, Min. Geol., **12B**, 1.
Machatschki F., 1928. Norsk. Geol. Tidsskr., **10**, 23.
Mauguin C., 1923. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **176**, 1483.
Morimoto N., 1954. Min. Journ. [Japan], **1**, 160.
Morimoto N., Donnay G., Kullerud G., 1959—1960. Carnegie Institute of Washington Year Book, **59**, 169.
Oftedal I., 1928. Zeits. Krist., **66**, 517.
Oftedal I., 1932. Zeits. Krist., **83**, 9.
Oftedal I., 1933. Zeits. Krist., **66**, 517.
Pauling L., Brockway L. O., 1932. Zeits. Krist., **82**, 188.
Pauling L., Neumann E. W., 1934. Zeits. Krist., **88**, 54.
Pauling L., Weinbaum S., 1934. Zeits. Krist., **88**, 48.
Peacock M. A., Henry W. G., 1948. Univ. Toronto Studies, **52**, 71.
Ramsdell L. S., 1925. Am. Mineral., **10**, 281.
Takané K., 1933. Proc. Imp. Acad. Tokyo, **9**, 524.
Takéuchi Y., 1957. Min. Journ. [Japan], **2**, 90.
Tunell G., Adams C. E., 1949. Am. Mineral., **34**, 824.
Wickman F. E., 1952. Arkiv. Min. Geol., **1**, 501.
Zachariasen W. H., 1933. Am. Mineral., **18**, 534.

ГЛАВА 6

Окислы

ОКИСЛЫ КРЕМНИЯ

При низком давлении кремнезем обычно кристаллизуется в трех формах: кварца, тридимита и кристобалита. Каждый из этих минералов имеет высоко- и низкотемпературную модификацию. Низкотемпературная α-модификация кварца переходит, например, в β-модификацию при 573° С. В свою очередь α-тридимит превращается в β-тридимит между 120 и 160° С, а α-кристобалит в β-кристобалит в интервале температур от 200 до 275° С.

Все три формы кремнезема построены из тетраэдрических групп атомов кислорода, в центре которых находятся атомы кремния. Каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, т. е. тетраэдрические группы сочленяются посредством общих вершин. Поскольку на долю атома кремния приходится лишь половина каждого из окружающих его четырех атомов кислорода, отношение кремний — кислород в SiO_2 сохраняется постоянным.

Различия между кварцем, тридимитом и кристобалитом имеют совершенно иной характер, чем различия между высоко- и низкотемпературными формами каждого из этих минералов. Все три минерала построены из тетраэдров, сочленяющихся друг с другом по разным схемам. При переходе высокотемпературной модификации в низкотемпературную характер сочленения тетраэдров не меняется. Симметрия структуры изменяется в результате смещения и вращения тетраэдров без разрыва каких-либо связей. Для высокотемпературных модификаций характерна более высокая симметрия и меньшая элементарная ячейка по сравнению с низкотемпературными модификациями. Так, в α-кварце главная ось — тригональная, а в β-кварце — гексагональная; α-тридимит отличается очень большой гексагональной ячейкой, в то время как β-тридимит имеет небольшую гексагональную ячейку; α-кристобалит обладает тетрагональной сингонией, а β-кристобалит — кубической.

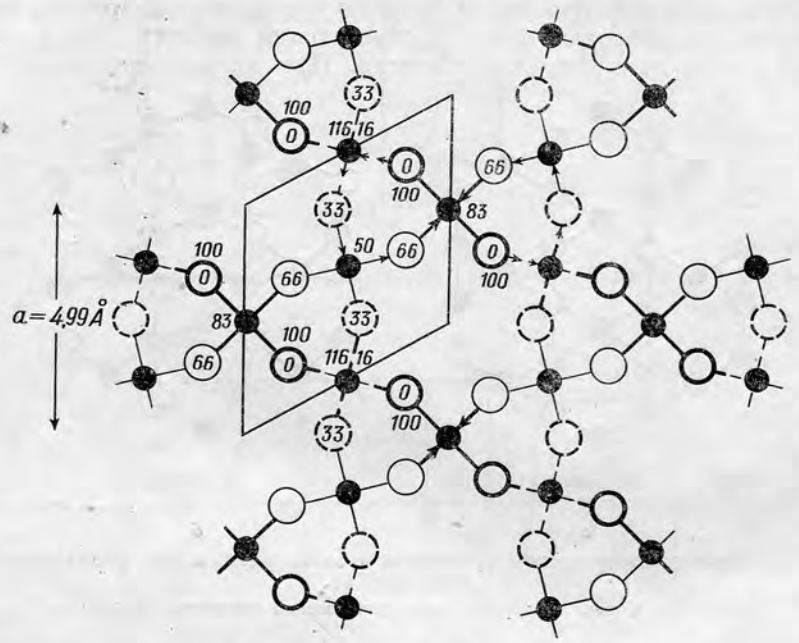
Кварц устойчив до 870° С, тридимит — в интервале температур от 870 до 1470° С, а кристобалит от 1470° С до точки плавления. Переход одной модификации в другую совершается крайне медленно, и факт существования тридимита и кристобалита в виде природных минералов доказывает, что при обычных температурах они могут неопределенно долго оставаться в метастабильном состоянии. С другой стороны, α — β-переход каждого из этих минералов совершается быстро и является обратимым. Устойчивость характера сочленений при обычных условиях позволяет изучать α — β-инверсию тридимита и кристобалита в условиях температур, при которых эти минералы метастабильны.

Кварц, SiO_2. Структура кварца исследовалась неоднократно. В ее основе лежит гексагональная решетка с параметрами *a* 4,90 и *c* 5,39 Å. На одну элементарную ячейку приходится три молекулы SiO_2. Первое

полное определение менее сложной структуры β-кварца выполнено Брэггом и Гиббсом в 1925 г., а затем Уайкоффом в 1926 г.

β-Кварц, SiO_2	Гексагональный
$D_6^4 = P6_222$; $D_6^5 = P6_422$	a 4,99 Å
$Z = 3$	c 5,45 Å (575° C)

Структура, предложенная Брэггом и Гиббсом, изображена на фиг. 61 в проекции на плоскость, перпендикулярную оси c. Каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, два из которых располагаются



Ф и г. 61. Структура β-кварца, SiO_2.
Стрелки отражают направленную вверх ориентировку связей и направления вращения в кремнекислородных спиралях.

несколько выше, а два — ниже атома кремния. Группы тетраэдров размещены по трем слоям на различных уровнях. Связи самого верхнего слоя изображены жирными линиями, нижележащего — более тонкими, а самого нижнего — пунктиром. Затем описанная последовательность слоев повторяется. Хорошо видно, что группы образуют спирали; каждая спираль закручена в одном и том же направлении, указанном на рисунке стрелками. Все спирали в правом кварце закручены в направлении, противоположном направлению закручивания спиралей в левом кварце.

Структура β-кварца, изображенная на фиг. 61, содержит гексагональные оси 6_4, причем одна из них располагается в центре фигуры. Поворот на 60° в сочетании с трансляцией на 1/3 вдоль оси c переводит одну группу в положение следующей. Энантиоморфная структура характеризуется присутствием оси 6_2 с вращением в обратную сторону.

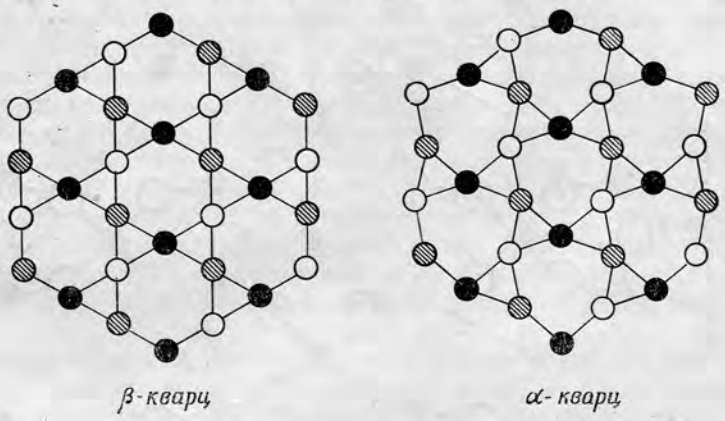
На фиг. 62 показано соотношение между α- и β-кварцем по Гиббсу (Gibbs, 1926). Здесь изображены только атомы кремния; атомы кислорода должны размещаться между каждой парой атомов кремния, как на фиг. 61.

При переходе β-кварца в α-кварц смещение атомов кремнезема нарушает симметрию таким образом, что гексагональная ось превращается в тригональную. Сочленения между тетраэдрическими группами не нарушаются, и кристалл остается правосторонним.

α-Кварц, SiO_2	Тригональный
$D_3^1 = P3_121$; $D_3^6 = P3_221$	a 4,90 Å
$Z = 3$	c 5,39 Å

Двойникование кварца. Двойники кварца образуются по одному из четырех законов.

а. Два индивида повернуты один по отношению к другому на 180° вокруг оси c и образуют взаимопрорастающий двойник. Оба кристалла являются либо правыми, либо левыми. При нагревании свыше 570° С



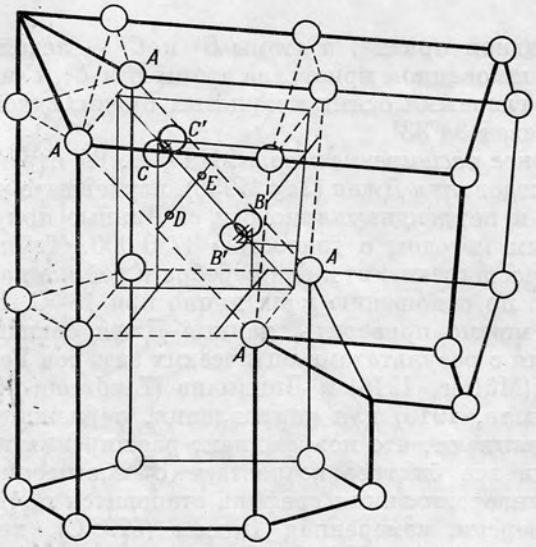
Фиг. 62. Соотношения между β-кварцем и α-кварцем в той же проекции, что и на фиг. 61.
Показаны только атомы кремния; штриховкой отмечены их высоты.

двойник α-кварца превращается в монокристалл β-кварца в силу более высокой симметрии последнего. Соответственно монокристалл β-кварца, охлажденный ниже температуры инверсии, может распасться на участки, сдвойникованные по описанному выше закону. Сопоставление фиг. 62, *а* и 62, *б* показывает, что при переходе β-кварца в α-кварц атомы кремния могут смещаться в одном или другом из двух противоположных направлений. Двойники данного типа образуются в результате перемещения разных участков монокристалла в противоположных направлениях.

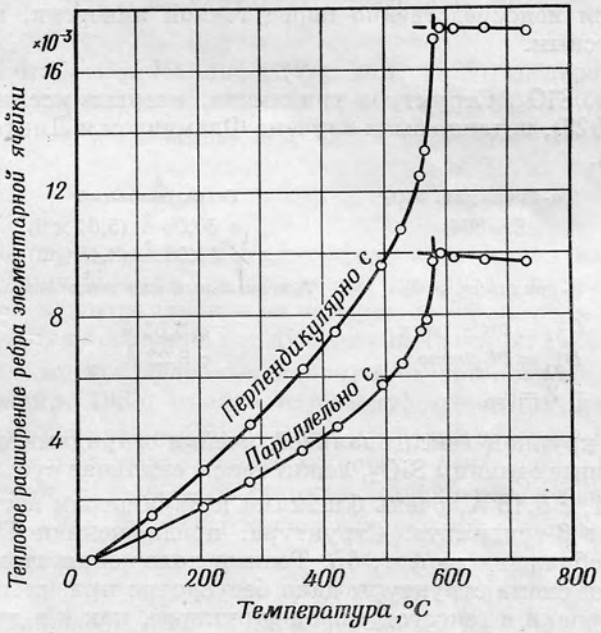
б. Два индивида сочетаются в результате поворота на 180° вокруг оси c с последующим отражением в базальной плоскости или в плоскости $(11\bar{2}0)$. В таком двойнике один кристалл правый, а другой левый.

в. Индивиды сочетаются путем отражения в базальной плоскости. Образуется редкий тип двойника, в котором правосторонние и левосторонние индивиды взаимопрорастают. При переходе α-кварца в β-кварц двойники типа *б* и *г* остаются двойниками, но становятся идентичными.

г. Два кристалла сочетаются путем отражения в плоскости $(11\bar{2}2)$, которая на фиг. 63 обозначена символами $AAAA$. Брэгг отметил, что при образовании данного двойника атомы кремния (A, B, C) и кислорода (D, E), которые лежат в этой плоскости или находятся вблизи нее, оказываются общими для двух индивидов. Атомы кремния B и C принадлежат



Ф и г. 63. Двойникование кварца путем отражения в плоскости $(11\bar{2}2)$.



Ф и г. 64. Температурное расширение кварца параллельно и перпендикулярно оси *c*.
Обращает внимание α — β-переход при 575° C (Jay).

правой вертикальной призме, а атомы B^1 и C^1 — левой горизонтальной призме. В сдвойникованном кристалле атомы B и B^1, C и C^1 соприкасаются. Угол между главными осями кварцевых призм, сдвойникованных по этому закону, равен 84°33′.

Температурное расширение кварца. На фиг. 64 отражены результаты интересного исследования Джея (Jay, 1933), изучавшего расширение кварца параллельно и перпендикулярно оси *c*. Данные получены рентгеновским порошковым методом с точностью 1/30 000. Температура образца оценивалась по расширению эталона серебра в той же камере. Удлинение каждой оси дано по отношению к их длине при 18° С. В интервале значений, которые можно проверить, данные Джея совпадают в пределах ошибок измерения с результатами оптических замеров Рендэлла (Randall, 1905), Мюллера (Müller, 1916) и Линдмана (Lindman, 1916) для оси *c* и Линдмана (Lindman, 1916) для направления, перпендикулярного оси *c*.

Кривые показывают, что коэффициент расширения низкотемпературной модификации все быстрее возрастает с повышением температуры и вблизи точки инверсии линия графика становится почти вертикальной. Температура инверсии, измеренная Джеем (579° С), хорошо совпадает с общепринятым значением (575° С). После точки инверсии кривая переходит в почти горизонтальную прямую. Более того, в действительности с повышением температуры происходит небольшое сжатие кристалла вдоль оси *c*.

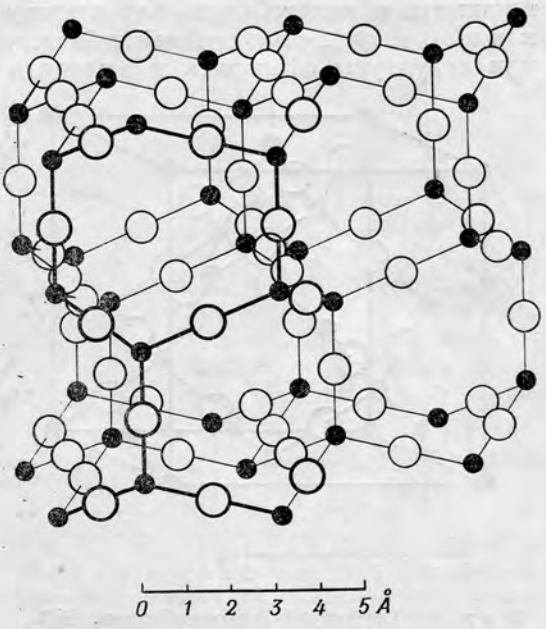
Вопрос о физической природе почти неограниченного расширения, начинающегося непосредственно перед точкой инверсии, представляется весьма интересным.

Тридимит, SiO_2. Структура тридимита, впервые исследованная Гиббсом (Gibbs, 1927), недавно была изучена Флемингом и Линтоном (Fleming, Lynton, 1960).

α-Тридимит, SiO_2	Гексагональный
$Z=864$	a 30,08 Å $(5{,}01\times 6)$
	c 49,08 Å $(8{,}18\times 6)$
β-Тридимит, SiO_2	Тригональный или гексагональный
$D^4_{3h}=P\bar{6}2c$ или	a 5,03 Å
$D^4_{6h}=P6_3/mmc$	c 8,22 Å
$Z=4$	

В основе крупной гексагональной ячейки α-тридимита, содержащей 864 молекулярные единицы SiO_2, лежит гексагональная субъячейка с параметрами a 5,01, c 8,18 Å, очень близкими к параметрам истинной элементарной ячейки β-тридимита. Структура, предложенная Гиббсом для β-тридимита, изображена на фиг. 65. Точные положения атомов не определены, но общая схема структуры дана безусловно правильно. Тетраэдрические группировки в гексагональной структуре, как и в других модификациях кремнезема, сочленяются своими вершинами.

Флеминг и Линтон исследовали структуру лишь псевдоячейки α-тридимита и на основе полученных предварительных данных пришли к выводу что все связи Si — O — Si образуют углы 120—140°. Наличие очень крупной элементарной ячейки, очевидно, можно объяснить тесным многократным двойникованием структур с меньшей элементарной ячейкой и более низкой симметрией, как в случае некоторых сульфидов, например дигенита и халькозина, описанных выше.



Фиг. 65. Структура β-тридимита, SiO_2.

Кристобалит, SiO_2. Уайкофф (Wyckoff, 1925) исследовал структуру β-кристобалита порошковым методом при температуре 290° С.

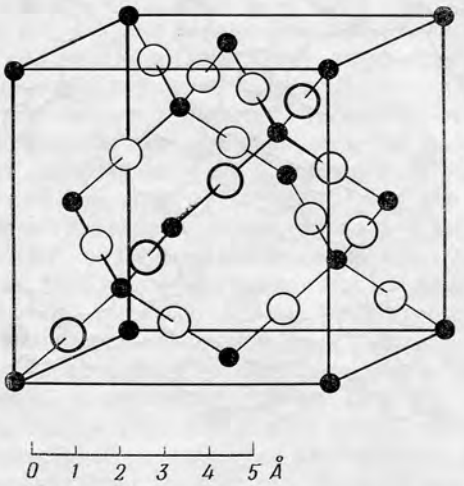
β-Кристобалит, SiO_2	Кубический
$O_h^7 = Fd3m$?	a 7,05 Å
Z = 8	

Структура, предложенная Уайкоффом, изображена на фиг. 66. Атомы кремния размещены так же, как атомы углерода в алмазе, т. е. каждый атом находится в центре группы из четырех соседних атомов. Атом кислорода располагается посредине между атомами кремния. Расстояние Si—O = = 1,54 Å. Данные исследования монокристаллов позволили Ньювенкампу (Nieuwehkamp, 1935) прийти к выводу, что атомы кислорода могут либо вращаться вокруг осей Si — Si по круговой орбите с радиусом 0,4 Å, либо распределяться статистически по точкам этих орбит. При таком распределении связи Si — O — Si станут нелинейными, а расстояние Si — O составит 1,59 Å. Эта величина лучше согласуется с данными для других структур кремнезема, чем значение 1,54 Å, полученное Уайкоффом.

Ньювенкамп показал, что α-кристобалит является тетрагональным; среднее расстояние кремний — кислород равно 1,59 Å, а связь Si — O — Si образует угол 150°. Центрированная по грани c элементарная тетрагональная ячейка (a 7,02, c 6,92 Å) ориентирована параллельно кубической ячейке β-кристобалита; параметр a примитивной элементарной ячейки равен 4,97 Å.

α-Кристобалит, SiO_2	Тетрагональный
$D_4^4 = P4_12_12$	a 4,97 Å
Z = 4	c 6,92 Å

Структуры тридимита и кристобалита характеризуются такими же соотношениями, как и структуры с плотнейшей кубической и гексагональной упаковкой или структуры сфалерита и вюртцита. Следовательно,



Фиг. 66. Структура β-кристобалита, SiO_2.

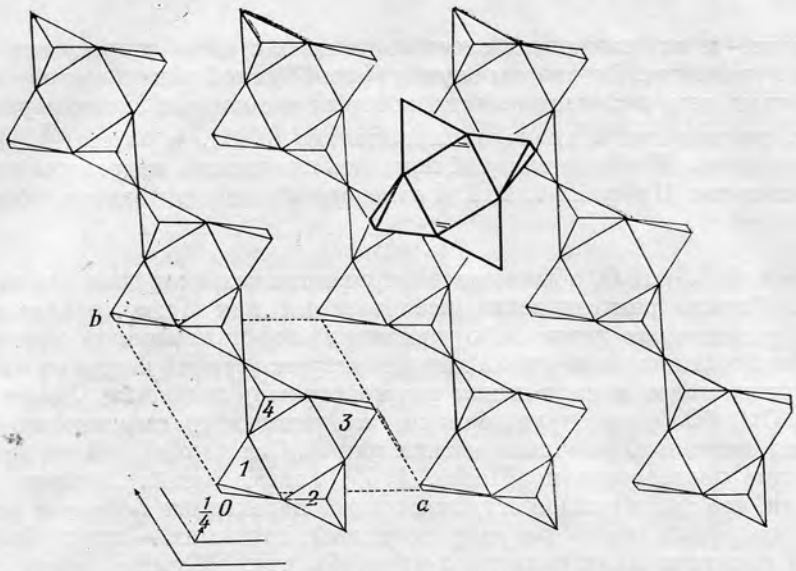
и плотности этих минералов близки. В то же время характер связей в кварце обусловливает значительно более плотную упаковку, о чем говорят значения плотности и показателей преломления.

	Плотность	Показатели преломления
Кварц	2,655	No 1,544 Ne 1,553
Тридимит	2,37	N ~ 1,476
Кристобалит	2,33	N ~ 1,485

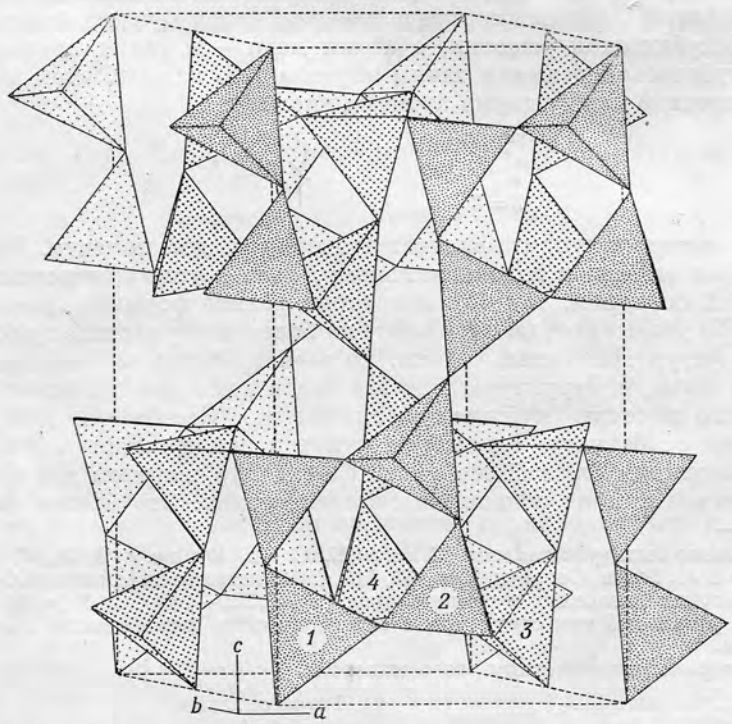
Коусит, SiO_2. Это высокотемпературная форма кремнезема, образующаяся в условиях высоких давлений. Впервые коусит как самостоятельный минерал был описан Л. Коусом в 1953 г. В структуре коусита, определенной Золтаи и Бюргером (Zoltai, Buerger, 1959), кремнекислородные тетраэдры образуют каркас нового типа, несколько напоминающий алюмокремнекислородный каркас полевых шпатов.

Коусит, SiO_2	Моноклинный
$C^6_{2h} = C2/c$	a 7,17 Å
Z = 16	b 12,38 Å β 120°
	c 7,17 Å

Тетраэдры по четыре сочленяются в кольца двух типов: двойная ось симметрии, параллельная [c], обусловливает возникновение кольца параллельно (001) (фиг. 67), в котором тетраэдры соединены своими вершинами, в то время как за счет центра симметрии при $^1/_4$, 0, $^1/_4$ образуется кольцо параллельно (010) (фиг. 68). Двумя из восьми вершин кольцо каждого типа сочленяется с соседними кольцами; образуются цепи, параллельные соответственно [010] или [101]. Следовательно, можно считать, что структура построена из слоев, состоящих из цепочек и параллельных либо (001), либо (010). В первом случае (фиг. 67) цепи, параллельные [010], не связаны между собой в пределах слоя и сочленяются вершинами колец с цепоч-



Ф и г. 67. Часть структуры коусита, SiO_2, в проекции на (001).
Кольцо тетраэдров, обозначенных цифрами 1, 2, 3, 4, соответствует кольцу с такими же обозначениями на фиг. 68 (Zoltai, Buerger, 1959).



Ф и г. 68. Структура коусита, SiO_2, изображенная в виде сочлененных кремнекислородных тетраэдров (Zoltai, Buerger, 1959).

ками выше- и нижележащих слоев связанных с ними операциями скользящего отражения. Во втором случае (фиг. 68) слой также состоит из изолированных цепочек, направления которых в смежных слоях перекрещиваются, располагаясь вначале параллельно [101], а затем [$\bar{1}$01]; слои взаимосвязаны. Чтобы наглядней показать слоистость, тетраэдры на фигуре затушеваны. Цифрами 1, 2, 3, 4 отмечено кольцо тетраэдров, общее для двух фигур [1].

Опал, $SiO_2 \cdot nH_2O$, обычно рассматривается как аморфная форма кремнезема. Ранние рентгеновские исследования как будто показали, что в нем отсутствуют какие-либо признаки кристаллической структуры. Дифракционная картина опала характеризуется серией широких интерференционных полос и напоминает рентгенограмму жидкости. Левин и Отт (Levin, Ott, 1933) отмечали, однако, что рентгенограммы многих опалов содержат несколько довольно четких линий. Эти авторы, так же как и последующие исследователи (Florke, 1955; Jones, Segnit, Nickson, 1963), показали, что среди опалов встречаются все переходные формы от действительно аморфных через разупорядоченный тридимит — кристобалит до хорошо раскристаллизованного α-кристобалита. Бóльшая часть драгоценных опалов и гиалитов почти полностью аморфна.

ПРОСТЫЕ ОКИСЛЫ МЕТАЛЛОВ

Куприт, Cu_2O. Структура куприта была определена одной из первых (W. H. Bragg, W. L. Bragg, 1916). Объемное изображение структуры приведено на фиг. 69. Атомы кислорода располагаются в узлах объемноцентрированной кубической решетки, а атомы меди — в узлах гранецентрированной кубической решетки таким образом, что каждый атом меди находится посредине между двумя атомами кислорода.

Куприт, Cu_2O	Кубический
$O_h^4 = Pn3m$	a 4,27 Å
Z = 2	

При описании куприта следует подчеркнуть два момента. Во-первых, куприт был отнесен к голоаксиальному, а не к голоэдрическому классу кубической сингонии, так как некоторые редкие формы с гранями (896) и (13.10.12) указывают, по-видимому, на более низкую симметрию. Что же касается фигур травления, то они, по всей вероятности, являются голосимметричными, и структура, как это подтвердил рентгеновский анализ, имеет более высокую кубическую симметрию (Greenwood, 1924).

Вторая особенность структуры куприта заключается в следующем: если мы соединим ближайшие атомы Cu и O, то получим две взаимопроникающие взаимно не связанные системы атомов. Это можно видеть на

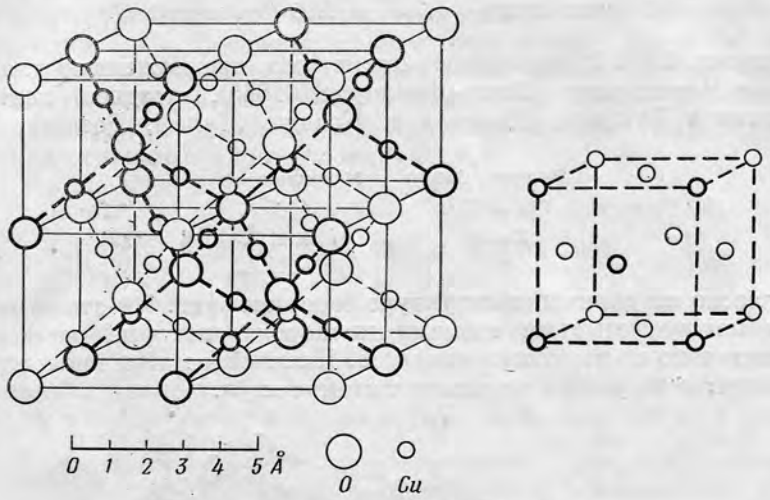
---

[1] Недавно была установлена (Chao E. C. T., Fahey J. J., Citter J., Milton I. J., Journ. Geophys. Res., 62, 419, 1962) новая модификация SiO_2, стабильная при высоких давлениях и температурах ($T \sim 1200$—$1400°$ C; $P > 160\,000$ *атм*). Она имеет рутиловый тип структуры с октаэдрическим размещением Si и названа стишовитом.

Приводим характеристику этого минерала.

Стишовит, SiO_2	Тетрагональный
$D_{2h}^{14} = P4_2/mnm$	a 4,18 Å
Z = 2	c 2,665 Å. — *Прим. ред.*

фиг. 69, если проследить направление соединительных линий, идущих от нижней части левого ребра и от его точки, расположенной на половину периода выше. Подобная особенность куприта является уникальной, и очень желательно установить связанные с ней физические свойства минерала.



Ф и г. 69. Структура куприта, Cu_2O.

По типу Cu_2O кристаллизуется Ag_2O с параметром элементарной ячейки a 4,74 Å. Расстояния Cu — O и Ag — O соответственно равны 1,84 и 2,05 Å.

Цинкит, ZnO. Структура цинкита сходна со структурой вюртцита (Bragg, 1920).

Цинкит, ZnO	Гексагональный
$C_{6v}^4 = P6_3mc$	a 3,25 Å
Z = 2	c 5,21 Å

Атомы цинка занимают положения, близкие к плотнейшей гексагональной упаковке, а каждый атом кислорода находится внутри тетраэдра из четырех атомов цинка. Все эти тетраэдры направлены в одну сторону, вдоль гексагональной оси, обусловливая тем самым полярную симметрию структуры.

Редкий минерал *бромеллит*, BeO, имеет структуру, подобную структуре цинкита (Aminoff, 1925). Отмечено, что во многих структурах различных минералов атомы Zn и Be окружены группой из четырех, а не из шести атомов кислорода, как в случае Mg, Mn, Fe и т. д. В следующем разделе мы сможем проследить различия между BeO и ZnO, с одной стороны, и MgO, MnO и FeO — с другой.

Периклаз, MgO, имеет структуру, сходную со структурой NaCl (см. фиг. 23) (Hull, 1919). Атомы магния и кислорода попеременно занимают вершины последовательных кубов. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы MgO; ее ребро a равно 4,21 Å.

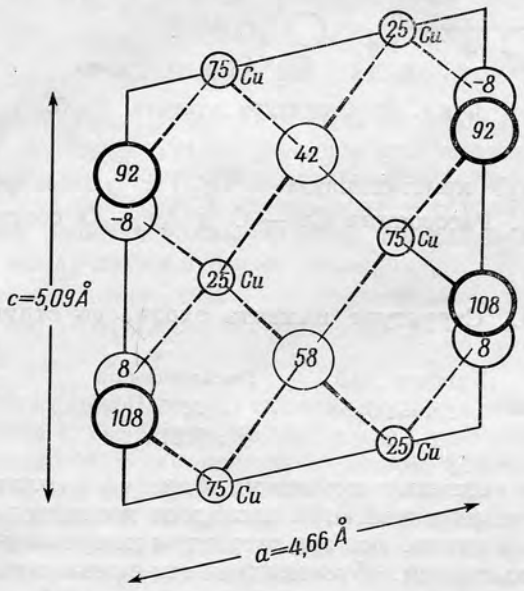
Такой же структурой характеризуются следующие окислы:

	a, Å		a, Å
CaO	4,80	MnO (манганозит)	4,44
SrO	5,15	FeO (вюстит)	4,30
BaO	5,53	CoO	4,25
CdO (монтепонит)	4,70	NiO (бунзенит)	4,17

Тенорит, CuO. Моноклинную симметрию, предложенную для тенорита Стори-Маскелином (Story-Maskelyne, 1865), позднее подтвердили исследования Тунелла, Позняка и Ксанды (Tunell, Posnjak, Ksanda, 1933).

Тенорит, CuO	Моноклинный	
$C_{2h}^6 = C2/c$	a 4,65 Å	
Z = 4	b 3,41 Å	β 99°29′
	c 5,11 Å	

Согласно их данным, в структуре тенорита (фиг. 70) атомы меди размещены между четырьмя атомами кислорода, которые располагаются приблизительно по вершинам квадрата. Каждый же атом кислорода находится в центре тетраэдра из четырех атомов меди.



Фиг. 70. Структура тенорита, CuO.

Атомы кислорода верхней и нижней частей элементарной ячейки и ее основания одинаково смещены со своих истинных положений в противоположные стороны, для того чтобы были видны нижние атомы.

В 1922 г. Ниггли (Niggli, 1922) предложил для тенорита искаженную структуру типа NaCl. Однако вышеназванные исследователи по-иному разместили атомы кислорода; предложенная ими структура интересна тем, что атомы меди имеют в ней весьма своеобразную координацию (см. стр. 32). Обычно это вытянутый октаэдр, в котором четыре копланарные связи укорочены, а две удлинены. В структуре, изображенной на фиг. 70, как уже отмечалось, атомы меди окружены четырьмя атомами кислорода,

лежащими почти в одной плоскости по вершинам квадрата. Длина связи Cu — O равна 1,95 Å. Следующие ближайшие соседи — 14 атомов меди — находятся на расстояниях 2,88 Å и более. Таким образом, выделить октаэдр вокруг иона меди в этом случае невозможно. Уэллс (Wells, 1951) отмечает, что координационные числа для Cu и O в кристалле CuO, который является преимущественно ковалентным соединением, обязательно должны быть одинаковы. Согласно его предположениям, тот факт, что медь образует только четыре связи, объясняется неспособностью кислорода давать шесть ковалентных связей. Сложность структуры тенорита по сравнению со структурами других *AB*-окислов типа NaCl обусловлена этим исключительным типом координации.

КОРУНД, ГЕМАТИТ И ИЛЬМЕНИТ

Эти минералы характеризуются сходными структурами. Минералы группы ильменита отличаются более низкой симметрией, чем минералы группы корунда. Это объясняется тем, что они содержат два различных катиона. Такие полуторные окислы, как Ti_2O_3, α-Ca_2O_3 и Rh_2O_3, изоморфны с α-Al_2O_3 и α-Fe_2O_3, но в виде минералов они не известны.

Группа корунда		Ромбоэдрическая, Ромбоэдрическая ячейка		$D^6_{3d}=R\bar{3}c$, Z=2 (6) Гексагональная ячейка	
		a, Å	Åα	*a*, Å	*c*, Å
Корунд	α-Al_2O_3	5,12	55°17′	4,76	13,00
Гематит	α-Fe_2O_3	5,42	55°17′	5,04	13,72
Эсколаит	Cr_2O_3	5,36	58°38′	4,95	13,58
Карелинит	V_2O_3	5,48	54°11′	4,99	13,98

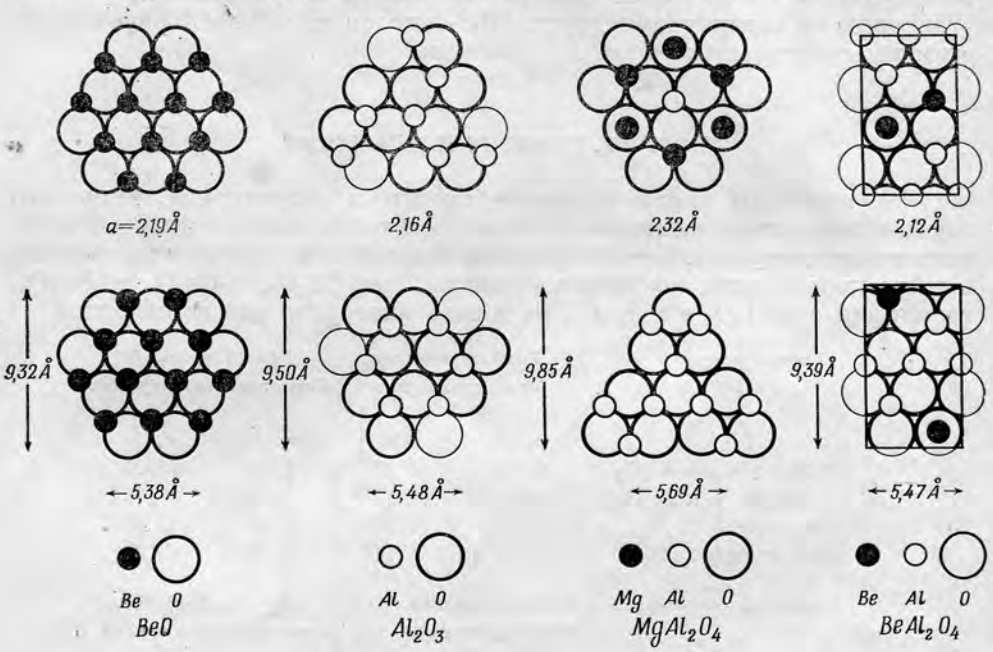
Группа ильменита		Ромбоэдрическая, Ромбоэдрическая ячейка		$C^2_{3i}=R\bar{3}$, Z=2 (6) Гексагональная ячейка	
		a, Å	α	*a*, Å	*c*, Å
Ильменит	$FeTiO_3$	5,52	54°50′	5,08	14,03
Гейкилит	$MgTiO_3$	5,54	54°39′	5,07	13,95
Пирофанит	$MnTiO_3$	5,62	54°16′	5,14	14,36

Корунд и гематит. Структура корунда была исследована Брэггами (W. H. Bragg, W. L. Bragg, 1916), а также Паулингом и Хендриксом (Pauling, Hendricks, 1925), которые изучили также структуру гематита. Позже структура гематита была определена повторно Ньюнхемом и де Хааном (Newnham, de Haan, 1962). Обычно считают, что кристаллические формы корунда и гематита списывают относительно ромбоэдрических осей, образующих углы соответственно 85°46′ и 85°42′, или относительно гексагональных осей с отношением осей $a : c = 1 : 1{,}36$. Ромбоэдрическая ячейка с α 85°46′ является гранецентрированной и содержит восемь формульных единиц Al_2O_3, а истинная элементарная ячейка с β 55°17′ содержит всего лишь две такие единицы.

Схема полной ячейки корунда кажется сложной; в действительности его структурная схема очень проста. Атомы кислорода образуют приблизительно плотнейшую гексагональную упаковку. На фиг. 71 изображены два последовательных слоя атомов кислорода; здесь же приведены струк-

туры других соединений. Между этими двумя слоями могут разместиться катионы в окружении шести атомов кислорода. Если катионы займут все свободные положения, их число будет равно числу атомов кислорода в каждом слое. Примером такой структуры с атомами кислорода, образующими плотнейшую кубическую упаковку, может служить структура периклаза, MgO. В корунде же, как это показывает фигура, заполнены лишь $^2/_3$ таких положений.

В структуре корунда, предложенной Ньюнхемом и де Хааном (фиг. 72а), каждый атом Al окружен шестью атомами кислорода, слагающими



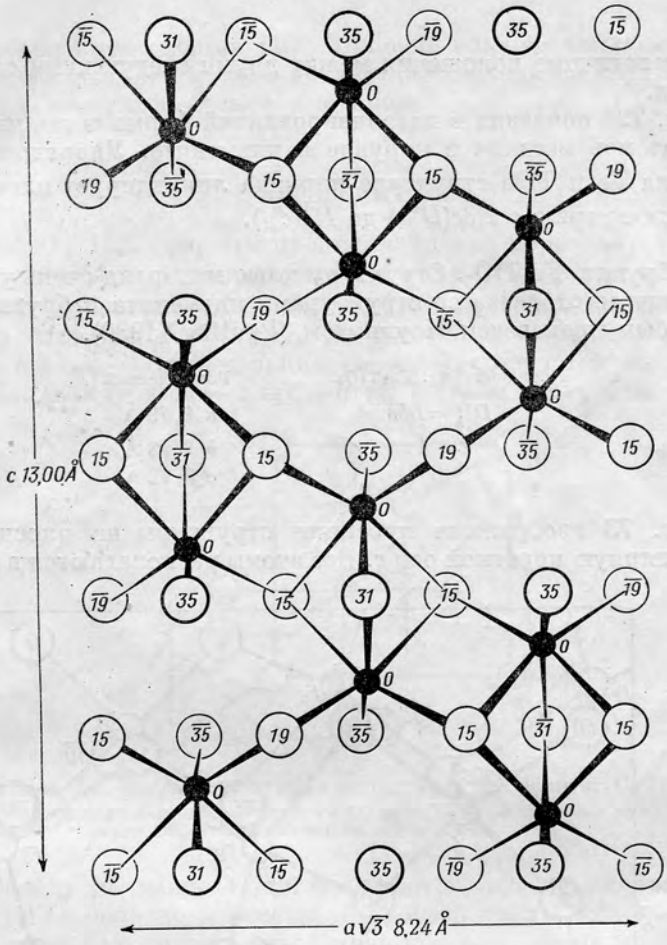
Ф и г. 71. Последовательность атомных слоев в структурах BeO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ и $BeAl_2O_4$.

В каждом случае атомы кислорода образуют почти плотнейшую упаковку. Нижнюю фигуру каждой структуры следует наложить на верхнюю. Расстояние до следующего слоя обозначено через d. Соответствие этих значений объясняется плотнейшей упаковкой атомов кислорода. Следует обратить внимание на необходимость дополнительных слоев для завершения структуры Al_2O_3 и $MgAl_2O_4$.

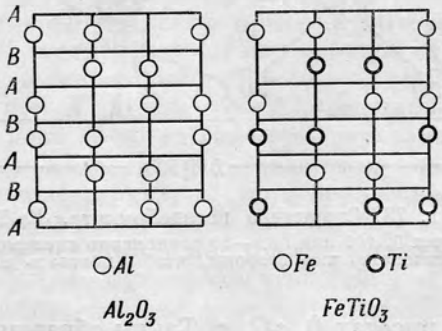
октаэдр. Группы из трех атомов кислорода образуют общую плоскость двух смежных октаэдров, и каждый из этих атомов кислорода связан с одной и той же парой атомов алюминия. В дальнейшем мы можем (лишь для описательных целей) считать, что структура построена из таких Al_2O_3-единиц.

На фиг. 72а видно, что атомы кислорода не совсем строго занимают положения плотнейшей гексагональной упаковки и что атомы алюминия поочередно занимают места приблизительно на высотах, равных $^1/_3$ и $^2/_3$ расстояния между слоями из атомов кислорода.

Ильменит, $FeTiO_3$. Барт и Позняк (Barth, Posnjak, 1934) описали структуру ильменита и отметили ее сходство со структурой корунда. Группы Al_2O_3 в структуре корунда замещаются группами $FeTiO_3$ таким образом, что места атомов алюминия между двумя слоями кислорода заня-



Ф и г. 72а. Часть структуры корунда, α-Al_2O_3, в проекции на $(2\bar{1}\bar{1}0)$.
Высоты атомов кислорода отсчитаны от плоскости атомов алюминия, положение которой принято за нулевое (Newnham, de Haan, 1962).



Ф и г. 72б. Диаграммы распределения атомов металла в корунде и ильмените.
Структуры изображены в проекции на $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Горизонтальные линии *A* и *B* показывают положения слоев в плотнейшей упаковке атомов кислорода (Wells, 1962).

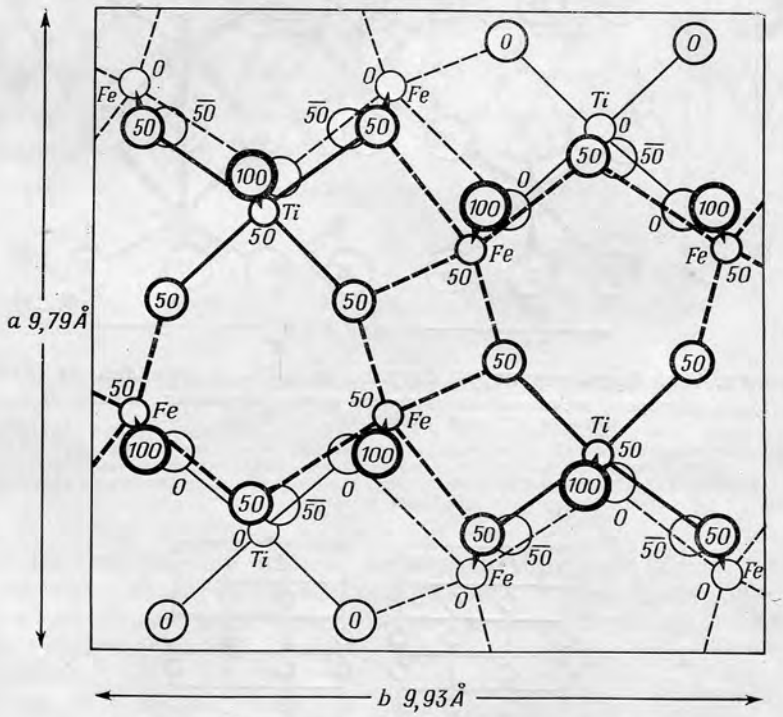
ты Fe, а аналогичные положения между двумя следующими слоями заняты Ti и т. д.

На фиг. 72б показана в идеализированной форме связь между расположением атомов металла в корунде и ильмените. Упорядоченное замещение Al_2 на Fe и Ti в структуре корунда ликвидирует плоскость $(1\bar{1}0)$ и снижает симметрию с $R\bar{3}c(D_{3d}^{6})$ до $R\bar{3}(c_{3i}^{2})$.

Псевдобрукит, Fe_2TiO_5. Структуру этого минерала очень удобно здесь описать ввиду ее сходства со структурами ильменита и брукита. Анализ структуры был произведен Паулингом (Pauling, 1930).

Псевдобрукит, Fe_2TiO_5	Ромбический
$D_{2h}^{17} = Bbmm$	a 9,79 Å
$Z = 4$	b 9,93 Å
	c 3,72 Å

На фиг. 73 изображена проекция структуры на плоскость (001), перпендикулярную короткой оси c. Все атомы располагаются в плоскостях



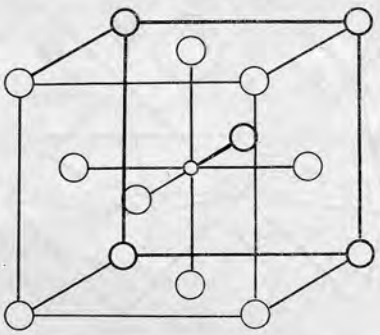
Ф и г. 73. Структура псевдобрукита, Fe_2TiO_5.
Атомы кислорода на высотах 0, 100 или 50, —50 равномерно смещены со своих истинных положений в противоположные стороны, чтобы показать нижние атомы.

симметрии (001) на высотах 0, $c/2$, c. Таким образом, кислородные октаэдры, в центре которых находятся атомы Ti, соединяясь вершинами, образуют цепочки, вытянутые параллельно оси c. Каждый октаэдр имеет две вершины, но ни одного общего угла или ребра с соседним октаэдром,

так что цепочки имеют состав TiO_5. Цепочки в поперечных направлениях сочленяются посредством атомов Fe, которые находятся внутри октаэдрических групп из шести атомов кислорода.

ПЕРОВСКИТ

Барт (Barth, 1925) первым проанализировал перовскит и предложил для него кубическую элементарную ячейку ($Pm3m$) с параметром a 3,84 Å. Последующие работы показали, что в действительности перовскит имеет более сложную структуру. На фиг. 74 изображена упрощенная кубическая ячейка. Атомы кальция располагаются по вершинам элементарного куба, атом титана — в его центре, а атомы кислорода — в центрах



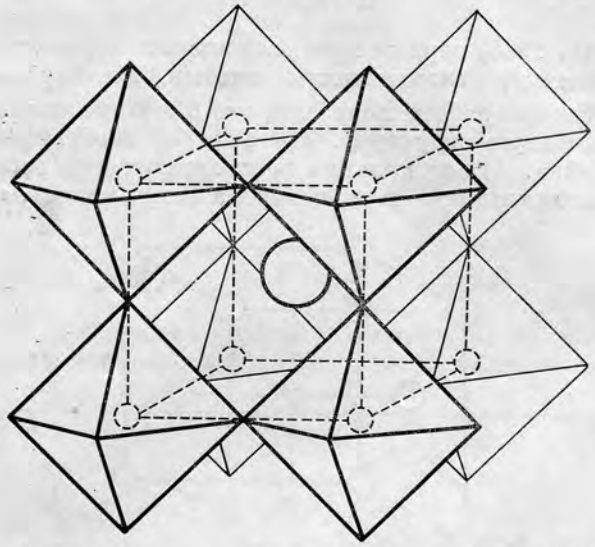
Фиг. 74. Идеализированная структура перовскита, $CaTiO_3$.
Центральный атом Ti окружен шестью атомами O, центрирующими грани куба, и восьмью атомами Ca, расположенными в вершинах куба.

граней. Поэтому на каждый куб приходится одна формульная единица перовскита, и он обладает симметрией простой кубической решетки. Каждый атом титана находится в октаэдрическом окружении из шести атомов кислорода на расстоянии 1,92 Å, а каждый атом кальция окружен двенадцатью атомами кислорода на расстоянии 2,70 Å. Окружение атома кальция более ясно видно на фиг. 75, где он занимает центр ячейки.

Описанная структура характерна для очень большого класса соединений с формулой ABX_3. Она встречается в тех случаях, когда размеры иона B позволяют ему разместиться в октаэдрах из ионов X, а большой ион A по своим размерам близок к ионам X. Интересно отметить, что на фиг. 74 ионы A и X вместе образуют плотнейшую кубическую упаковку, так что для иона A имеется достаточно места, если он не превышает по своим размерам ион X. Когда ион X представлен кислородом, как в перовските, место иона A могут занимать двухвалентные ионы Ca, Sr, Ba, Cd или Pb, место иона B — четырехвалентные ионы Ti, Th, Zr, Hf, Sn или Ge. Известны также структуры типа перовскита, где ионы A и B трех валентны, например $LaAlO_3$ и La(Cr, Fe, Ga, Mn) O_3, и структуры, в которых ион A одновалентный, а ион B пятивалентный [$NaCrO_3$, $NaWO_3$, $NaTaO_3$ (Li, Na, K) NbO_3]. Сумма валентностей A и B в каждом случае должна равняться шести.

Нужно отметить, что идеальной структурой характеризуются лишь некоторые члены группы, например $SrTiO_3$; структуры остальных только приближаются к ней. В этих структурах простая кубическая элементар-

ная ячейка, содержащая одну формульную единицу, искажается до тетрагональной, ромбической или ромбоэдрической; можно также выбрать элементарную ячейку большего размера, содержащую несколько формульных единиц. Дополнительные рефлексы на рентгенограмме свидетельствуют о том, что симметрия лишь псевдокубическая. Кристаллы, дающие



Фиг. 75. Идеализированная структура перовскита, $CaTiO_3$.
Атом Ca находится в центре куба, Ti — O-октаэдры показаны графически.

дополнительные рефлексы, часто представлены двойниками прорастания.

По данным Мегоу (Megaw, 1946), перовскит относится к ромбической сингонии и имеет следующие параметры:

Перовскит, $CaTiO_3$	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pcmn$	a 5,37 Å $\sim \sqrt{2}a'$
$Z = 4$	b 7,63 Å $\sim 2a'$
	c 5,43 Å $\sim \sqrt{2}a'$,

где a' — параметр элементарной ячейки (3,84 Å) идеальной кубической структуры. Угол между плоскостями (101) и $(\bar{1}01)$ отличается от 90° на 40′. Структура приближенно описывается блоком из восьми простых кубов, в котором оси истинной элементарной ячейки a и c становятся диагоналями одной грани блока, а ось b — ребром блока, перпендикулярным этой плоскости. Атомы Ti располагаются по центрам симметрии между шестью атомами кислорода в слегка искаженных октаэдрах. Атомы Ca, вероятно, находятся на несколько более близком расстоянии к шести из двенадцати окружающих их атомов кислорода и соответственно удалены от шести других. Параметры смещенных атомов пока еще надежно не установлены. Многократное двойникование, описанное несколько ранее, возникает благодаря возможности различных соотношений между ромбическими и кубическими осями. Двойник возникает при смещении атомов с их положений в идеализированной структуре. Без такого смещения образовался бы не двойник, а кубический монокристалл. Подобное соотношение позволяет предполагать, что при более высоких температу-

рах может существовать кубическая форма перовскита, а ниже точки перехода она искажается. Однако при исследовании в температурном интервале до 1200° С такой переход обнаружен не был; выше же этой температуры наблюдения проводить трудно.

ШПИНЕЛЬ И ХРИЗОБЕРИЛЛ

Группа шпинели. Минералы этой группы представляют собой двойные окислы с общей формулой $R^{+2}O \cdot R_2^{+3}O_3$ или $R^{+2}R_2^{+3}O_4$. Двухвалентные металлы могут быть представлены Mg, Fe^{+2}, Zn или Mn, а трехвалентные Al, Fe^{+3}, Mn^{+3} или Cr^{+3}. Много минералов группы найдено в природе, а еще больше получено искусственно. Все они относятся к кубической сингонии и обычно кристаллизуются в виде октаэдров или ромбододекаэдров. Представители группы, обнаруженные в природе, разделяются на три серии.

Группа шпинели Кубическая, $O_h^7 = Fd3m$, Z = 8

Серия шпинели (алюминиевые шпинели)

		a, Å
Шпинель	$MgAl_2O_4$	8,09
Герцинит	$FeAl_2O_4$	8,14
Ганит	$ZnAl_2O_4$	8,06
Галаксит	$MnAl_2O_4$	8,27

Серия магнетита (железистые шпинели)

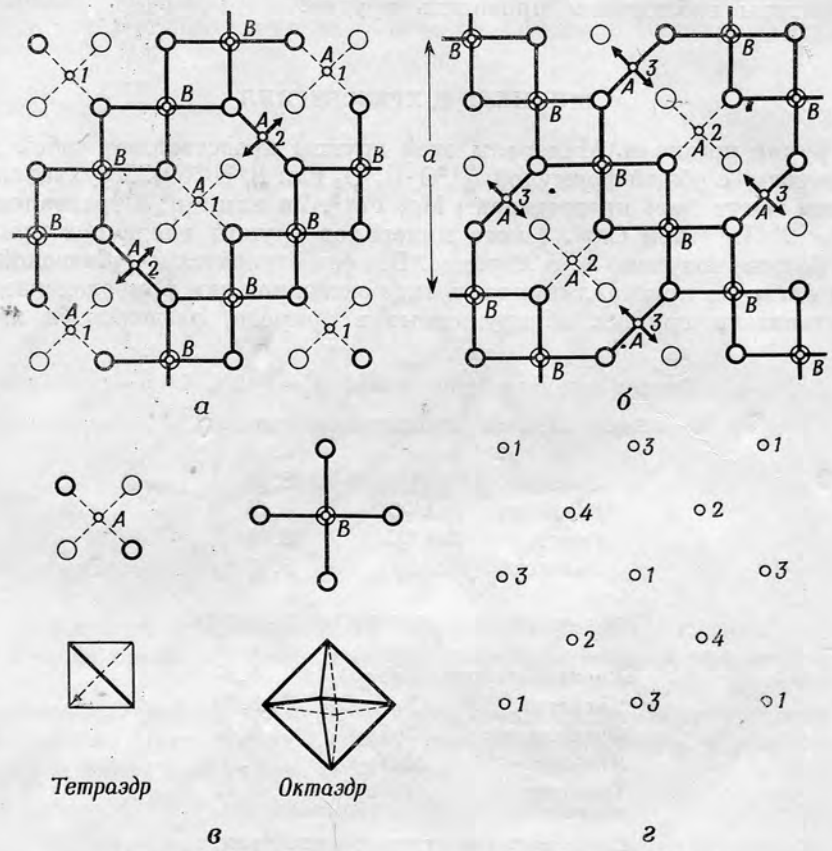
		a, Å
Магнезиоферрит	$MgFe_2O_4$	8,37
Магнетит	$FeFe_2O_4$	8,39
Франклинит	$ZnFe_2O_4$	8,43
Якобсит	$MnFe_2O_4$	8,50
Треворит	$NiFe_2O_4$	8,41

Серия хромита (хромовые шпинели)

		a, Å
Магнезиохромит	$MgCr_2O_4$	8,32
Хромит	$FeCr_2O_4$	8,37

Первое исследование структуры шпинели было выполнено Брэггом (W. H. Bragg, 1915) и Нисикавой (Nishikava, 1915). Структурный мотив шпинели довольно прост, но (как и для многих кубических кристаллов) изобразить структуру шпинели схематически трудно. Расположение атомов кислорода приближается к плотнейшей кубической упаковке. На фиг. 76, *а* и 76, *б* два слоя плотнейшей упаковки спроектированы на грань куба. Атомы *A* размещены в тетраэдрах из четырех атомов кислорода, а атомы *B* — в октаэдрах из шести атомов кислорода (фиг. 76, *в*). Эту же структуру можно изобразить в виде серии слоев (фиг. 76). В нижнем слое (фиг. 76, *а*) диагональная цепочка из *B*-октаэдров соединена *A*-тетраэдрами, которые располагаются попеременно выше и ниже атомов кислорода, обозначенных жирной линией. В следующем слое (фиг. 76, *б*) направление цепочек перпендикулярно предыдущему. Элементарная ячейка охватывает четыре таких слоя. На фиг. 76, *г* отмечены высоты атомов металла *A*. Видно, что они располагаются так же, как атомы углерода

в алмазе. Каждый атом кислорода связан с одним атомом A и тремя атомами B. Структура построена из тетраэдров и октаэдров, и каждый атом кислорода принадлежит одному тетраэдру и трем октаэдрам.



Ф и г. 76. Структура шпинели и магнетита, $R^{+2}R_2^{+3}O_4$.

В табл. 3 приведены константы решетки a и полученные по рентгеновским данным плотности ρ для нескольких синтетических шпинелей, измеренных Холгерсоном (Holgersson, 1927).

Таблица 3

Синтетические шпинели

	a, Å	ρ		a, Å	ρ
$MgAl_2O_4$	8,09	3,58	$CoFe_2O_4$	8,39	5,27
$MnAl_2O_4$	8,26	4,80	$NiFe_2O_4$	8,41	5,24
$ZnAl_2O_4$	8,10	4,59	Fe_3O_4	8,42	5,24
$CoAl_2O_4$	8,06	4,50	$CuFe_2O_4$	8,44	5,28
$NiAl_2O_4$	8,04	4,51	$CdFe_2O_4$	8,73	5,76
$CuAl_2O_4$	8,07	4,60	$CoCr_2O_4$	8,32	5,24
$MgFe_2O_4$	8,34	4,53	$ZnCr_2O_4$	8,32	5,39
$MnFe_2O_4$	8,57	4,87	$MnCr_2O_4$	8,49	4,85
$ZnFe_2O_4$	8,40	5,40	Co_3O_4	8,11	6,00

Структура шпинели относится к числу первых структур, исследованных с помощью рентгеновского анализа. Она казалась абсолютно четкой, однако более поздние работы Ринне (Rinne, 1928), Барта и Позняка (Barth, Posnjak, 1931), а также Махачки (Machatschki, 1931, 1932) обнаружили непредвиденные осложнения.

Поскольку содержание элементарной ячейки может быть выражено в общем виде как $8(XY_2O_4)$, представляется возможным разместить атомы X в восьми тетраэдрах, а атомы Y в шестнадцати октаэдрах. Барт и Позняк показали, что такое размещение не всегда правильно. Они разделили шпинели на два типа на основании рентгеновских данных:

Тип 1. XY_2O_4
- 8 атомов X в восьми тетраэдрических положениях A
- 16 атомов Y в шестнадцати октаэдрических положениях B

Тип 2. $YXYO_4$
- 8 атомов Y в восьми тетраэдрических положениях A
- 8 атомов X + 8 атомов Y беспорядочно распределены в шестнадцати октаэдрических положениях B

к первому типу они отнесли $ZnAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$ и $MnAl_2O_4$, а ко второму типу $Fe^{+3}MgFe^{+3}O_4$, $GaMgGaO_4$, $InMgInO_4$, $MgTiMgO_4$, $Fe^{+2}TiFe^{+2}O_4$ и $ZnSnZnO_4$.

Дунитц и Оргел (Dunitz, Orgel, 1957) изучали распределение атомов металла между тетраэдрическими и октаэдрическими положениями на основании теории кристаллического поля. Их теоретические прогнозы хорошо согласуются с экспериментальными данными. Они подсчитали разницу в энергиях, связанную с различным распределением электронов в ионе в зависимости от того, окружен ион электростатическим полем тетраэдра или октаэдра. В настоящей работе эта теория не рассматривается, однако о ее выводах следует кратко упомянуть. Избыток энергии устойчивости октаэдра, который и обусловливает октаэдрическое положение иона, понижается от иона к иону в следующем порядке: Cr^{+3}, Mn^{+3}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, V^{+3}, Co^{+2}, Ti^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3} и Mn^{+2}. Указанную последовательность следует рассматривать в связи с экспериментальными данными распределения катионов в шпинелях, приведенными в табл. 4. Цифрой 0 обозначена нормальная структура, в которой все двухвалентные ионы находятся в тетраэдрах, а цифрой 1 обозначена структура, в которой все двухвалентные ионы находятся в октаэдрах.

Поскольку хром является наиболее подходящим атомом для размещения в октаэдрах, следует ожидать, что все хромиты характеризуются нормальной структурой. Это подтверждается экспериментальными данными. Для Fe^{+3} и Mn^{+2} указанная разность энергий исчезающе мала, следовательно, двухвалентный ион в ферритах занимает преимущественно октаэдрические положения, так как Fe^{+3} размещается по тетраэдрам и октаэдрам структуры. Исключение представляет $Mn^{+2}Fe_2^{+3}O_4$, в котором электростатическая энергия решетки (константа Маделунга) обусловливает, по-видимому, нормальный тип решетки. Все алюминаты характеризуются нормальным типом решетки (включая типичную шпинель, $MgAl_2O_4$), за исключением $Ni^{+2}Al_2O_4$. В этом соединении, согласно расчетам Дунитца и Оргела, энергия поля и энергия решетки почти точно сбалансированы. Цифра 0,76 указывает на почти беспорядочное распределение ионов

между всеми возможными положениями. Следует отметить, что магнетит, $FeFe_2O_4$, представляет собой обращенную шпинель. Кубические решетки таких «шпинелей», как $CuFe_2O_4$, $CuCr_2O_4$, $MnMn_2O_4$ и $ZnMn_2O_4$, искажены до тетрагональных с отношением c/a, несколько превышающим единицу, в соответствии с характеристиками ионов Cu^{+2} и Mn^{+3}, отмеченными в гл. 2.

Таблица 4

Данные экспериментальных наблюдений катионного распределения в шпинелях

(Дунитц и Оргел)

	Mg^{+2}	Mn^{+2}	Fe^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}	Cu^{+2}	Zn^{+2}
Алюминаты	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	0,76	—	0
Хромиты	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	0,1	0
Ферриты	0,9	0,2	1	1	1	0,95	~ 0
Манганиты	—	~ 0	—	—	—	—	~ 0
Кобальтиты	—	—	—	~ 0	—	—	~ 0

Другая интересная особенность структуры шпинели состоит в том, что в ней очень широко может меняться отношение A — B (Rinne, 1928). Идеальная шпинель имеет формулу $MgO \cdot Al_2O_3$, но можно синтезировать шпинели состава $MgO \cdot nAl_2O_3$, в которых n во много раз больше единицы. Это находится в соответствии с тем фактом, что γ-Al_2O_3 и γ-Fe_2O_3, которые могут рассматриваться в качестве крайних членов, имеют структуру типа шпинели.

Хризоберилл, $BeAl_2O_4$. Хотя формулы хризоберилла и шпинели сходны, их структуры различны. Структура хризоберилла была расшифрована Брэггом и Брауном (Bragg, Brown, 1926), а позднее уточнена Фаррелом, Фангом и Ньюнхемом (Farrell, Fang, Newnham, 1963).

Хризоберилл, $BeAl_2O_4$	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	a 4,24 Å
$Z = 4$	b 9,39 Å
	c 5,47 Å

На фиг. 71 изображена идеализированная структура хризоберилла, что позволяет более наглядно показать характер упаковки атомов. Атомы кислорода приблизительно находятся в положениях гексагональной плотнейшей упаковки, где два слоя, перпендикулярные оси a, повторяются через каждые 4,24 Å. Эти два слоя изображены на фиг. 71. При наложении их друг на друга хорошо видно, что каждый атом Be занимает положение между четырьмя атомами O, а каждый атом Al — между шестью атомами O. Хризоберилл очень часто образует двойники по (031) с псевдогексагональной симметрией, подобно арагониту ($CaCO_3$) и арканиту (K_2SO_4). Плотнейшая гексагональная упаковка атомов кислорода обусловливает псевдогексагональное отношение осей b и c. Давно установленное морфологическое подобие хризоберилла и оливина, Mg_2SiO_4, объясняется подобием их структур. При сравнении фиг. 71 и 121, a видно, что Be и Si, Al и Mg занимают аналогичные положения в обеих структурах.

ДВУОКИСИ МЕТАЛЛОВ

Рутил, анатаз и брукит, TiO_2. Эти три формы TiO_2 представляют собой хорошо известный пример полиморфизма. Все они построены из октаэдрических групп атомов кислорода, в центре которых находится титан с координационным числом 6, но характер сочленения октаэдров в структурах этих минералов различен.

Группа рутила. К этой группе относятся приведенные ниже минералы с тетрагональной симметрией.

Группа рутила	Тетрагональная, $D_{4h}^{14}=P4/mnm$, Z=2		
	a, Å	c, Å	c/a
Пиролюзит, MnO_2	4,40	2,87	0,665
Рутил TiO_2	4,58	2,95	0,644
Касситерит, SnO_2	4,72	3,17	0,672
Платтнерит, PbO_2	4,94	3,37	0,682

Структура рутила, показанная на фиг. 75, впервые была проанализирована Вегардом (Vegard, 1916). Структура характеризуется координацией 6 : 3. Каждый атом титана окружен шестью атомами кислорода, располагающимися приблизительно в вершинах правильного октаэдра, а каждый атом кислорода окружен тремя атомами титана, занимающими приблизительно вершины правильного треугольника. Оба типа координации можно видеть в простой элементарной ячейке на фиг. 77. Структура рутила наглядно демонстрирует важность координационного принципа. На примере этой структуры отчетливо видно, что закономерные группировки атомов в октаэдры имеют место даже там, где их образование не является необходимым результатом симметрии кристалла, как в более простых кристаллах ZnO, NaCl, CsCl и CaF_2. Такое размещение атомов характерно для соединений AB_2, в которых атом A имеет шестерную координацию, а также для большого числа таких соединений, как MgF_2 (селлаит), ZnF_2, MnF_2, FeF_2, NiF_2 и VO_2, NbO_2, MoO_2, WO_2, RuO_2, OsO_2, IrO_2.

Анатаз, TiO_2. Эта структура, также расшифрованная Вегардом, изображена на фиг. 78.

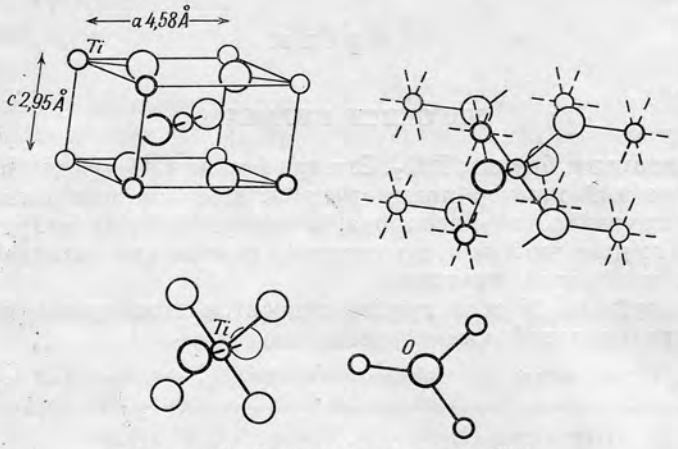
Анатаз, TiO_2	Тетрагональный
$D_{4h}^{19}=I4_1/amd$	a 3,78 Å
Z=4	c 9,50 Å

На фиг. 78, *а* показано расположение атомов в объемноцентрированной элементарной ячейке, а на фиг. 78, *б* — направление связей между Ti и O. Как и в структуре рутила, каждый атом Ti окружен шестью атомами кислорода и каждый атом O — тремя атомами Ti (фиг. 78, *в*). Анатаз и рутил являются альтернативными формами с координацией 6 : 3.

Брукит, TiO_2. Структура брукита была определена Паулингом и Стардивантом (Pauling, Stardivant, 1928).

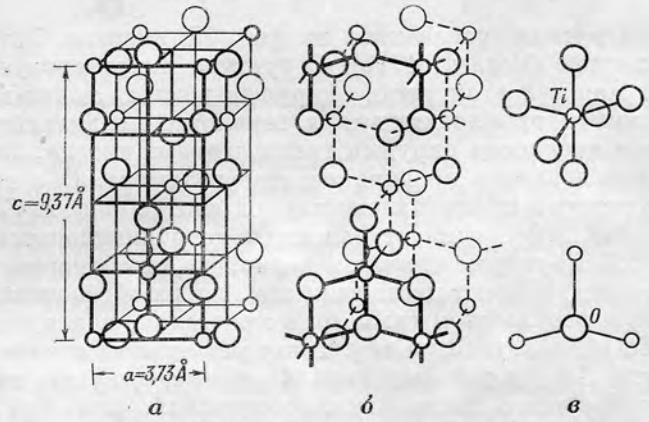
Брукит, TiO_2	Ромбический
$D_{2h}^{15}=Pbca$	a 9,14 Å
Z=8	b 5,44 Å
	c 5,15 Å

На фиг. 79 дана в идеализированной форме проекция структуры брукита на плоскость (100). Атомы кислорода располагаются послойно на высотах 0, 25, 50. Можно видеть, что они образуют плотнейшую гексагональную упаковку. В элементарной ячейке два атома титана находятся



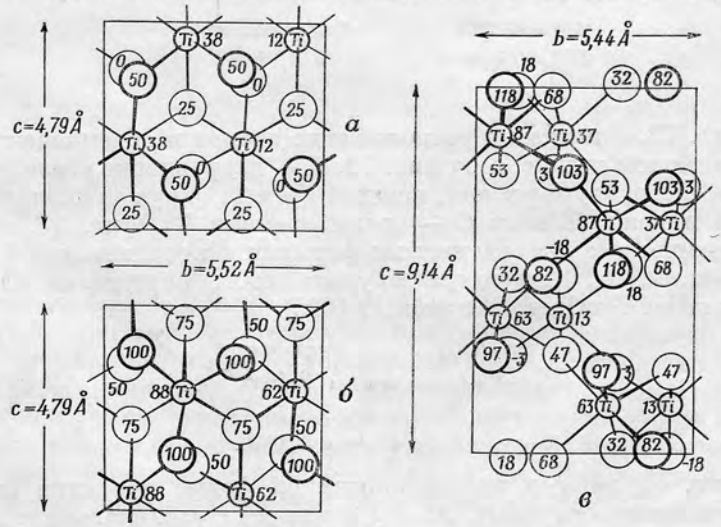
Ф и г. 77. Структура рутила, TiO_2.

Наверху изображена элементарная ячейка (слева) и связи между атомами Ti и O (справа), внизу — окружение атома Ti и атома O.



Ф и г. 78. Структура анатаза, TiO_2.

а — элементарная ячейка; *б* — связи между атомами Ti и O; *в* — окружение атомов Ti и O, очень сходное с аналогичным окружением в структуре рутила.



Ф и г. 79.

а, *б* — идеализированная структура брукита, TiO_2; *б* следует наложить на *а*, тогда атомы Кислорода на высоте 50 совпадут; *в* — реальная структура в проекции на (001). Совпадающие атомы кислорода симметрично смещены.

между слоями 0 и 25, а два — между слоями 25 и 50, причем в каждом случае атом титана окружен шестью атомами кислорода. При наложении структур, изображенных на фиг. 79, *а* и 79, *б* атомы кислорода на высоте 50 окажутся общими для обеих структур. Далее мы должны были бы увидеть, что атомы кислорода на фиг. 79, *б* также образуют плотнейшую гексагональную упаковку, но согласно другой схеме по сравнению с фиг. 79, *а*. В действительности же атомы кислорода образуют плотнейшую упаковку, объединяющую в себе особенности гексагональной и кубической плотнейших упаковок. Согласно фиг. 15, последовательность слоев в этом случае обозначится как 12131213 [см. топаз (стр. 198), где атомы кислорода располагаются подобным образом]. В результате наложения фиг. 79, *б* на фиг. 79, *а* мы получаем атомный мотив полной элементарной ячейки с *a* 9,02 Å под прямым углом к плоскости диаграммы. На фиг. 79, *в* изображена проекция реальной структуры на плоскость (001). Атомы кислорода и титана значительно смещены со своих идеальных положений на фиг. 79, *а* и 79, *б*, но структурная схема остается прежней. Каждый атом титана, так же как и в структурах рутила и анатаза, окружен октаэдрической группой из шести атомов кислорода. Для всех трех форм расстояние титан — кислород колеблется в пределах от 1,9 до 2 Å. Соседние атомы кислорода находятся друг от друга на расстояниях в пределах от 2,5 до 3 Å. Меньшее расстояние получается в тех случаях, когда пара атомов кислорода соединяется с двумя общими атомами титана, т. е. когда октаэдры имеют общее ребро.

Пиролюзит, β-MnO_2. Пиролюзит преимущественно встречается в виде мягкого темного, очевидно, аморфного минерала и лишь изредка в виде больших хорошо развитых кристаллов (полианит). Пиролюзит часто образует псевдоморфозы по манганиту, MnO(OH). Как показали рентгеновские исследования, он имеет структуру типа рутила (фиг. 80, *а*). Касситерит и платтнерит обладают сходными структурами. Размеры элементарной ячейки см. в разделе «Группа рутила», стр. 115.

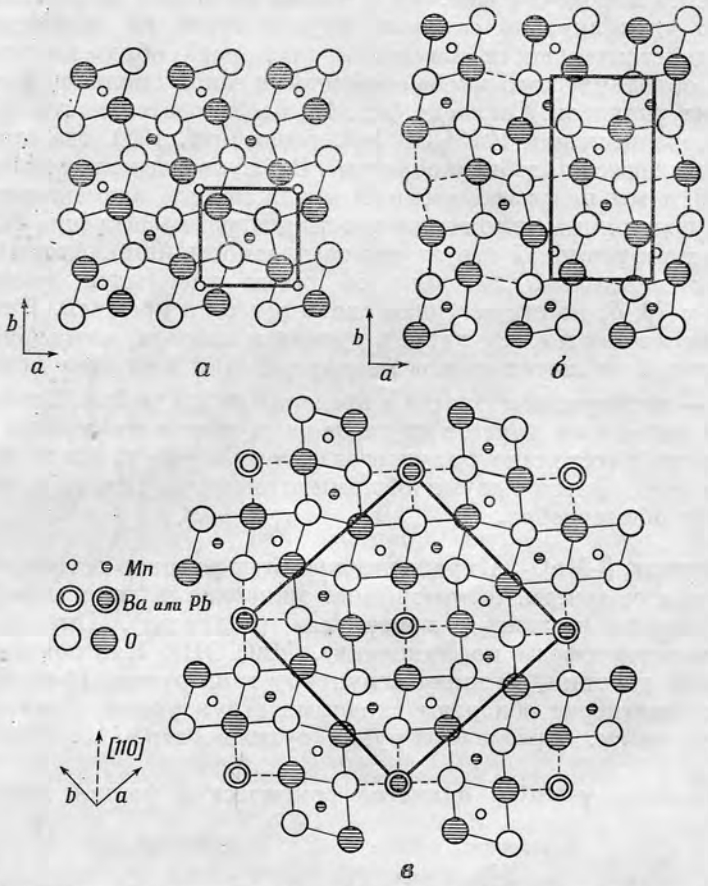
Рамсделлит, γ-MnO_2, является ромбической формой двуокиси марганца.

Рамсделлит, γ-MnO_2	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	*a* 4,53 Å
Z = 4	*b* 9,27 Å
	c 2,87 Å

Бистрём (Byström, 1949) показал, что структура рамсделлита почти идентична структуре диаспора, AlO(OH), что можно было предположить на основании сходства размеров элементарных ячеек этих минералов (см. Диаспор, стр. 125). Подобная же структура предложена Кондрашевым и Заславским (1951). На фиг. 80, *а* и 80, *б* сравниваются структуры пиролюзита и рамсделлита. Межатомные расстояния в рамсделлите и диаспоре очень близки; исключением являются лишь расстояния между атомами кислорода, отмеченные на фиг. 80, *б* пунктирной линией. В рамсделлите это расстояние составляет 3,34 Å, в диаспоре оно равно всего лишь 2,65 Å. Очевидно, это объясняется наличием между атомами кислорода водородной связи, что отмечено на фиг. 87.

Криптомелан, коронадит и голландит (Byström, Byström, 1950) имеют переменный состав, приблизительно отвечающий формуле $AB_8(O, OH)_{16}$, где A = Ba, Pb, K, а B = Mn, Fe. Эта структура изобра-

жена на фиг. 80, *б*. Хорошо видна ее тесная взаимосвязь со структурами рамсделлита и пиролюзита. Норриш (Norrish, 1951) высказал предположение, что тетрагональная элементарная ячейка (*a* 9,86, *c* 2,86 Å), которую Бистрёмы взяли за основу при своих структурных построениях,



Ф и г. 80. Структуры пиролюзита (*а*), рамсделлита (*б*) и криптомелана (*в*) в проекции на (001).

Незатененные круги соответствуют атомам на высоте 0, а затененные — атомам на высоте 50 (в рамсделлите соответственно на высотах 25 и 75) (Structure Reports, 1950).

в действительности является моноклинной. Норриш дает следующую характеристику элементарной ячейки:

Криптомелан, α-KMn_8O_{16}	Моноклинный
$C_s^3 = Cm$ или $C_{2h}^3 = C2/m$	a 9,79 Å
	b 2,88 Å $\quad \beta$ 90°37′
	c 9,94 Å

Характерная черта структурного мотива пиролюзита, рамсделлита и криптомелана — наличие цепочек из октаэдров MnO_6, параллельных оси *c* и сочленяющихся своими общими вершинами в направлениях *a* и *b*. В пиролюзите эти цепочки единичные, в рамсделлите они сдвоены в направлении *b*, а в криптомелане они попеременно сдвоены в направлениях (110) и ($1\bar{1}0$).

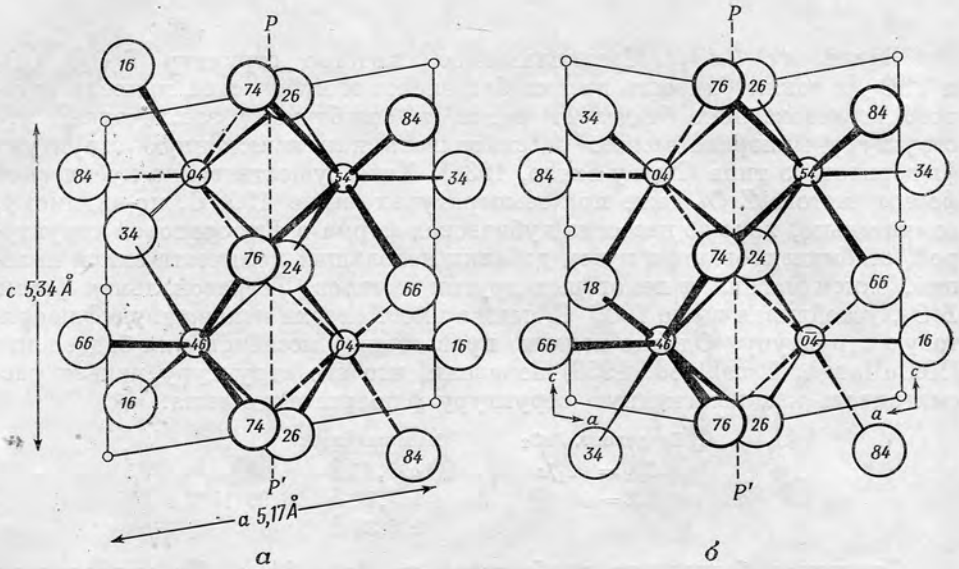
Бадделеит, ZrO_2. Предполагаемое сходство структур ZrO_2, UO_2 и ThO_2, а также близость ячейки бадделеита к кубической привели авторов, исследовавших бадделеит ранее, к ошибочному заключению, что структуру минерала можно рассматривать как искаженную структуру флюоритового типа (Naray-Szabo, 1936). Хотя существование кубической формы чистого ZrO_2 даже при температурах выше 1900°С, по-видимому, сомнительно, хорошо известна кубическая форма с флюоритовой структурой, стабилизированная путем добавки небольших количеств окиси кальция, окиси магния и некоторых других окислов. Тетрагональная форма ZrO_2, устойчивая выше 1000° С, также имеет слегка искаженную флюоритовую структуру. Однако недавно проведенные исследования бадделеита (McCullough, Trueblood, 1959) показали, что его структуру нельзя рассматривать как искаженную структуру флюоритового типа.

Бадделеит, ZrO_2	Моноклинный	
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	a 5,17 Å	
$Z=4$	b 5,23 Å	β 99°15′
	c 5,34 Å	

Структура бадделеита изображена на фиг. 81, *а*. Ее характерная особенность — положение атома циркония в окружении семи атомов кислорода, в то время как флюоритоподобные структуры отличаются правильными группами из восьми атомов кислорода. На фигуре хорошо видны атомы кислорода двух типов: атомы O_I, лежащие вблизи плоскостей (100) элементарной ячейки, и атомы O_{II}, лежащие вблизи плоскости PP', проходящей через центр ячейки. Каждый атом O_I связан с тремя атомами циркония, расположенными по вершинам треугольника, а каждый атом O_{II} находится в тетраэдрическом окружении атомов циркония. Таким образом, структура состоит из слоев, параллельных (100), в которых чередуются атомы кислорода, связанные с тремя атомами металла (как в структуре рутила), и атомы кислорода, находящиеся в тетраэдрическом окружении из атомов металла (как в структурах флюоритового типа — уранините и торианите). Расстояния между атомами Zr — O имеют следующие значения: в треугольнике 2,04, 2,10 и 2,15 Å, в тетраэдре 2,16; 2,18; 2,26 и 2,26 Å. В кубической форме ZrO_2 с правильной тетраэдрической координацией (флюоритовый тип структуры) расстояние Zr — O составляет 2,20 Å.

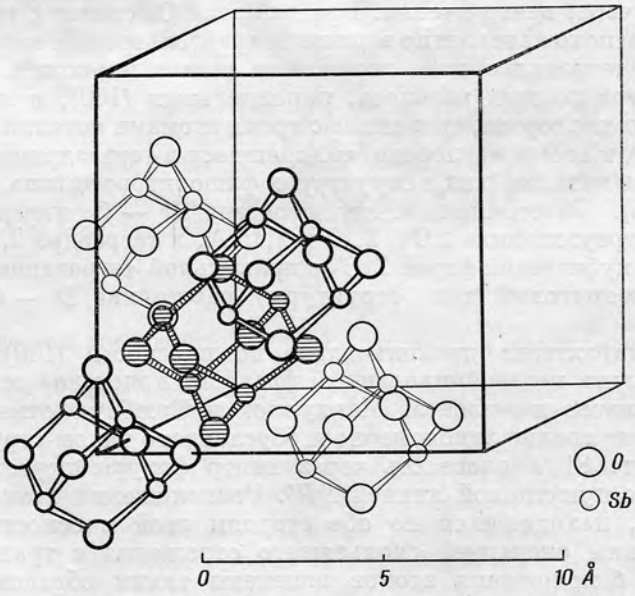
Очень характерно двойникование по плоскости (100); фактически трудно отделить несдвойникованный фрагмент кристалла от многократно сдвойникованного комплекса. Маккуллог и Трюблуд отмечают, что это двойникование вполне закономерно и обусловлено типом структуры. Проведем на фиг. 81, *а* плоскость через центр фигуры параллельно (100), как показано пунктирной линией PP'. Расположения атомов кислорода и циркония, находящихся по обе стороны этой плоскости, приблизительно связаны операцией скользящего отражения с трансляцией $b/2$. На фиг. 81, *б* положения атомов изменены таким образом, чтобы сделать эту взаимосвязь точной. Тогда оказывается возможным всю структуру отразить относительно этой плоскости скользящего отражения без изменения относительного положения соседних атомов, т. е. как показано на фигуре.

Циркон, $ZrSiO_4$, раньше относили к группе рутила на основании близости размеров их элементарных ячеек, но рентгеноструктурный анализ показал, что между этими двумя структурами какое-либо сходство отсутствует (стр. 184).



Ф и г. 81. Структура бадделеита, ZrO_2.

а — проекция на (010); *б* — соотношения между двумя индивидами, сдвойникованными по (001), в той же проекции, что и на фиг. 81, *а* (Cullough, Trueblood, 1959).



Ф и г. 82. Структура сенармонтита, Sb_2O_3.

Группы тесно связанных атомов отвечают формуле Sb_4O_6. Центры затененных групп находятся на диагонали куба, а центры других групп — в центрах граней или в его вершинах. Остальные, не показанные на рисунке молекулы, выводятся трансляциями гранецентрированной решетки (Strukturberichte).

Уранинит, UO_2, и торианит, ThO_2. Эти окислы характеризуются простыми структурами флюоритового типа. Каждый атом металла находится в центре куба из восьми атомов кислорода, а каждый атом кислорода в центре тетраэдра из атомов металла. Элементарная ячейка, содержащая четыре формульные единицы, имеет следующие размеры:

Кубические	$O_h^5 = Fm3m$
Уранинит, UO_2	a 5,47 Å
Торианит, ThO_2	a 5,58 Å

ОКИСЛЫ ПОЛУМЕТАЛЛОВ

Сенармонтит, Sb_2O_3. Этот минерал вместе с редким минералом *арсенолитом*, As_2O_3, был изучен Бозортом (Bozorth, 1923). Его структура изображена на фиг. 82. Это пример молекулярной структуры (другим примером является структура ромбической серы), которая настолько редко встречается в минералах, что заслуживает специального упоминания, хотя для органических соединений она довольно обычна. Группы с формулой Sb_4O_6 связаны в тесную комбинацию и образуют молекулы с тетраэдрической симметрией, которые размещаются точно так же, как атомы углерода в алмазе. Каждая молекула располагается между четырьмя другими молекулами. Благодаря тетраэдрической форме молекул они упаковываются довольно плотно.

Элементарная ячейка имеет следующие константы:

Кубические, $O_h^7 = Fd3m$, Z=16

	a, Å
Сенармонтит, Sb_4O_6	11,15
Арсенолит, As_4O_6	11,07

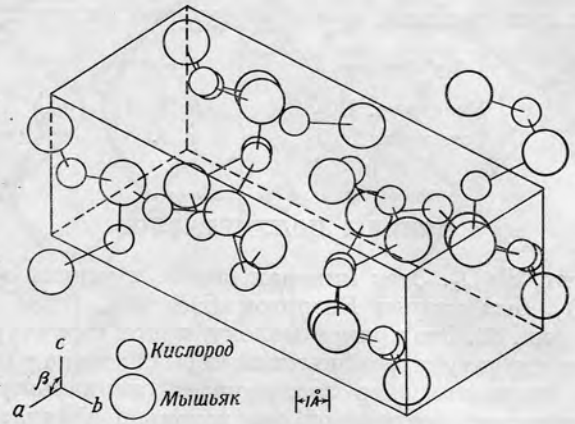
Расстояния между Sb или As и O в молекуле равны Sb — O 2,22 Å и As — O 2,01 Å. Атомы кислорода соседних молекул располагаются на расстоянии около 2,8 Å, что является обычным расстоянием для несвязанного кислорода.

Клодетит, As_2O_3, и валентинит, Sb_2O_3. As_2O_3 кристаллизуется в виде моноклинного минерала клодетита, а Sb_2O_3 — в виде ромбического минерала валентинита.

Клодетит, As_2O_3	Моноклинный	
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	a 5,25 Å	
Z = 4	b 12,87 Å	β 93°49′
	c 4,54 Å	

Структура, предложенная для клодетита Фрюэ (Frueh, 1951), приведена на фиг. 83. Кроме того, она была независимо определена Беккером, Плайтом и Штрански (Becker, Plieth, Stranski, 1952). Атомы мышьяка и кислорода образуют слои с неровной поверхностью (имеющей выступы и впадины), перпендикулярные оси b. Каждый атом мышьяка связан с тремя атомами кислорода, а каждый атом кислорода — с двумя атомами мышьяка, преимущественно по тому же принципу, как и в арсенолитовой

структуре, с подобными же углами между связями. Слои между собой не связаны, чем и объясняется совершенная спайность по (010). По данным Фрюэ, расстояние As — O составляет 1,80 Å.



Ф и г. 83. Структура клодетита, As_2O_3(Frueh, 1951).

Структура валентинита была изучена Бюргером и Хендриксом (Buerger, Hendricks, 1937), а несколько позже Бистрёмом (Byström, 1951), который подтвердил первоначальную структуру.

Валентинит, Sb_2O_3	Ромбический
$D_{2h}^{10} = Pccn$	a 4,92 Å
$Z = 4$	b 12,46 Å
	c 5,42 Å

Атомы сурьмы располагаются между тремя атомами кислорода, а каждый атом кислорода — между тремя атомами сурьмы. Расстояние



Ф и г. 84. Структура валентинита, Sb_2O_3.

Схематически изображено расположение атомов в одной из цепочек, параллельных оси c. Из таких цепочек построена структура (Buerger, Hendrieks, 1937).

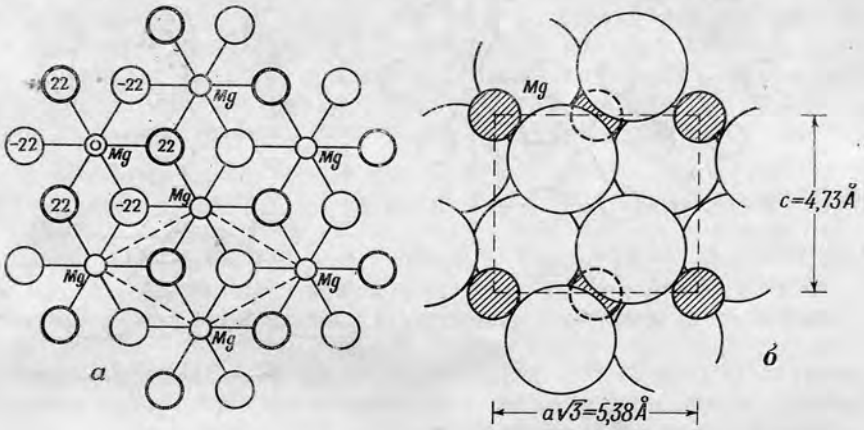
Sb — O равно 2,00 Å, а углы между связями подобны соответствующим углам в сенармонтите. В данном случае, однако, атомы сурьмы и кислорода образуют бесконечные цепочки, или, вернее, ленты, параллельные оси c. Как и следовало ожидать, совершенная спайность по (110) и не столь сильно выраженная спайность по (010) параллельны этим цепочкам. Направления связей в цепочках схематично изображены на фиг. 84.

Интересно отметить, что почти идентичное относительное положение кислорода и мышьяка или сурьмы в этих минералах приводит к образованию молекулярных групп в сенармонтите и арсенолите, к цепочке в валентините и слоям в клодетите.

ГИДРООКИСЛЫ

Изучение структур гидроокислов и их переходов в соответствующие окислы — очень интересная область, которая исследована лишь частично. Она важна как в свете определения роли водорода, так и для изучения параллельной ориентировки начальных и конечных продуктов.

Брусит, $Mg(OH)_2$, и пирохроит, $Mn(OH)_2$. Брусит имеет слоистую структуру, которая впервые была определена Аминовым (Aminoff, 1919). Гидроксильные группы образуют плотнейшую гексагональную упаковку. Каждый слой структуры в свою очередь состоит из двух гидроксильных



Ф и г. 85. Структура брусита, $Mg(OH)_2$.
а — показаны два слоя гидроксилов с прослойкой из атомов Mg, образующие в совокупности слой структуры; *б* — изображение слоев сбоку.

слоев, параллельных базальной плоскости (0001), между которыми располагается слой атомов Mg, причем каждый атом Mg окружен шестью группами OH. Слои структуры связаны между собой слабыми вторичными связями, действующими между противолежащими гидроксильными слоями. Каждый OH с одной стороны связан с тремя атомами Mg, а с другой — примыкает к трем группам OH следующего слоя. Идеализированная структура показана на фиг. 85.

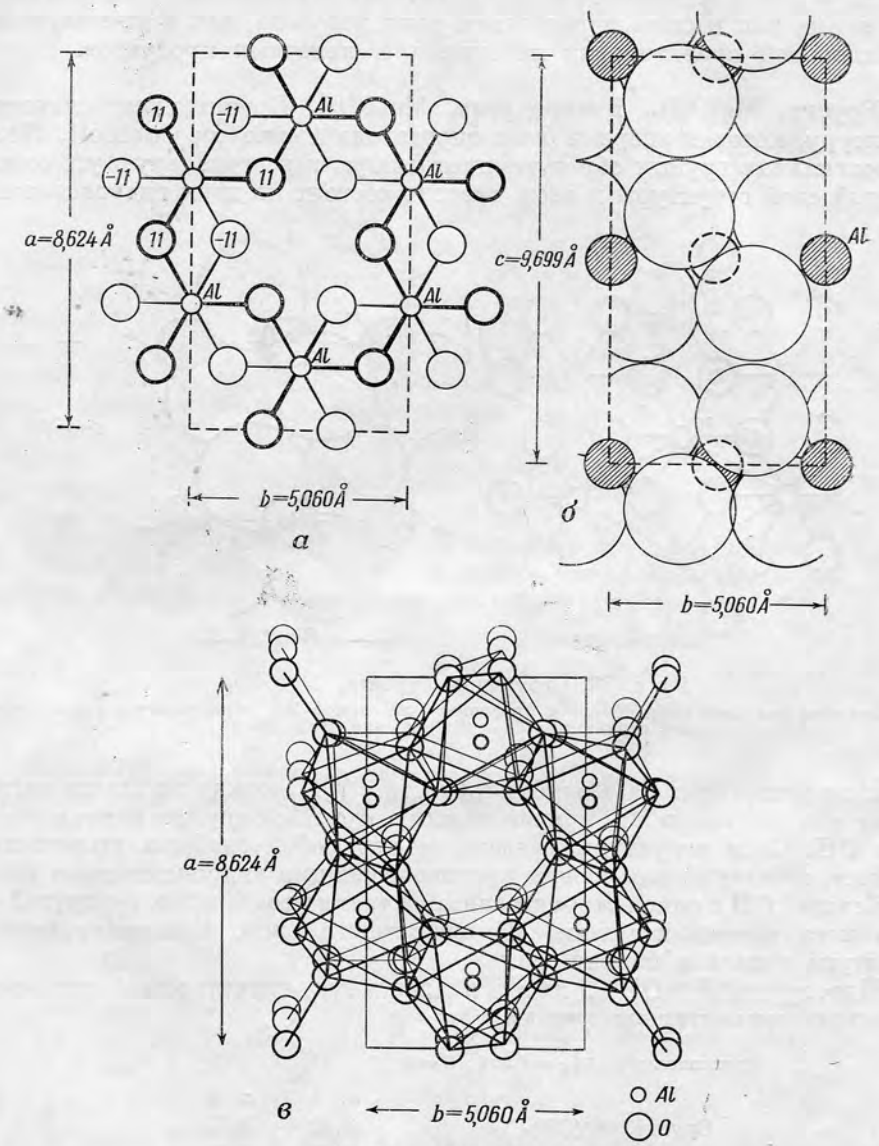
Пирохроит, $Mn(OH)_2$, имеет аналогичную структуру со сходными размерами элементарной ячейки.

Тригональные, $D_{3d}^3 = P\bar{3}m1$, $Z = 1$

	a, Å	c, Å
Брусит, $Mg(OH)_2$	3,12	4,73
Пирохроит, $Mn(OH)_2$	3,28	4,65

Гиббсит, $Al(OH)_3$, обладает интересными отличительными особенностями по сравнению с бруситом. Его структура была расшифрована Мегоу (Megaw, 1934). Два гидроксильных слоя каждого структурного слоя упакованы приблизительно плотнейшим образом, как и в брусите. Атом Al находится между шестью группами OH, занимая, однако, лишь две трети возможных положений, тогда как в брусите заняты все положения. В этом плане структуры гиббсита и брусита сравнимы, причем Al_2 замещает Mg_3. Различие заключается в способе упаковки слоев. В брусите слои OH

соседних пакетов подогнаны друг к другу настолько плотно, насколько это возможно, причем одна группа OH соприкасается с тремя группами OH соседнего слоя.



Фиг. 86.

а, *б* — идеализированная структура гиббсита, $Al(OH)_3$, в проекции вдоль *c* на (001). Ср. эту структуру со структурой $Mg(OH)_2$, изображенной на фиг. 85; *в* — реальная структура гиббсита, которую можно получить искажением идеализированной структуры (*а*). Структура спроектирована по нормали к плоскости (001). Следует отметить, что линии на этом рисунке не являются связями; они лишь очерчивают октаэдрические группы (Megaw, 1934).

В $Al(OH)_3$ каждая группа OH одного слоя располагается против группы OH следующего слоя, как если бы между ними существовало сильное притяжение. Структура изображена на фиг. 86, и ее можно сравнить со структурой, приведенной на фиг. 85.

Гиббсит, $Al(OH)_3$	Моноклинный	
$C_{2h}^5 = P2_1/n$	a 8,68 Å	
Z = 8	b 5,07 Å	β 94°34′
	c 9,72 Å	

Заалфельд (Saalfeld, 1960) подтвердил и уточнил структуру, предложенную Мегоу, а также описал триклинную модификацию, которая образуется в результате смещения слоев моноклинной структуры. На примере брусита и гиббсита хорошо видно значительное изменение в природе групп OH, которое Мегоу объяснила следующим образом. При небольшом поляризующем влиянии катиона группы $(OH)^-$ ведут себя подобно ионам F^-. Они упаковываются как нейтральные группы, и между центрами атомов кислорода сохраняется большое расстояние. В другом предельном случае при значительном поляризующем влиянии катиона, по-видимому, возникает сильное притяжение между группами (OH), в результате которого они сильно приближаются друг к другу. Ниже приведены расстояния между атомами кислорода, иллюстрирующие этот эффект:

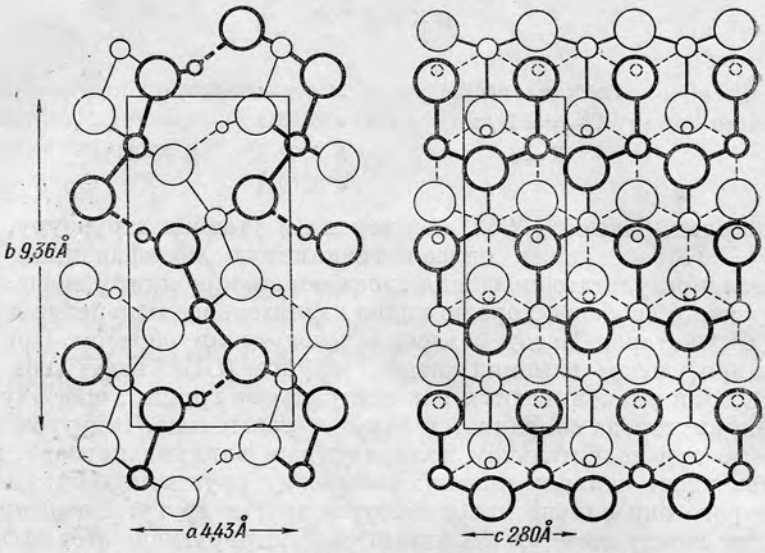
LiOH 3,61 Å	$Ca(OH)_2$ 3,36 Å	$Mg(OH)_2$ 3,22 Å
$Zn(OH)_2$ 2,83 Å	$Al(OH)_3$ 2,79 Å	$B(OH)_3$ 2,65 Å

Длина связи кислород — водород — кислород в кислотах составляет 2,55 Å. Алюминий, как и в других соединениях, располагается на границе между элементами с кислотными и основными свойствами.

Диаспор, α-AlO(OH). Как AlO(OH), так и FeO(OH) встречаются в природе в двух кристаллических формах. Вначале будут рассмотрены α-формы — диаспор и гётит, а затем γ-формы — бёмит и лепидокрокит. Первый анализ структуры диаспора, выполненный Таканэ (Takané, 1933) и Дефландром (Deflandre, 1932), впоследствии был дополнен и уточнен Хоппе (Hoppe, 1942) и Басингом и Леви (Busing, Levy, 1958). Последние авторы определили положение атомов водорода с помощью дифракции нейтронов. Структура диаспора, которая напоминает структуру хризоберилла, $BeAl_2O_4$, приведена на фиг. 87.

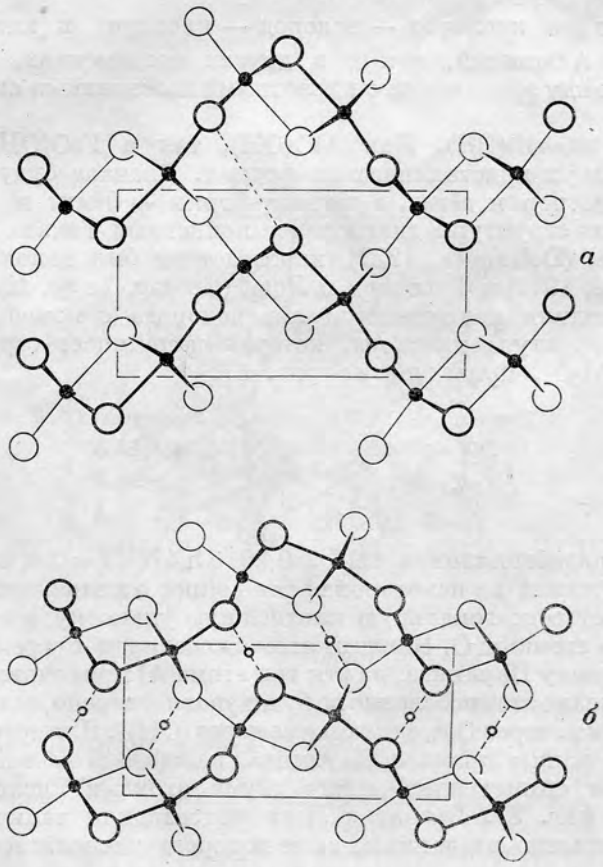
Диаспор, α-AlO(OH)	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	a 4,43 Å
Z = 4	b 9,36 Å
	c 2,80 Å

[Ср. с хризобериллом: a 4,24, b 9,39, c 5,47 Å (= 2 × 2,73 Å).] Атомы кислорода (оставим на некоторое время вопрос о положении атомов водорода) образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы Al окружены шестью атомами O. Каждый атом O соединен с тремя атомами Al. Согласно правилу Паулинга, на эти три атома Al приходится три половинных связи. Однако это требование не будет удовлетворено, если мы обозначим половину атомов через O^{-2}, а остальные через $(OH)^-$. Для того чтобы удовлетворить требованию правила Паулинга, каждый атом водорода должен располагаться симметрично между двумя атомами кислорода, как это показано на фиг. 87. Басинг и Леви подтвердили наличие водородной связи, но, согласно их данным, атом водорода располагается между атомами кислорода несимметрично. Он находится на расстоянии 0,99 Å от ближайшего кислорода, и связь H — O образует угол 12,1° с вектором O — O.



Ф и г. 87. Структура диаспора, AlO(OH).

Самыми маленькими кружками отмечено положение атомов водорода, средними — положение атомов алюминия.



Ф и г. 88. Структуры парамонтроузита (V, Fe)O_2 (*а*) и монтроузита (V, Fe)O(OH) (*б*) при луче зрения вдоль оси *с*.

Водородные связи отмечены на фиг. 88, *б* пунктирными линиями (Evans, Mrose, 1955).

Гётит. α-FeO(OH) (Goldsztaub, 1932; Hoppe, 1940), **и гроутит, α-MnO(OH)** (Gruner, 1947; Callin, Lipscomb, 1949), изоморфны с диаспором и имеют следующие размеры элементарных ячеек:

	a, Å	*b*, Å	*c*, Å
Гётит, α-FeO(OH)	4,60	9,94	3,00
Граутит, α-MnO(OH)	4,58	10,76	2,89

Монтроузит, (V, Fe)O(OH), и парамонтроузит, (V, Fe)O_2. Монтроузит — другой минерал из группы диаспора. Соотношения между структурами этого минерала и его неустойчивого продукта изменения — парамонтроузита — были изучены Эвансом и Мрозом (Evans, Mrose, 1955).

Монтроузит, (V,Fe)O(OH)	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	*a* 4,54 Å
Z = 4	*b* 9,97 Å
	c 3,03 Å

Парамонтроузит, (V, Fe)O_2	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	*a* 4,89 Å
Z = 4	*b* 9,39 Å
	c 2,93 Å

На фиг. 88 сопоставляются структуры этих минералов, принадлежащие к типу диаспора; хорошо видно расположение атомов вдоль оси *c*. Октаэдры, сочленяясь между собой ребрами, образуют цепочки, параллельные оси *c*. При сравнении рисунка зигзагов в двух данных структурах видно, что в процессе перехода от монтроузита к парамонтроузиту цепочки поворачиваются вокруг оси *c* на 28°. Наиболее существенное изменение, сопровождающее этот процесс, заключается в увеличении расстояния между атомами кислорода (пунктирная линия на фигуре) от 2,63 до 3,87 Å. Это объясняется наличием водородной связи в монтроузите. Потеря водорода в процессе превращения монтроузита в парамонтроузит происходит в твердом состоянии и не разрушает плотнейшую упаковку атомов кислорода. Превращение лепидокрокита и магнетита в маггемит и переход гётита в гематит, вероятно, являются такими же реакциями в твердом состоянии.

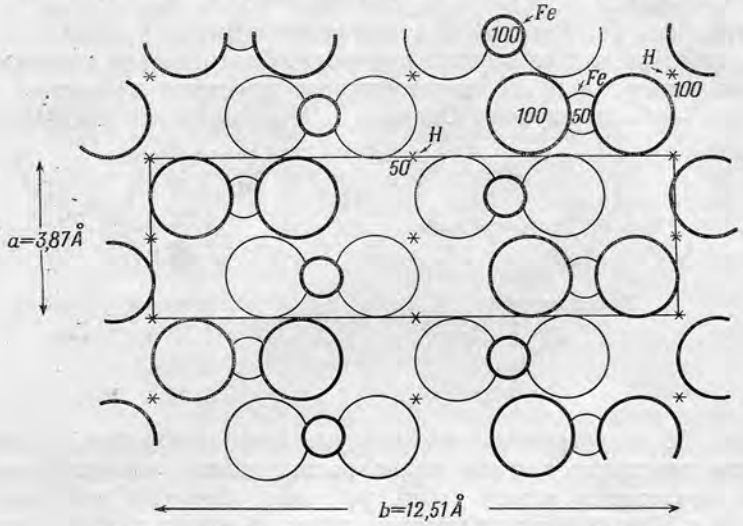
Лепидокрокит, γ-FeO(OH), и бёмит, γ-AlO(OH). Структура лепидокрокита была определена Ивингом (Ewing, 1935). Он обнаружил, что все атомы (за исключением водорода) лежат на взаимно перпендикулярных плоскостях симметрии. (См. фиг. 89.)

Лепидокрокит, γ-FeO(OH)	Ромбический
$D_{2h}^{17} = Amam$	*a* 3,86 Å
Z = 4	*b* 12,50 Å
	c 3,06 Å

Бёмит, γ-AlO(OH)	Ромбический
$D_{2h}^{17} = Amam$	*a* 3,69 Å
Z = 4	*b* 12,24 Å
	c 2,86 Å

Железо, как правило, находится в шестерной координации. Октаэдры сочленяются диагонально-противоположными вершинами в цепочки,

параллельные a. Эти цепочки в боковых направлениях сочленяются между собой ребрами октаэдров, образуя бесконечные слои, параллельные (010). Два таких слоя соединяются вместе также ребрами октаэдров, образуя двойной слой, в котором каждый кислород становится вершиной четырех октаэдров. Поскольку каждый из четырех атомов железа обеспечивает половину связи, правило Паулинга выполняется. Такие атомы



Ф и г. 89. Структура лепидокрокита, FeO(OH).

Мы можем представить себе искаженный тетраэдр, если учесть, что значения 100, 200 и т. д. можно прибавить к высотам атомов или вычесть из высот атомов. Звездочками отмечены вероятные положения атомов водорода. Двойные слои показаны сбоку.

кислорода составляют половину всего содержания кислорода в элементарной ячейке; образованные таким образом двойные слои компануются вместе. Так как они связаны плоскостями скользящего отражения a, перпендикулярными b, то необходимы два таких слоя, чтобы узор повторился, что приводит к удлиненной оси b. Ивинг предполагает, что слои удерживаются вместе водородными связями, действующими между атомами кислорода противоположных поверхностей. Каждый из этих атомов кислорода связан с двумя атомами железа и двумя атомами водорода, и для них также выполняется правило Паулинга. При наличии этих двух типов атомов кислорода формулу следует писать как FeO(OH). Ивинг не делает вывода о наличии в структуре групп OH, а предполагает существование бесконечных зигзагообразных полос водородных связей —O—H—O—H—O—H—O, протягивающихся между сдвоенными слоями параллельно a, так что последовательные атомы кислорода принадлежат противоположным слоям. Относительной слабостью водородной связи, удерживающей слои вместе, и объясняется хорошая спайность по (010) параллельно слоям.

Следует отметить, что и при замене «поверхностных» кислородов на группы OH правило Паулинга соблюдается, а спайность находит свое объяснение. Необычно малое расстояние O — O Ивинг объясняет наличием водородной связи в этой структуре. Столь же малые величины обнаружены для водородных связей в диаспоре.

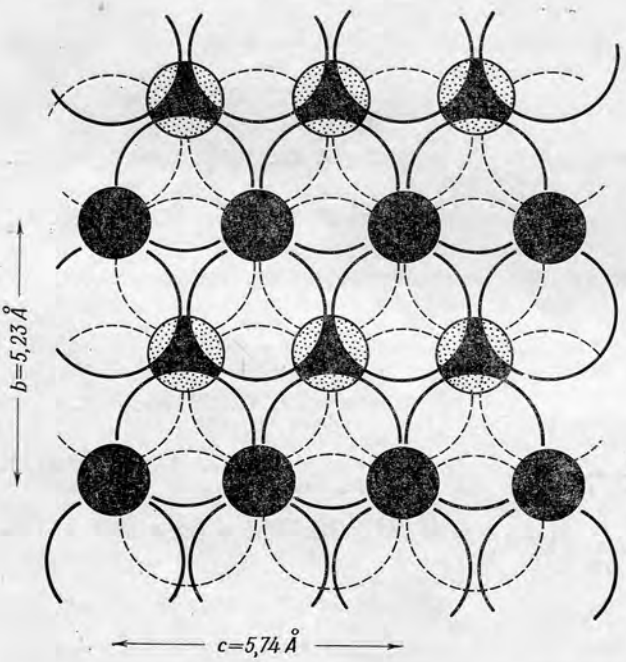
Бёмит. Дифракционная картина порошка бёмита указывает на его сходство с лепидокрокитом, что было подтверждено также при изучении

синтетического материала (Reichertz, Yost, 1946) с одновременным определением параметров элементарной ячейки.

При дегидратации диаспор и гётит соответственно преобразуются в агрегаты параллельно ориентированных кристаллов корунда и гематита, в основе структур которых также лежит плотнейшая упаковка из атомов кислорода (Deflandre, 1932). Сходным образом брусит, $Mg(OH)_2$, превращается в кубический периклаз, MgO, причем тройные оси исходного и конечного кристаллов ориентированы параллельно. С другой стороны, гиббсит дегидратируется в бёмит, а последний в γ-Al_2O_3 — форму Al_2O_3 со шпинелеподобной структурой. Лепидокрокит при дегидратации переходит в γ-Fe_2O_3, который также имеет структуру типа шпинели и отличается от гематита своими сильными магнитными свойствами.

Многие структуры, в которых водород является существенной составляющей, будут рассмотрены в следующих главах. Группа $(OH)^-$ обладает сильной полярностью и всегда занимает асимметричное положение относительно сгруппированных по одну сторону от нее катионов.

Манганит, MnO(OH), имеет структуру, отличную от структур минералов диаспоровой и лепидокрокитовой серий. Гарридо (Garrido, 1935)



Ф и г. 90. Идеализированная структура манганита, MnO(OH).
[O и OH на рисунке не различаются (Garrido, 1935).]

получил идеализированную форму, являющуюся первым приближением к реальной структуре; более полное определение было выполнено Бюргером (Buerger, 1936).

Идеализированная структура приведена на фиг. 90; ее можно сравнить со структурой диаспора, изображенной на фиг. 87. В обоих случаях атомы кислорода в целом образуют приблизительно плотнейшую гексагональную

упаковку, а атомы металла находятся в окружении шести атомов кислорода, причем O и OH считаются эквивалентными. Длины осей находятся в соответствующем соотношении. Однако схемы расположения атомов металла различаются, что хорошо видно при сравнении фигур. Идеализированная структура ромбическая с a 4,24, b 5,23, c 2,87 Å, но некоторые слабые рефлексы рентгенограммы показывают, что оси a и c вдвое длиннее соответствующих осей идеализированной ячейки. По данным Бюргера, кристалл характеризуется не ромбической, а моноклинной симметрией. Бюргер приводит следующие параметры:

Манганит, MnO(OH)	Моноклинный
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	a 8,84 Å
Z=8	b 5,23 Å $\beta \sim 90°$
	c 5,74 Å

ЛИТЕРАТУРА ПО СТРУКТУРАМ МИНЕРАЛОВ, НЕ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ

Биксбиит
16[(Mn, Fe)$_2$O$_3$]
Pauling L., Shappell M. D., 1930. Zeits. Krist., **75**, 128.

Бисмит
4[Bi$_2$O$_3$]
Sillén L. G., 1941. Zeits. Krist., **103**, 274.

Вюстит (синтетич.)
4[FeO]
Roth W. L., 1960. Acta Cryst., **13**, 140.

Даттонит
[H$_8$V$_4$O$_{12}$]
Evans H. T., Mrose M. E., 1958. Acta Cryst., **11**, 56.

Делафоссит
3[CuFeO$_2$]
Pabst A., 1946. Am. Mineral., **31**, 539.

Долоресит
[H$_8$V$_6$O$_{16}$]
Evans H. T., Mrose M. E., 1958. Acta Cryst., **11**, 56; Am. Mineral., 45, 1144.

Кальциртит
8[Ca(Zr, Ca)$_2$Zr$_4$(Ti, Fe)$_2$O$_{16}$]
Пятенко Ю. А., Пудовкина З. В., 1961. Кристаллография, **6**, 196.

Квинсилит
4[PbMnO$_2$OH]
Byström A., 1945, Arkiv Kemi, Min., Geol., **19**, A, No. 35, 9 pp.

Коппит
8[(Ca, Ce, Na, K)$_2$(Nb, Fe)$_2$O$_6$·(O, OH, F)]
Brandenberger E., 1931. Zeits. Krist., **76**, 322.

Литаргит
2[PbO]
Leciejewicz J., 1961. Acta Cryst., **14**, 1304.

Литиофорит
2[(Al, Li)MnO$_2$(OH)$_2$]
Wadsley A. D., 1952. Acta Cryst., 5, 676.

Магнетоплюмбит
4[(Pb, Mn^{+2}, Mn^{+3})(Fe^{+3}, Mn^{+3}, Ti)$_6$O$_{10}$)]
Adelsköld V., 1938. Arkiv Kemi, Min., Geol., **12** A, No. 29, 9 pp.

Массикот
4[PbO]
Leciejewicz J., 1961. Acta Cryst., **14**, 66.
Kay I., 1961. Acta Cryst., **14**, 80.

Мёрдокит
4[Cu$_6$PbO$_8$]
Christ C. L., Clark J. R., 1955. Am. Mineral., 40, 907.

Миниум
4[Pb$_3$O$_4$]
Byström A., Westgren A., 1943. Arkiv Kemi, Min., Geol., **16** B, No. 14, 7 pp.

Монтроидит (синтетич.) $4[HgO]$	*Aurivillius B.*, 1956. Acta Cryst., **9**, 685. *Aurivillius K.*, 1956. Acta Chem. Scandanavia, **10**, 852.
Ноланит $[(Fe, V)_4V_6O_{16}]$	*Hanson A. W.*, 1958. Acta Cryst., **11**, 703.
Ордоньезит (синтетич.) $2[ZnSb_2O_6]$	*Byström A., Hök B., Mason B.*, 1941. Arkiv Kemi, Min., Geol., **15** B, No. 4, 8 pp.
Русселлит $2[Bi_2O_3 \cdot WO_3]$	*Hey M. H., Bannister F. A.*, 1939. Mineral. Mag., **25**, 42.
Стибиконит $16[Sb^{+3}Sb^{+5}O_4]$	*Natta G., Baccaredda M.*, 1933. Zeits. Krist., **85**, 271.
Стишовит $4[SiO_2]$	*Chao E. C. T., Fahey J. J., Littler J., Milton D. J.*, 1962. Journ. Geophys. Res., **67**, 419.
Теллурит $8[TeO_2]$	*Ito T., Sawada H.*, 1940. Zeits. Krist., **102**, 13.
Ферсмит $4[(Ca, Ce)(Nb, Ti)_2(O, OH)_6]$	*Александров В. Б.*, 1960. ДАН СССР, **132**, 669.
Халькофанит $2[ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O]$	*Wadsley A. D.*, 1955. Acta Cryst., **8**, 165.
Хеггит $[H_6V_4O_{12}]$	*Evans H. T., Mrose M. E.*, 1958. Acta Cryst., **11**, 56; 1960, Am. Mineral., **45**, 1144.
Шафарцикит $4[FeSb_2O_4]$	*Zemann J.*, 1951. Tschermaks Min. Petr. Mitt., [3], **2**, 166.

ЛИТЕРАТУРА

Aminoff G., 1919. Geol. För. Förh. Stockholm, **41**, 407.
Aminoff G., 1925. Zeits. Krist., **62**, 113.
Barth T., 1925. Norsk Geol. Tidsskrift, **8**, 201.
Barth T. F. W., Posnjak E., 1931. Journ. Washington Acad. Sci., **21**, 225.
Barth T. F. W., Posnjak E., 1932. Zeits. Krist., **82**, 325.
Barth T. F. W., Posnjak E., 1934. Zeits. Krist., **88**, 265.
Becker K. A., Plieth K., Stranski I. N., 1951. Zeits. anorg. Chem., **266**, 293.
Becker K. A., Plieth K., Stranski I. N., 1952. Zeits. anorg. Chem., **269**, 92.
Bozorth R. M., 1923. Journ. Am. Chem. Soc., **45**, 1621.
Bragg W. H., 1915. Phil. Mag., **30**, 305.
Bragg W. H., Bragg W. L., 1916. X-rays and Crystal Structure, G. Bell and Sons, London, 155, 169.
Bragg W. L., 1920. Phil. Mag., **39**, 647.
Bragg W. H., Gibbs R. E., 1925. Proc. Roy. Soc., **A109**, 405.
Bragg W. L., Brown G. W., 1926. Zeits. Krist., **63**, 122.
Buerger M. J., 1936. Zeits. Krist., **95**, 163.
Buerger M. J., Hendricks S. B., 1937. Zeits. Krist., **98**, 1.
Busing W. R., Levy H. A., 1958. Acta Cryst., **11**, 798.
Büssem W., Köberich F., 1932. Zeits. Phys. Chem., **17**, 310.
Byström A. M., 1949. Acta Chem. Scandinavia, **3**, 163.
Byström A., Byström A. M., 1950. Acta Cryst., **3**, 146.
Byström A., 1951. Nature, **167**, 780.
Callin R. L., Lipscomb W. H., 1949. Acta Cryst., **2**, 104.
Deflandre M., 1932. Bull. Soc. Franc. Min., **55**, 140.
Dunitz J. D., Orgel L. E., 1957. Journ. Phys. Chem. Solids, **3**, 318.
Evans H. T., Mrose M. E., 1955. Am. Mineral., **40**, 861.
Ewing F. J., 1935. Journ. Chem. Phys., **3**, 420.
Farrell E. F., Fang J. H., Newnham R. E., 1963. Am. Mineral., **48**, 804.
Fleming J. E., Lynton H., 1960. Physics and Chemistry of Glasses, **1**, 148.
Florke O. W., 1955. Ber. deutsch. keram. Ges., **32**, 369.
Frueh A. J., Jr., 1951. Am. Mineral., **36**, 833.
Garrido M. J., 1935. Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **200**, 69.

Gibbs R. E., 1926. Proc. Roy. Soc., *A***110**, 443.
Gibbs R. E., 1927. Proc. Roy. Soc., *A***113**, 351.
Гольдштауб С., 1932. ДАН СССР, **195**, 964.
Greenwood G., 1924. Phil. Mag., **48**, 654.
Gruner J. W., 1947. Am. Mineral., **32**, 654.
Holgersson S., 1927. Lunds Univ. Arskrift, **23**, No. 9.
Hoppe W., 1940. Zeits. Krist., **103**, 73.
Hoppe W., 1942. Zeits. Krist., **104**, 11.
Hull A. W., 1919. Trans. Am. Inst. Elect. Eng., **38**, 1445.
Jay A. H., 1933. Proc. Roy. Soc., *A***142**, 237.
Jones J. B., Segnit E. R., Nickson Norma M., 1963. Nature, **198**, 1191.
Кондрашев Ю. Д., Заславский А. И., 1951. Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 179.
Levin L., Ott E., 1933. Zeits. Krist., **85**, 305.
Lindman K. F., 1916. Acta Soc. Sci. Fenn., **46**, No. 5.
Machatschki F., 1931. Zeits. Krist., **80**, 416; 1932, **82**. 348.
Megaw H. D., 1934. Zeits. Krist., **87**, 185.
Megaw H. D., 1946. Proc. Phys. Soc., **58**, 133.
Müller A., 1916. Phys. Zeit., **17**, 29.
Náray-Szabó St. v., 1936. Zeits. Krist., **94**, 414.
Newnham R. E., Haan Y. M, de, 1962, Zeits. Krist., **117**, 235.
Niggli P., 1922. Zeits. Krist., **57**, 253.
Nieuwenkamp W., 1935. Zeits. Krist., **92**, 82.
Nishikawa S., 1915. Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., 8, 199.
Norrish K., 1951. Mineral. Mag., **29**, 499.
Randall H. M., 1905. Phys. Rev., **20**, 10.
Story-Maskelyne N., 1865. British Assoc., Rep., **35**, 33.
Pauling L., Hendricks S. B., 1925. Journ. Am. Chem. Soc., 47, 781.
Pauling L., Sturdivant J. H., 1928. Zeits. Krist., 68, 239.
Pauling L., 1930. Zeits. Krist., **73**, 97.
Reichertz Paul P., Yost W. Jacque, 1946. Journ. Chem. Phys., **14**, 495.
Rinne F., 1928. Neues Jahrb. Min., Abt. A, Bl.-Bd., **58**, 43.
Saalfeld H., 1960. N. Jahrb. Min., Abh., **95**, 1.
Story-Maskelyne N., 1865. British Assoc. Rep., **35**, 33.
Takane K., 1933. Proc. Imp. Acad. Tokyo, **9**, 113.
Tunell G., Posnjak E., Ksanda C. J., 1933. Journ. Washington Acad. Sci., **23**, 195.
Vegard L., 1916. Phil. Mag., **32**, 65.
Wells A. F., 1951. Acta Cryst., **4**, 200.
Wyckoff R. W. G., 1925. Zeits. Krist., **62**, 189.
Wyckoff R. W. G., 1926. Am. Journ. Sci., **11**, 101.
Zoltai T., Buerger M. J., 1959. Zeits. Krist., **111**, 129.

ГЛАВА 7

Кислородные соединения

К этому классу минералов относятся карбонаты, фосфаты, арсенаты, сульфаты, молибдаты, вольфраматы и бораты. Так как силикаты весьма специфичны в структурном отношении и включают важнейшие породообразующие минералы, они будут рассмотрены отдельно в гл. 8—15.

КАРБОНАТЫ

Безводные карбонаты могут быть разделены на две группы изоморфных минералов — группу кальцита и группу арагонита. Двухвалентные катионы с радиусами, меньшими, чем у кальция, образуют карбонаты типа кальцита; к типу арагонита относятся карбонаты двухвалентных катионов, более крупных, чем кальций. Карбонат кальция занимает промежуточное положение — он диморфен и две его модификации принадлежат к различным группам.

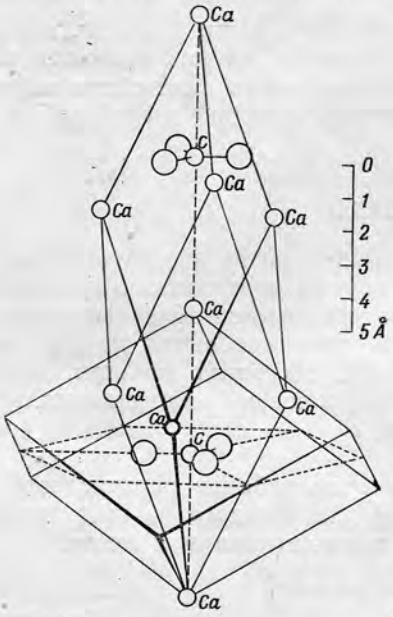
Группа кальцита. В приведенной ниже таблице перечислены минералы, входящие в эту группу, причем для каждого из них приведены параметры как ромбоэдрической, так и гексагональной ячеек.

Группа кальцита	Ромбоэдрическая сингония				$D_{3d}^6 = R\bar{3}c$, Z=2 (4)	
	Ромбоэдрическая ячейка				Гексагональная ячейка	
	a, Å	α	a', Å	α′	a, Å	c, Å
Кальцит, $CaCO_3$	6,75	46°5′	6,41	101°55′	4,99	17,06
Отавит, $CdCO_3$	6,11	47°24′	6,28	102°48′	4,91	16,20
Магнезит, $MgCO_3$	5,66	48°10′	5,84	103°20′	4,62	14,99
Сидерит, $FeCO_3$	5,76	47°54′	6,02	103°05′	4,68	15,26
Родохрозит, $MnCO_3$	5,84	47°46′	6,01	102°50′	4,73	15,49
Смитсонит, $ZnCO_3$	5,67	48°26′	5,87	103°30′	4,66	14,99
Сферокобальтит, $CaCO_3$	5,72	48°14′	5,95	103°50′	4,67	14,77

Структура *кальцита*, изученная Брэггом в 1914 г. (Bragg, 1914), была одной из первых, расшифрованных с помощью рентгеновских лучей. Кальцит относится к ромбоэдрической сингонии и обладает весьма совершенной спайностью, причем его кристаллы раскалываются на хорошо известные минералогам блоки ромбоэдрической формы. Кристаллографические оси для кальцита выбираются обычно таким образом, чтобы грани ромбоэдра, образованного плоскостями спайности, имели индексы {100}. Однако рентгенографические данные показывают, что такие оси не соответствуют правильно выбранной элементарной ячейке минералов группы кальцита. Истинная ячейка имеет значительно более вытянутую форму

с углом ромбоэдра 46°7′, в то время как угол спайного ромбоэдра составляет 101°55′. Соотношение между общепринятыми морфологическими осями и осями истинной элементарной ячейки кальцита показано на фиг. 91. Следуя установившейся традиции, мы будем рассматривать кальцит, пользуясь обычным (морфологическим) выбором кристаллографических осей.

Ранее уже была рассмотрена структура NaCl. В этой структуре атомы натрия располагаются в узлах кубической гранецентрированной решетки. На серединах ребер и в центре куба находятся атомы хлора. Таким образом, все расстояния между соседними атомами хлора и натрия равны между собой. Представим себе, что структура NaCl повернута



Фиг. 91. Структура кальцита, $CaCO_3$.

Удлиненная по вертикали ячейка — истинная. В нижней части рисунка показана ориентировка спайного ромбоэдра, который не является примитивной элементарной ячейкой.

таким образом, что одна из тройных осей стала вертикальной. Затем мысленно сожмем структуру вдоль этой оси настолько, чтобы углы между ребрами ячейки в точке их пересечения с тройной осью стали бы равны 101°55′ (вместо первоначальных 90° в исходной структуре NaCl). В результате таких операций мы получим ромбоэдрическую гранецентрированную ячейку. Если мы заменим теперь атомы натрия атомами кальция, а атомы хлора — группами CO_3, то придем к структуре кальцита. Каждая группа CO_3 состоит из трех атомов кислорода, расположенных в вершинах равностороннего треугольника; в центре треугольника находится атом углерода. Расстояния C — O равны 1,24 Å, а расстояния между соседними атомами кислорода (стороны треугольника) составляют около 2,3 Å. Все группы CO_3 лежат в плоскостях, перпендикулярных тройной оси.

Таким образом, структуру кальцита можно представить себе как искаженную структуру NaCl. Наличие плоских групп CO_3, заменяющих сферические атомы Cl, приводит к снижению симметрии от кубической до ромбоэдрической. Структура кальцита показана на фиг. 91. Ромбоэдрическая гранецентрированная ячейка содержит четыре молекулы $CaCO_3$, соответствующие четырем молекулам NaCl в структуре галита. Истинная примитивная элементарная ячейка содержит две молекулы $CaCO_3$ (см.

фиг. 91). В этом случае атомы кальция находятся в вершинах ячейки и в ее центре; две группы CO_3, связанные одна с другой центром инверсии, нанизаны на центральную тройную ось. В приведенной выше таблице величины a и α относятся к истинной элементарной ячейке, а a' и α' — к условно выбранной ячейке, содержащей 4 молекулы $CaCO_3$ и аналогичной элементарной ячейке NaCl. Здесь же приведены параметры гексагональной ячейки.

Доломит, $CaMg(CO_3)_2$, по своей структуре сходен с кальцитом, но вдоль каждой из тройных осей атомы Ca через один заменены атомами Mg. Это приводит к снижению симметрии кристаллов. В структуре кальцита имеются тройные оси и центры инверсии, совпадающие с каждым из атомов Ca (см. фиг. 91). Эти элементы симметрии сохраняются и в структуре доломита. Но для кальцита характерно наличие еще и двойных поворотных осей, каждая из которых проходит через атом C и один из связанных с ним атомов O. Каждая такая ось связывает два атома Ca, один из которых в структуре доломита заменяется магнием; при этом двойные оси исчезают. То же самое происходит с плоскостями скользящего отражения, параллельными {101}, и поэтому структура доломита характеризуется присутствием лишь тройных осей и центров инверсии. Аналогичное изменение симметрии было рассмотрено нами ранее при сопоставлении структур корунда и ильменита. Интересно отметить, что в случае ромбических силикатов — форстерита (Mg_2SiO_4) и монтичеллита ($MgCaSiO_4$) — можно было бы ожидать такое же снижение симметрии. Однако в форстерите имеются два геометрически неэквивалентных сорта атомов магния, и поэтому кальций при переходе к монтичеллиту может заместить половину атомов магния без снижения симметрии.

Доломит, $CaMg(CO_3)_2$	Ромбоэдрический		
	Ромбоэдрическая ячейка		Гексагональная ячейка
$C_{3i}^2 = R\bar{3}$	a 6,00 Å	a' 6,18 Å	a 4,08 Å
$Z = 2\,(4)\,(6)$	α 47°37′	α' 102°50′	c 16,00 Å

Группа арагонита. Структура *арагонита* была изучена Брэггом (Bragg, 1924). Этот минерал содержит группы CO_3, аналогичные таким же группам в кальците. Мы рассматривали структуру кальцита как искаженную структуру NaCl, в которой Ca- и CO_3-группы замещают Na и Cl. Атомы натрия располагаются в узлах гранецентрированной кубической решетки по закону кубической плотнейшей упаковки. Таким же образом можно интерпретировать и структуру арагонита. Атомы кальция в этом минерале располагаются приблизительно по закону гексагональной плотнейшей упаковки, слегка сжатой вдоль шестерной оси. Каждая группа CO_3 окружена шестью атомами кальция.

Группа арагонита	Ромбическая сингония $D_{2h}^{16} = Pcmn$, Z=4		
	a, Å	b, Å	c, Å
Арагонит, $CaCO_3$	4,94	7,94	5,72
Альстонит, $CaBa(CO_3)_2$	4,99	8,77	6,11
Витерит, $BaCO_3$	5,31	8,90	6,43
Стронцианит, $SrCO_3$	5,12	8,41	6,03
Церуссит, $PbCO_3$	5,17	8,48	6,13

Структура арагонита приведена на фиг. 92.

Соотношение между группами арагонита и кальцита. Как уже было сказано выше, атомы кальция в кальците и арагоните занимают положения, приблизительно соответствующие кубической и гексагональной плотнейшим упаковкам. В обоих случаях группы CO_3 окружены шестью атомами кальция. Однако по распределению связей Ca — O эти минералы несколько отличаются один от другого (фиг. 93). В кальците группы CO_3 расположены таким образом, что каждый атом кислорода связан с двумя атомами кальция (фиг. 93, *а*). Эти группы располагаются точно посередине между выше- и нижележащими тройками атомов кальция. В арагоните каждый атом кислорода связан с тремя атомами кальция. Группы CO_3 связаны одна с другой центрами инверсии, и поэтому они поочередно приближены то к вышележащим (как на фиг. 93, *б*), то к нижележащим атомам кальция (фиг. 92).

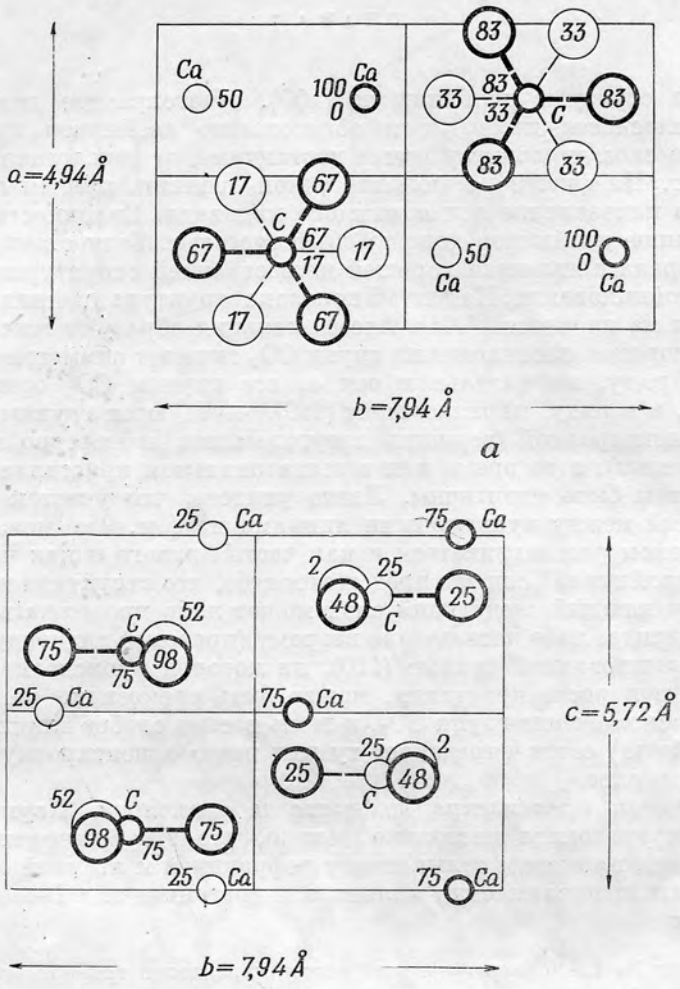
Более крупные катионы образуют карбонаты типа арагонита, а карбонаты меньших по размерам катионов принадлежат к структурному типу кальцита. Установлено, что KNO_3 (калиевая селитра) имеет арагонитоподобную структуру, а $NaNO_3$ (натровая селитра) — структуру типа кальцита, поскольку радиус катиона в нитратах также определяет их принадлежность к тому или иному структурному типу. Это иллюстрируется приведенной ниже таблицей, где даны величины ионных радиусов катионов (в Å).

	Карбонаты								
	Mg	Fe	Zn	Mn	Cd	Ca			
Тип кальцита	0,78	0,83	0,83	0,91	1,03	1,06			
						Ca	Sr	Pb	Ba
Тип арагонита						1,06	1,27	1,32	1,43
	Нитраты								
	Li	Na							
Тип кальцита	0,78	0,98							
			K						
Тип арагонита			1,33						

Нитраты натрия и калия имеют следующие структурные характеристики:

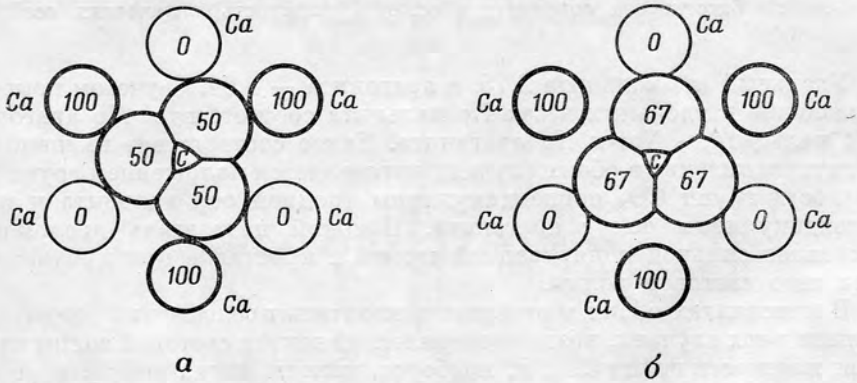
Натровая селитра, $NaNO_3$	Ромбоэдрическая сингония		
	Ромбоэдрические ячейки		Гексагональная ячейка
$D^6_{3d} = R\bar{3}c$	a 6,32 Å	a' 6,48 Å	a 5,06 Å
$Z = 2\,(4)$	α 47°14′	α' 102°40′	c 16,81 Å
Калиевая селитра, KNO_3	Ромбическая		
$D^{16}_{2h} = Pcmn$	a 5,41 Å	b 9,17 Å	c 6,42 Å
$Z = 4$			

Двойникование арагонита. Арагонит обладает псевдогексагональной симметрией, причем псевдошестерной осью является ось *c*. Грани *b* {010} и *m* {110} на фиг. 94, *а* образуют угол, близкий к 60°, а угол $(1\bar{1}0) : (110)$ равен 63°48′. Одиночные кристаллы арагонита встречаются редко; почти



Ф и г. 92. Структура арагонита, $CaCO_3$.

а — проекция на (001); *б* — проекция на (100). Для того чтобы можно было различить перекрывающиеся атомы кислорода, они симметрично сдвинуты из истинных положений.



Ф и г. 93. Характер окружения группы CO_3 катионами в структуре кальцита (*а*) и в структуре арагонита (*б*).

Верхний слой атомов кальция обозначен цифрой 100, нижний — 0. Каждый атом кислорода связан с двумя атомами кальция в кальците и с тремя — в арагоните.

всегда они образуют двойники по {100}. Многократное двойникование по этой плоскости приводит к образованию двойников прорастания, которые по своему габитусу почти неотличимы от гексагональных монокристаллов. На фиг. 94, *б* показан такой двойник, причем штриховкой обозначено направление оси *a* каждого индивида. Склонность арагонита к образованию двойников хорошо объясняется особенностями структуры этого минерала и является хорошей иллюстрацией структурной природы явления двойникования. На фиг. 95 показана структура двойника арагонита в проекции на плоскость (001). Атомы кальция образуют гексагональные сетки, но порядок расположения групп CO_3 снижает симметрию до ромбической. В ряду, параллельном оси *a*, все группы CO_3 ориентированы одинаково, а в ряду, параллельном (110), чередуются группы CO_3 с различной ориентировкой (вершины треугольников поочередно направлены вверх или вниз), в то время как в гексагональном кристалле указанные ряды должны быть идентичны. Легко увидеть, что участок кристалла, заключенный между пунктирными линиями на фиг. 95, может с одинаковым успехом рассматриваться и как часть правого и как часть левого индивида двойника. Если мы представим себе, что структура растет слева направо, то каждый следующий слой может либо продолжать структуру левого индивида, либо дать начало второму (правому) индивиду двойника. С уже сформированной гранью (110), на которой происходит отложение материала при росте кристалла, может быть совместимо как одно, так и другое расположение групп CO_3, и лишь весьма слабое влияние дальних (не ближайших) сеток определяет ту или иную ориентировку групп CO_3 в растущем слое.

Показатели преломления кальцита и арагонита. Двупреломление кальцита и арагонита настолько велико, что эти минералы являются великолепным примером связи между рефракцией и атомной структурой.

Показатели преломления кальцита и арагонита для D-линии натрия следующие:

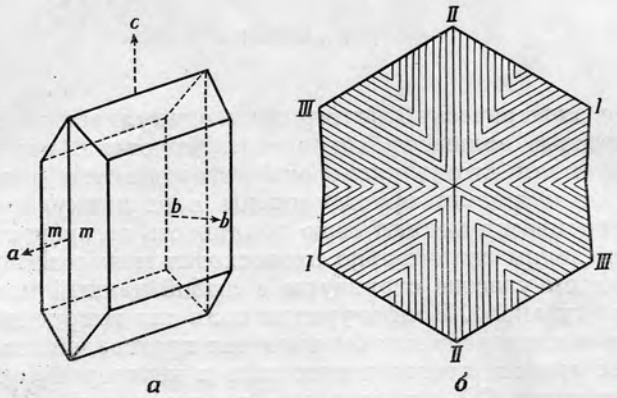
Кальцит Ne 1,486 (электрический вектор параллелен тройной оси)
No 1,658 (электрический вектор перпендикулярен тройной оси)

Арагонит Np 1,530 (электрический вектор параллелен оси *c*)
Nm 1,681 (электрический вектор параллелен оси *a*)
Ng 1,686 (электрический вектор параллелен оси *b*)

Острая биссектриса совпадает с осью *c*, плоскость оптических осей (100)

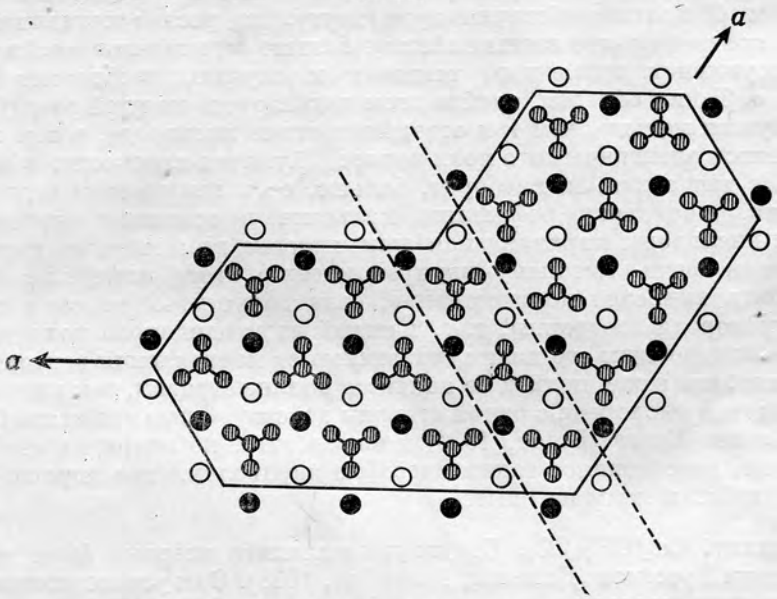
Удельный вес кальцита 2,75, а арагонита — 2,94. С учетом поправки на различие в удельных весах Ne кальцита соответствует Np арагонита, а No кальцита — Nm и Ng арагонита. Такое соответствие вызвано тем, что двупреломление в обоих случаях определяется положением групп CO_3. Плоскости групп CO_3 перпендикулярны тройной оси кальцита и почти перпендикулярны оси *c* арагонита. Высокий показатель преломления обусловлен сильной поляризацией атомов в кристалле при прохождении через него световой волны.

В кристаллах обоих минералов показатель преломления оказывается высоким в тех случаях, когда электрический вектор световой волны параллелен плоскости групп CO_3, и, наоборот, низким, когда вектор перпендикулярен этой плоскости. Ясно, что группы CO_3 гораздо легче поляризуются, когда вектор напряженности электрического поля параллелен плоскости групп. Мы легко поймем причину этого явления, если рассмотрим



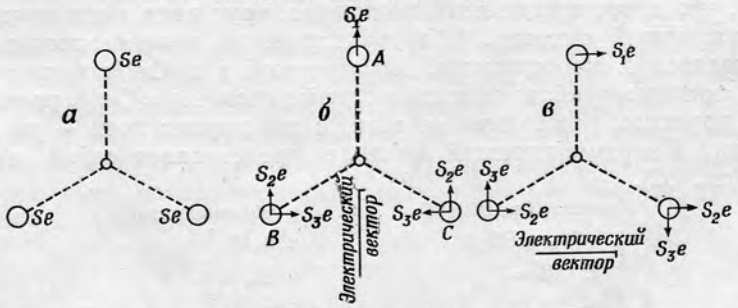
Ф и г. 94. Двойникование арагонита.

а — монокристалл; *б* — тройник прорастания. Штриховкой указано направление оси *а* в каждом индивиде. Оси *с* у всех индивидов параллельны и расположены перпендикулярно плоскости чертежа.



Ф и г. 95. Двойникование арагонита.

Часть структуры, заключенная между пунктирными линиями, по своей конфигурации повторяет мотив как правого, так и левого индивидов.



Ф и г. 96. Рисунок, объясняющий причины высокого двупреломления кальцита и арагонита.

а — поляризация группы CO_3 необыкновенным лучом. Луч направлен перпендикулярно оптической оси, а поляризация параллельна этой оси; *б*, *в* — поляризация группы CO_3 обыкновенным лучом. Направление поляризации перпендикулярно оптической оси и параллельно плоскости группы CO_3.

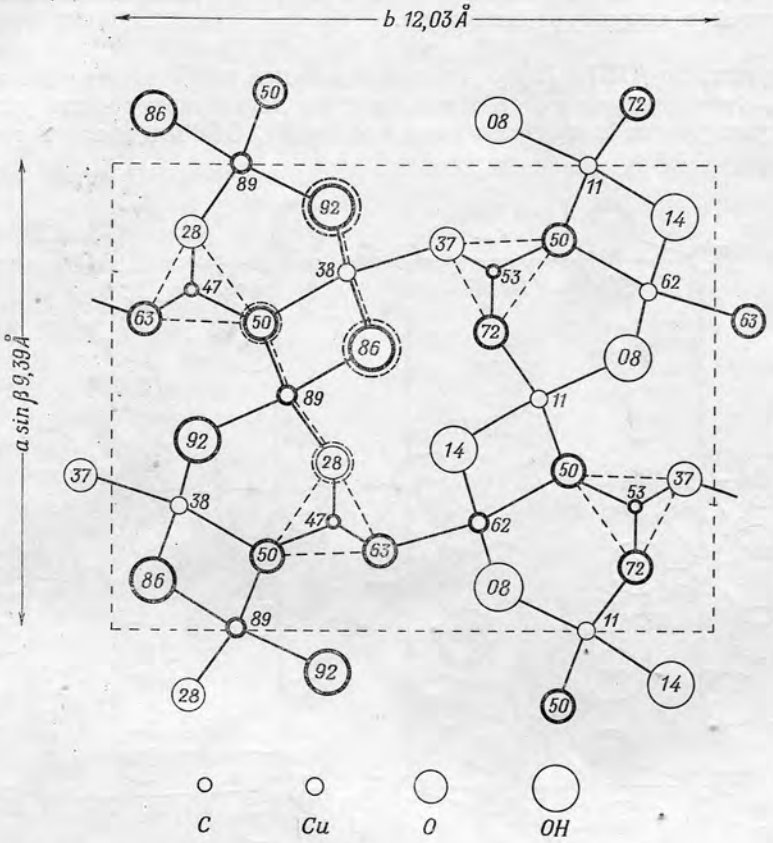
фиг. 96, *а*, где электрический вектор перпендикулярен плоскости чертежа. Когда световые волны проходят через кристалл, под влиянием их электрического поля атомы кислорода превращаются в электрические диполи. При этом диполи ориентированы перпендикулярно плоскости чертежа и периодически меняют свою полярность во времени. Поскольку длина световой волны значительно превосходит межатомные расстояния, все атомы в одном участке структуры в любой данный момент времени поляризованы одинаково. Конфигурация поля сил вокруг диполя такова, что каждый атом кислорода как бы пытается противодействовать поляризации соседних атомов, поскольку их поле в некоторой точке, лежащей в плоскости группы CO_3, направлено противоположно общему полю кристалла. С другой стороны, когда вектор общего электрического поля параллелен плоскости групп CO_3, как на фиг. 96, *б*, происходит взаимное усиление поля атома *A* и суммарного поля атомов *B* и *C*. Хотя поля атомов *B* и *C* противодействуют друг другу, но расчет показывает, что в целом положительное взаимодействие больше отрицательного. Аналогичные рассуждения применимы также и к случаю, изображенному на фиг. 96, *в*. Таким образом, тройка атомов кислорода каждой из групп CO_3 поляризуется меньше, чем три отдельных атома кислорода, в том случае, когда вектор электрического поля перпендикулярен плоскости, в которой лежат все три атома, и, наоборот, больше, если вектор параллелен этой плоскости. Поскольку рефракция кальцита в основном определяется атомами кислорода, параллельная ориентировка всех плоских групп CO_3 приводит к очень высокому двупреломлению этого минерала. Эффект может быть вычислен количественно, если допустить, что сами по себе атомы кислорода изотропны, т. е. каждый атом одинаково поляризуется данным окружающим его полем независимо от направления вектора этого поля. Ясно, что такой подход не является вполне строгим, так как на каждый из атомов кислорода с одной стороны действует сильная связь C — O. Тем не менее Брэгг (Bragg, 1924) показал, что, несмотря на сделанное допущение, рассчитанное таким способом двупреломление хорошо согласуется с наблюдаемым на опыте.

Малахит, $Cu_2(OH)_2CO_3$. Структура малахита впервые была изучена Брассером и Туссеном (Brasseur, Toussaint, 1938). Они установили необычную пятерную координацию атомов O и групп OH вокруг иона меди, причем координационный многогранник представляет собой тригональную дипирамиду. Повторное исследование малахита Уэллсом (Wells, 1951) показало, что координационный полиэдр вокруг иона меди представляет собой искаженный октаэдр. Оба геометрически неэквивалентных атома меди находятся в координации, характерной для Cu^{+2}: четыре иона O или OH, лежащие приблизительно в одной плоскости с Cu^{+2}, расположены на более коротком расстоянии от него, а два других иона — на большем расстоянии. Координационный полиэдр представляет собой вытянутый октаэдр (см. 32).

Малахит, $Cu_2(OH)_2CO_3$	Моноклинный
$C_{2h}^5 = P2_1/a$	a 9,48 Å
$Z = 4$	b 12,03 Å β 98°
	c 3,21 Å

Структура малахита показана на фиг. 97 в проекции вдоль наиболее короткой оси *c* на плоскость *ab*. Направление проекции не точно перпендикулярно плоскости чертежа, но, так как угол моноклинности (98°) сравнительно близок к прямому, это приводит лишь к незначительным

искажениям. В то же время такой способ изображения наиболее удобен, так как проектирование ведется вдоль самого короткого периода *c* (3,21 Å), который лишь ненамного превышает диаметр атома кислорода.



Ф и г. 97. Структура малахита, $Cu_2(OH)_2CO_3$, в проекции вдоль оси *c* на плоскость *ab*. Атомы Cu_I находятся на высотах 38 и 62, атомы Cu_{II} — на высотах 11 и 89. Накладывающиеся атомы изображены жирными кружками, за исключением атомов, которые входят в октаэдры Cu_I и Cu_{II} и показаны пунктирной линией. Треугольники CO_3 выделены пунктирными прямыми линиями.

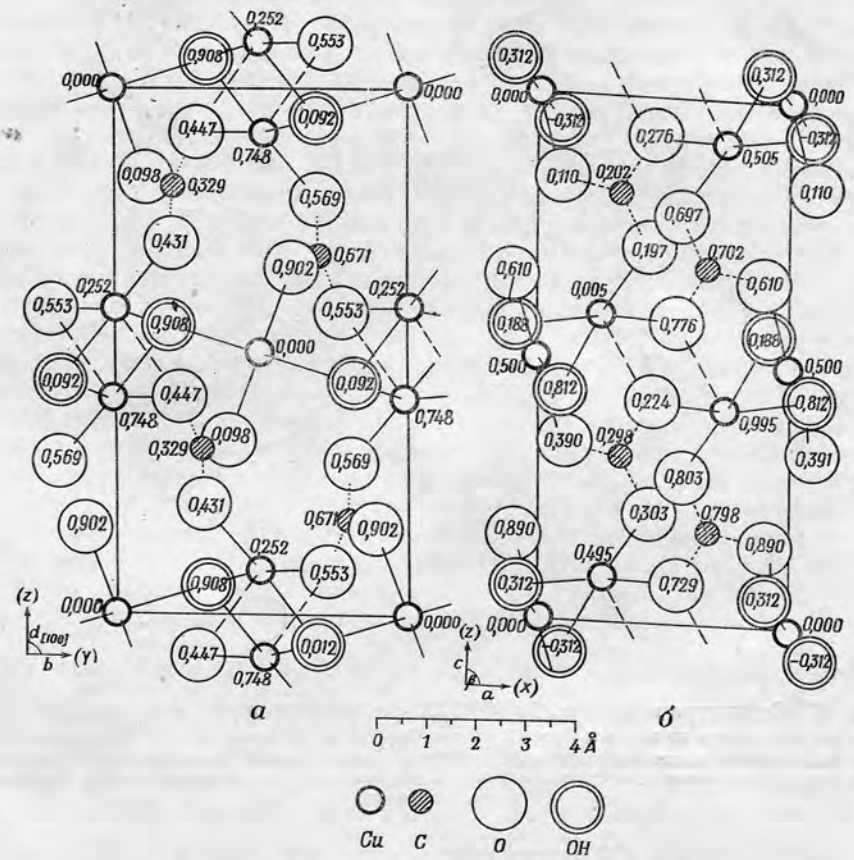
Четыре группы CO_3 показаны в виде треугольников. В структуре имеются атомы меди двух типов. Cu_I окружены четырьмя атомами кислорода, принадлежащими группам CO_3, и двумя ионами OH, Cu_{II} — двумя атомами кислорода и четырьмя ионами OH. Ниже приведены межатомные расстояния в структуре малахита (в Å), определенные Уэллсом (Wells, 1955), поскольку малахит представляет собой интересный пример типа координации, характерного для Cu^{+2}.

Cu_I	O	1,95	Среднее 1,98	Cu_{II}	O	2,07	Среднее 2,01
	O	1,97			O	2,02	
	OH	2,00			OH	2,04	
	OH	1,98			OH	1,91	
	O	2,69	Среднее 2,71		OH	2,42	Среднее 2,41
	O	2,73			OH	2,39	

Как Cu_I-, так и Cu_{II}-октаэдры, соединяясь друг с другом общими ребрами, образуют цепочки, протягивающиеся вдоль c (фиг. 97).

В структуре тенорита, CuO, четыре связи Cu — O, лежащие в одной плоскости, имеют длину 1,95 Å, что согласуется с длиной наиболее коротких связей в структуре малахита.

Азурит, $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$. Другим основным карбонатом меди является азурит. Этот минерал имеет синий цвет; он легко теряет часть углекислоты, гидратируется и превращается в малахит. Оба минерала встречаются



Ф и г. 98. Структура азурита, $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$.

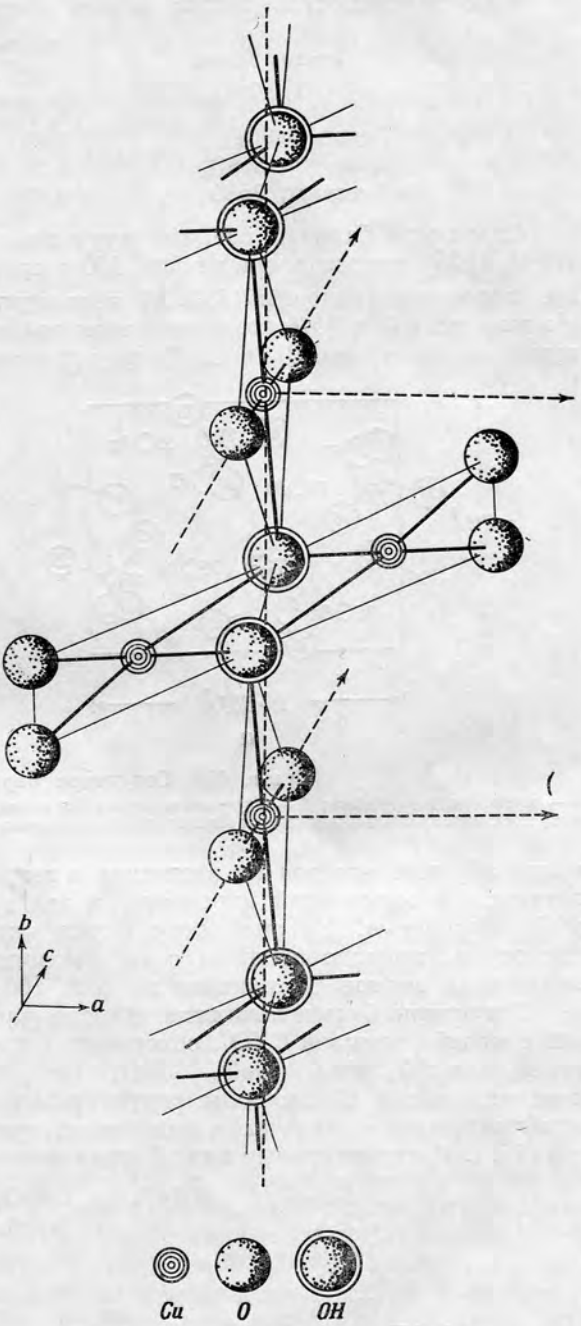
а — в проекции вдоль оси *a*; *б* — в проекции вдоль оси *b*. Ближайшие соседи атомов Cu (4 аниона), лежащие в одной плоскости с ними, соединены сплошными линиями, связи атомов Cu_{II} с пятым, более удаленным анионом — штриховой линией, а связи в группах CO_3 — точечными линиями (Gattow, Zemann, 1958).

обычно совместно. В ранней работе Брассера (Brasseur, 1932) было показано, что в структуре азурита имеются два сорта атомов меди с координационными числами 5 и 6. Однако более поздние исследования (Gattow, Zemann, 1958) показали, что координационное окружение всех ионов меди в азурите одинаково. Четыре иона O и OH образуют квадрат вокруг иона меди и характеризуются сравнительно короткими расстояниями Cu — O, как и в структуре малахита. Но в случае азурита трудно устано-

вить следующих по межатомным расстояниям соседей иона Cu^{+2} и поэтому невозможно выделить удлиненные октаэдры, характерные для малахита.

Азурит. $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	Моноклинный
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	a 5,00 Å
$Z = 2$	b 5,85 Å; β 92°20′
	c 10,35 Å

На фиг. 98 структура азурита изображена в двух вариантах: а) в проекции вдоль [100] и б) в проекции вдоль [010]. Сплошной линией показаны связи иона меди с четырьмя ближайшими ионами O и OH. В структуре имеются атомы меди двух типов. Атомы Cu_I находятся в центрах инверсии в вершинах элементарной ячейки и в центрах ее граней (100). Атомы Cu_{II} образуют пары вокруг второй системы центров инверсии. Каждая группа OH связана с тремя ионами меди, а каждый кислородный ион, входящий в группу CO_3, соединен с одним атомом меди. Квадратные группы атомов кислорода, окружающие атом меди, соединены в цепочки, как это показано на фиг. 99.



Ф и г. 99. Структура азурита, $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$.
Показан характер объединения в цепочку плоских четверных групп, окружающих атомы меди (Gattow, Zemann, 1958).

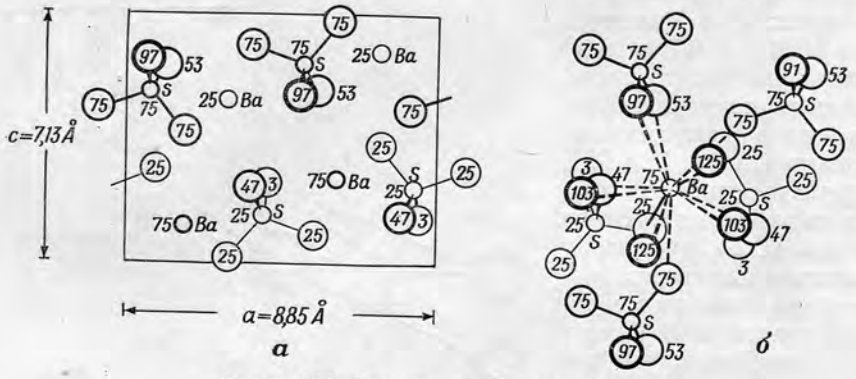
СУЛЬФАТЫ

Группа барита. В эту группу ромбических минералов входят сульфаты бария, стронция и свинца. Редкий германиевый минерал *итоит*, $Pb_3GeO_2(OH)_2(SO_4)_2$ (Frondel, Strunz, 1960), имею-

щий ромбическую ячейку с параметрами a 8,47, b 5,38, c 6,94 Å, по всей вероятности, также может быть отнесен к типу барита.

Группа барита	Ромбическая сингония, $D_{2h}^{16}=Pnma$, Z=4		
	a, Å	b, Å	c, Å
Барит, $BaSO_4$	8,85	5,43	7,13
Целестин, $SrSO_4$	8,36	5,35	6,87
Англезит, $PbSO_4$	8,45	5,38	6,93

Структура барита, впервые изученная Джеймсом и Вудом (James, Wood, 1925), представлена на фиг. 100 в проекции на (010). Ось b с наиболее коротким периодом (5,43 Å) перпендикулярна плоскости чертежа. На высотах $b/4$ и $3b/4$ находятся зеркальные плоскости симметрии, в которых лежат атомы Ba и S. Тетраэдрические группы SO_4 размещаются



Ф и г. 100. Структура барита, $BaSO_4$.

а — элементарная ячейка; *б* — окружение атома Ba двенадцатью атомами кислорода. На обоих рисунках перекрывающиеся атомы кислорода симметрично сдвинуты из их истинных положений.

таким образом, что два из входящих в тетраэдр атомов кислорода располагаются в зеркальной плоскости, а два других связаны между собой этой плоскостью. Каждый атом бария окружен двенадцатью атомами кислорода, принадлежащими семи различным группам SO_4. Характер окружения атомов Ba показан на фиг. 100, *б*.

Структуры баритового типа широко распространены среди соединений с общей формулой RXO_4, содержащих крупные катионы. Группы XO_4, такие, как SO_4, SeO_4, GeO_4, MnO_4, CrO_4, ClO_4, BF_4, имеют размеры, подходящие для образования структур баритового типа, если эти группы комбинируются с крупными катионами, требующими координационного числа 12. К структурному типу барита относятся следующие соединения:

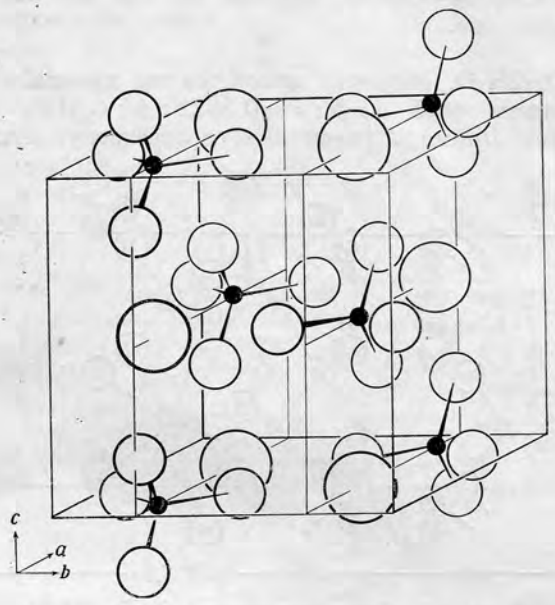
$(NH_4)ClO_4$	$KMnO_4$	$BaSeO_4$	$BaCrO_4$
$KClO_4$		$SrSeO_4$	$SrCrO_4$
$RbClO_4$			
$CsClO_4$			
$TlClO_4$			

а также $K(BF_4)$ (минерал *авогадрит*).

Ангидрит, $CaSO_4$. Структура ангидрита отличается от структуры минералов группы барита. Это отличие обусловлено относительно меньшим размером иона кальция. Если карбонат кальция может иметь структуру

не только кальцитового, но и арагонитового типа, к которому относятся также $SrCO_3$, $BaCO_3$ и $PbCO_3$, то в группе сульфатов имеется лишь одна форма $CaSO_4$ (ангидрит), которая отличается по структуре от сульфатов Sr, Ba и Pb.

Структура ангидрита изучена Васастьерной (Wasastjerna, 1926) и независимо от него Диксоном и Бинксом (Dickson, Binks, 1926). Позже структура исследовалась Хоэном (Hoehn, 1961), который получил для



Ф и г. 101. Структура ангидрита, $CaSO_4$.
Крупные атомы кальция окружены группами SO_4.

длин связей S — O величины 1,47—1,48 Å. Они гораздо лучше согласуются с данными по другим сульфатам, чем соответствующие длины связей, определенные первыми исследователями.

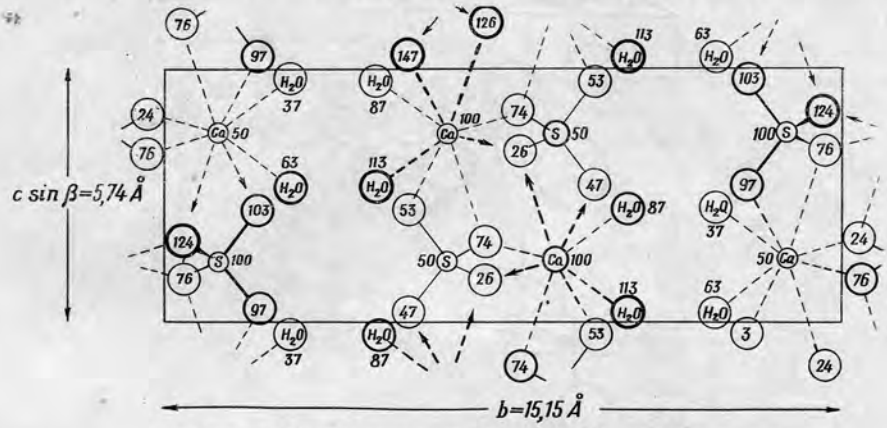
Ангидрит, $CaSO_4$	Ромбическая сингония
$D_{2h}^{17} = Bbmm$	a 6,22 Å
$Z = 4$	b 6,96 Å
	c 6,97 Å

Взаимное расположение ионов Ca и тетраэдрических групп SO_4 показано на фиг. 101, где дано объемное изображение структуры ангидрита. Близкие значения параметров b и c могут свидетельствовать о псевдотетрагональном характере минерала, причем в этом случае особым направлением является [100]. Однако сопоставление распределения атомов по отношению к зеркальным плоскостям симметрии, параллельным (010) и (001), показывает, что минерал не является псевдотетрагональным. На плоскости, параллельной (010), группы SO_4 находятся в параллельной ориентировке и грани (010) центрированы, в то время как на плоскостях (001) группы SO_4 не обладают параллельной ориентировкой. В этом случае одинаково направленные группы SO_4 образуют ряды, тянущиеся

вдоль [010]; в соседних рядах группы имеют противоположную ориентировку.

Ближайшими соседями каждого из атомов кальция являются восемь атомов кислорода. Интересно отметить, что $NaClO_4$, как было показано Захариазеном (Zachariasen, 1930), также имеет структуру типа ангидрита. Таким образом, в случае хлоратов и сульфатов наблюдается аналогия между соединениями натрия и кальция, с одной стороны, и соединениями калия, бария и свинца — с другой, так же как это было отмечено для нитратов и карбонатов.

Гипс, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, образует моноклинные кристаллы с морфологическим отношением осей $a : b : c = 0{,}3622 : 1 : 0{,}4124$, β 113°50′ (Terpstra, 1937), если принять установку, соответствующую минимальным



Ф и г. 102. Структура гипса, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Проекция на плоскость, перпендикулярную оси *a*. Связи, заканчивающиеся стрелками, направлены к атомам, расположенным на полную элементарную ячейку выше или ниже тех атомов, которые отмечены этими стрелками. На рисунке видны слои молекул воды, перпендикулярные оси *b*; они обусловливают совершенную спайность, параллельную {010}.

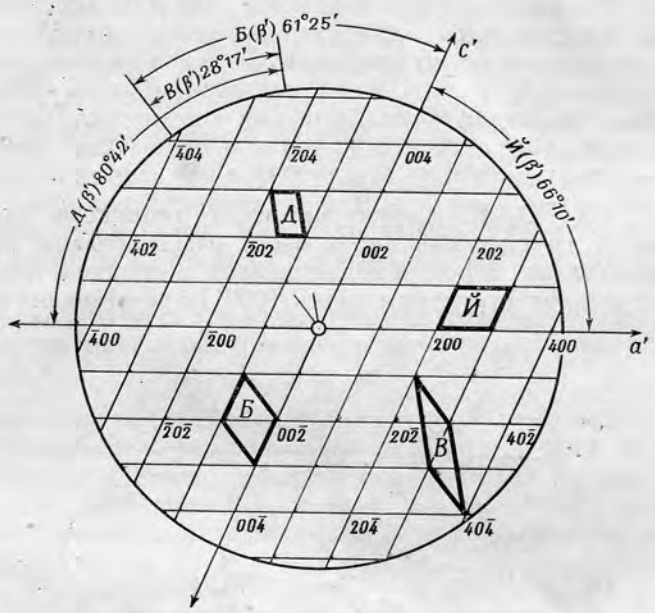
периодам решетки. Вустер (Wooster, 1936) провел полный анализ структуры гипса, однако он выбрал большую ячейку с *a* 10,47, *b* 15,15, *c* = 6,51 Å, β 151°33′, содержащую четыре формульные единицы. Брэгг предложил другую ячейку с меньшими периодами и углом моноклинности, а де Йонг и Боумен (de Jong, Bouman, 1938) показали, что ячейка с наименьшими ребрами и углом β характеризуется приведенными ниже параметрами.

Гипс, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Моноклинный
$C_{2h}^6 = C2/c$[1]	*a* 5,67 Å
Z = 4	*b* 15,15 Å β 113°50′
	c 6,28 Å

Соотношение между этой ячейкой и предложенной ранее показано на фиг. 103. Структура, установленная Вустером, хорошо объясняет наличие у гипса весьма совершенной спайности, параллельной (010). В этой структуре можно выделить слои, параллельные (010). Два слоя групп SO_4^{-2} тесно связаны один с другим ионами Ca^{+2}, причем образуются

[1] В принимаемой здесь установке пространственная группа гипса имеет *A*-центрированную ячейку и должна быть написана не как $C2/c$, а как $A2/a$. — *Прим. ред.*

двойные слои с прочными внутренними связями. Последовательные двойные слои отделены друг от друга слоями молекул воды. Каждый атом Ca окружен шестью атомами кислорода, принадлежащими группам SO_4, и двумя молекулами воды. Каждая молекула воды связывает атом кальция как с кислородом из того же двойного слоя, так и с кислородом соседнего слоя. Последние связи сравнительно слабы, и именно этим объясняется весьма совершенная спайность гипса. Тот факт, что кристаллизационная вода сконцентрирована в слои, параллельные (010), является интересной особенностью структуры гипса.



Ф и г. 103. Сетка обратной решетки, параллельная плоскости симметрии в структуре гипса.

Показаны различные способы выбора возможных элементарных ячеек: *Д* — по Деклуазо и Дэна; *В* — по Вустеру; *Б* — по Брэггу; *Й* — по де Йонгу и Боуману. Й-ячейка обладает наименьшими длинами ребер и углом β (de Jong, Bouman, 1938).

Бóльшая часть указанных выше деталей структуры хорошо видна на фиг. 102, где эта структура изображена в проекции вдоль оси *a* на плоскость, перпендикулярную *a*. Слабые связи между молекулами воды и ионами кислорода на фигуре не показаны.

ФОСФАТЫ, АРСЕНАТЫ, ВАНАДАТЫ И АНТИМОНАТЫ

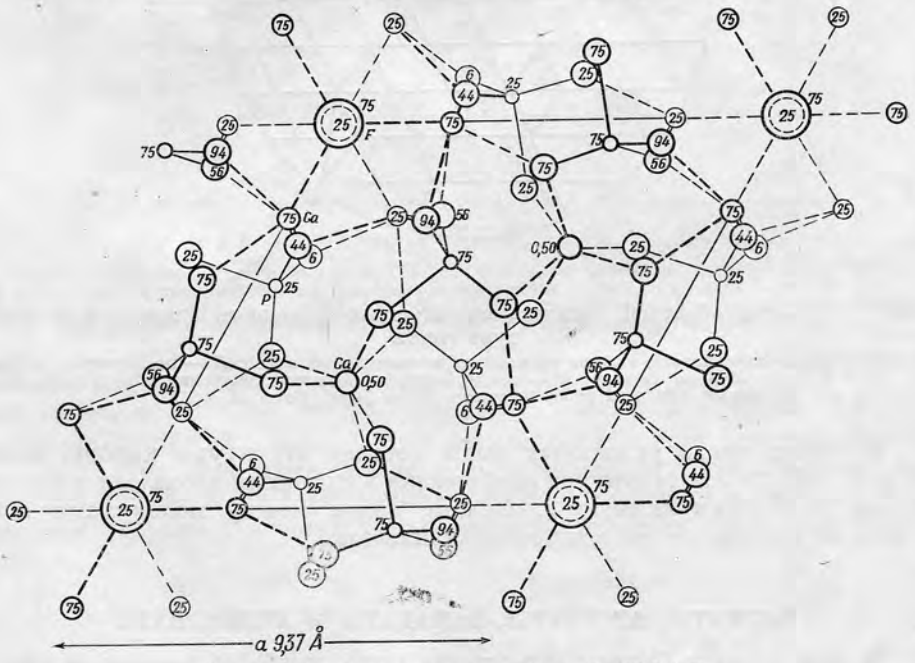
В этом разделе будут рассмотрены лишь наиболее важные из многочисленных групп минералов, относящихся к фосфатам и арсенатам: группа апатита, группа оливенита и группа псевдомалахита. Ссылки на литературу, посвященную другим структурам, можно найти в конце главы.

Группа апатита. Для всех структур этой большой группы, включающей широко распространенные минералы, характерно наличие шестерной оси и перпендикулярной к ней плоскости симметрии. Эти структуры были впервые изучены Нарай-Сабо и Мемелем (Naray-Szabó, 1930; Mehmel,

1931). Главные представители этой группы минералов перечислены ниже с указанием параметров их элементарных ячеек.

Группа апатита	Гексагональная сингония, $C_{6h}^2=P6_3/m$, Z=2	
	a, Å	c, Å
Апатит, $Ca_5(PO_4)_3F$	9,37	6,88
Хлорапатит, $Ca_5(PO_4)_3Cl$	9,61	6,76
Гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$	9,41	6,94
Даллит, $Ca_5(PO_4, CO_3, OH)_3OH$	9,45	6,89
Ферморит, $(Ca, Sr)_5[As, PO_4]_3F$	9,62	7,01
Вилкеит, $Ca_5(Si, P, S)_3O_{12}(O, OH, F)$	9,48	6,91
Эллестадит, $Ca_5(S, Si)_3O_{12}(O, OH, Cl, F)$	9,55	6,92
Свабит, $Ca_5(AsO_4)_3Cl$	9,75	6,92
Пироморфит, $Pb_5(PO_4)_3Cl$	10,00	7,33
Миметезит, $Pb_5(AsO_4)_3Cl$	10,26	7,44
Ванадинит, $Pb_5(VO_4)_3Cl$	10,33	7,35

Anatum, $Ca_5(PO_4)_3F$. Структура этого типичного представителя рассматриваемой группы минералов была расшифрована упомянутыми выше исследователями, а позже подтверждена и уточнена Биверсом (Beevers, 1946). Проекция структуры вдоль [0001] представлена на фиг. 104.



Ф и г. 104. Структура апатита, $Ca_5(PO_4)_3F$.

Группы PO_4 показаны сплошными линиями. На рисунке видно положение атома фтора в каналах, окруженных атомами Ca. Перекрывающиеся атомы кислорода сдвинуты из истинных положений.

Параллельно плоскости чертежа на высотах 25 и 75 располагаются зеркальные плоскости симметрии. Перпендикулярно плоскости чертежа через вершины элементарной ячейки проходят винтовые оси 6_3. На этих осях располагаются атомы F. Вокруг осей 6_3 имеются каналы, обрамлением которых являются атомы кислорода. В стенках каналов имеются углубле-

ния, в которые «вложены» атомы кальция. Эти атомы окружены атомами кислорода лишь наполовину; со стороны канала они как бы обнажены. Каждый атом фтора расположен как раз в центре треугольника, в вершинах которого находятся атомы кальция; эти треугольники вместе с атомами F лежат в зеркальных плоскостях симметрии, пересекающих каналы. Атомы кальция другого сорта расположены на тройных осях, перпендикулярных к плоскости рисунка, на высотах 0 и 50. Каждый из этих атомов кальция связан с тремя атомами кислорода, лежащими выше его, и с тремя, находящимися ниже — на высотах 75 и 25. Так как такие тройки являются общими для двух последовательных атомов кальция, на тройной оси образуется бесконечная колонка Ca-полиэдров. Кроме того, атомы кальция данного сорта связаны еще с тремя другими атомами кислорода, лежащими почти на одном уровне с Ca (6; 44; 94; 56); поэтому координационное число для атомов кальция данного сорта равно девяти. Характер сочленения Ca-полиэдров в колонки таков, что в каждой колонке отношение числа атомов Ca и O равно 1 : 6. Атомы фосфора находятся в тетраэдрической координации; связи P — O показаны на фигуре сплошными линиями. Некоторые атомы кислорода каждого тетраэдра PO_4 участвуют в окружении атомов Ca в каналах, а некоторые связаны с Ca в колонках.

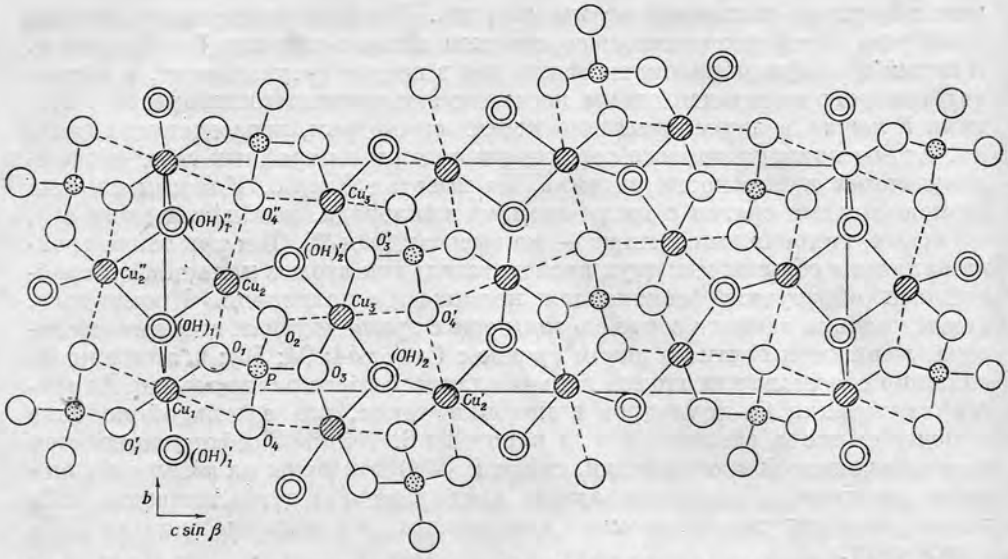
Особая роль атомов фтора в структуре апатита не нуждается в объяснении. В других минералах данной группы ионы F^- могут заменяться на Cl^- и $(OH)^-$.

Псевдомалахит, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$. Структура этого минерала (Ghose, 1963) состоит из бесконечных слоев, параллельных (100) и построенных из двух сортов колонок, образованных искаженными октаэдрами. В центрах октаэдров располагаются атомы Cu. Слои соединены между собой атомами фосфора, находящимися в тетраэдрической координации (фиг. 105 б).

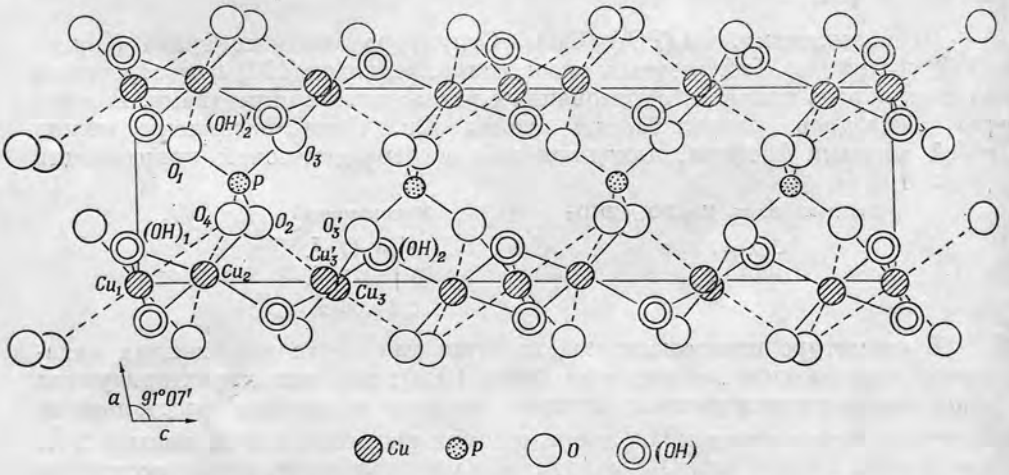
Псевдомалахит, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	Моноклинный		
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	a	4,47 Å	
Z = 2	b	5,75 Å	β 91°07′
	c	17,08 Å	

В структуре псевдомалахита имеются три сорта искаженных октаэдров, окружающих атомы меди (фиг. 105а); все они характеризуются квадратным расположением четырех анионов с малыми расстояниями от центрального атома меди; в среднем эти расстояния чуть меньше 2 Å. Два других иона O или OH находятся на несколько большем расстоянии от Cu (такие связи показаны на рисунках пунктиром). Cu_I связан с двумя атомами O и двумя OH, расположенными в вершинах квадрата, и с двумя более далекими атомами O (2,69 Å). Образующийся октаэдр по своим размерам близок к октаэдрам в структуре малахита. Cu_{II} имеет в ближайшем окружении один атом O и три группы OH; пятый атом O находится на расстоянии 2,39, а шестой — 2,70 Å. Cu_{III} окружен квадратом из двух O и двух OH; два других атома кислорода находятся на расстояниях 2,36 и 2,51 Å. В квадратах, окружающих Cu_I и Cu_{III}, ионы OH располагаются друг против друга по диагонали.

Октаэдр Cu_I имеет по одному общему ребру с четырьмя прилегающими к нему октаэдрами Cu_{II}, а каждый из Cu_{II}-октаэдров связан общими ребрами с двумя смежными октаэдрами Cu_I, с одним октаэдром Cu_{II} и с двумя октаэдрами Cu_{III}. При этом группы, состоящие из одного Cu_I- и двух Cu_{II}-



Ф и г. 105а. Структура псевдомалахита, $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$, в проекции вдоль оси *a* (Ghose, 1963).

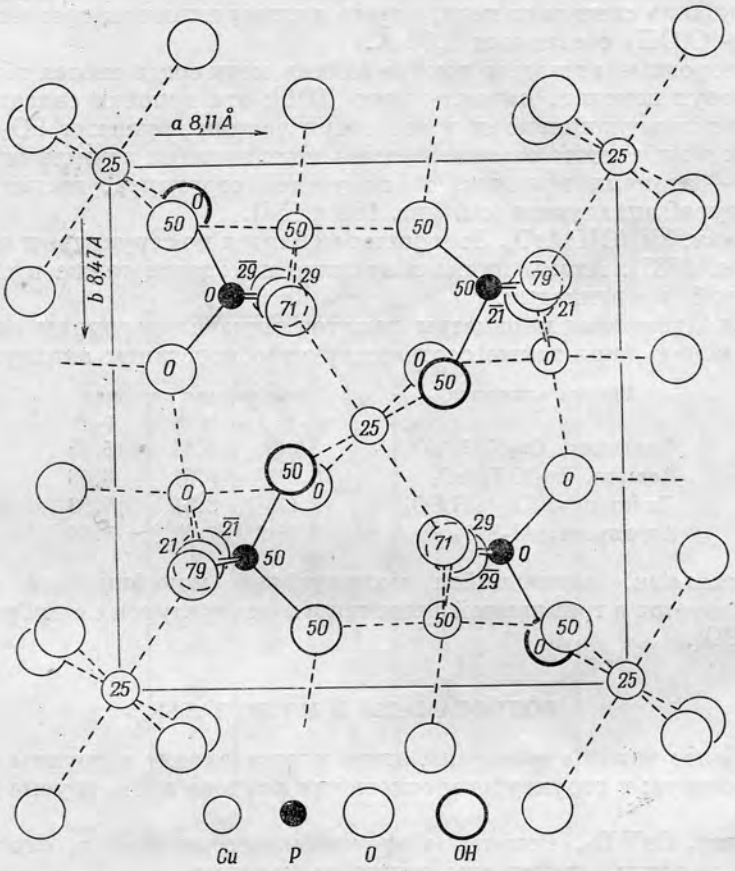


Ф и г. 105б. Структура псевдомалахита в проекции на (010). Слои атомов Cu параллельны оси *c* (Ghose, 1963).

октаэдров, имеющих соответственно четыре и три общих ребра, объединяются в бесконечные цепочки, параллельные оси *b*. Цепочки второго типа, также параллельные этой оси, образованы октаэдрами Cu_{III}, которые соединены один с другим противоположными сторонами квадратов. Цепочки обоих типов связаны в слои так, что два ребра каждого из октаэдров Cu_{II} разделяются двумя соседними октаэдрами Cu_{III}.

Связь между отдельными слоями осуществляется через тетраэдры PO_4. В каждом из них три атома кислорода связаны с двумя атомами, а четвертый — с тремя атомами меди. Все группы PO_4 одинаковы; среднее расстояние P — O равно 1,54 Å.

Группа оливенита. Херитш (Heritsch, 1938), исследовавший в 1938 г. структуру *оливенита*, $Cu_2(OH)AsO_4$, установил, что она сходна со структурой *либетенита*, $Cu_2(OH)PO_4$. По характеру расположения атомов оба эти минерала весьма близки к андалузиту, Al_2SiO_5.



Ф и г. 106. Структура либетенита, $Cu_2(OH)PO_4$, в проекции на плоскость (001) (Walitzi, 1963).

Для наглядности перекрывающиеся атомы смещены из истинных положений. Атомы меди, лежащие на высоте 25, повторяются на высоте 75. Ср. со структурой андалузита (фиг. 134).

Мы рассмотрим здесь в качестве примера структуру либетенита, которая была расшифрована и уточнена Валичи (Walitzi, 1963) (фиг. 106).

Либетенит, $Cu_2(OH)PO_4$	Ромбический
$D_{2h}^{12} = Pnnm$	a 8,11 Å
$Z = 4$	b 8,47 Å
	c 5,92 Å

Каждый атом фосфора окружен четырьмя атомами кислорода, образующими неправильный тетраэдр. В структуре имеются два типа атомов меди, различающихся по характеру их окружения атомами кислорода. Половина атомов меди находится в октаэдрической координации, характерной для Cu^{+2} в большинстве соединений. Два атома кислорода и две гидроксильные группы окружают ион меди по квадрату со средним расстоянием

Cu — O(OH) 2,03 Å, а два других атома кислорода располагаются на большем расстоянии — 2,39 Å. Координационный полиэдр атомов меди второго типа — слегка искаженная тригональная дипирамида, в вершинах которой находятся пять атомов кислорода и гидроксильных групп. Атом меди несколько смещен из центра этого пятивершинника; среднее расстояние Cu — O(OH) составляет 2,03 Å.

Кислородные октаэдры вокруг атомов меди соединяются общим ребром, образуя цепочки, параллельные [001]; эти цепочки связаны между собой Cu-пятивершинниками и тетраэдрическими группами PO_4.

Если в либетените заменить атомы меди атомами алюминия, а атомы фосфора — атомами кремния, то получится структура, весьма сходная со структурой андалузита (см. фиг. 106 и 134).

Адамин, $Zn_2(OH)AsO_4$. Этот минерал близок по структуре к оливениту (Kokkoros, 1937). Атомы цинка в адамине находятся также в шестерной и пятерной координации.

Ниже приведены параметры решеток минералов группы оливенита; для сравнения даны также соответствующие константы андалузита.

Группа оливенита	Ромбическая сингония		
	a, Å	*b*, Å	*c*, Å
Оливенит, $Cu_2(OH)AsO_4$	8,64	8,24	5,95
Адамин, $Zn_2(OH)AsO_4$	8,31	8,51	6,06
Либетенит, $Cu_2(OH)PO_4$	7,47	8,51	5,83
Андалузит, Al_2SiO_5	7,76	7,90	5,56

Параадамин, являющийся полиморфной модификацией адамина, кристаллизуется в триклинной сингонии и изоструктурен с *тарбуттитом*, $Zn_2(OH)PO_4$.

ВОЛЬФРАМАТЫ И МОЛИБДАТЫ

Наиболее важные минералы этого класса входят в группы вольфрамита и шеелита; в структурном отношении изучена лишь группа шеелита.

Шеелит, $CaWO_4$. Решетки тетрагональных минералов, относящихся к группе шеелита, имеют следующие параметры:

Группа шеелита	Тетрагональная сингония, $C_{4h}^6 = I4_1/a$, Z = 4	
	a, Å	*c*, Å
Шеелит, $CaWO_4$	5,23	11,35
Повеллит, $CaMoO_4$	5,25	11,40
Штольцит, $PbWO_4$	5,45	12,02
Вульфенит, $PbMoO_4$	5,42	12,08

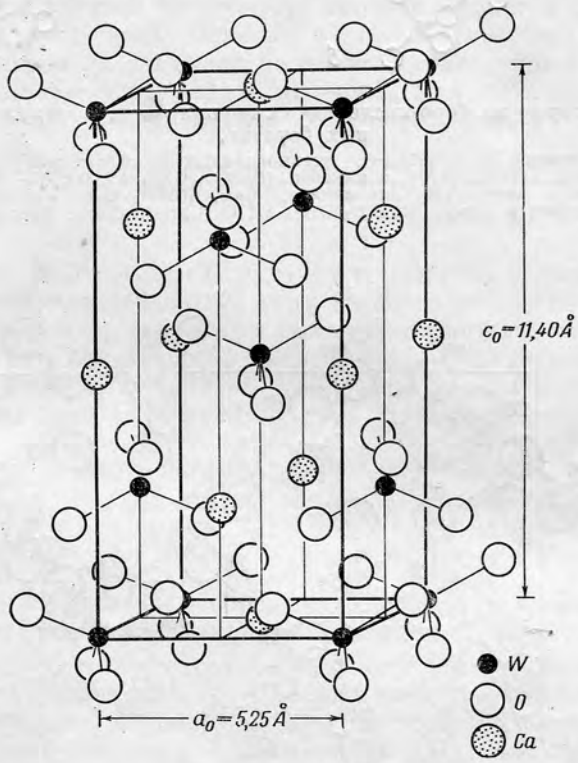
Структура шеелита и других минералов данной группы впервые была изучена Вегардом (Vegard, 1926). Более точные значения межатомных расстояний в структуре шеелита были получены Зилленом и Ниландером (Sillen, Nylander, 1943). Структура шеелита изображена на фиг. 107; она характеризуется объемноцентрированной элементарной ячейкой. Четверные оси представлены чередующимися правыми и левыми винтовыми осями 4_1 и 4_3, проходящими через центры каждой из квадратных призм, на которые разделен рисунок структуры на фиг. 107. Тетраэдры WO_4 неизометричны — они слегка сжаты перпендикулярно [001].

Структуру шеелита имеют следующие соединения:

	$NaIO_4$	KIO_4	$BaMoO_4$	$BaWO_4$
a, Å	5,32	5,75	5,56	5,60
c, Å	11,93	12,63	12,76	12,69

БОРАТЫ

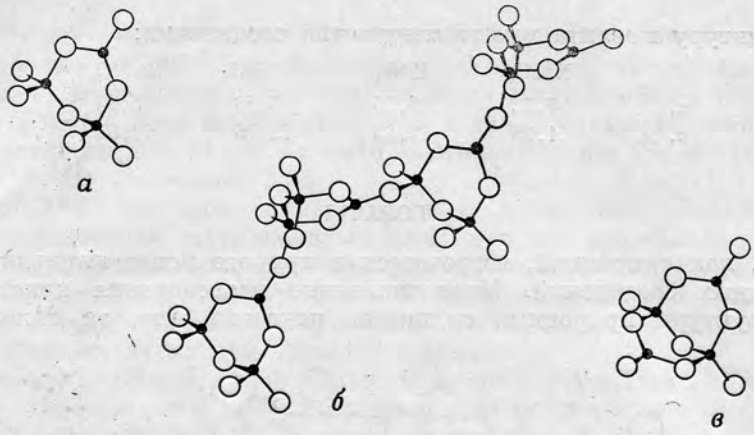
Бор, как и кремний, встречается в природе исключительно в виде кислородных соединений. Многочисленные исследования кристаллической структуры природных силикатов показали, что, за несколькими



Фиг. 107. Структура шеелита, $CaWO_4$ (Штрунц, 1957).

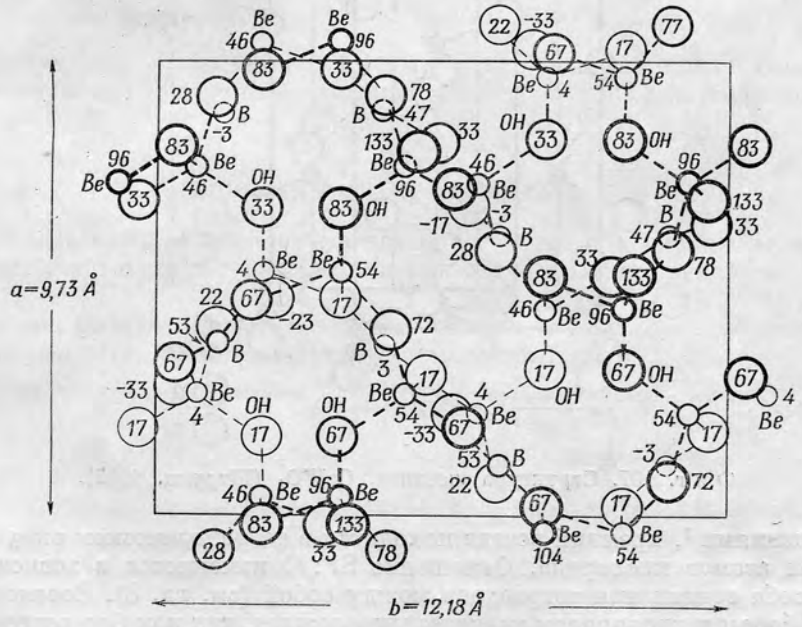
исключениями [1], кремний всегда находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов кислорода. Отношение Si : O изменяется в зависимости от способа сочленения тетраэдров между собой (см. гл. 8). Соотношения между бором и кислородом значительно сложнее, так как бор встречается как в четверной, так и в тройной координации, причем часто в одном и том же соединении имеют место оба типа координации. Поэтому во многих случаях нельзя непосредственно связать отношение B : O и тип боратного комплекса. В настоящее время вопрос о причинах, определяющих ту или иную координацию бора, изучен еще недостаточно, и это в значительной

[1] Одним из исключений является стишовит. См. Chao E. C. T., Fahey J. J., Citter J., Milton I. J., Journ. Geophys. Res., **62**, 419, 1962.— *Прим. ред.*



Ф и г. 108. Некоторые из боро-кислородных группировок, обнаруженных в различных боратах.

а — комплексный анион $[B_3O_3(OH)_5]^{-2}$, установленный в структурах $CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 2H_2O$, мейерхофферита, $(CaB_3O_3(OH)_5 \cdot H_2O)$, и иньоита, $(CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 4H_2O)$; *б* — бесконечная цепочка, обнаруженная в структуре колеманита, $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$; *в* — комплексный анион $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ в структуре буры, $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$ (Christ, Clark, Evans, 1958).



Ф и г. 109. Структура гамбергита, $Be_2BO_3(OH)$.

Характерна асимметричная позиция групп OH, связанных с атомами Be. Перекрывающиеся атомы кислорода симметрично смещены из истинных положений. Положения атомов на этом рисунке даны по результатам исследования, выполненного в 1932 г.

мере стимулирует структурные исследования соединений бора. Примеры обнаруженных в различных структурах сложных боро-кислородных группировок приведены на фиг. 108 (Christ, Clark, Evans, 1958).

Бораты с изолированными группами BO_3 или BO_4

Синхалит, $MgAlBO_4$. По величинам показателей преломления и удельному весу этот минерал настолько близок к оливину, $(Mg, Fe)_2SiO_4$, что использовавшиеся в качестве драгоценных камней образцы синхалита в течение многих десятилетий ошибочно отождествляли с этим силикатом. Столь большое сходство физических свойств является следствием изоструктурности этих двух минералов. Изолированные тетраэдры BO_4 в структуре синхалита занимают те же положения, что и тетраэдры SiO_4 в структуре оливина (фиг. 121) (Claringbull, Hey, 1952).

Синхалит, $MgAlBO_4$	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	a 4,33 Å
$Z = 4$	b 9,88 Å
	c 5,68 Å

Гамбергит, $Be_2BO_3(OH)$. Структура гамбергита в общих чертах была определена Захариазеном в 1931 году (Zachariasen, 1931). Принципиальная правильность этой структуры была позже подтверждена при детальном исследовании, проведенном Захариазеном, Плеттингером и Марецио (Zachariasen, Plettinger, Marezio, 1963). Эти авторы установили точные величины межатомных расстояний и определили положение атомов водорода.

Гамбергит, $Be_2BO_3(OH)$	Ромбический
$D_{2h}^{15} = Pbca$	a 9,73 Å
$Z = 8$	b 12,18 Å
	c 4,43 Å

Структура гамбергита изображена на фиг. 109 в проекции на плоскость (001), причем перпендикулярная этой плоскости ось проектирования соответствует самому короткому периоду решетки c (4,43 Å). Каждый атом кислорода участвует в образовании двух тетраэдров вокруг атомов Be, а также входит в треугольную группу, окружающую B. Каждая группа OH связана только с двумя атомами Be. В Be-тетраэдр входят три атома O и одна группа OH; среднее расстояние Be — (OH) составляет 1,633 Å. Атомы бора находятся в центрах треугольников, образованных атомами кислорода; среднее расстояние B — O равно 1,367 Å. Плоскости треугольников BO_3 на фиг. 109 перпендикулярны плоскости чертежа.

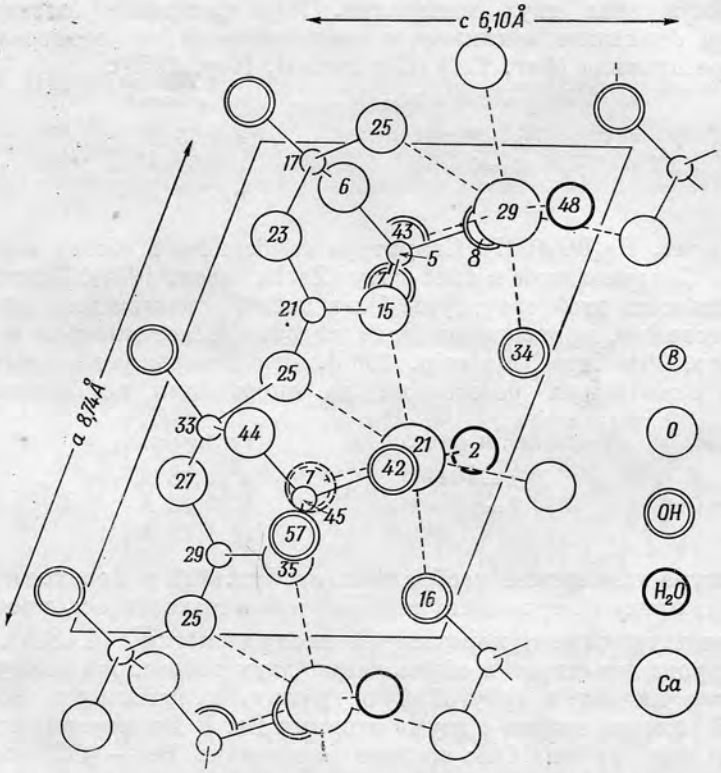
На фиг. 109 показаны гидроксильные группы, каждая из которых состоит из атома водорода, связанного с одним атомом кислорода. Однако в действительности дело обстоит сложнее: имеется также и более слабая водородная связь со вторым атомом кислорода. Рентгенографические исследования подтвердили данные инфракрасной спектроскопии (Vergnoux, Ginovès, 1955), согласно которым в структуре гамбергита атомы водорода несколько смещены (приблизительно на 0,3 Å) от прямой линии, соединяющей атомы кислорода, связанные водородной связью.

Другой интересной особенностью структуры гамбергита является весьма малая амплитуда тепловых смещений атомов, что хорошо согла-

суется с высокой твердостью этого минерала. С помощью метода Брэгга (см. стр. 138) удалось с весьма большой точностью теоретически вычислить величины показателей преломления для различных направлений в кристаллах гамбергита. Вычисленные значения Ng, Nm и Np равны 1,638, 1,590 и 1,557, а соответствующие экспериментальные величины составляют 1,631, 1,591 и 1,560.

Бораты со сложными боро-кислородными группами

В структурах, которые будут рассмотрены в этом разделе, бор находится одновременно как в треугольной, так и в тетраэдрической координации.



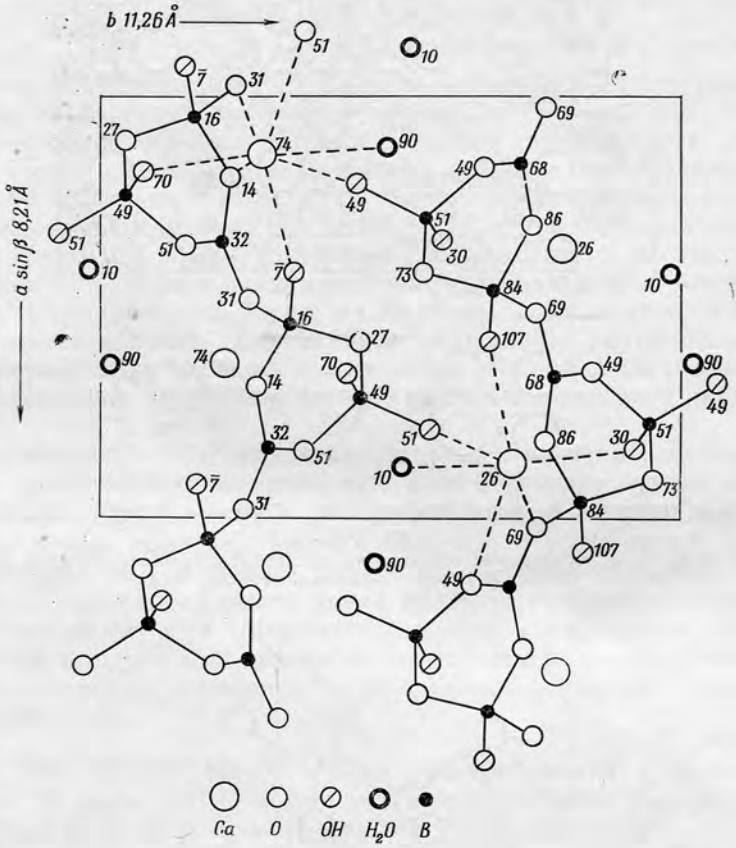
Ф и г. 110. Проекция структуры колеманита, $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$, на плоскость (010).

Колеманит, $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$. Структура этого минерала определена Кристом, Кларком и Эвансом (Christ, Clark, Evans, 1958).

Колеманит, $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$	Моноклинная сингония	
$C_{2h}^5 = P2_1/a$	a 8,74 Å	
$Z = 4$	b 11,26 Å	β 110°07′
	c 6,10 Å	

Расположение атомов в нижней половине элементарной ячейки колеманита показано на фиг. 110 в проекции на (010). Эта половина связана с вышележащей осью 2_1. Вдоль [100] тянутся бесконечные цепочки из свя-

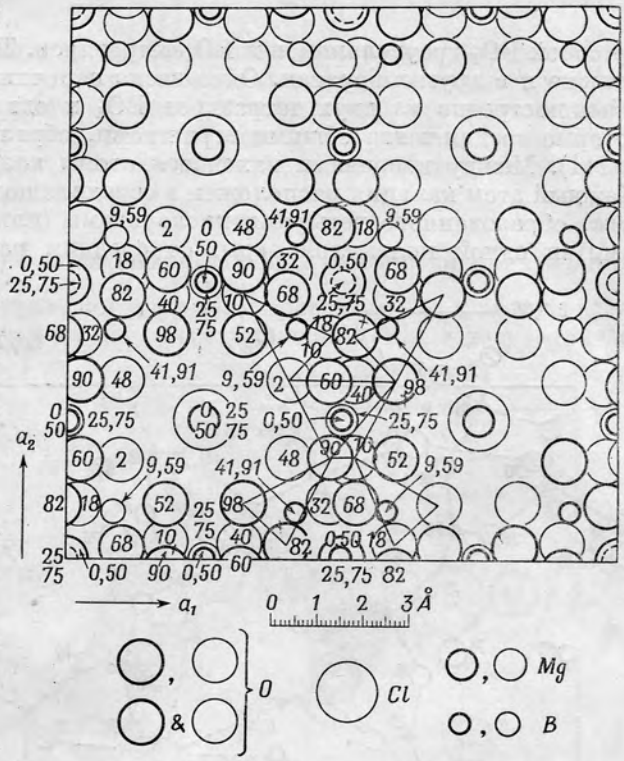
занных между собой BO_3-треугольников и BO_4-тетраэдров. Такие цепочки обнаружены также и в других боратах. Одно звено цепочки имеет состав $[B_3O_4(OH)_4]^{-2}$ и построено из двух тетраэдров BO_4 и одного треугольника BO_3, которые соединяются общими вершинами, образуя замкнутое кольцо (фиг. 111). Между цепочками находятся атомы кальция и молекулы воды. Каждый атом кальция расположен в середине полиэдра неправильной формы, образованного четырьмя кислородами (или гидроксильными группами) и одной молекулой воды, со средним расстоянием от



Ф и г. 111. Структура колеманита, $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$, в проекции вдоль оси *c*.
На рисунке видны боро-ки лородные цепочки и характер окружения атомов кальция. Цифрами обозначены высоты атомов по отношению к плоскости (001).

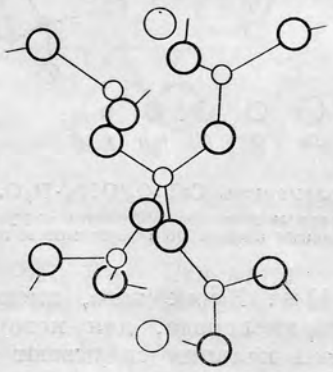
центрального атома 2,42 Å. Кроме того, имеются еще два несколько более удаленных атома кислорода, для которых расстояние Ca — O составляет 2,52 Å. Атомы кальция связывают между собой отдельные боро-кислородные цепочки в слои, параллельные (010). Эти атомы вместе с гидроксильными группами и молекулами воды связывают соседние слои друг с другом. Среднее расстояние B — O в тетраэдрах равно 1,48 Å, а в треугольниках — 1,37 Å.

Борацит, $Mg_3B_7O_{13}Cl$. Этот минерал имеет низкотемпературную и высокотемпературную модификации с точкой перехода при 265°. Переход



Ф и г. 112. Структура высокотемпературного борацита, $Mg_3B_7O_{13}Cl$, в проекции на (001).

Положения групп B_5O_{12}, показанных отдельно на фиг. 113, выделены сплошными линиями (Ito, Morimoto, Sadanaga, 1951).



Ф и г. 113. Группа B_5O_{12} (деталь структуры борацита, изображенной на фиг. 112).

Более тонкими кружками обозначены атомы кислорода, дополняющие плоскую тригональную пирамиду BO_3 до островершинной пирамиды BO_3O (Ito, Morimoto, Sadanaga, 1951).

обратим и сопровождается лишь весьма небольшим изменением периодов решетки. Поэтому рентгенограммы порошка обеих модификаций почти одинаковы. Кристаллы высокотемпературного борацита — кубические; при температуре ниже точки перехода они превращаются в полисинтетические двойники псевдокубических кристаллов низкотемпературной модификации. Структура минерала изучена Ито, Моримото и Саданагой (Ito, Morimoto, Sadanaga, 1951) (фиг. 112 и 113).

Высокотемпературный борацит, $Mg_3B_7O_{13}Cl$	Кубический
$T_d^5 = F\bar{4}3c$	a 12,1 Å
Z = 8	

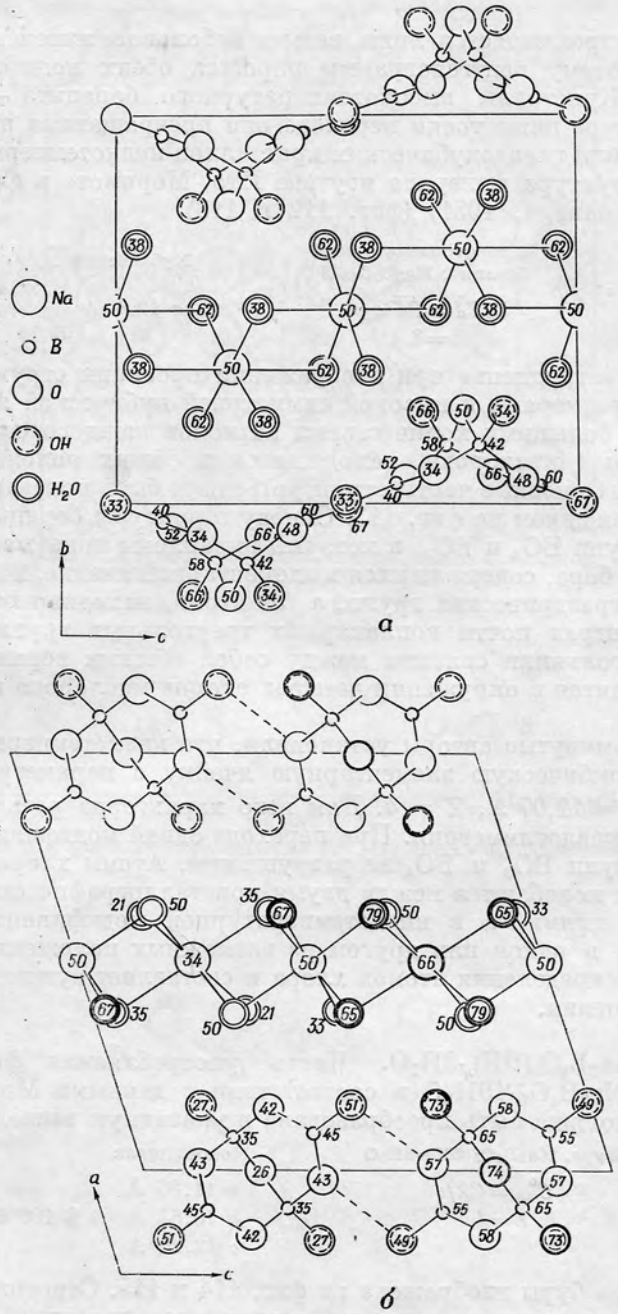
Главное затруднение при изображении проекции структуры связано с большими размерами и высокой симметрией кубической ячейки и соответственно с большими количествами катионов каждого сорта. В случае борацита атомы кислорода, находящиеся в общих положениях, имеют кратность 96. Основные черты структуры могут быть показаны на ее фрагменте, изображенном на фиг. 113. Основу структуры борацита составляет каркас из групп BO_4 и BO_3, в который вкраплены ионы магния и хлора. Из 56 атомов бора, содержащихся в элементарной ячейке, 24 расположены в центрах тетраэдрических групп, а 32 атома, находящихся на тройных осях,— в центрах почти копланарных треугольных групп BO_3. Тетраэдры и треугольники связаны между собой общими вершинами. Атомы магния находятся в окружении четырех атомов кислорода и двух атомов хлора.

Вышеупомянутые авторы установили, что низкотемпературный борацит имеет ромбическую элементарную ячейку с параметрами $a = b = 8{,}54$ Å, $c = 12{,}07$ Å, $Z = 4$. Для него характерна резко выраженная кубическая псевдосимметрия. При переходе одной модификации в другую каркас из групп BO_3 и BO_4 не разрушается. Атомы хлора при высоких температурах колеблются между двумя кристаллографически эквивалентными положениями, а в низкотемпературной модификации эти атомы фиксированы в одном или другом из возможных положений. Изменение характера распределения атомов хлора и составляет сущность полиморфного превращения.

Бура, $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$. Часто употребляемая формула этого соединения $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в соответствии с данными Моримото (Morimoto, 1956) должна быть преобразована в указанную выше.

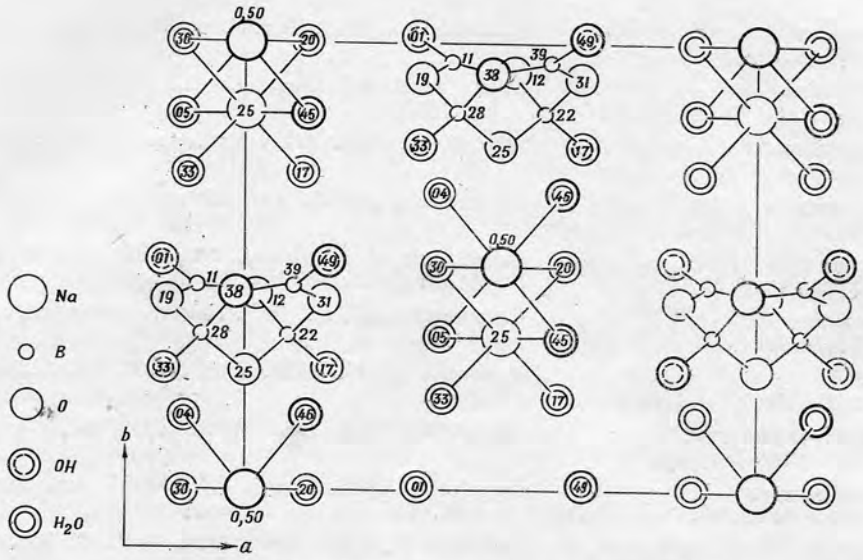
Бура, $Na_2B_4O_5(OH) \cdot 8H_2O$	Моноклинная	
$C_{2h}^6 = C2/c$	a 11,86 Å	
Z = 4	b 10,67 Å	β 106°41′
	c 12,20 Å	

Структура буры изображена на фиг. 114 и 115. Строение боро-кислородного комплекса лучше всего иллюстрируется проекцией на плоскость (010) (фиг. 114, *б*). Эти комплексы состоят из двух тетраэдров и двух треугольников, в центрах которых находятся атомы бора, а в вершинах — O и OH. Состав каждого комплекса выражается формулой $B_4O_5(OH)_4$; они, по-видимому, соединяются между собой связями O — H — O в бесконечные цепочки, параллельные оси *c*. Октаэдрические группы из молекул воды вокруг атомов натрия также образуют цепочки, протягивающиеся вдоль оси *b*. Если взглянуть вдоль [001] (т. е. вдоль цепочек), будет казать



Ф и г. 114. Структура буры, $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$.

а — проекция на (100). Показаны только атомы, входящие в состав одного слоя; *б* — проекция на (010). Показана только средняя (по [010]) часть элементарной ячейки. Пунктиром изображены водородные связи, связывающие между собой отдельные группы $B_4O_5(OH)_4$ (Morimoto, 1956).



Ф и г. 115. Структура буры в проекции на (001).
Изображена только нижняя половина элементарной ячейки (Morimoto, 1956).

ся, что они расположены в шахматном порядке, так как грань *c* центрирована. Цепочки обоих типов валентнонасыщены и нейтральны. Между ними действуют только слабые силы полярного взаимодействия между группами OH. Этим обусловлена чрезвычайно низкая твердость буры — от 2 до 2,5 по шкале Мооса. Направления совершенной спайности по {100} и хорошей спайности по {110}, как и следовало ожидать, параллельны цепочкам.

Средние расстояния B — O в тетраэдрах равны 1,48 Å, а в треугольниках — 1,36 Å. Эти величины очень близки к соответствующим межатомным расстояниям в других соединениях бора.

ЛИТЕРАТУРА ПО СТРУКТУРАМ МИНЕРАЛОВ, НЕ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ

Абернатиит
$4[KUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O]$
Ross M., Evans H. T., Jr., 1959. Programme Am. Sci. Meetings, 108A (Abstract only).

Алунит
$4[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$
Beevers C. A., Lipson H., 1935. Proc. Roy. Soc., **148** A, 664.
Spangenberg K., 1949. Neues Jahrb. Min., Abt. A., Monatshefte, 99.

Амблигонит
$2[(Li, Na)AlPO_4(F, OH)]$
Симонов В. И., Белов Н. В., 1958. ДАН СССР, **119**, 354.

Анапаит
$2[Ca_2Fe^{+2}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$
Руманова И. М., Знаменская М. Н., 1960. Кристаллография, 5, 681.

Антлерит
$4[Cu_3SO_4(OH)_4]$
Araki T., 1961. Min. Journ. [Japan], 3, 223.

Артинит
$2[Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O]$
Wolff P. M., de, 1952. Acta Cryst., 5, 286.

Аутинит
$2[Ca(UO_2)_2(PO_2)_2 \cdot 12H_2O]$
Beintema J., 1938. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **57**, 155.

Афтиталит $2[NaKSO_4]$	*Bellanca A.*, 1943. Periodico Min., Roma, **14**, 67.
Барбосалит $2[Fe^{+2}Fe_2^{+3}(PO_4)_2(OH)_2]$	*Lindberg M. L., Christ C. L.*, 1959. Acta Cryst., **12**, 695.
Баритокальцит $2[BaCa(CO_3)_2]$	*Alm K. F.*, 1958. Arkiv Min. Geol., **2**, 399.
Бенстонит $3[Ca_7Ba_6(CO_3)_{13}]$	*Lippmann F.*, 1962. Am. Mineral., **47**, 585.
Бейерит (синтетич.) $2[Ca(BiO)_2(CO_3)_2]$	*Lagerkrantz A., Sillén L. G.*, 1948. Arkiv Kemi, Min., Geol., **25**, No. 20, 21 pp.
Бериллонит $12[NaBePO_4]$	*Головастиков Н. И.*, 1961. Кристаллография, **6**, 909.
Блёдит $2[Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$	*Румянова И. М.*, 1958. ДАН СССР, **118**, 84.
Zn-блёдит (синтетич.) $2[Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$	*Giglio M.*, 1958. Acta Cryst., **11**, 789.
Бракебушит $2[Pb_2(Mn, Fe)(VO_4)_2 \cdot H_2O]$	*Donaldson D. M., Barnes W. H.*, 1955. Am. Mineral., **40**, 597.
Брандтит $[Ca_2Mn(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O]$	*Dahlman B.*, 1952. Arkiv Min. Geol., **1**, 339.
Брейслакит $2[(Fe, Mg)_2Fe_4B_2O_{11}]$	*Federico M.*, 1957. Periodico Min., Roma, **26**, 191.
Брошантит $4[Cu_4SO_4(OH)_6]$	*Cocco G., Mazzi F.*, 1959. Periodico Min., Roma, **28**, 121.
Брушит $4[CaHPO_4 \cdot 2H_2O]$	*Beevers C. A.*, 1958. Acta Cryst., **11**, 273.
Ватерит $4[\mu\text{-}CaCO_3]$	*Meyer H. J.*, 1960. Fortschr. Min., **38**, 186 (Abstract only).
Варвикит $2[(Mg, Fe)_3TiB_2O_8]$	*Takéuchi Y., Watanabé T., Ito T.*, 1950. Acta Cryst., **3**, 98.
Вьюеллит $8[Ca(COO)_2 \cdot H_2O]$	*Hoffmann W.*, 1961. Fortschr. Min., **39**, 346 (Abstract only).
Вудхаузеит $[CaAl_3PO_4SO_4(OH)_6]$	*Pabst A.*, 1947. Am. Mineral., **32**, 16.
Гайдингерит $8[CaHAsO_4 \cdot H_2O]$	*Binas H., Dornberger-Schiff K.*, 1962. Chemie der Erde, **21**, 450.
Гетерозит $4[(Fe^{+3}, Mn^{+3})PO_4]$	*Björling C. O., Westgren A.*, 1938. Geol. För. Förh. Stockholm, **60**, 67.
Гидроцеруссит $9[Pb_3(CO_3)_2(OH)_2]$	*Cowley J. M.*, 1956. Acta Cryst., **9**, 391.
Гидроцианит $4[CuSO_4]$	*Kokkoros P. A., Rentzeperis P. J.*, 1958. Acta Cryst., **11**, 361.
Гопеит $4[Zn_3(P_2O_8)(OH)_4 \cdot 2H_2O]$	*Мамедов Х. С., Гамидов Р., Белов Н. В.*, 1961. Кристаллография, **6**, 114.
Гумбольдтит $4[FeC_2O_4 \cdot 2H_2O]$	*Mazzi F., Garavelli C.*, 1957. Periodico Min., **26**, 269; 1959, **28**, 248.
Гунтит $[Mg_3Ca(CO_3)_4]$	*Graf D. L., Bradley W. F.*, 1962. Acta Cryst., **15**, 238.
Дюрангит $4[NaAlAsO_4F]$	*Kokkoros P.*, 1938. Zeits. Krist., **99**, 38.
Еремеевит $12[AlBO_3]$	*Головастиков Н. И., Белова Е. Н., Белов Н. В.*, 1955. ДАН СССР, **104**, 78.

Илезит (синтетич.) $[MnSO_4 \cdot 4H_2O]$ — *Schmitt M.*, 1961. Zentralbl. Min., 198.

Индерит $4[MgB_3O_3(OH)_5]$ — *Романова И. М., Аршинов А.*, 1963. Кристаллография, 8, 517.

Иньоит $4[CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 4H_2O]$ — *Clark J. R.*, 1959. Acta Cryst., **12**, 162.

Каинит $16[KMgSO_4Cl \cdot 3H_2O]$ — *Leonhardt J.*, 1955. Wiss. Mitt. Kaliforschung.

Канит $2[Ca_2BAsO_4(OH)_4]$ — *Prewitt C. T., Buerger M. J.*, 1961. Am. Mineral., **46**, 1077.

Каллаганит $2[Cu_4Mg_4Ca(CO_3)_2(OH)_{14} \cdot 2H_2O]$ — *Braunton G., Steinfink H., Beck C. W.*, 1958. Acta Cryst., **11**, 169.

Карминит $8[PbFe_2(AsO_4)_2(OH)_2]$ — *Finney J. J.*, 1963. Am. Mineral., **48**, 1.

Кернит $4[Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O]$ — *Ross V., Edwards J. O.*, 1959. Acta Cryst., **12**, 258.

Кеттнерит $4[CaBiOCO_3F]$ — *Synečeк V., Žák L.*, 1960. Czechosl. Journ. Phys., **B10**, 195.

Кёхлинит $4[(BiO)_2MoO_4]$ — *Zemann J.*, 1956. Heidelberger Beitr., **5**, 139.

Кизерит $4[MgSO_4 \cdot H_2O]$ — *Leonhardt J.*, 1955. Wiss. Mitt. Kaliforschung.

Конихальцит $4[CuCaAsO_4(OH)]$ — *Qurashi M., Barnes W. H.*, 1954. Am. Mineral., **39**, 416.

Котоит $2[Mg_3B_2O_6]$ — *Berger S. V.*, 1949. Acta Chem. Scandinavia, **3**, 660.

Крёнкит $2[Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ — *Dahlman B.*, 1952. Arkiv Min. Geol., **1**, 339.

Крокоит (синтетич.) $4[PbCrO_4]$ — *Blazerbrody S.*, 1942. Journ. Chem. Phys., **10**, 650. *Collotti G., Conti L., Zocchi M.*, 1959. Acta Cryst., **12**, 416.

Лазулит $12[(Mg, Fe^{+2})Al_2(PO_4)_2(OH)_2]$ — *Lindberg M. L., Christ C. L.*, 1959. Acta Cryst., **12**, 695.

Ланаркит $4[Pb_2SO_5]$ — *Binnie W. P.*, 1951. Acta Cryst., **4**, 471.

Лангбенит $4[K_2Mg_2(SO_4)_3]$ — *Zemann A., Zemann J.*, 1957. Acta Cryst., **10**, 409.

Леонгардит $[MgSO_4 \cdot 4H_2O]$ — *Baur W. H.*, 1962. Acta Cryst., **15**, 815.

Леонит $4[K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ — *Schneider W.*, 1961. Acta Cryst., **14**, 784.

Линарит $2[PbCuSO_4(OH)_2]$ — *Araki T.*, 1958. Mém. Coll. Sci. Univ. Kyoto, Ser. B, **25**, 69.

Линдгренит $2[Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2]$ — *Calvert L. D., Barnes W. H.*, 1957. Canad. Min., **6**, 31.

Лудламит $2[Fe_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ — *Ito T., Mori H.*, 1951. Acta Cryst., **4**, 412.

Людвигит $2[Mg_3(Fe^{+2}, Mg)Fe_2^{+3}B_2O_{10}]$ — *Takéuchi Y., Watanabe T., Ito T.*, 1950. Acta Cryst., **3**, 98. *Takéuchi Y.*, 1956. Min. Journ. (Japan), **2**, 19.

Манганлеонит (синтетич.) $4[K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ — *Schneider W.*, 1961. Acta Cryst., **14**, 784.

Мейерхофферит $2[CaB_3O_3(OH)_5 \cdot H_2O]$	*Christ C. L., Clark J.*, 1956. Acta Cryst., 9, 830.
Меркаллит (синтетич.) $16[KHSO_4]$	*Loopstra L. H., MacGillavry C. H.*, 1958. Acta Cryst., **11**, 349.
Метааутинит $4[Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O]$	*Beintema J.*, 1938. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **57**, 155. *Макаров Е. С., Иванов В. И.*, 1960. ДАН СССР, **132**, 670.
Метароссит $2[Ca(VO_3)_2 \cdot 2H_2O]$	*Kelsey C. H., Barnes W. H.*, 1960. Canad. Min., **6**, 448.
Метаторбернит $4[Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O]$	*Макаров Е. С., Иванов В. И.*, 1960. ДАН СССР, **131**, 87.
Метацейнерит $4[Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$	*Hanic F.*, 1960. Czechoslovak Journ. Phys., **B10**, 169.
Монетит (синтетич.) $4[CaHPO_4]$	*MacLennan G., Beevers C. A.*, 1955. Acta Cryst., 8, 579. *Jones D. W., Cruickshank D. W. J.*, 1961. Zeits. Krist., **116**, 101.
Моренозит (синтетич.) $4[NiSO_4 \cdot 7H_2O]$	*Beevers C. A., Schwartz C. M.*, 1935. Zeits. Krist., **91**, 157.
Надорит $4[PbSbO_2Cl]$	*Sillén L. G., Melander L.*, 1941. Zeits. Krist., **103**, 420.
Наколит $4[NaHCO_3]$	*Zachariasen W. H.*, 1933. Journ. Chem. Phys., **1**, 634. *Sass R. L., Scheuerman R. F.*, 1962. Acta Cryst., **15**, 77.
Натрофиллит $4[NaMnPO_4]$	*Byström A.*, 1944. Arkiv Kemi, Min., Geol., **17** B, No. 4, 5 pp.
Натрохальцит $2[NaCu_2(SO_4)_2(OH) \cdot H_2O]$	*Румянова И. М., Володина Г. Ф.*, 1958. ДАН СССР, **123**, 78.
Оксаммит $2[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O]$	*Jeffrey G. A., Parry G. S.*, 1952. Journ. Chem. Soc., 4864.
Палмиерит $3[(K, Na)_2Pb(SO_4)_2]$	*Bellanca A.*, 1946. Periodico Min., Roma, **15**, 5.
Пинаколит $2[Mg_3(Mn^{+2}, Mg)Mn_2^{+3}B_2O_{10}]$	*Takéuchi Y., Watanabé T., Ito T.*, 1950. Acta Cryst., **3**, 98.
Пинноит $4[MgB_2O_4 \cdot 3H_2O]$	*Paton F., MacDonald S. G. G.*, 1957. Acta Cryst., **10**, 653.
Пиробелонит $4[PbMnVO_4OH]$	*Donaldson D. M., Barnes W. H.*, 1955. Am. Mineral., **40**, 580.
Пухерит $4[BiVO_4]$	*Qurashi M. M., Barnes W. H.*, 1952. Am. Mineral., **37**, 423.
Резерфордит $2[UO_2CO_3]$	*Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T., Jr.*, 1955. Science, **121**, 472.
Родицит $[NaKLi_4Be_3Al_4B_{10}O_{27}]$	*Strunz H.*, 1943. Naturwiss., **31**, 68.
Розенит $4[FeSO_4 \cdot 4H_2O]$	*Baur W. H.*, 1962. Acta Cryst., **15**, 815.
Салезит $4[CuIO_3(OH)]$	*Ghose S.*, 1962. Acta Cryst., **15**, 1105.
Сассолит (синтетич.) $4[B(OH)_3]$	*Zachariasen W. H.*, 1934. Zeits. Krist., 88, 150.
Сванбергит $3[SrAl_3PO_4SO_4(OH)_6]$	*Pabst A.*, 1947. Am. Mineral., **32**, 16.

Сведенборгит $2[NaBe_4SbO_7]$	*Pauling L., Klug H. P., Winchell A. N.*, 1935. Am. Mineral., **20**, 492.
Симплезит $2[Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$	*Mori H., Ito T.*, 1950. Acta Cryst., **3**, 1.
Скородит $8[FeAsO_4 \cdot 2H_2O]$	*Hiriyana R., Sakurai K.*, 1949. X-rays, Osaka Univ., **5**, 85.
Скорцалит $2[(Fe^{+2}, Mg)Al_2(PO_4)_2(OH)_2]$	*Lindberg M. L., Christ., C. L.*, 1959. Acta Cryst., **12**, 695.
Суанит $4[Mg_2B_2O_5]$	*Takéuchi Y.*, 1952. Acta Cryst., **5**, 574.
Стибиотанталит $4[Sb(Ta, Nb)O_4]$	*Dihlström K.*, 1938. Zeits. anorg. Chem., **239**, 57.
Сульфогалит $4[Na_6(SO_4)_2ClF]$	*Pabst A.*, 1934. Zeits. Krist., **89**, 514.
Таумасит $2[Ca_3H_2(CO_3, SO_4)SiO_3 \cdot 13H_2O]$	*Welin E.*, 1957. Arkiv Min. Geol., **2**, 137.
Тейнеит $4[Cu(Te, S)O_4 \cdot 2H_2O]$	*Zemann A., J.*, 1962. Acta Cryst., **15**, 698.
Тенардит $8[Na_2SO_4]$	*Frevel L. K.*, 1940. Journ. Chem. Phys., 8, 290.
Тешемахерит (синтетич.) $8[(NH_4)HCO_3]$	*Brooks R., Alcock F. C.*, 1950. Nature, **166**, 435.
Термонатрит (синтетич.) $4[Na_2CO_3 \cdot H_2O]$	*Harper J. P.*, 1936. Zeits. Krist., 95, 266.
Тинкальконит $3[Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O]$	*Invers G. A.*, 1948. Estud. Geol. Inst. 'Lucas Mallada, Barcelona', **7**, 27.
Типлеит $2[Na_2B(OH)_4Cl]$	*Fornaseri M.*, 1949. Periodico Min., Roma, **18**, 103. *Ross V., Edwards J. O.*, 1959. Am. Mineral., **44**, 875.
Триппкеит $4[CuAs_2O_4]$	*Zemann J.*, 1951. Tschermaks Min. Petr. Mitt., **2**, 417.
Трифилин $4[Li(Fe^{+2}, Mn)PO_4]$	*Björling C. O., Westgren A.*, 1938. Geol. För. Förh. Stockholm, **60**, 67. *Desteney D.*, 1950. Mém. Soc. Roy. Sci., Liège, [4], **10**, facs. III, 28 pp.
Фармакосидерит $[(H, K)Fe_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6—7H_2O]$	*Zemann J.*, 1948. Tschermaks Min. Petr. Mitt., **1**, 1.
Феррисиклерит $4[(Fe^{+3}, Li, Mn^{+2})PO_4]$	*Björling C. O., Westgren A.*, 1938. Geol. För. Förh. Stockholm, **60**, 67.
Финнеманит $2[Pb_5(AsO_3)_3Cl]$	*Gabrielson O.*, 1955. Arkiv. Min. Geol., **2**, 1.
Флюоборит $2[Mg_3BO_3(F, OH)_3]$	*Takéuchi Y.*, 1950. Acta Cryst., **3**, 208.
Фосгенит $4[Pb_2CO_3Cl_2]$	*Sillén L. G., Pettersson R.*, 1946. Arkiv Kemi, Min., Geol., **21** A, No. 13, 9 pp. *Oftedal I.*, 1945. Norsk. Geol. Tidsskr., **24**, 79.
Фосфоферрит $4[(Fe, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O]$	*Flachsbart I.*, 1960. Fortschr. Min., **38**, 44 (Abstract only).
Фосфофиллит $2[Zn_2(Fe, Mn)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$	*Kleber W., Liebau F., Platkowiak E.*, 1961. Acta Cryst., **14**, 795.
Халькантит $2[CuSO_4 \cdot 5H_2O]$	*Beevers C. A., Lipson H.*, 1934. Proc. Roy. Soc., **146** A, 570. *Bacon G. E., Curry N. A.*, 1962. Proc. Roy. Soc., **266** A, 85.

Халькоменит (синтетич.) $4[CuSeO_3 \cdot 2H_2O]$	*Gattow G.*, 1958. Acta Cryst., **11**, 377.
Харлбутит $4[CaBe_2(PO_4)_2]$	*Бакакин В. В., Кравченко В. Б., Белов Н. В.*, 1960. ДАН СССР, **129**, 1155.
Шортит $2[Na_2Ca_2(CO_3)_3]$	*Wickman F. E.*, 1949. Arkiv Min. Geol., **1**, 95.
Штоттит $4[Fe^{+2}, Ge(OH)_6]$	*Strunz H., Giglio M.*, 1961. Acta Cryst., **14**, 205.
Шультенит $2[(PbHAsO_4]$	*Claringbull G. F.*, 1950. Mineral. Mag., **29**, 287.
Эосфорит $8[(Mn, Fe)AlPO_4(OH)_2 \cdot H_2O]$	*Hanson A. W.*, 1960. Acta Cryst., **13**, 384.

ЛИТЕРАТУРА

Beevers C. A., 1946. Mineral. Mag., **27**, 254.
Bragg W. L., 1914. Proc. Roy. Soc., **A89**, 468.
Bragg W. L., 1924. Proc. Roy. Soc., **A105**, 16.
Bragg W. L., 1924. Proc. Roy. Soc., **A105**, 370.
Brasseur H., Toussaint J., 1938. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, **7**, 213.
Brasseur H., 1932. Zeits. Krist., **82**, 195.
Chao E. C. T., Fahey J. J., Littler Janet, Milton D. J., 1962. Journ. Geophys. Research, **67**, 419.
Christ C. L., Clark Joan R., Evans H. T., 1958. Acta Cryst., **11**, 761.
Claringbull G. F., Hey M. H., 1952. Mineral. Mag., **29**, 847.
Dickson E. C. S., Binks W., 1926. Phil. Mag., **2**, 114.
Fang J. H., Hewnham R. E., 1965. Mineral. Mag., **34**, 196.
Frondel C., Strunz H., 1960. N. Jahrb. Min. Abt. A, Monatshefte, No. 6, 138.
Gattow G., Zemann J., 1958. Acta Cryst., **11**, 866.
Ghose S., 1963. Acta Cryst., **16**, 124.
Heritsch H., 1938. Zeits. Krist., **99**, 466.
Hoehne E., 1961. Fortschr. Min., **39**, 347.
Ito T., Morimoto N., Sadanaga R., 1951. Acta Cryst., **4**, 310.
James R. W., Wood W. A., 1925. Proc. Roy. Soc., **A109**, 598.
Jong W. F., de, Bouman J., 1938. Zeits. Krist., **100**, 275.
Kokkoros P., 1937. Zeits. Krist., **96**, 417.
Mehmel M., 1931. Zeits. Phys. Chem., **B15**, 223.
Morimoto N., 1956. Min. Journ. (Japan), **2**, 1.
Náray-Szabó St., 1930. Zeits. Krist., **75**, 387.
Sillén L. G., Nylander A. L., 1943. Arkiv Kemi, Min., Geol., **17A**, No. 4, 27 pp.
Strunz H., 1957. Mineralogische Tabellen, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
Terpstra, 1937. Zeits. Krist., **97**, 229.
Vegard L., 1926. Phil. Mag., **1**, 1151.
Vergnoux A. M., Ginouvès M. F., 1955. Nouvo Cim., **2**, 807.
Walitzi E. M., 1963. Tschermaks Min. Pet. Mitt., **8**, 614.
Wasastjerna J. A., 1926. Phil. Mag., **2**, 992.
Wasastjerna J. A., 1955. Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math., **2**, No. 26.
Wells A. F., 1951. Acta Cryst., **4**, 200.
Wooster W. A., 1936. Zeits. Krist., **94**, 375.
Zachariasen W. H., 1930. Zeits. Krist., **73**, 141.
Zachariasen W. H., 1931. Zeits. Krist., **76**, 289.
Zachariasen W. H., Plettinger H. A., Marezio M., 1963. Acta Cryst., **16**, 1.

ГЛАВА 8

Структура силикатов

ВВЕДЕНИЕ

К силикатам относится около четверти всех минералов. Земная кора на девять десятых состоит из различных силикатов. Их кристаллическая структура явилась предметом многочисленных исследований; наиболее важные представители этой группы минералов будут рассмотрены в следующих главах настоящей книги.

До фундаментальных исследований структуры силикатов были сделаны попытки классифицировать эти минералы, основываясь на типе их кислотного радикала, как это принято для других солей неорганических кислот. Такого рода классификации обладали существенными недостатками. После проведения многочисленных рентгеноструктурных исследований оказалось, что основу структуры силикатов составляет скелет из кремнекислородных групп с очень сильными связями Si — O внутри последних. Современные классификации силикатов основываются на типах их кремнекислородных скелетов.

Во многих силикатах кремний в той или иной степени может замещаться алюминием, причем в минерале изменяется соотношение между кремнием и кислородом. При рассмотрении структуры таких алюмосиликатов целесообразно объединять алюминий с кремнием, считая, что оба эти элемента вместе с кислородом образуют основу структуры. Поэтому ниже при описании типов расположения атомов кремния в кристаллических структурах подразумевается, что часть кремния может быть заменена алюминием.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ КРЕМНИЯ И КИСЛОРОДА В СТРУКТУРАХ СИЛИКАТОВ

Единственным минералом, где кремний находится в шестерной (октаэдрической) координации по отношению к кислороду, является стишовит — модификация кремнезема, устойчивая при очень высоких давлениях (Chao, Fahey, Littler, Milton, 1962). Во всех других изученных силикатных структурах кремний окружен четырьмя атомами кислорода. Форма и размеры кремнекислородного многогранника почти постоянны в различных структурах. Сила связей Si — O настолько велика, что четыре атома кислорода, окружающих кремний, располагаются всегда в вершинах почти правильного тетраэдра; расстояния между атомами кремния и кислорода составляют около 1,6 Å, а между атомами кислорода, образующими один тетраэдр,— 2,7 Å.

Многообразие типов кремнекислородных остовов в структурах силикатов — следствие различных способов сочленения кремнекислородных тетраэдров между собой, причем могут образовываться как бы «поли-

меризованные» группировки. Крайние случаи представлены, с одной стороны, изолированными группами $(SiO_4)^{-4}$, например, в структуре оливина $(Mg, Fe)_2SiO_4$, а с другой — непрерывным трехмерным каркасом из кремнекислородных тетраэдров, в котором каждый тетраэдр связан всеми своими вершинами с четырьмя другими соседними тетраэдрами (фиг. 61). В последнем случае каждый атом кислорода принадлежит одновременно двум атомам кремния и отношение кислород — кремний уменьшается до определяемого формулой SiO_2. В общем можно сказать, что если отношение кислорода к кремнию в минерале больше или равно 4 : 1, то в структуре образуются изолированные группы SiO_4. При величине этого отношения 2 : 1 формируется чистый кремнезем с каркасной структурой. Промежуточные величины этого отношения приводят к возникновению различных типов сочленения кремнекислородных тетраэдров. Изолированные тетраэдры и трехмерный каркас представляют собой предельные случаи.

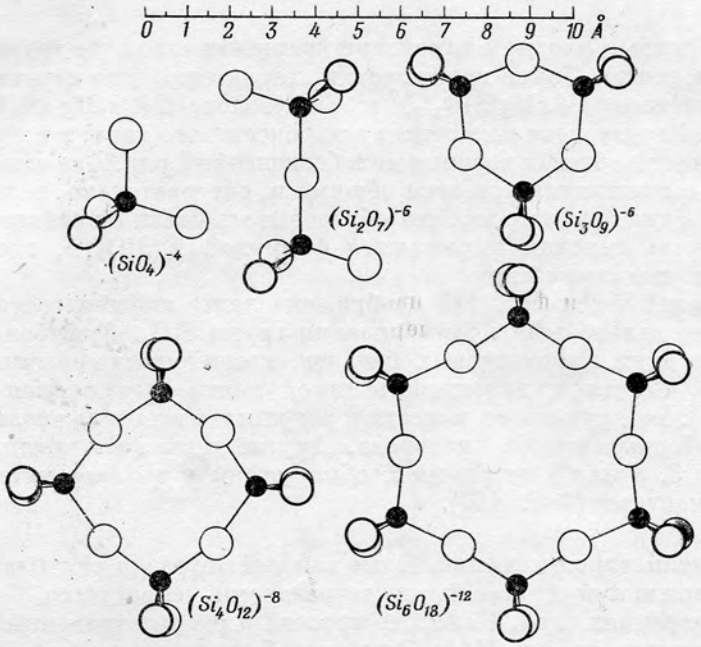
Силикаты классифицируются по типу сочетаний в их структурах кремнекислородных тетраэдров.

Изолированные группы $(SiO_4)^{-4}$. Минералы с изолированными группами $(SiO_4)^{-4}$ называются также ортосиликатами. К ним относятся оливин, $(Mg, Fe)_2SiO_4$, гранат, $CaAl_2(SiO_4)_3$, фенакит, Be_2SiO_4, циркон, $ZrSiO_4$. В структуре этих минералов каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода; кремнекислородные группы не имеют общих атомов. Поэтому лишь половина отрицательной валентности кислорода (—2) насыщается в самом тетраэдре и остающаяся валентность (—1) должна быть компенсирована другими металлическими катионами.

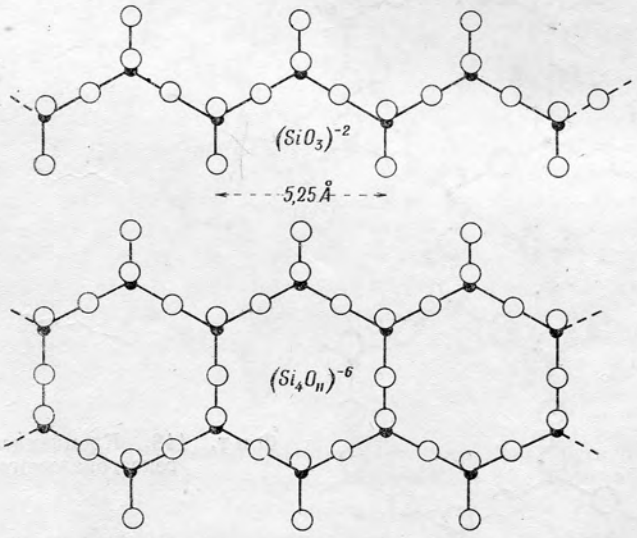
Изолированные сложные кремнекислородные группировки. Тетраэдры могут попарно соединяться одной общей вершиной, образуя группировку состава $(Si_2O_7)^{-6}$. При этом общий для двух тетраэдров атом кислорода связывается с двумя атомами кремния и в структурах минералов такие атомы не входят в координационные многогранники других катионов. Тройки атомов О, располагающиеся на противоположных концах группировки, имеют свободные заряды (—1), так как каждый из них соединен лишь с одним атомом кремния. С помощью таких кислородных атомов кремнекислородные группировки связываются с катионами, образуя кристаллическую структуру.

Другой тип кремнекислородных сложных группировок образуется, когда три тетраэдра соединяются в кольцо, как, например, в структуре редкого минерала бенитоита, $BaTiSi_3O_9$. Шестичленные кольца обнаружены в структуре берилла, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, а четырехчленные недавно установлены в структуре аксинита. Четырехчленные кольца из SiO_4-тетраэдров могут быть условно выделены в структурах полевых шпатов и некоторых цеолитов; но в этих минералах кольца связаны между собой алюмокислородными тетраэдрами в непрерывный трехмерный каркас; кольца могут рассматриваться в этом случае как фрагменты каркаса.

Указанные типы изолированных сложных кремнекислородных группировок показаны на фиг. 116. Они подобны обычным кислотным радикалам и в структурах соединяются между собой только с помощью катионов. Валентность каждой отдельной группировки определяется числом таких входящих в нее атомов кислорода, которые связаны лишь с одним атомом кремния (фиг. 116).



Ф и г. 116. Формы изолированных кремнекислородных группировок.

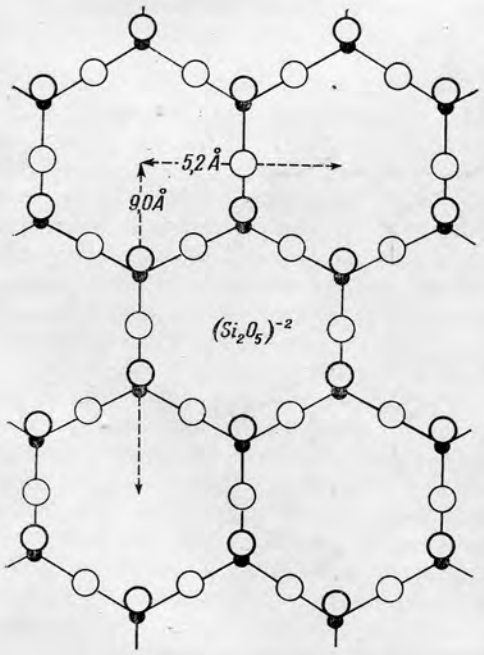


Ф и г. 117. Формы кремнекислородных цепочек и лент

Бесконечные в одном измерении кремнекислородные группировки — цепочки и ленты. Такие группировки характерны для структур пироксенов, например $CaMg(SiO_3)_2$, и амфиболов ($2[Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2]$) (фиг. 117). Вверху показана цепочка пироксенового типа, в которой тетраэдры соединены общими вершинами в бесконечный ряд. Два атома каждого тетраэдра оказываются при этом общими и, следовательно, валентнонасыщенными, а два других способны образовывать связи с катионами. Состав и валентность цепочки выражаются формулой $n\,(SiO_3)^{-2}$, где индекс n обозначает полимеризацию.

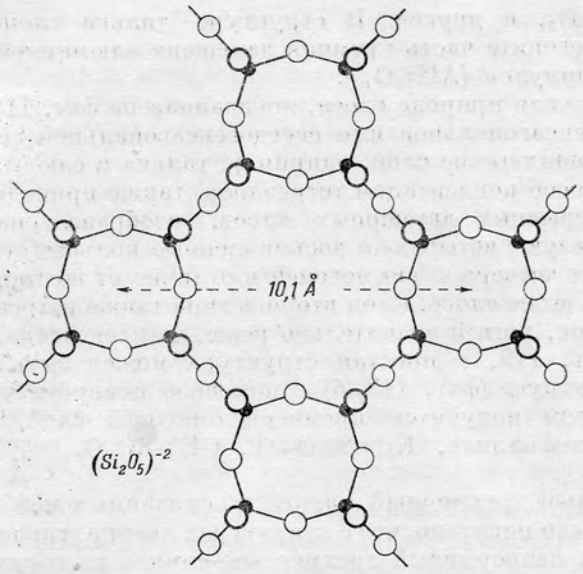
В нижней части фиг. 117 изображена лента амфиболового типа, где имеет место дальнейшая полимеризация групп SiO_4. Амфиболовая лента состоит из двух пироксеновых цепочек, соединенных общими атомами кислорода. Состав и валентность такой ленты выражаются формулой $n\,(Si_4O_{11})^{-6}$, которую легко вывести в результате подсчета числа разделяемых и свободных атомов кислорода. Другие типы лент, звенья которых состоят из 3, 5 или 7 тетраэдров, обнаружены в волластоните, родоните и пироксмангите (фиг. 167).

Кремнекислородные слои. Если каждый тетраэдр связывается тремя своими вершинами с соседними тетраэдрами, образуется бесконечный в двух измерениях слой. Наиболее простой и распространенный тип такого слоя показан на фиг. 118. Он может быть получен, если бесконечно

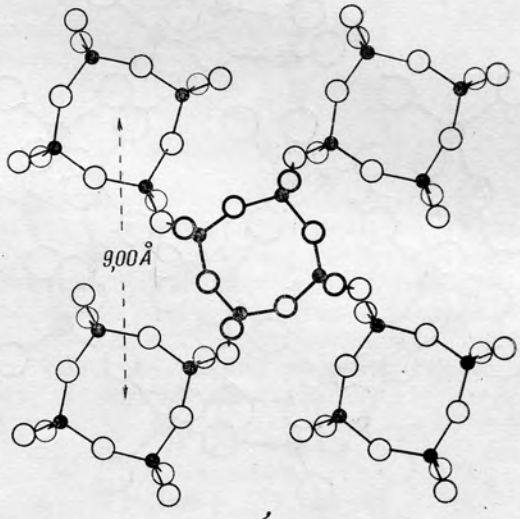


Фиг. 118. Кремнекислородный слой гексагонального типа.

продолжать тот же процесс объединения пироксеновых цепочек, что и при переходе от пироксенов к амфиболам. В результате возникает вязь из гексагональных петель, напоминающая проволочную сетку. На каждый тетраэдр в этом случае приходится по три разделяемых двумя тетраэдра-



а



б

Ф и г. 119. Кремнекислородные слои тетрагонального типа.
а — идеализированный слой; *б* — слой, обнаруженный в структуре апофиллита.

ми и по одному свободному атому кислорода. Поэтому состав и валентность такого слоя в целом выражаются формулой

$$n^2\left(\mathrm{Si}+\mathrm{O}+\frac{3}{2}\,\mathrm{O}\right)^{-},\ \text{или}\ n^2(\mathrm{Si_2O_5})^{-2},$$

где n^2 указывает на полимеризацию в двух измерениях.

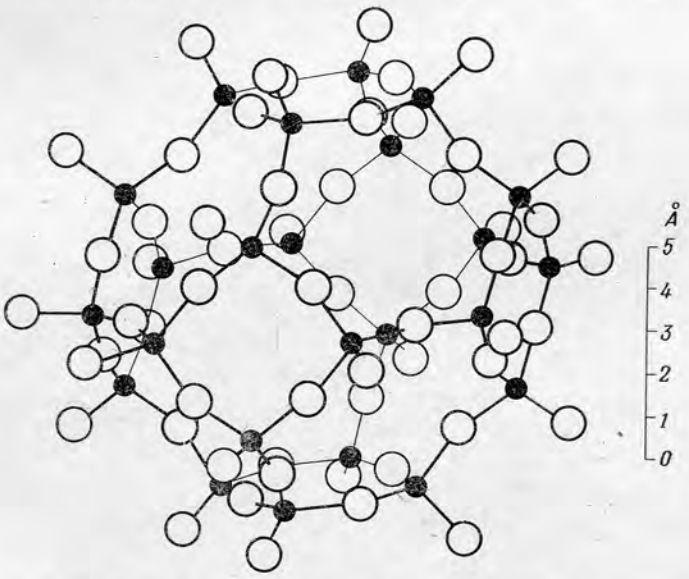
Слои такого типа составляют основу структур многочисленных слоистых минералов, таких, как флогопит, $\mathrm{KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2}$, тальк,

$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$, и другие. В структуре талька слои имеют состав (Si_4O_{10}); во флогопите часть кремния замещена алюминием и состав слоя выражается формулой $(AlSi_3O_{10})$.

Гексагональная природа слоев, показанная на фиг. 118, находит свое отражение в гексагональной или псевдогексагональной симметрии минералов, содержащих такие слои, например, талька и слюды.

Другой способ конденсации тетраэдров, также приводящий к возникновению непрерывных двумерных слоев, изображен на фиг. 119, *а*. Тетраэдры образуют четырех- и восьмичленные кольца; структура в этом случае обладает четверной симметрией в отличие от шестерной симметрии рассмотренных выше слоев. Слои второго типа также встречаются в структурах минералов, хотя и значительно реже, чем гексагональные. Изображенная на фиг. 119, *а* простая структура может быть преобразована в более компактную (фиг. 119, *б*) с помощью поворота четырехчленных колец. При этом получится кремнекислородный слой, обнаруженный в структуре апофиллита, $KCa_4Si_8O_{20}(F, OH)\cdot 8H_2O$.

Непрерывный трехмерный каркас из связанных между собой тетраэдров. Выше было показано, что в структурах кварца, тридимита и кристобалита имеется непрерывный трехмерный каркас из соединенных между



Фиг. 120. Один из типов трехмерного кремнекислородного каркаса (ультрамарин).

собой кремнекислородных тетраэдров. Каждый атом кислорода в этом случае связан с двумя атомами кремния, и поэтому такой каркас в целом является валентнонасыщенным. Однако если часть четырехвалентного кремния заменить трехвалентным алюминием, каркас приобретет некоторую нескомпенсированную отрицательную валентность, которая должна быть насыщена связями с катионами других металлов. Состав такого алюмо-кремнекислородного каркаса, в котором тетраэдрические группы соединяются всеми своими вершинами, выражается формулой $(Si, Al)_nO_{2n}$. Примерами минералов с каркасной структурой могут служить полевые

шпаты [например, альбит, $Na(AlSi_3O_8)$] и цеолиты [например, анальцим, $Na(AlSi_2O_6)\cdot H_2O$].

Можно представить множество типов каркасов из связанных между собой тетраэдров. В качестве примера на фиг. 120 показан фрагмент каркаса, обнаруженного во многих структурах. Наиболее типичной из них является структура ультрамарина, расшифрованная в 1929 г. Джегером. На фиг. 120 изображена комбинация из шестерных и четверных колец, образующих структуру с кубической симметрией. Периферические атомы кислорода, соединяясь со следующими атомами Si и Al, дают бесконечный каркас с формулой n^3 $(AlSiO_4)^-$. Катионы металлов, а также такие компоненты, как Na_2SO_4, $CaSO_4$ и Na_2S_3, располагаются в пустотах каркаса, формируя различные структуры типа ультрамарина.

Классификация Штрунца. Штрунц для различных типов силикатов предложил названия, корни которых взяты из греческого языка. Эти термины получили значительное распространение в ряде стран. Они приведены ниже, хотя в данной книге не используются.

Класс	Характер распределения тетраэдров SiO_4
Незосиликаты	Изолированные группы (SiO_4)
Соросиликаты	Сдвоенные тетраэдры (Si_2O_7)
Циклосиликаты	Кольца (SiO_3)
Иносиликаты	Цепочки: одинарные (SiO_3), двойные (Si_4O_{11})
Филосиликаты	Слои (Si_2O_5)
Тектосиликаты	Каркасы (SiO_2)

РОЛЬ АЛЮМИНИЯ В СИЛИКАТАХ

В формулах всех силикатов нужно четко различать два типа атомов алюминия: 1) атомы, находящиеся в структуре в тетраэдрическом окружении и играющие ту же роль, что и атомы кремния, и 2) атомы алюминия в шестерной координации, играющие в структуре ту же роль, что и магний или железо. Такое разделение атомов алюминия на два типа по их роли в структуре — ценный вклад рентгеноструктурного анализа в химию минералов; оно существенно упростило формулы и раскрыло природу изоморфных замещений в силикатах [1].

ЛИТЕРАТУРА

Chao E. C. T., Fahey J. J., Littler Janet, Milton D. J., 1962. Journ. Geophys. Research, **67**, 419.

[1] Следует отметить, что двойственную роль алюминия в силикатах впервые отметил В. И. Вернадский еще в 1891 г. (см. Вернадский В. И. «О группе силлиманита и о роли глинозема в силикатах». Bull. Soc. des Naturalistes de Moscow. Москва, 1891). — *Прим. ред.*

ГЛАВА 9

Силикаты, содержащие изолированные группы SiO_4

ГРУППА ОЛИВИНА

Взаимоотношения минералов группы оливина были впервые выявлены Ринном (Rinne, 1924), а также Ринном, Леонардтом и Хентшелом (Rinne, Leonardt, Hentschel, 1924). Эти минералы имеют следующие параметры решеток:

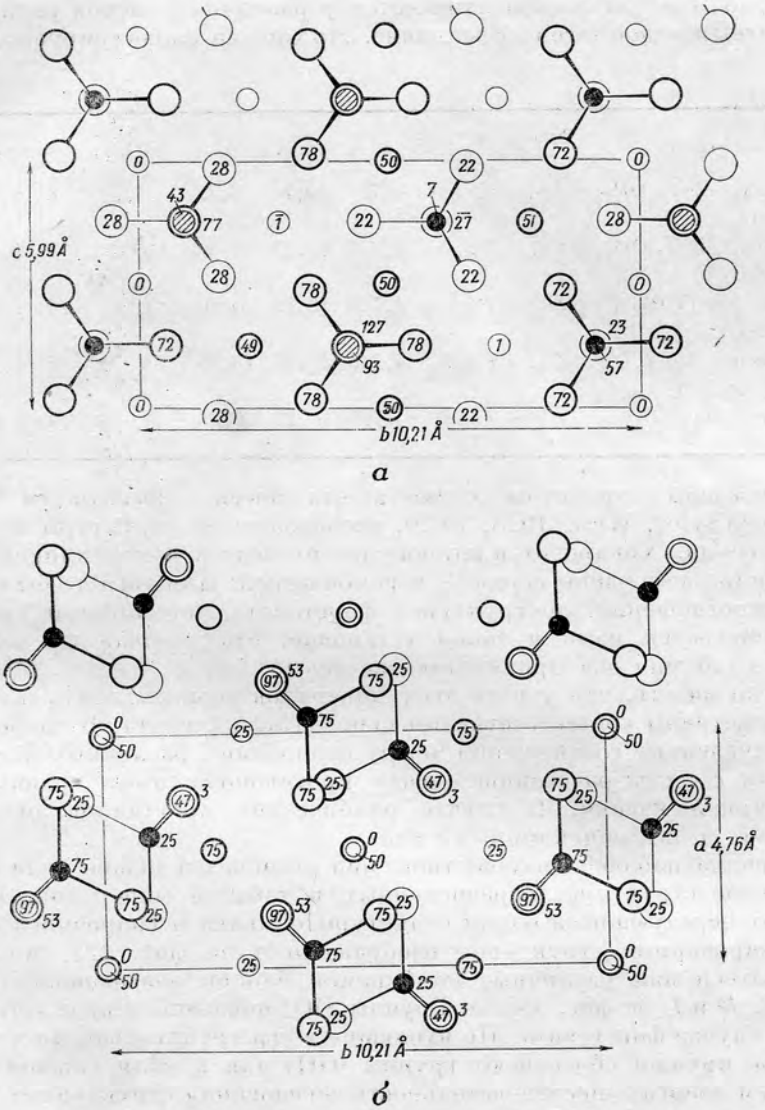
Группа оливина	Ромбическая сингония, $D_{2h}^{16} = Pbnm$, $Z = 4$		
	a, Å	b, Å	c, Å
Форстерит, Mg_2SiO_4	4,76	10,21	5,98
Фаялит, Fe_2SiO_4	4,80	10,59	6,16
Тефроит, Mn_2SiO_4	4,87	10,64	6,23
Монтичеллит, $CaMgSiO_4$	4,82	11,08	6,37

Промежуточные члены серии форстерит — фаялит, $(Mg, Fe)_2SiO_4$, называются оливинами. Структура богатого магнием оливина состава $9Mg_2SiO_4 \cdot Fe_2SiO_4$ была впервые определена Брэггом и Брауном (Bragg, Brown, 1926). Позже в работах Белова с соавторами (Белов, Белова, Андрианова, Смирнова, 1951), Кандлина и Дэвиса (Candlin, Davis, личное сообщение), а также Гиббса (Gibbs, 1963) была уточнена структура форстерита и установлены величины межатомных расстояний Si — O (от 1,62 до 1,63 Å) и Mg — O (от 2,07 до 2,17 Å).

Структура форстерита показана на фиг. 121 в проекциях на (100) и на (001). Важнейшие особенности структуры: а) расположение атомов кислорода приблизительно по двум слоям, параллельным (100), причем характер распределения атомов близок к гексагональной плотнейшей упаковке; б) окружение каждого атома кремния (они зачернены или заштрихованы на фиг. 121) тетраэдрической группой из четырех атомов кислорода; в) окружение каждого атома магния (маленькие белые кружки) шестью атомами кислорода, располагающимися по вершинам октаэдра

Отметим, что атомы магния занимают положения двух геометрически различных типов — одни нахоятся на высотах 0 и 50, другие — 25 и 75 (фиг. 121, *б*). Кроме того, вершины тетраэдров SiO_4 направлены поочередно в противоположные стороны как вдоль оси a, так и вдоль оси b в соответствии с голоэдрической симметрией.

Монтичеллит, $CaMgSiO_4$. Браун и Уэст (Brown, West, 1927) установили, что в монтичеллите по сравнению с форстеритом половина атомов магния заменена атомами кальция. Кальцием замещаются только атомы магния, располагающиеся на фиг. 121, *б* во второй позиции (25, 75). В рассмотренных структурах атомы железа могут без ограничений замещать атомы магния, так как катионы Fe^{+2} и Mg^{+2} имеют близкие ионные радиусы.



Ф и г. 121. Структура форстерита, Mg_2SiO_4.

а — проекция на (100); *б* — проекция на (001). Бо́льшими кружками обозначены атомы кислорода, средними по размеру кружками — атомы магния, черными и заштрихованными кружками — атомы кремния. Линиями показаны связи Si — O в тетраэдрах SiO (по данным Дэвиса).

СЕРИЯ ХОНДРОДИТА

Члены серии хондродита интересны в том отношении, что они образуют морфотропный ряд. Морфотропные соотношения между ними были впервые выявлены Пенфилдом и Хоу (Penfield, Howe, 1894), а позже рассматривались Поупом и Барлоу (Pope, Barlow, 1906) в качестве одного из доказательств их теории упаковок в кристаллических структурах. Отношение периодов по двум осям ячейки у членов этой серии постоянно, тогда

как период по третьей оси изменяется у различных членов ряда, оставаясь кратным одной и той же величине. Это хорошо иллюстрируется табл. 5,

Таблица 5

Кристалл	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	α	c', Å	Z
Норбергит, $Mg(F, OH)_2 \cdot Mg_2SiO_4$	$D_{2h}^{16} = Pbnm$	4,70	10,2	8,72		$6 \times 1{,}453$	4
Хондродит, $Mg(F, OH)_2 \cdot 2Mg_2SiO_4$	$C_{2h}^{5} = P2_1/b$	4,733	10,27	7,87	109°2′	$5 \times 1{,}488$	2
Гумит, $Mg(FOH)_2 \cdot 3MgSiO_4$	$D_{2h}^{16} = Pbnm$	4,738	10,23	20,86		$14 \times 1{,}490$	4
Клиногумит, $Mg(F, OH)_2 \cdot 4Mg_2SiO_4$	$C_{2h}^{5} = P2_1/b$	4,745	10,27	13,68	100°50′	$9 \times 1{,}492$	4
Форстерит, Mg_2SiO_4	$D_{2h}^{16} = Pbnm$	4,755	10,21	5,98		$4 \times 1{,}495$	4

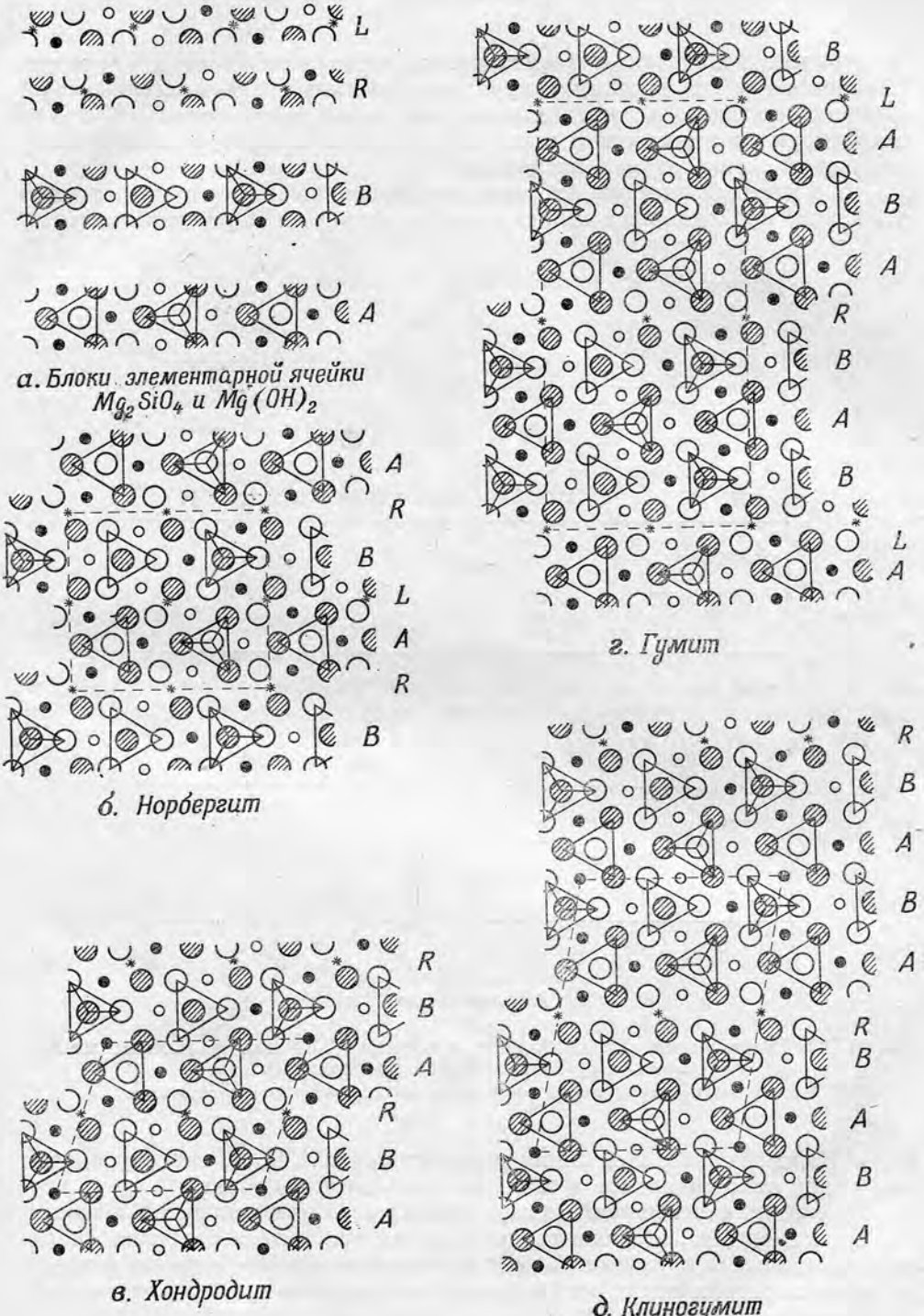
где приведены параметры элементарных ячеек, по данным Тейлора и Уэста (Taylor, West, 1928, 1929), исследовавших структуры минералов данной серии. Хондродит и клиногумит относятся к моноклинной сингонии, а остальные члены серии — к ромбической. Для того чтобы показать их взаимоотношения со структурой форстерита, моноклинные кристаллы рассматриваются нами в такой установке, что двойная ось совпадает с осью a (обычно она принимается за ось b).

Легко видеть, что у всех этих минералов периоды вдоль осей a и b почти идентичны соответствующим периодам форстерита. В графе c' приведены численные соотношения между периодами c различных минералов; при этом c' есть расстояние между противоположными гранями (001) элементарной ячейки. В случае ромбических кристаллов оно равно периоду c, а для моноклинных $c \sin\alpha$.

Причина наблюдаемых соотношений становится ясной, если проанализировать структуры перечисленных в табл. 5 минералов. Все они содержат чередующиеся блоки структуры оливина и гидроокиси магния. Идеализированные структуры, изображенные на фиг. 122, могут рассматриваться как различные комбинации блоков, обозначенных буквами A, B, R и L на фиг. 122, *а*. Группы SiO_4 показаны в виде тетраэдров, как и в случае форстерита. Не входящие в эти группы светлые и заштрихованные кружки обозначают группы (OH) или F. Для каждой ячейки мы можем записать последовательность чередования структурных элементов следующим образом:

	Число слоев атомов кислорода, параллельных (001), приходящихся на элементарную ячейку
Оливин *AB.AB.AB*	4
Норбергит *ALBR·ALBR*	6
Хондродит *BRA·BRA*	5
Гумит *BABRABAL·BABRABAL*	14
Клиногумит *ABRAB·ABRAB*	9

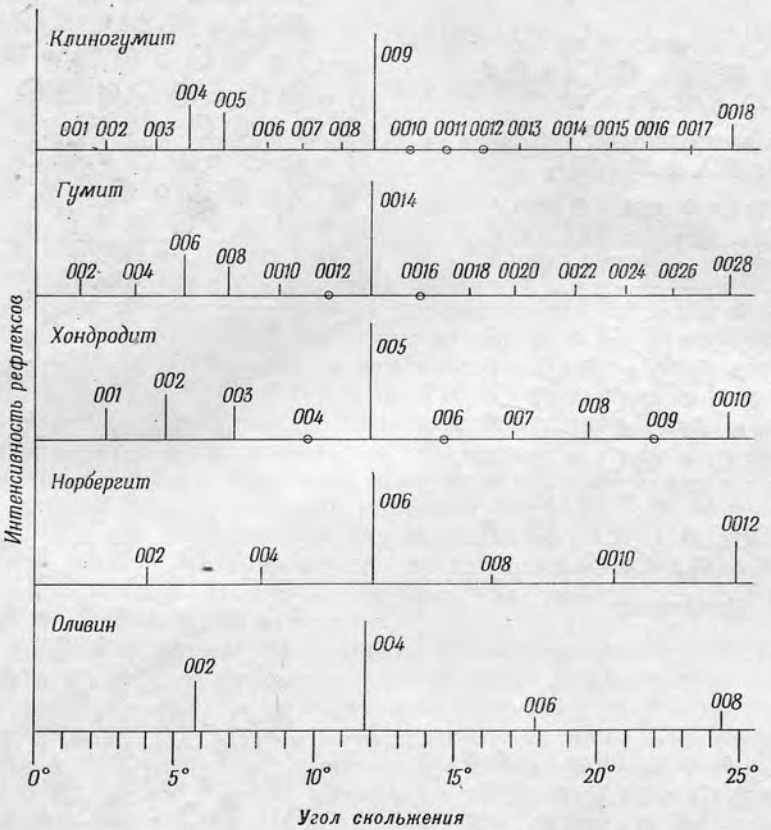
Так как соседние блоки структуры должны быть подогнаны друг к другу, то за B должно следовать R, за A — L, а A и B должны чередоваться. Элементарные ячейки показаны на рисунках таким образом, что



Ф и г. 122. Структуры минералов серии хондродита в проекции на (100).
Для удобства сопоставления с оливином двойные оси моноклинных членов серии приняты за оси *a*. Оси *b* во всех случаях направлены горизонтально.

их вершины находятся в геометрически идентичных точках структур. Становится ясным, почему хондродит и клиногумит относятся к моноклинной сингонии, а остальные минералы — к ромбической. В основе всех структур лежит одна и та же оливиновая гексагональная плотнейшая упаковка атомов кислорода.

В последней колонке таблицы приведено число слоев кислородной упаковки, приходящихся на одну элементарную ячейку и параллельных



Ф и г. 123. Рентгеновские отражения от плоскости (001) для различных членов серии хондродита, а также для оливина.
Высота вертикальных линий пропорциональна интенсивности отражения.

(001). Каждый такой слой имеет толщину около 1,49 Å, поэтому значения c' для всех минералов в табл. 5 кратны этой величине.

Сложность соотношений между длинами осей для различных минералов данной группы, а также развитие на их кристаллах большого числа различных граней приводили в прошлом к значительной путанице в выборе кристаллографических осей и затрудняли правильную идентификацию этих минералов.

Минералы могут быть с успехом диагностированы рентгенографическим методом, так как серия отражений от плоскости (001) однозначно связана с величиной периода вдоль оси c в структуре. Серии отражений приведены на фиг. 123. Самая сильная линия всегда соответствует такому

порядку отражения, для которого все кислородные слои рассеивают в фазе. Порядок отражения характерен для каждого минерала.

Нет никаких оснований отрицать возможность существования других членов данной серии с еще бо́льшим числом слоев Mg_2SiO_4 на элементарную ячейку, таких, как $Mg(OH)_2 \cdot 5Mg_2SiO_4$ и $Mg(OH)_2 \cdot 6Mg_2SiO_4$. Возможно, что они будут обнаружены среди минералов с низким содержанием $Mg(OH)_2$.

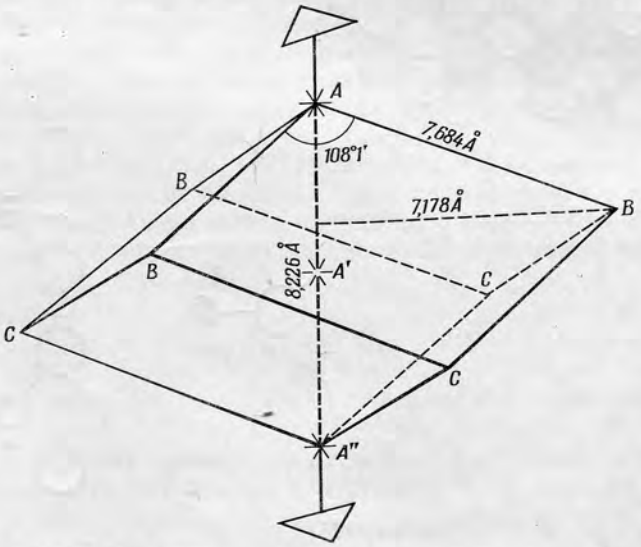
ФЕНАКИТ И ВИЛЛЕМИТ

Фенакит, Be_2SiO_4, и виллемит, Zn_2SiO_4, имеют одинаковую симметрию, характеризующуюся наличием лишь гройных осей и центров симметрии. Они цринадлежат к одной пространственной группе. Структуры этих минералов изучены Брэггом и Захариазеном (Bragg, Zachariasen, 1930); в основе структур лежит ромбоэдрическая пространственная решетка.

Ромбоэдрическая сингония, $C_{3i}^2 = R\bar{3}$, $Z = 6$

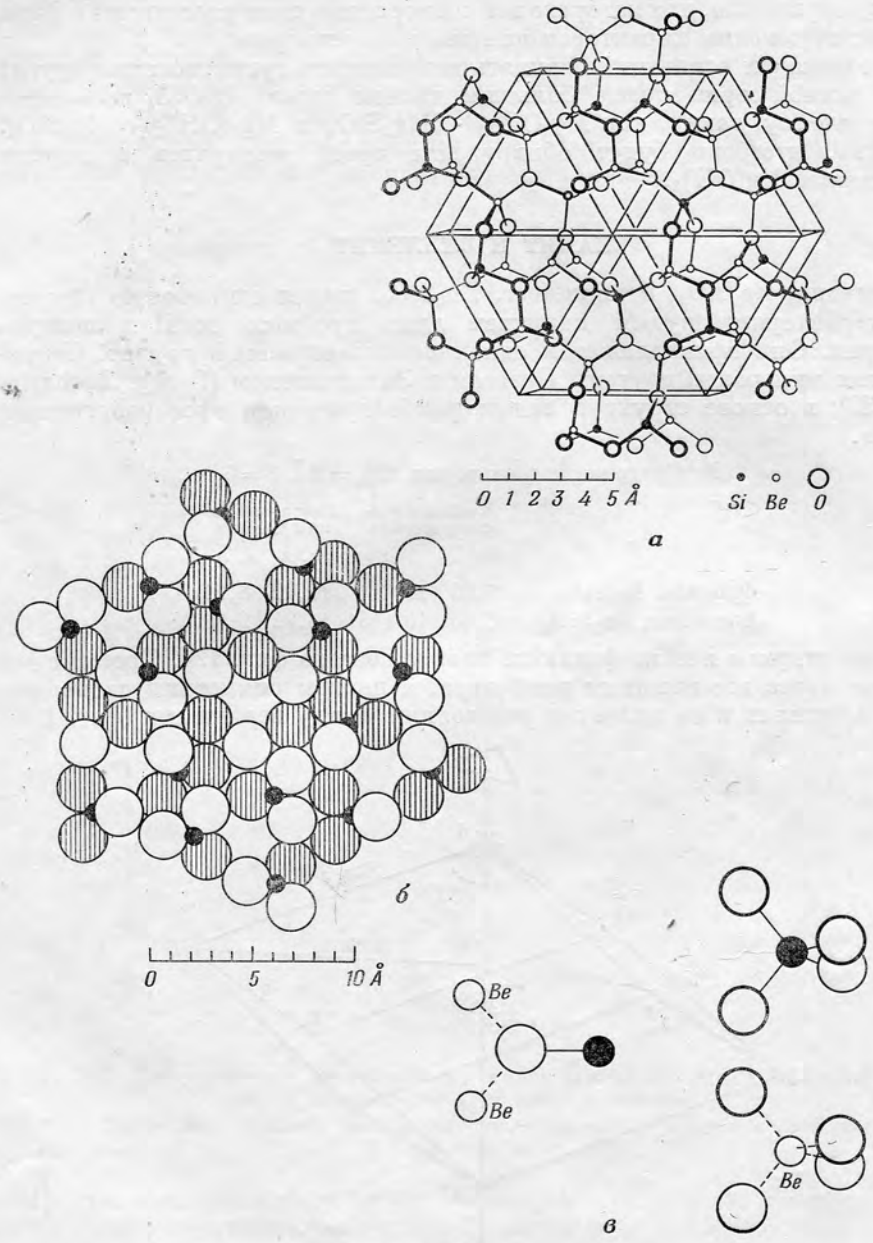
	Ромбоэдрическая ячейка		Гексагональная ячейка	
	a, Å	α	a, Å	c, Å
Фенакит, Be_2SiO_4	7,68	108°1′	12,42	8,21
Виллемит, Zn_2SiO_4	8,63	107°45′	13,92	9,32

Элементарная ячейка фенакита изображена на фиг. 124. Тройные оси проходят через все вершины ромбоэдра, а центры симметрии располагаются в вершинах и на половине расстояния между вершинами (фиг. 124).



Ф и г. 124. Элементарная ячейка фенакита, Be_2SiO_4.

Так как минерал имеет большую и непрямоугольную элементарную ячейку, структуру трудно изобразить на рисунке. Однако принцип построения структуры весьма прост; его легко понять при рассмотрении объемной модели. Структура образована связанными между собой тетраэдрами, центры которых заняты атомами кремния и бериллия. Каждый кислород



Фиг. 125.

а — фрагмент структуры фенакита (Strukturberichte); *б* — характер упаковки атомов кислорода в структуре фенакита; *в* — характер окружения атомов кислорода, кремния и бериллия.

независимых групп SiO_4 принимает также участие в образовании двух соседних тетраэдров вокруг атома бериллия. Таким образом, каждый атом кремния, так же как и каждый атом бериллия, окружен четырьмя атомами кислорода. Все атомы кислорода связаны с двумя атомами бериллия и с одним атомом кремния, расположенными по вершинам почти равно-

стороннего треугольника. Описанные пространственные соотношения изображены на фиг. 125, *а*, где показана перспективная схема значительной части структуры. На фиг. 125, *б* изображено сечение структуры плоскостью, перпендикулярной тройной оси и проходящей через центр элементарной ячейки. Видны два слоя атомов кислорода и характер укладки в данной структуре троек SiO_4-тетраэдров вокруг тройных осей. На этой фигуре атомы бериллия не показаны. Структура фенакита представляет собой хороший пример часто встречающегося несоответствия между кристаллографической сложностью минерала и простотой принципа построения его структуры. Все тетраэдрические кислородные группы вокруг Si и Be имеют одинаковую форму, так же как и все треугольные группы Si, Be, Be вокруг O (фиг. 125, *в*). Они все одинаково соединены между собой. Тем не менее элементарная ячейка минерала весьма велика и обладает низкой симметрией.

Атомы бериллия в окружении четырех атомов кислорода обнаружены также в структурах BeO, $BeAl_2O_4$ и $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Ионные радиусы Zn^{+2} и Mg^{+2} близки между собой, и в соединениях, содержащих комплексные анионы (но не SiO_4^{-4}), а также в основных солях Zn^{+2}, как и Mn^{+2}, находится в октаэдрической координации. Поэтому можно было ожидать, что виллемит, Zn_2SiO_4, по своей структуре окажется сходным с форстеритом. Однако исследования Брэгга и Захариазена (Bragg, Zachariasen, 1930) показали, что виллемит имеет такую же структуру, как и фенакит, с тетраэдрической координацией атомов цинка. Благодаря замене Be в фенаките на более крупный атом Zn в виллемите происходит некоторое «разбухание» структуры. Атомы цинка в тетраэдрической координации обнаружены также в структурах ZnO (цинкита) и $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ (гемиморфита).

Искусственные соединения Li_2BeF_4, Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 по своей структуре подобны фенакиту (Zachariasen, 1926). Данный структурный тип широко распространен среди соединений, структура которых построена из тетраэдров, соединенных таким образом, что каждая вершина является общей для трех соседних тетраэдров.

Предполагалось, что диоптаз, $Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$, имеет формулу H_2CuSiO_4. Готфрид (Gottfried, 1927) установил, что по параметрам решетки и пространственной группе диоптаз сходен с фенакитом. Он предположил, что эти минералы должны иметь одинаковую структуру. В дальнейшем было показано, что для структуры диоптаза характерно наличие колец состава Si_6O_{18} (см. стр. 215).

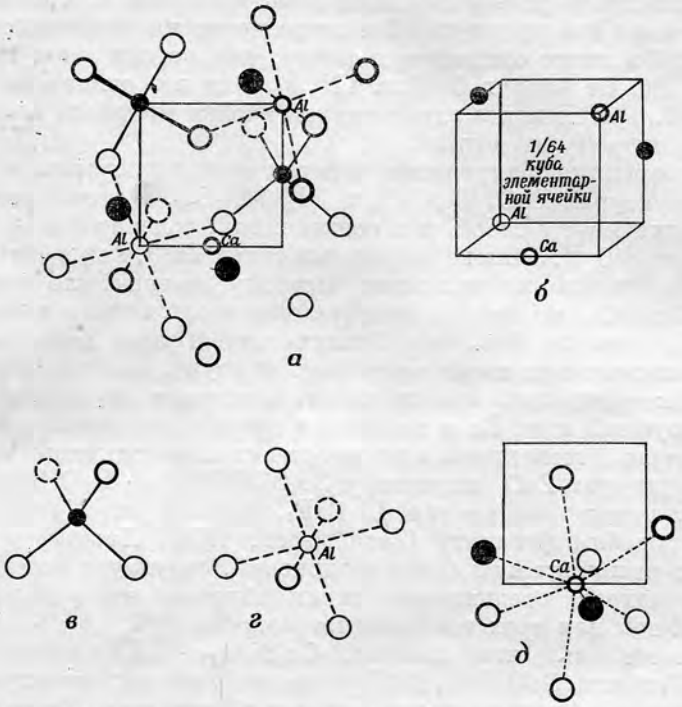
ГРУППА ГРАНАТА

Гранаты представляют собой кубические минералы состава $R^{+2}_3R^{+3}_2(SiO_4)_3$, где R^{+2} = Ca, Mg, Fe^{+2}, Mn; R^{+3} = Al, Fe^{+3}, Cr. Ниже приведены параметры элементарных ячеек различных членов группы граната, измеренные для чистых синтетических соединений.

Группа граната	Кубическая сингония, $O_h^{10} = Ia3d$, Z = 8 a, Å	
Пироп, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	11,459	(Skinner, 1956)
Альмандин, $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	11,526	(Skinner, 1956)
Спессартин, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	11,621	(Skinner, 1956)
Гроссуляр, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	11,851	
Уваровит, $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	12,00	(Geller, Miller, 1959)
Андрадит, $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	12,048	(Skinner, 1956)

Составы природных гранатов варьируют в широких пределах, являясь промежуточными между составами чистых конечных членов, приведенных выше. Бóльшая часть составов попадает в одну из двух серий: гроссуляр-андрадитовую или пироп-альмандин-спессартиновую. Возможно, что между этими сериями непрерывный переход отсутствует.

Структура гранатов была определена Менцером (Menzer, 1926, 1929), который установил, что кубическая элементарная ячейка гранатов содержит восемь формульных единиц состава $R^{+2}_{3}R^{+3}_{2}(SiO_4)_3$.



Ф и г. 126. Фрагмент структуры гроссуляра, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$.

а — проекция на (100); *б* — положения атомов Ca, Al и Si в элементарном кубике, проекция которого дана на фигуре 126, *а*; *в*, *г* — характер окружения атомов Si и Al; *д* — окружение атомов кальция восьмью атомами кислорода.

Из-за больших размеров элементарной ячейки структуру граната трудно изобразить графически. Однако наиболее существенные ее особенности весьма просты. Этот минерал представляет собой великолепный пример различных типов координации атомов в одной и той же структуре.

На фиг. 126 изображена структура гроссуляра, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Куб, показанный на фиг. 126, *б*, имеет ребро $a/4$ и, следовательно, представляет собой одну шестьдесят четвертую часть всей элементарной ячейки. Если ячейку разделить на шестьдесят четыре таких блока, то в двух их вершинах будут находиться атомы алюминия, а атомы кальция и кремния окажутся посредине между ними на ребрах кубиков (фиг. 126, *б*). Не все шестьдесят четыре блока одинаковы, но блок, изображенный на фиг. 126, *а*, дает представление о принципе построения всей структуры. Кремний окружен четырьмя атомами кислорода так, как это показано на фиг. 126, *в*; кремнекислородные тетраэдрические группы не связаны одна с другой. Алюминий находится в шестерной координации (фиг. 126, *г*).

Наконец, каждый атом кальция окружен восьмью атомами кислорода (фиг. 126, *д*). Каждый атом кислорода связан с одним Al, одним Si и двумя Ca. Полная элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Структура характеризуется объемноцентрированной решеткой и содержит непересекающиеся тройные оси. Ее можно рассматривать как каркас из связанных между собой Si-тетраэдров и Al-октаэдров, в пустотах которого располагаются атомы Ca.

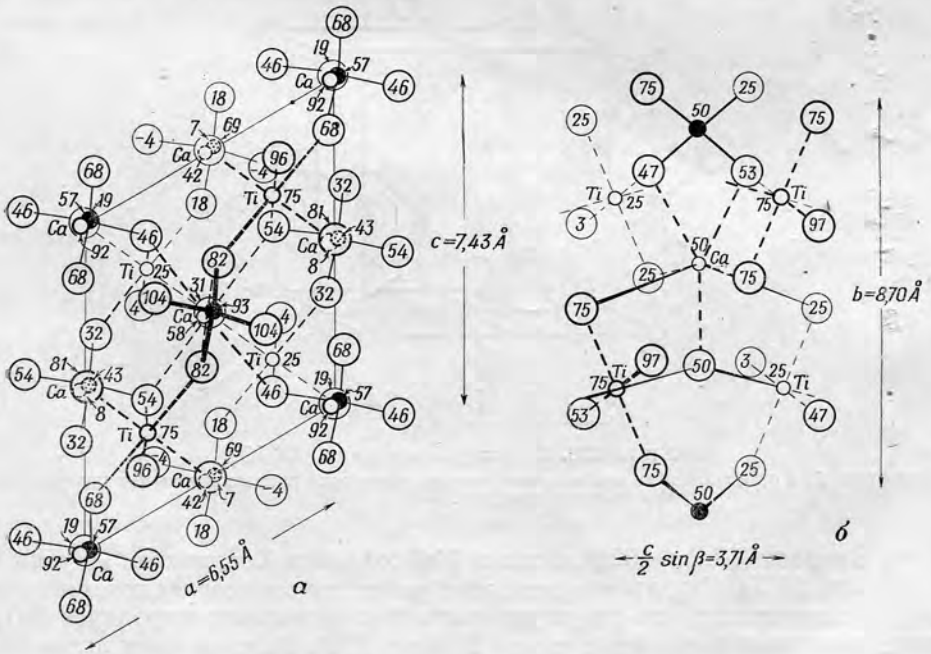
Менцер показал, что *криолитионит*, $Na_3Al_2Li_3F_{12}$, имеет структуру типа граната. Элементарная ячейка этого минерала имеет ребро *a*, равное 12,14 Å.

СФЕН

Сфен, $CaSiTiO_5$, является моноклинным минералом. Его структура изучена Захариазеном (Zachariasen, 1930), который получил следующие параметры:

Сфен, $CaSiTiO_5$	Моноклинный	
$C^5_{2h} = C2/c$	*a* 6,55 Å	
Z = 4	*b* 8,70 Å	β 119°43′
	c 7,43 Å	

Структура сфена в проекции на грань (010) показана на фиг. 127, *а*. По этой проекции несколько трудно составить представление о структуре, так как атомы Ca, Si и один из атомов O расположены на двойных осях



Ф и г. 127. Структура сфена, $CaSiTiO_5$.

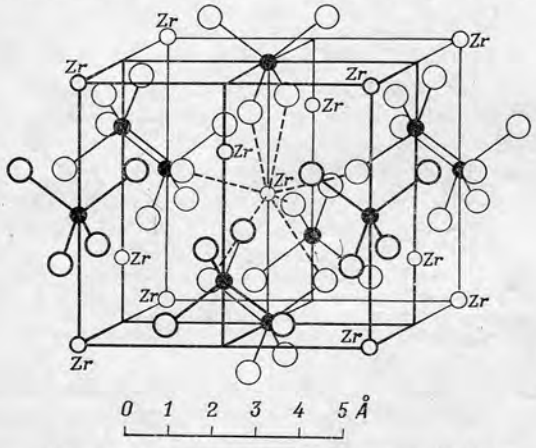
а — проекция структуры на (010). Атомы, перекрывающиеся в данной проекции, симметрично смещены из истинных положений. Заметим, что это сделано не только для Ca и Si, но и для кислорода; *б* — часть структуры, прилегающая к двойной оси, в проекции на плоскость, перпендикулярную *а*. Ясно видны положения атомов кремния в окружении четырех атомов кислорода, атомов титана среди шести атомов кислорода и атомов кальция среди семи атомов кислорода.

и, следовательно, перекрываются в данной проекции. Однако тип координационного окружения Si и Ca можно понять, если принять во внимание координаты атомов вдоль оси b, приведенные на рисунке. В структуре сфена имеются не связанные между собой группы SiO_4, выделенные на рисунке сплошными линиями. Эти группы соединяются через посредство атомов титана (связи показаны пунктирными линиями), каждый из которых находится в окружении шести атомов кислорода, образующих октаэдрическую группу. Атомы Ca окружены семью атомами кислорода. Са-семивершинник показан в центральной части ячейки на фиг. 127, *а*. Положение титана в октаэдрической координации по отношению к кислороду характерно для этого элемента. Структура центральной части элементарной ячейки приведена на фиг. 127, *б* в проекции вдоль оси a, причем ось b лежит в плоскости чертежа (по вертикали). На этом рисунке хорошо видно окружение атомов Si, Ti и Ca.

ЦИРКОН

Циркон, $ZrSiO_4$	Тетрагональный
$D_{4h}^{19} = I4_1/amd$	a 6,61 Å
$Z = 4$	c 6,01 Å

Структура циркона, $ZrSiO_4$, была в общих чертах рассмотрена в 1916 г. Вегардом; считалось, что она аналогична структуре рутила. В дальнейшем циркон исследовался Вегардом (Vegard, 1926), Хасселем (Hassel,



Ф и г. 128. Структура циркона, $ZrSiO_4$.
Связи атома Zr с окружающими его восьмью атомами кислорода показаны только в центральной части рисунка.

1926), Бинксом (Binks, 1926), а также Уайкоффом и Хендриксом (Wyckoff, Hendricks, 1927). Результаты всех этих работ хорошо согласуются между собой и показывают, что структура состоит из отдельных тетраэдров SiO_4, между которыми вкраплены атомы Zr (фиг. 128). Каждый атом циркония окружен восьмью атомами кислорода; на фиг. 128 связи Zr — O показаны только для одного атома Zr, находящегося в центре ячейки. Крстанович (Krstanović, 1958) уточнил структуру циркона; рассчитанные им межатомные расстояния свидетельствуют, что структура циркона значительно более правильна геометрически, чем это представлялось предыдущим

исследователям. Цирконий окружен четырьмя атомами кислорода с расстоянием Zr — O, равным 2,15 Å, и четырьмя другими атомами кислорода с расстоянием Zr — O 2,29 Å. В тетраэдре SiO_4 расстояния Si — O равны 1,61 Å, а расстояния O — O составляют 2,42 Å (2) и 2,73 Å (4).

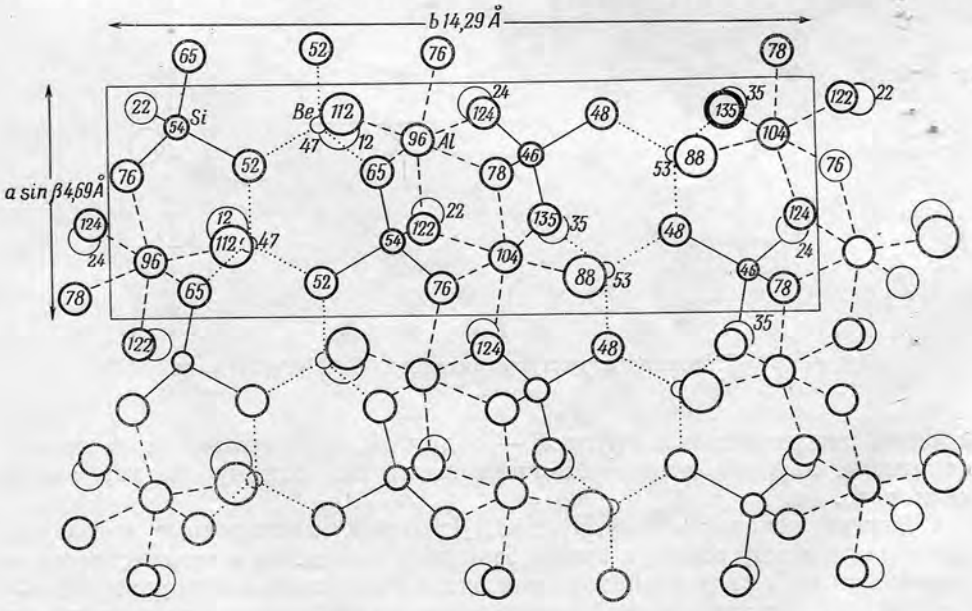
Вегард (Vegard, 1927) установил, что *ксенотим*, YPO_4, по своей структуре является аналогом циркона и имеет параметры элементарной ячейки *a* 6,89 и *c* 6,03 Å. Крстанович уточнил эту структуру и определил межатомные расстояния Y — O, равные 2,32 Å (4) и 2,56 Å (4).

Торит, $ThSiO_4$, а также редкий минерал *коффинит*, $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, относятся к структурному типу циркона. Параметры их элементарных ячеек равны соответственно *a* 7,13, *c* 6,31 Å (для синтетического $ThSiO_4$) и *a* 6,94 *c* 6,31 Å. Торит встречается в природе обычно в метамиктном состоянии.

ЭВКЛАЗ

Эвклаз, $BeAlSiO_4(OH)$	Моноклинный		
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	*a* 4,76 Å		
Z = 4	*b* 14,29 Å	β 100°15′	
	c 4,62 Å		

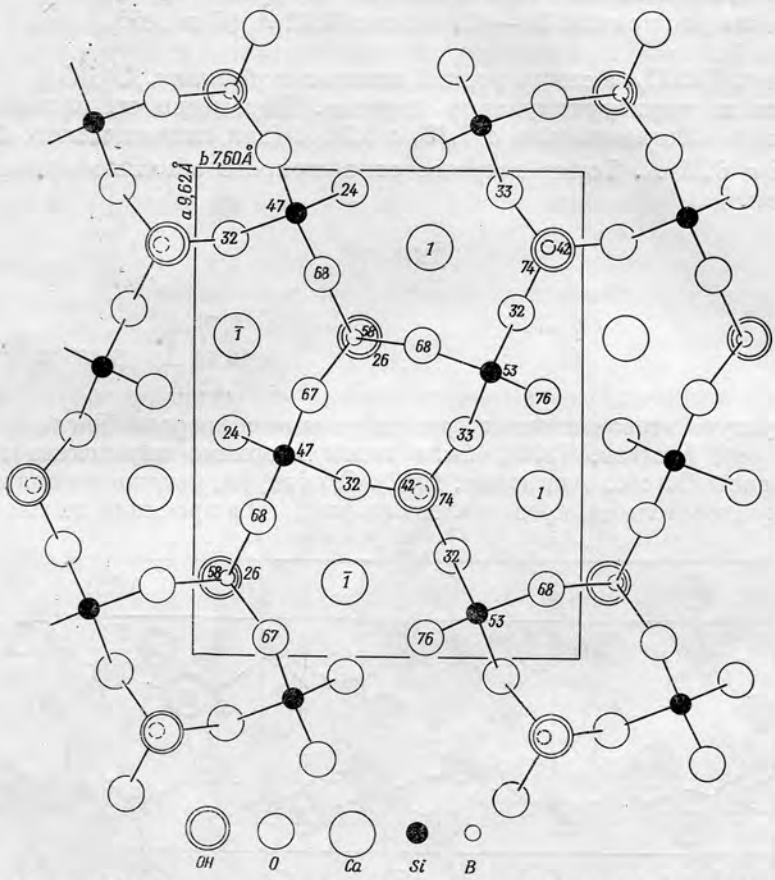
Структура этого минерала, расшифрованная впервые Биско и Уорреном (Biscoe, Warren, 1933), была затем вторично определена Мрозом и Эпплменом (Mrose, Appleman, 1962). Структура, установленная последними исследователями, представлена на фиг. 129 в проекции на плоскость,



Ф и г. 129. Структура эвклаза, $BeAlSiO_4OH$, в проекции на плоскость, перпендикулярную оси *c*.

Цифрами обозначены высоты атомов по отношению к грани (001) элементарной ячейки. Атомы кислорода и группы OH (большие кружки) симметрично смещены из своих истинных положений в тех случаях, когда они перекрываются. Сплошными линиями показаны связи Si — O, пунктирными Al — O(OH), а точечными Be — O.

перпендикулярную оси *c*. Она построена из зигзагообразных цепочек, параллельных оси *a* и имеющих состав $[Be_2(OH)_2(SiO_4)_2]^{-6}$. Эти цепочки связываются алюминиевыми октаэдрами, причем в каждый октаэдр входит пять атомов кислорода и одна гидроксильная группа. Октаэдры также соединяются общими ребрами в зигзагообразные цепочки, параллельные оси *a*. Каждый атом алюминия связан с четырьмя цепочками: двумя общими атомами кислорода с одной цепочкой, одним атомом кислорода



Ф и г. 130. Проекция структуры датолита, $CaBSiO_4(OH)$, на (001).

и одной гидроксильной группой — с другой, а с третьей и четвертой цепочками каждый атом алюминия имеет по одному общему атому кислорода.

Внутри цепочек $[Be_2(OH)_2(SiO_4)_2]^{-6}$ кремнекислородные тетраэдры не связаны между собой, а атомы бериллия находятся в тетраэдрическом окружении трех атомов кислорода и одной гидроксильной группы. Тетраэдр $BeO_3(OH)$ связан двумя вершинами с двумя другими аналогичными тетраэдрами и третьей вершиной — с тетраэдром SiO_4. При этом образуются шестичленные кольца Be — O — Si — O — Be — O, которые хорошо видны на фиг. 129. Четвертой своей вершиной (группой OH) Be-тетраэдр соединяется с алюминиевым полиэдром.

В структуре можно выделить сложные бериллиево-кремниевые цепочки, параллельные [010], если разорвать всего лишь четыре связи Al — O. Благодаря этому минерал обладает совершенной спайностью по {010}.

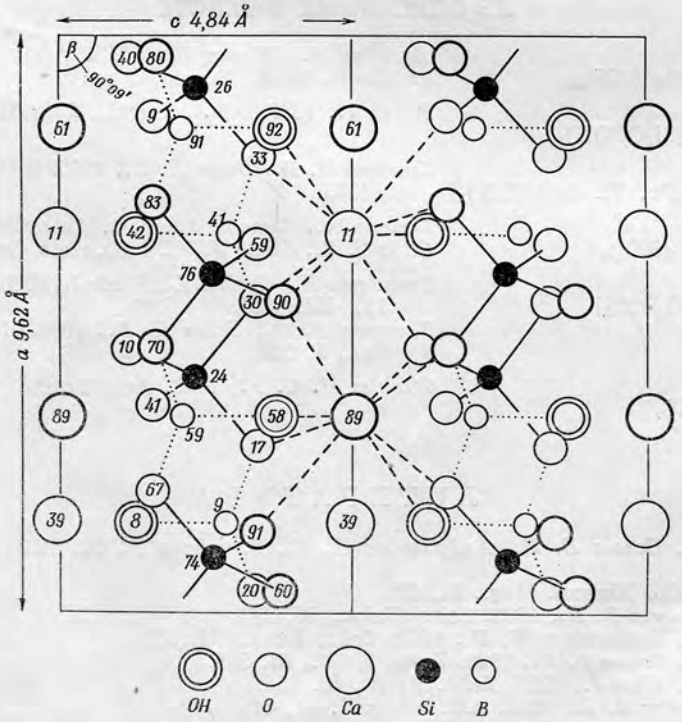
Редкий минерал вайринент, (Mn, Fe)Be(PO_4)(OH), по своей структуре весьма близок к эвклазу. В структуре вайринента имеются цепочки состава $[Be_2(OH)_2(PO_4)_2]^{-4}$, соединенные атомами Mn и водородными связями. Элементарная ячейка этого минерала характеризуется параметрами a 5,41, b 14,49, c 4,73 Å, β 102°45′ (Mrose, Appleman, 1962).

ДАТОЛИТ, ГАДОЛИНИТ И ГЕРДЕРИТ

Перечисленные ниже минералы, хотя и сильно отличаются один от другого по химическому составу, имеют весьма близкие структуры.

	Моноклинная сингония, $C_{2h}^5 = P2_1/a$, Z = 4			
	a, Å	b, Å	c, Å	β
Датолит, $CaBSiO_4(OH)$	9,62	7,60	4,84	90°09′
Гадолинит, $FeY_2Be_2(SiO_4)_2$	9,89	7,52	4,71	90°33′
Гердерит, $CaBePO_4F$	9,80	7,68	4,80	90°06′

Датолит, $CaBSiO_4(OH)$. Структуры датолита и гадолинита были расшифрованы Ито и Мори (Ito, Mori, 1953). Датолит содержит изолиро-



Ф и г. 131. Проекция структуры датолита, $CaBSiO_4(OH)$, на (010).
Хорошо видно положение атомов кальция между боросиликатными слоями.

ванные группы SiO_4, но эти группы соединяются атомами бора, который также находится в тетраэдрическом окружении атомов O и групп OH. При этом образуются сложные боро-кремнекислородные слои. Тетраэдры Si — O и B — O(OH) в слое чередуются, образуя сетку из четверных и восьмерных колец (фиг. 130). Каждый такой слой является бесконечным в двух измерениях и параллелен (001); соседние слои соединены атомами Ca. Эти атомы окружены шестью кислородными и двумя гидроксильными группами (фиг. 131). Несмотря на такое «слоистое» строение, минерал не обладает спайностью.

Гадолинит, $FeY_2Be_2(SiO_4)_2$. Структура гадолинита может быть выведена из структуры датолита путем замены Ca на Y, B на Be и OH на O, а также добавления атомов Fe, которые располагаются в вершинах и в центрах граней *c* элементарной ячейки.

Гердерит, $CaBePO_4F$. Структуры датолита и гадолинита были уточнены Павловым и Беловым (1959), которые, кроме того, определили структуру гердерита. По структуре этот минерал сходен с датолитом при условии замены атомов B на Be, Si на P и OH на F. Замена относительно больших тетраэдров SiO_4 (с ребром порядка 2,61 Å) на меньшие тетраэдры PO_4 (с ребром порядка 2,50 Å) компенсируется увеличенными размерами тетраэдров BeO_3F в гердерите (длина ребра около 2,64 Å) по сравнению с тетраэдрами $BO_3(OH)$ в датолите (длина ребра около 2,45 Å).

ЛИТЕРАТУРА ПО СТРУКТУРАМ МИНЕРАЛОВ, НЕ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ

Браунит $8[Mn^{+2}Mn^{+3}SiO_{12}]$	*Byström A., Mason B.*, 1943. Arkiv Kemi, Min., Geol., **16** B, No. 15, 8 pp.
Гибшит $8[Ca_3Al_2Si_2O_8(OH)_4]$	*Pabst A.*, 1937. Am. Mineral., **22**, 861.
Ловенит $4[NaCa_2(Zr, Ti, Ce)F(SiO_4)_2]$	*Симонов В. И., Белов Н. В.*, 1960. ДАН СССР, **130**, 1333.
Пироп $8[Mg_3Al_8(SiO_4)_3]$	*Zemann A., Zemann J.*, 1961. Acta Cryst., **14**, 835. *Gibbs G. V., Smith J. V.*, 1963, Acta Cryst., **16**, A13.
Спуррит $4[Ca_5Si_2O_8 \cdot CO_3]$	*Hauptman H., Karle I. L., Karle J.*, 1960. Acta Cryst., **13**, 451, 454. *Клевцова Р. Ф., Белов Н. В.*, 1960. Кристаллография, **5**, 689.
Эвкриптит $3[LiAlSiO_4]$	*Winkler H. G. F.*, 1948. Acta Cryst., **1**, 27.

ЛИТЕРАТУРА

Белов Н. В., Белова Е. Н., Андрианова Н. Н., Смирнова Р. Ф., 1951. ДАН СССР, **81**, 399.
Binks W., 1926. Mineral. Mag., **21**, 176.
Biscoe J., Warren B. E., 1933. Zeits. Krist., **86**, 292.
Bragg W. L., Zachariasen W. H., 1930. Zeits. Krist., **72**, 518.
Bragg W. L., Brown G. B., 1926. Zeits. Krist., **63**, 538.
Brown G. B., West J., 1927. Zeits. Krist., **66**, 154.
Geller S., Miller S. E., 1959. Am. Mineral., **44**, 445.
Gibbs G. V., 1963. Acta Cryst., **16**, A13.
Gottfried C., 1927. Neues Jahrb. Min., Abt. A., Bl.-Bd., **55**, 393.
Hassel O., 1926. Zeits. Krist., **63**, 247.

Ito T., Mori H., 1953. Acta Cryst., **6**, 24.
Krstanovič I. R., 1958. Acta Cryst., **11**, 896.
Menzer G., 1926. Zeits. Krist., **63**, 157.
Menzer G., 1928. Zeits. Krist., **69**, 300.
Mrose M. E., Appleman D. E., 1962. Zeits. Krist., **117**, 16.
Penfield S. L., Howe W. T. H., 1894. Zeits. Krist., **23**, 78.
Pope W. J., Barlow W., 1906. Trans. Chem. Soc., **89**, 1675.
Rinne F., 1924. Zeits. Krist., **59**, 230.
Rinne F., Leonhardt J., Hentschel H., 1924. Zeits. Krist., **59**, 548.
Skinner B. J., 1956. Am. Mineral., **41**, 428.
Taylor W. H., West I., 1928. Proc. Roy. Soc., **A117**, 517.
Taylor W. H., 1929. Zeits. Krist., **70**, 461.
Vegard L., 1925. Skr. Norske Vid. Akad., **11**.
Vegard L., 1926. Phil. Mag., **1**, 1151.
Vegard L., 1927. Phil. Mag., **4**, 511.
Wyckoff R. W. G., Hendricks S. B., 1927. Zeits. Krist., **66**, 73.
Zachariasen W. H., 1926. Norsk. Geol. Tidsskr., **9**, 65.
Zachariasen W., 1930. Zeits. Krist., **73**, 7.

ГЛАВА 10

Силикаты алюминия[1]

КИАНИТ, СИЛЛИМАНИТ, АНДАЛУЗИТ И МУЛЛИТ

Минералы кианит, силлиманит и андалузит представляют собой три полиморфные модификации. Кристаллическая структура кианита была впервые изучена Нарай-Сабо, Тейлором и Джексоном (Náray-Szabó, Taylor, Jackson, 1929), а структура силлиманита, андалузита и близкого к ним минерала муллита — Тейлором (Taylor, 1920, 1929), а также Хеем и Тейлором (Hey, Taylor, 1931). Уточнение параметров структуры кианита проведено Бернхемом (Burnham, 1963), силлиманита — Бернхемом (Burnham, 1963), а также Дюровичем и Давыдовой (Ďurovič, Dávidová, 1962). Структура андалузита уточнена Бернхемом и Бюргером (Burnham, Buerger, 1961). При этом было показано, что ранее установленные структуры в основном верны; кроме того, были определены точные значения межатомных расстояний и валентных углов. Соотношение между структурой муллита, с одной стороны, и структурами силлиманита и андалузита — с другой, было рассмотрено в работе Саданаги, Токонами и Такеути (Sadanaga, Tokonami, Takeuchi, 1962).

Ниже приведены результаты рентгенографического изучения всех трех форм Al_2SiO_5.

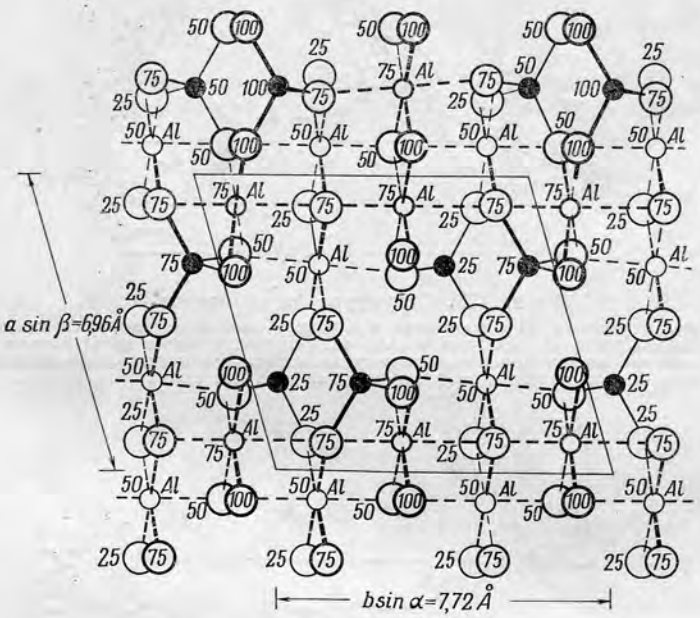
Кианит, Al_2SiO_5	Триклинный		
$C_i^1 = P\bar{1}$	a	7,12 Å	α 89°59′
$Z = 4$	b	7,85 Å	β 101°07′
	c	5,57 Å	γ 106°00′
Силлиманит, Al_2SiO_5	Ромбический		
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	a	7,49 Å	
$Z = 4$	b	7,67 Å	
	c	5,77 Å	
Андалузит, Al_2SiO_5	Ромбический		
$D_{2h}^{10} = Pnnm$	a	7,79 Å	
$Z = 4$	b	7,90 Å	
	c	5,56 Å	

Структуры этих минералов изображены на фиг. 132—134, причем все они показаны в проекции на плоскость, перпендикулярную оси c.

Наиболее простой является структура силлиманита (фиг. 133). В этой структуре алюминиево-кислородные группы образуют цепочки,

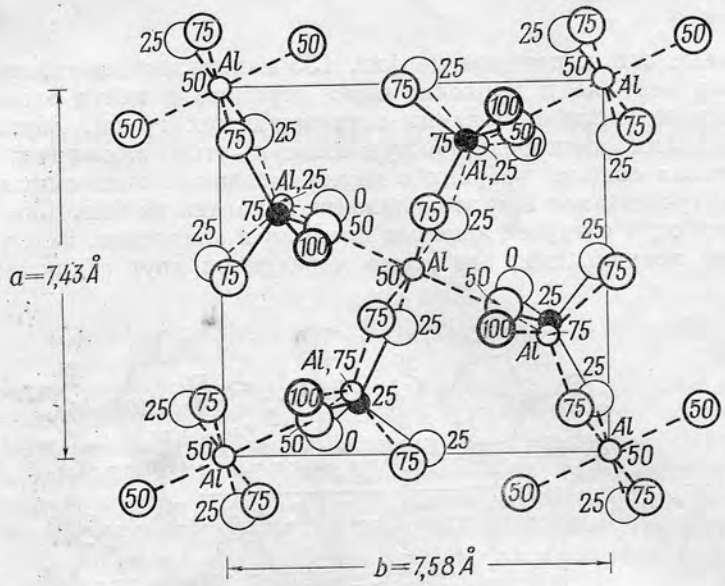
[1] В данной главе рассматриваются структуры некоторых богатых алюминием силикатов, в которых Al находится как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом положении. Часто алюмосиликаты подразделяют на силикаты алюминия с Al в октаэдрическом окружении и силикаты алюминия с алюминием в тетраэдрических положениях. Во многих случаях в одной структуре Al занимает эти различные структурные положения.— *Прим. ред.*

параллельные оси c, которые на фиг. 133 направлены перпендикулярно к плоскости чертежа и проходят через вершины и центр элементарной ячейки. Эти цепочки состоят из октаэдрических групп, образованных шестью атомами кислорода, окружающими атом алюминия; каждый октаэдр связан общими ребрами с двумя соседними аналогичными октаэдрами. Получающаяся при этом цепочка показана на фиг. 135. Цепочки соединяются одна с другой атомами кремния и алюминия, находящимися в четверной координации; эти атомы чередуются друг с другом.



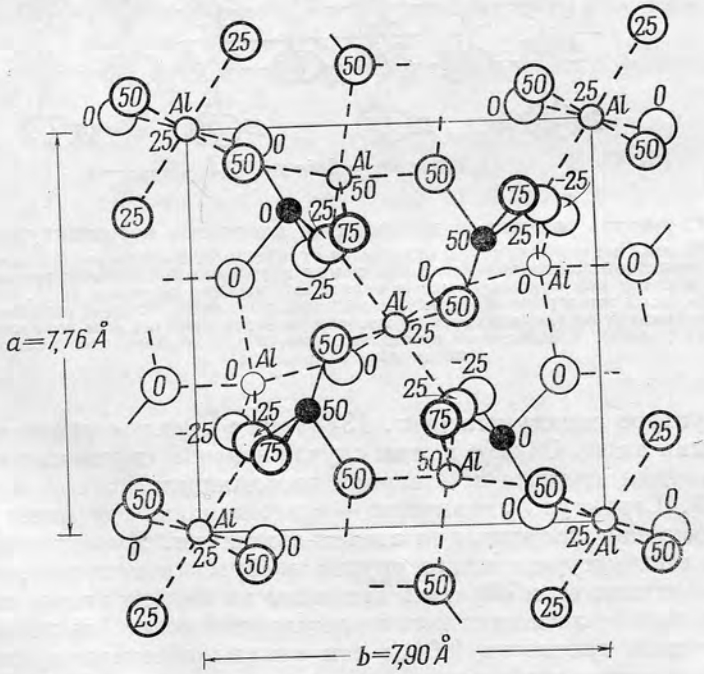
Ф и г 132. Структура кианита в проекции на плоскость, перпендикулярную оси c.
Способ изображения данной структуры отличается от обычного. Высоты атомов даны не по отношению к координатной грани (001), а по отношению к условно выбранному уровню, перпендикулярному оси c, так как при этом высоты принимают простые значения 0, 25, 75, 100 (благодаря тому, что атомы кислорода образуют плотнейшую упаковку). Следует отметить, что атомы, связанные трансляцией по a, отличаются по высотам на 25, так как ось a не параллельна выбранному нулевому уровню. Изображение идеализировано, и перекрывающиеся атомы для наглядности слегка смещены.

В структуре андалузита (фиг. 134) также имеются цепочки, сходные с описанными выше. Однако в этом случае цепочки связываются чередующимися атомами кремния в четверной координации и атомами алюминия в пятерной. Структура андалузита — единственная, где имеет место необычная пятерная координация атомов алюминия. Характер соединения полиэдров в структуре кианита трудно изобразить наглядно, но он становится понятным, если обратить внимание на высоты атомов по отношению к некоторой плоскости, перпендикулярной оси c [не по отношению к координатной плоскости (001)]; эти высоты обозначены цифрами на фиг. 132. Структура изображена в несколько идеализированном виде, так что атомы кислорода находятся в положениях, точно соответствующих плотнейшей упаковке. Цепочки из Al-октаэдров, подобные рассмотренным выше, соединяются между собой атомами кремния в четверной координации и атомами алюминия — в шестерной.



Ф и г. 133. Структура силлиманита.

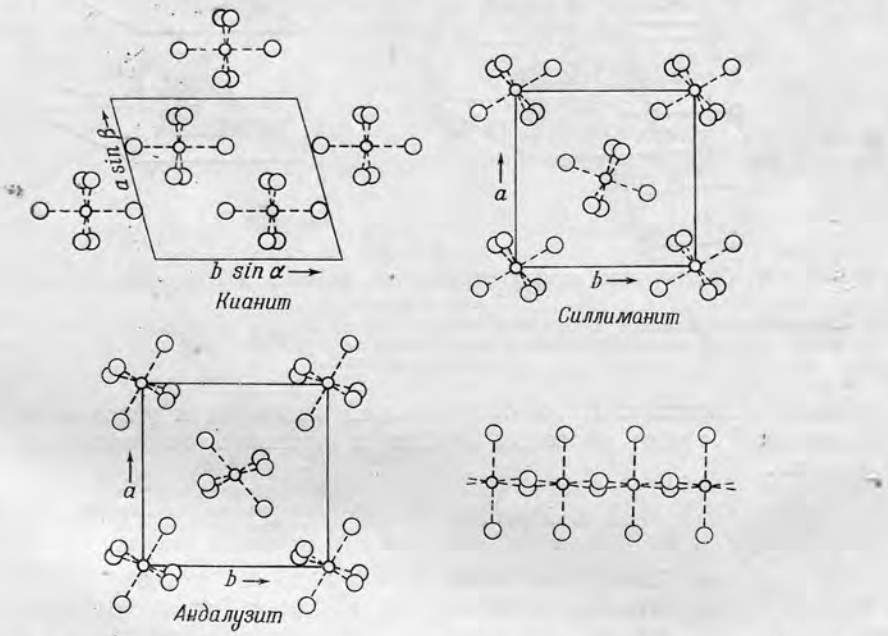
Следует отметить, что атомы Al в вершинах и в центре ячейки повторяются на высотах 0, 50, 100. Для упрощения рисунка показана только одна октаэдрическая группировка в каждой из цепочек. Изображение идеализировано, и перекрывающиеся атомы несколько смещены, в результате чего вершины ячейки на рисунке кажутся неэквивалентными.



Ф и г. 134. Структура андалузита.

Атомы Al в вершинах и в центре ячейки повторяются на высотах 25 и 75. Для упрощения рисунка показана только одна октаэдрическая группировка в каждой из цепочек. Изображение идеализировано, и перекрывающиеся атомы слегка смещены.

Перечисленные модификации существенно отличаются одна от другой по характеру координации одного из атомов алюминия. Координационное число Al для силлиманита равно четырем, для андалузита — пяти, а для кианита — шести. Атомы алюминия другого типа во всех трех структурах находятся в шестерной координации, а атомы кремния — в четверной, причем SiO_4-тетраэдры не связаны непосредственно один с другим. На фиг. 135 показано положение алюминиево-кислородных цепочек в трех



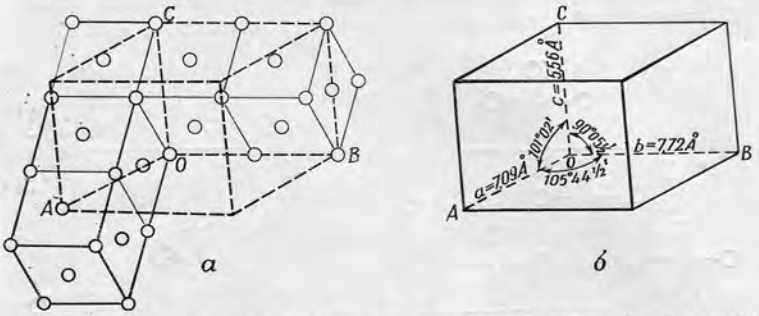
Фиг. 135. Сравнение цепочек из Al-октаэдров в трех модификациях Al_2SiO_5 — кианите, силлиманите и андалузите.

Цепочки параллельны осям c, и их изображение идеализировано. На четвертом рисунке показана отдельно одна из цепочек. Во всех случаях перекрывающиеся атомы смещены, чтобы сделать видимым нижний атом.

структурах; этот рисунок хорошо иллюстрирует характерные черты каждой структуры. Поскольку во всех трех случаях величина периода *c* определяется интервалом длины, занимаемым двумя Al-октаэдрами, т. е. удвоенной длиной ребра, этот период мало изменяется от одного минерала к другому: 5,77, 5,56 и 5,56 Å.

В структуре кианита атомы кислорода находятся в положениях, приблизительно соответствующих плотнейшей упаковке. Наличие в кианите плотнейшей упаковки предполагалось еще до экспериментальной расшифровки его структуры, так как, несмотря на кажущуюся неправильную форму элементарной ячейки этого минерала, в основе его структуры лежит кубическая гранецентрированная решетка. Это хорошо видно на фиг. 136, где слева показан фрагмент кубической гранецентрированной решетки в виде блока из пяти кубов. Соединяя точку *O* с точками *A*, *B* и *C*, мы получаем элементарную ячейку, которая изображена отдельно в правой части рисунка. Точка *A* находится в центре верхней грани ближайшего к наблюдателю куба; положение других точек достаточно ясно и не требует пояснений. Полученная ячейка содержит двадцать узлов

решетки. Структура кианита может быть получена, если в каждый из этих узлов поместить по атому кислорода (элементарная ячейка кианита содержит четыре формульные единицы Al_2SiO_5 и, следовательно, двадцать атомов кислорода), а также заполнить часть тетраэдрических пустот кислородной упаковки атомами кремния, а часть октаэдрических пустот —



Ф и г. 136. Соотношение между структурой кианита и плотнейшей упаковкой атомов кислорода.

а — гранецентрированное кубическое распределение атомов кислорода. Атом *А* находится в центре верхней грани ближайшего к наблюдателю куба; *б* — соответствующая элементарная ячейка кианита.

атомами алюминия. Ниже сопоставлены линейные и угловые параметры полученной таким способом ячейки и истинной элементарной ячейки кианита.

Кианит, Al_2SiO_5				Элементарная ячейка, основанная на идеальной гранецентрированной кубической решетке			
a	7,09 Å	α	90°06′	*a*	7,18 Å	α	90°
b	7,72 Å	β	101°02′	*b*	7,64 Å	β	100°53′
c	5,56 Å	γ	105°45′	*c*	5,40 Å	γ	105°38′
Двадцать атомов кислорода на элементарную ячейку				Двадцать атомов кислорода на элементарную ячейку			

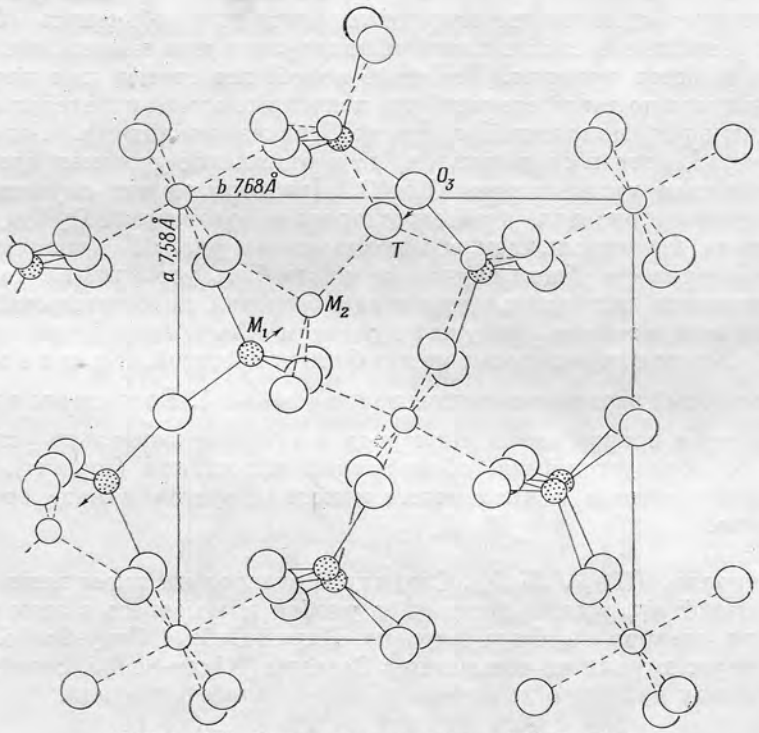
По последним данным, средние длины связей Si — O в тетраэдрах SiO_4 составляют 1,62 Å в силлиманите, 1,63 Å в кианите и 1,63 Å в андалузите. Для атомов Al в четверной координации (силлиманит) расстояние Al — O равно 1,77 Å, в пятерной координации (андалузит) — 1,84 Å, а в шестерной — 1,91 Å (силлиманит), 1,90 Å (андалузит) и 1,91 Å (кианит). В случае андалузита длины связей Al — O в октаэдрах попарно равны 1,83, 1,89 и 2,02 Å. В структуре кианита имеются четыре геометрически неэквивалентных октаэдра со средними расстояниями Al — O 1,91, 1,92, 1,92 и 1,90 Å при максимальной длине 2,00 и минимальной 1,81 Å. Эти последние величины являются предельными для всех изученных силикатов алюминия, что свидетельствует об аномальной интенсивности сил связей.

Муллит, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 = 2Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Этот алюмосиликат сравнительно редко встречается в природе. Он часто входит в состав фарфора и различных огнеупорных материалов, так как единственный из алюмосиликатов устойчив при высоких температурах. Его состав и структура, так же как и связь с близким к нему силлиманитом, являлись предметом много-

численных дискуссий. Муллит имеет переменный состав, колеблющийся в пределах от $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ до $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$. По рентгеновской дифракционной картине этот минерал весьма сходен с силлиманитом, хотя обычно отличается значительным диффузным рассеянием, а иногда присутствием сверхструктурных отражений. Элементарная ячейка муллита не содержит целого числа атомов кислорода.

Муллит, Al_4SiO_8	Ромбическая сингония
$D^9_{2h} = Pbam$	a 7,58 Å
$Z = \frac{6}{5}$	b 7,68 Å
	c 2,88 Å

Проведенное Саданагой, Токонами и Такеути (Sadanaga, Tokonami, Takeuchi, 1962) исследование структуры синтетического муллита состава



Ф и г. 137. Структура муллита, $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$.
Показан характер смещения катионов из положений M_1 в положения M_2 (см. стр. 196). Маленькие светлые кружки — атомы Al, заштрихованные кружки — атомы Al и Si (Sadanaga, Tokonami, Takeuchi, 1962).

$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$, у которого практически не наблюдалось диффузного рассеяния, не привело к окончательной расшифровке структуры этого силиката и не позволило объяснить его структурное родство с силлиманитом. Соотношения между структурами муллита и силлиманита показаны на фиг. 137. Структура муллита может быть выведена из структуры силлиманита с помощью следующих операций:

а) Беспорядочного распределения атомов кремния и алюминия в тетраэдрической координации.

б) Статистического удаления одной пятой части атомов кислорода из положений O_3 и замещения соответствующего числа атомов Si на Al для компенсации образовавшегося недостатка отрицательных валентностей.

в) Смещения из положений M_1 в положения M_2 тех атомов алюминия, которые были связаны с удаленными атомами кислорода; при этом атомы алюминия оказываются в тетраэдрическом окружении атомов кислорода.

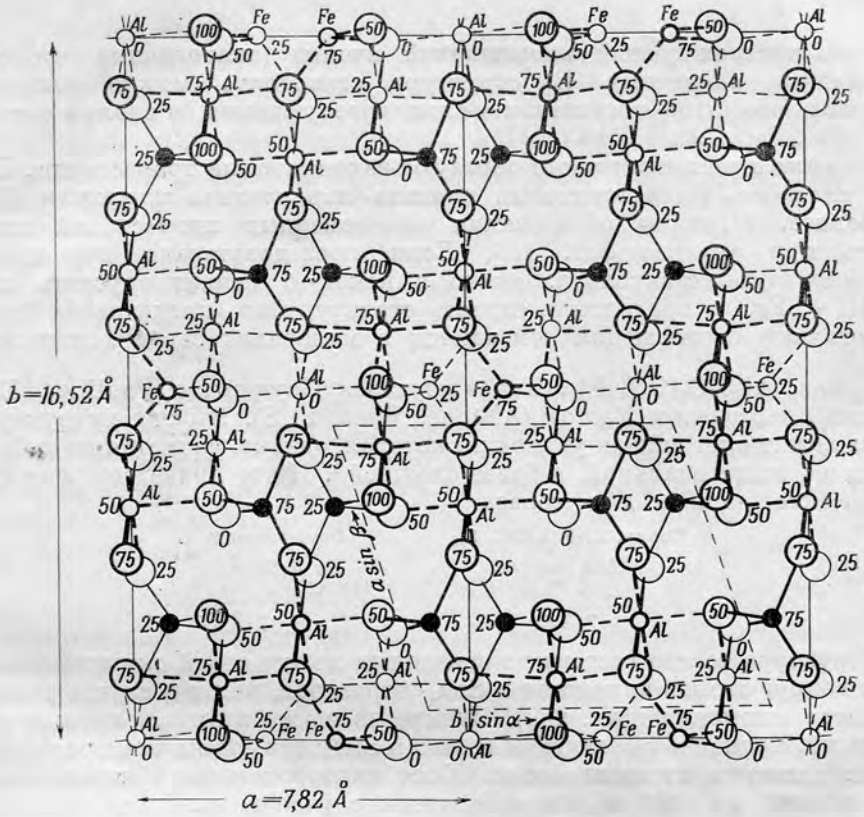
Структуру андалузита можно также получить из структуры силлиманита, если сдвинуть все атомы алюминия, находящиеся в силлиманите в тетраэдрах, в положения M_2, сохранив их упорядоченное распределение вдоль оси z, а также соответствующим образом изменить положения атомов кислорода. Таким образом, муллит можно рассматривать как неупорядоченную фазу алюмосиликата, занимающую промежуточное положение между упорядоченными фазами — силлиманитом и андалузитом.

Вышеописанные взаимоотношения позволили объяснить (Саданага и др.) превращение силлиманита и андалузита при нагревании в смесь муллита и окиси кремния. Тепловые колебания атомов при нагревании увеличиваются до такой степени, что некоторые атомы переходят из своих первоначальных положений в другие, ранее вакантные. Цепочки из Al-октаэдров, хотя и сохраняются, но в отдельных участках прерываются, освобождая часть атомов Al и O. При этом может случиться, что в прокаленном кристалле атомы кислорода в положениях O_3 будут окружены тремя катионами, как это показано на фиг. 137 (положение T). Такое положение в общем случае не может быть устойчивым, так как на атом кислорода приходится чрезмерно большой положительный заряд. Если все три катиона, окружающие атом кислорода, будут представлены Al, то такая группировка может быть устойчивой, так как в этом случае избыточный заряд не слишком велик $\left(+\frac{1}{4}e\right)$. Если атомы алюминия группируются вокруг атома кислорода в такие относительно устойчивые «ядра», то образуется фаза, обогащенная алюминием (муллит), а избыток кремния вместе с кислородом кристаллизуется в виде свободного кремнезема.

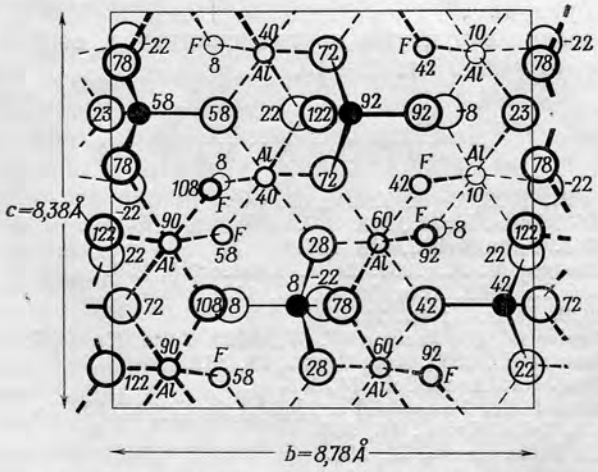
Ставролит, $HFe_2Al_9Si_4O_{24}$. Структура ставролита имеет много общего со структурой кианита, и поэтому ее удобно рассмотреть в этом разделе. Структура ставролита была изучена Нарай-Сабо (Náray-Szabó, 1929), а затем пересмотрена им совместно с Сасвари (Náray-Szabó, Sasvári, 1958) в свете новых данных о химическом составе этого минерала.

Ставролит, $HFe_2Al_9Si_4O_{24}$	Ромбическая сингония
$C_{2h}^3 = C2/m$	a 7,82 Å
	b 16,52 Å
$Z = 2$	c 5,63 Å

Структура ставролита представлена на фиг. 138. Как и в случае кианита, в основе структуры ставролита лежит кубическая плотнейшая упаковка атомов кислорода, причем элементарная ячейка ставролита содержит 48 атомов O. В структуре также имеются цепочки из Al-октаэдров. Период вдоль оси c ставролита (5,63 Å) соответствует аналогичному периоду кианита (5,56 Å). Два сорта атомов алюминия не входят в кианитоподобные цепочки и располагаются в кислородных октаэдрах в верши-



Ф и г. 138. Структура ставролита, $HFe_2Al_9Si_4O_{24}$.
Фрагмент, оконтуренный пунктирной линией, соответствует структуре кианита, показанной на фиг. 132. Перекрывающиеся атомы смещены, как и на других фигурах.



Ф и г. 139. Структура топаза, $Al_2SiO_4(OH, F)_2$.
Перекрывающиеся атомы кислорода и фтора смещены, как и на других фигурах.

нах и в центрах граней элементарной ячейки (аналогичные октаэдры в кианите вакантны). В структуре ставролита можно выделить параллельные (010) «кианитовые» слои, чередующиеся со слоями состава AlOOH · 2FeO.

Кианит и ставролит часто образуют закономерные прорастания. При этом плоскость (100) кристалла кианита параллельна плоскости (010) ставролита. Причину образования закономерных прорастаний легко понять при анализе фиг. 138. Если последовательно наращивать слои структуры ставролита, можно в какой-то момент опустить слой AlOOH · 2FeO и продолжать строить структуру по «кианитовой» схеме. Аналогичные соотношения отмечаются в минералах серии хондродита.

Топаз, $Al_2SiO_4(OH, F)_2$. Топаз изучался Паулингом (Pauling, 1928), а также Альстоном и Уэстом (Alstone, West, 1928). В основе структуры топаза лежит плотнейшая упаковка, которая, однако, является не кубической и не гексагональной, а более сложной [1]. Ниже приведены рентгенографические данные для топаза.

Топаз, $Al_2SiO_4(OH, F)_2$	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	a 4,64 Å
	b 8,78 Å
Z = 4	c 8,37 Å

Структура топаза состоит из связанных между собой октаэдрических групп вокруг атомов алюминия и SiO_4-тетраэдров, как и в случае других силикатов алюминия (фиг. 139). Четыре из шести атомов, окружающих алюминий, принадлежат также и группам SiO_4; это атомы кислорода. Два других являются атомами фтора. Хотя кислород и фтор неразличимы рентгеновски, их идентификация в данном случае не вызывает сомнений. Поскольку каждый анион связан с двумя атомами алюминия, а четыре из шести, кроме того, еще и с атомами кремния, именно эти четыре и должны быть атомами кислорода. Ионы F^- могут быть частично замещены ионами OH^-. Пироэлектрический эффект, обнаруженный у некоторых кристаллов топаза, не может быть объяснен в рамках рассмотренной выше неполярной структуры.

Кристаллические структуры других силикатов, содержащих алюминий, будут рассмотрены в гл. 12—15.

ЛИТЕРАТУРА

Alston N. A., West J., 1928. Zeits. Krist., **69**, 149.
Burnham C. W., 1963. Zeits. Krist., **118**, 337.
Burnham C. W., 1963. Zeits. Krist., **118**, 127.
Burnham C. W., Buerger M. J., 1961. Zeits. Krist., **115**, 269.
Ďurovič S., Dávidová S., 1962. Acta Cryst., **15**, 1051.
Náray-Szabó St., 1929. Zeits. Krist., **71**, 103.
Náray-Szabó St., Taylor W. H., Jackson W. W., 1929. Zeits. Krist., **71**, 117.
Náray-Szabó St., Sasvári K., 1958. Acta Cryst., **11**, 862.
Pauling L., 1928. Proc. Nat. Acad. Sci., **14**, 603.
Sadanaga R., Tokonami M., Takéuchi Y., 1962. Acta Cryst., **15**, 65.
Taylor W. H., 1920. Zeits. Krist., **68**, 503.
Taylor W. H., 1929. Zeits. Krist., **71**, 205.

[1] Топазу отвечает четырехслойная упаковка (... A B A C ...). — *Прим. ред.*

ГЛАВА 11

Диортосиликаты и кольцевые силикаты

Рассмотренные в настоящей главе структуры сгруппированы вместе лишь для удобства. Минералы, обладающие этими структурами, как правило, не связаны друг с другом. В обзор включены также некоторые редкие минералы, представляющие интерес с чисто структурной точки зрения.

СТРУКТУРЫ С ГРУППАМИ Si_2O_7

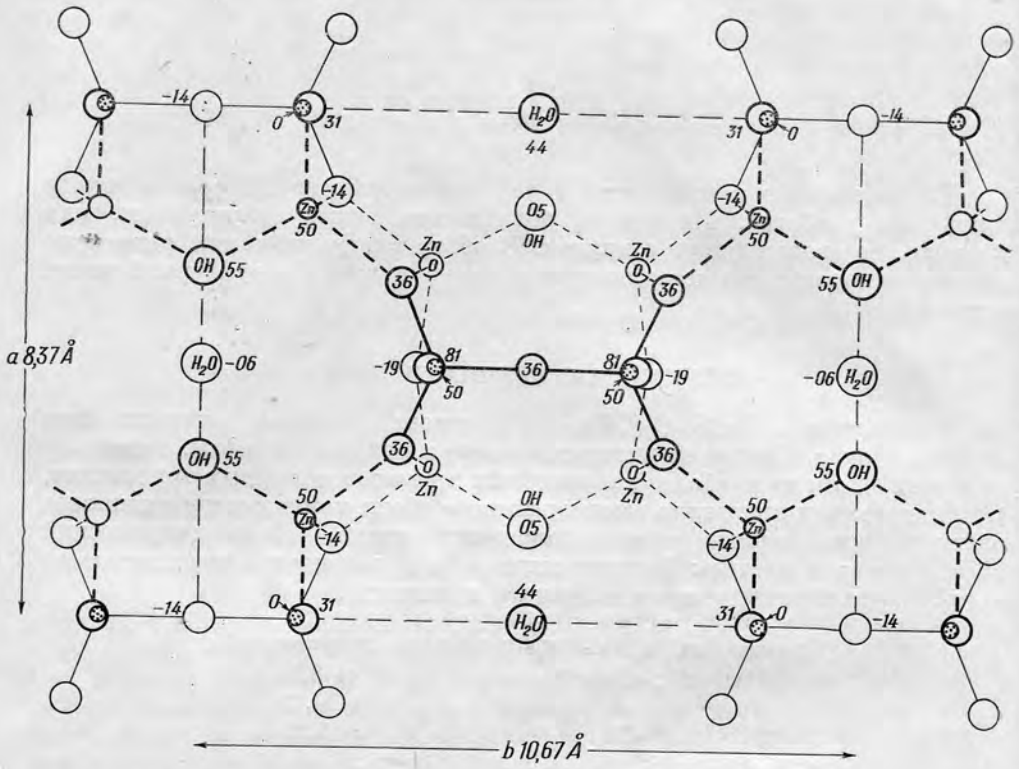
Гемиморфит, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, имеет большое значение как цинковая руда. Однако он интересен также и кристаллографам, поскольку является одним из наиболее характерных примеров полярных кристаллов. При нагревании кристалла гемиморфита на обоих концах оси *c* возникают электрические заряды противоположного знака. Пироэлектрический эффект доказан методом Кундта: свинцовый сурик и сера притягиваются к противоположным концам нагретого кристалла.

Гемиморфит, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	Ромбический
$C_{2v}^{20} = Imm\ 2$	a 8,38 Å
	b 10,72 Å
$Z = 2$	c 5,12 Å

Структура гемиморфита впервые была исследована Ито и Уэстом (Ito, West, 1932). Затем ее определяли Беркли и Кокс (Barclay, Cox, 1960), а в дальнейшем она была уточнена Макдональдом и Крукшенком (MacDonald, Cruickshank, личное сообщение). Четыре последних автора подтвердили модель, предложенную Ито и Уэстом, но внесли одно важное изменение. Структура содержит группы Si_2O_7, составленные из двух тетраэдров SiO_4 с общей вершиной. В первоначальном варианте связи Si — O — Si располагались на одной прямой. Однако было показано (Barclay, Cox, Lynton, 1956), что в группах X_2O_7 следует ожидать меньший угол $X - O - X$. И действительно, в уточненной структуре угол Si — O — Si оказался равным 151°. Это значение сравнимо со значением 131°, найденным Уорреном для группы Si_2O_7 в мелилите (см. ниже). Структура в проекции вдоль оси *c* представлена на фиг. 140. Так как ось *c* полярна, то уровень, от которого производится отсчет координат, произволен и выбирается таким образом, что атомы цинка располагаются на уровнях 0 и 50. Группы Si_2O_7 находятся в вершинах и центре элементарной ячейки с длинами связей Si — O 1,63 Å (шесть) и 1,60 Å (две). Каждый атом цинка заключен внутри тетраэдрической группы из трех атомов кислорода и одного гидроксила. Любой гидроксил связан с двумя атомами

цинка. На фиг. 140 указаны положения молекул воды. Согласно работе Макдональда и Крукшенка, система водородных связей может быть менее упорядоченной, чем это предполагалось.

Замбонини показал, что при нагревании кристалла гемиморфита до 500° без нарушения прозрачности кристалла происходит непрерывная



Ф и г. 140. Структура гемиморфита, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, в проекции на (001).
Отмечены изолированные молекулы воды. Уровень отсчета координат, параллельный (001), произволен для данной пространственной группы и выбран таким образом, что атомы кремния занимают высоты 0 и 50. Атомы кислорода на высоте —19 слегка смещены. Это позволяет хорошо видеть окружение цинка [координаты взяты из работы Беркли и Кокса (Barclay and Cox, 1960)].

потеря воды вплоть до половины ее общего количества, которое соответствует содержанию гидроксила в формульной единице минерала. Остальная вода может быть удалена при значительно более высокой температуре с одновременным разрушением кристалла. Анализ структуры ясно показывает, что вода, которая теряется вначале, соответствует изолированным молекулам H_2O, в то время как остаток водорода крепко связан в гидроксильные группы.

Тортвейтит, $Sc_2Si_2O_7$, — редкий минерал, также содержащий в своей структуре группы Si_2O_7. Впервые исследован Захариазеном (Zachariasen, 1930), а недавно Крукшенком, Линтоном и Берклеем (Cruickshank, Lynton, Barclay, 1962), подтвердившими правильность структуры, предложенной Захариазеном.

Тортвейтит, $Sc_2Si_2O_7$	Моноклинный
$C_{2h}^3 = C2/m$	a 6,56 Å
	b 8,58 Å β 103°08′
	c 4,74 Å

Связь Si — O — Si коллинеарна, а не изломана, как в гемиморфите. Общие кислороды находятся в центрах симметрии, как изображено на фиг. 141. Каждый атом скандия расположен на двойной оси и окружен несколько искаженным октаэдром из шести атомов кислорода. За исключением кислорода в центре группы Si_2O_7, каждый кислород связан не только с одним атомом кремния, но и с двумя атомами скандия, чем полностью удовлетворяется правило валентностей Паулинга. Ионы Si_2O_7 упаковываются в колонках вдоль оси a; противоположно ориентированные треугольные группы кислородов в крышках соседних групп Si_2O_7 располагаются относительно друг друга, как атомы соседних слоев плотнейшей упаковки.

Мелилит, $(Ca, Na)_2(Mg, Al, Si)_3O_7$, образует изоморфный ряд между конечными членами — акерманитом ($Ca_2MgSi_2O_7$) и геленитом ($Ca_2Al_2SiO_7$). Впервые структура мелилита определялась на природном мелилите промежуточного состава Уорреном (Warren, 1930) и на синтетическом гелените Раасом (Raas, 1930). Она была подтверждена более точным определением, проведенным Смитом (Smith, 1953) на природном мелилите.

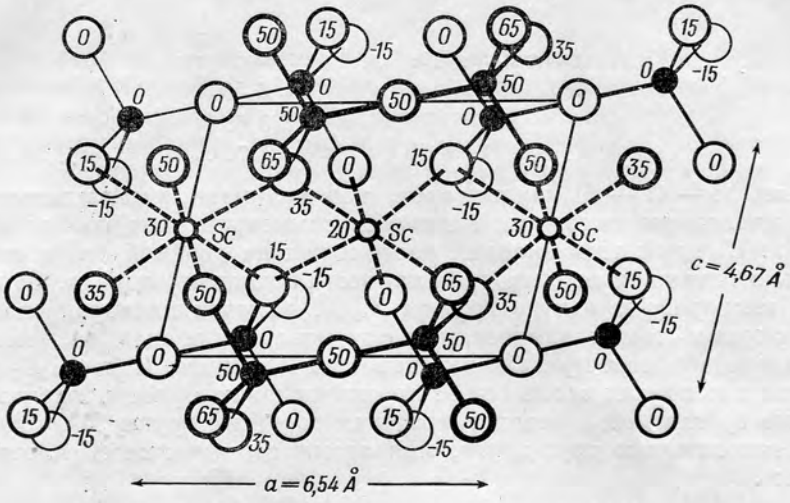
Мелилит, $(Ca, Na)_2(Mg, Al, Si)_3O_7$	Тетрагональный
$D_{2d}^3 = P\bar{4}2_1m$	a 7,79 Å
$Z = 2$	c 5,02 Å

Структура, предложенная Уорреном, изображена на фиг. 142; она соответствует конечному члену — акерманиту. Кислороды, общие для двух тетраэдров групп Si_2O_7, находятся на двойных осях симметрии. Атомы магния располагаются в вершинах и центрах граней (001) и заключены в тетраэдрические группы из атомов кислорода. Кальций находится внутри группы из восьми кислородов с большим разбросом в длинах связей Ca — O, причем четыре из этих расстояний близки к 2,70 Å, а четыре других — к 2,44 Å, что указывает на наличие двух сортов связей. Структура в основном состоит из слоев связанных друг с другом тетраэдров, удерживаемых параллельно (001) атомами кальция, расположенными между слоями. Связи кальций — кислород между слоями должны быть слабее, чем тетраэдрические связи внутри слоев; этим обусловлена наблюдаемая умеренная спайность параллельно (001).

Тип и степень упорядоченности атомов Mg, Al и Si в минералах группы мелилита до сих пор детально не изучены, хотя имеются указания, что в мелилите из Капо-ди-Бове, Италия, и в других мелилитах преимущественно акерманитового состава Si локализуется в определенных тетраэдрах, где его не могут замещать Mg или Al. Состояние упорядоченности для геленитового конца ряда не известно.

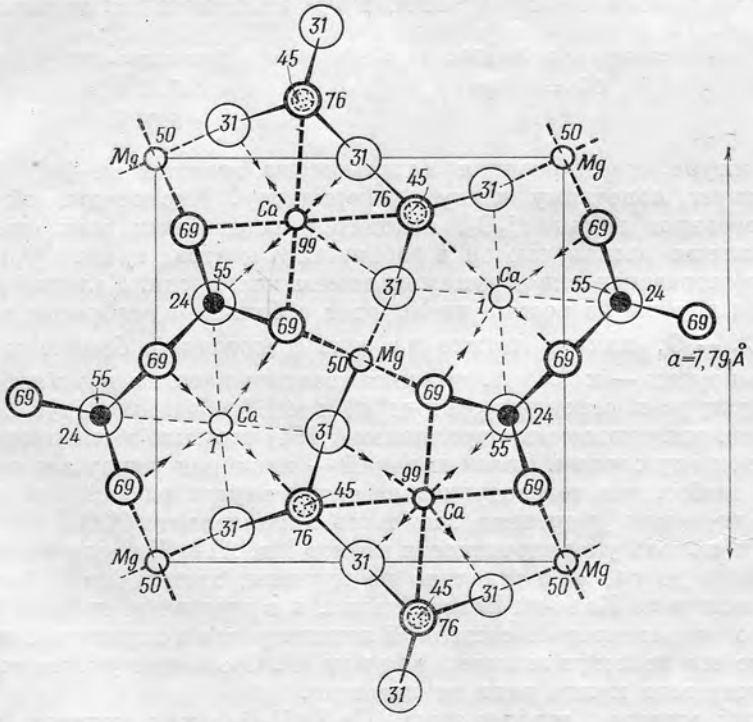
Редкий минерал *гардистонит*, $Ca_2ZnSi_2O_7$, как показал Уоррен, имеет такую же структуру, как и мелилит; при этом Zn замещает (Mg, Al) в тетраэдрической координации.

Данбурит, $CaB_2Si_2O_8$. Впервые структура этого боросиликата была проанализирована Данбаром и Махачки (Dunbar, Machatschki, 1930).



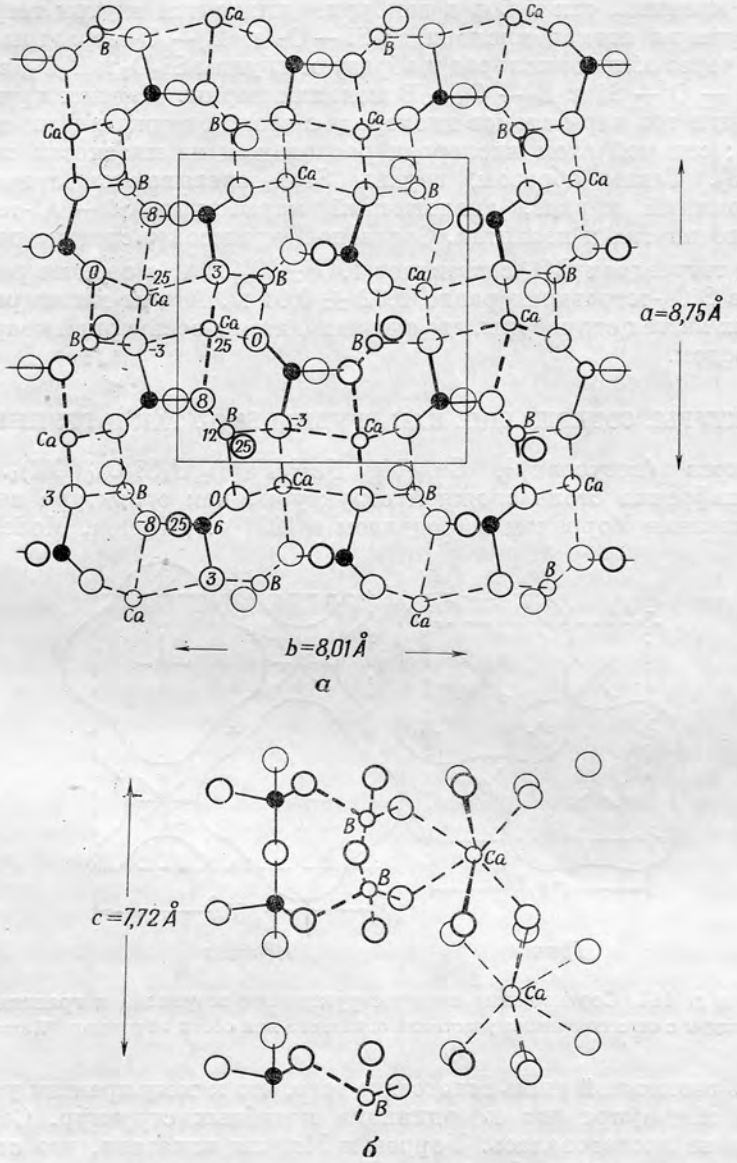
Ф и г. 141. Структура тортвейтита, $Sc_2Si_2O_7$.

Выделено расположение групп Si_2O_7. Для наглядности пары атомов кислорода ниже и выше плоскости симметрии симметрично смещены.



Ф и г. 142. Структура, характерная для минералов группы мелилита, $(Ca,Na)_2(Mg,\ Al,\ Si)_3O_7$.

Четверная инверсионная ось проходит через атомы Mg. Прерванные связи обозначают, что к высоте одного из связанных атомов следует прибавить или вычесть 100.



Ф и г. 143. Структура данбурита, $CaB_2Si_2O_8$.

а — проекция на (001). Плоскости симметрии, перпендикулярные оси с, расположены на высотах 25 и 75. Показаны атомы только нижней части элементарной ячейки. *б* — часть структуры, спроектированная на (010), изображает положения атомов Si, B и Ca.

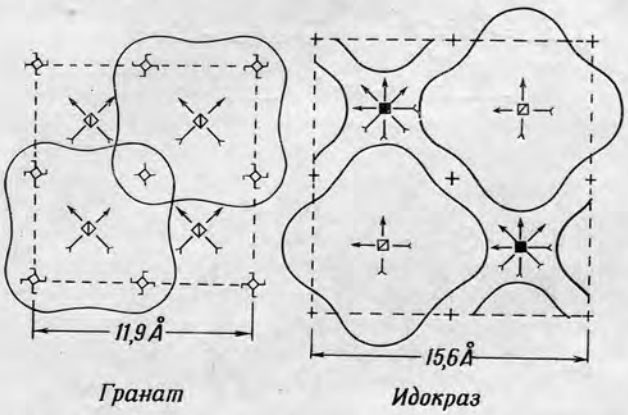
Йоханссон (Johansson, 1959), а также Бакакин, Кравченко и Белов (1959) подтвердили и уточнили структуру.

Данбурит, $CaB_2Si_2O_8$	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pbnm$	*a* 8,75 Å
Z = 4	*b* 8,01 Å
	c 7,72 Å

Как кремний, так и бор в данбурите находятся внутри тетраэдрических групп из атомов кислорода, Si — O- и B — O-тетраэдры связаны попарно через общий кислород и образуют группы Si_2O_7 и B_2O_7, в которых связи Si — O — Si и B — O — B неколлинеарны. Каждая группа B_2O_7 имеет общие три пары атомов кислорода с тремя окружающими ее группами Si_2O_7; седьмой атом кислорода расположен на плоскости симметрии (фиг. 143). Таким образом, группы Si_2O_7 связываются атомами бора в непрерывный каркас, аналогичный каркасу из Si — Al-тетраэдров в полевых шпатах и цеолитах. Согласно Йоханссону, среднее расстояние B — O в тетраэдрах BO_4 составляет 1,47 ± 0,02 Å, а среднее расстояние Si — O в SiO_4-тетраэдрах равно 1,62 ± 0,01 Å. Атомы калия располагаются в тех местах структуры, где они находятся в восьмерной координации с кислородом.

СТРУКТУРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КАК ГРУППЫ Si_2O_7, ТАК И ГРУППЫ SiO_4

Идократ (везувиан)[1], $Ca_{10}(Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3})_2Al_4Si_9O_{34}(OH)_4$. Успешная расшифровка столь сложной структуры, как структура везувиана, осуществленная Уорреном и Моделлом в 1931 г. (Warren, Modell, 1931),

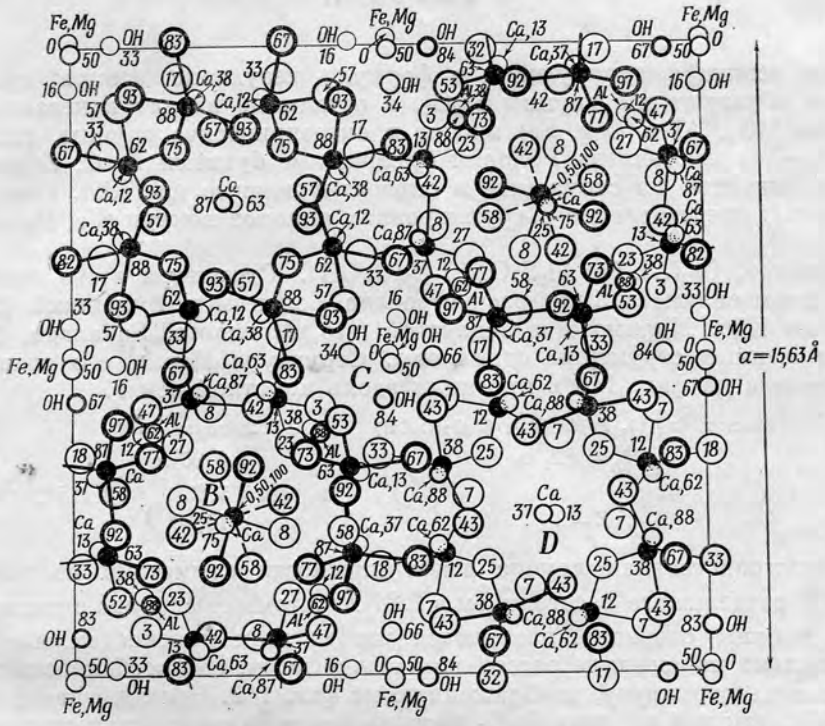


Ф и г. 144. Соотношение между структурами везувиана и граната.
Часть структуры с оконтуренными участками одинакова для обоих минералов (Warren, Modell).

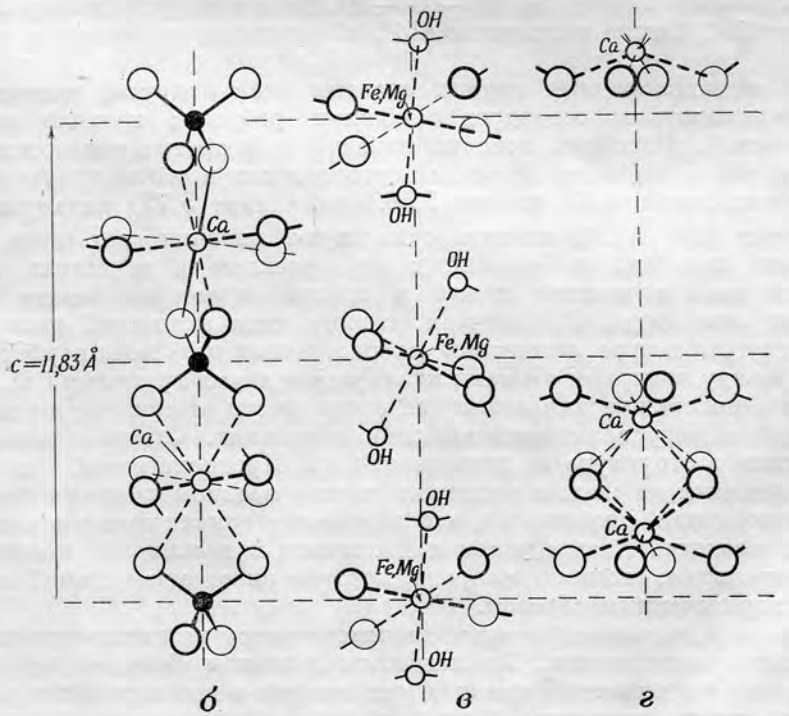
оказалась возможной лишь вследствие того, что к тому времени уже стали известны общие правила координации подобных структур. С тех пор структура не исследовалась. Уоррен и Моделл показали, что структура везувиана чрезвычайно близка к структуре гроссуляра, $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$. Ось *c* везувиана (11,79 Å) почти равна ребру куба гроссуляра (11,38 Å). Четыре области, обведенные на фиг. 144, можно перенести пространственно из структуры граната и расположить в структуре везувиана таким образом, как показано на фигуре справа, с поворотом на 45°. На фиг. 145 изображена полная структура. Элементарная ячейка содержит 252 атома без атомов водорода; структура определяется 44 параметрами.

Везувиан, $Ca_{10}(Mg,Fe^{+2},Fe^{+3})_2Al_4Si_9O_{34}(OH)_4$	Тетрагональный
$D^4_{4h} = P4/nnc$	*a* 15,52 Å
Z = 4	*c* 11,79 Å

[1] В русской литературе предпочтением пользуется название «везувиан». — *Прим. ред.*



а



б *в* *г*

Ф и г. 145. Структура везувиана, $Ca_{10}Al_4(Mg, Fe)_2Si_9O_{34}(OH)_4$.

а — проекция на (001); *б*, *в*, *г* — спроектированные на (100) части структуры, обозначенные на фиг. **145**, *а* буквами *B*, *C*, *D*.

Из девяти фигурирующих в формуле везувиана атомов кремния четыре образуют две группы Si_2O_7, а остальные входят в независимые группы SiO_4. Al и (Mg, Fe) входят в октаэдрические группы. На фиг. 145, *б* — *г* представлены колонки (помеченные буквами *B*, *C*, *D* на фиг. 145, *а*), изъятые из структуры и спроектированные на (100). Они дают наглядное представление о группировках анионов вокруг (Fe, Mg) и Ca.

Эпидот, $Ca_2(Al, Fe)Al_2SiO_4 \cdot Si_2O_7(O, OH)$. Структура этого кальциевого алюмосиликата была расшифрована Беловым и Румановой (1953), а также Ито, Моримото и Саданагой (Ito, Morimoto, Sadanaga, 1954). Предложенные структуры одинаковы. Структура Ито и его соавторов изображена на фиг. 146 в проекции вдоль короткой оси *b*.

Эпидот, $Ca_2(Al, Fe)Al_2SiO_4 \cdot Si_2O_7(O,OH)$ — Моноклинный

$C_{2h}^3 = P2_1/m$

$Z = 2$

a 8,96 Å

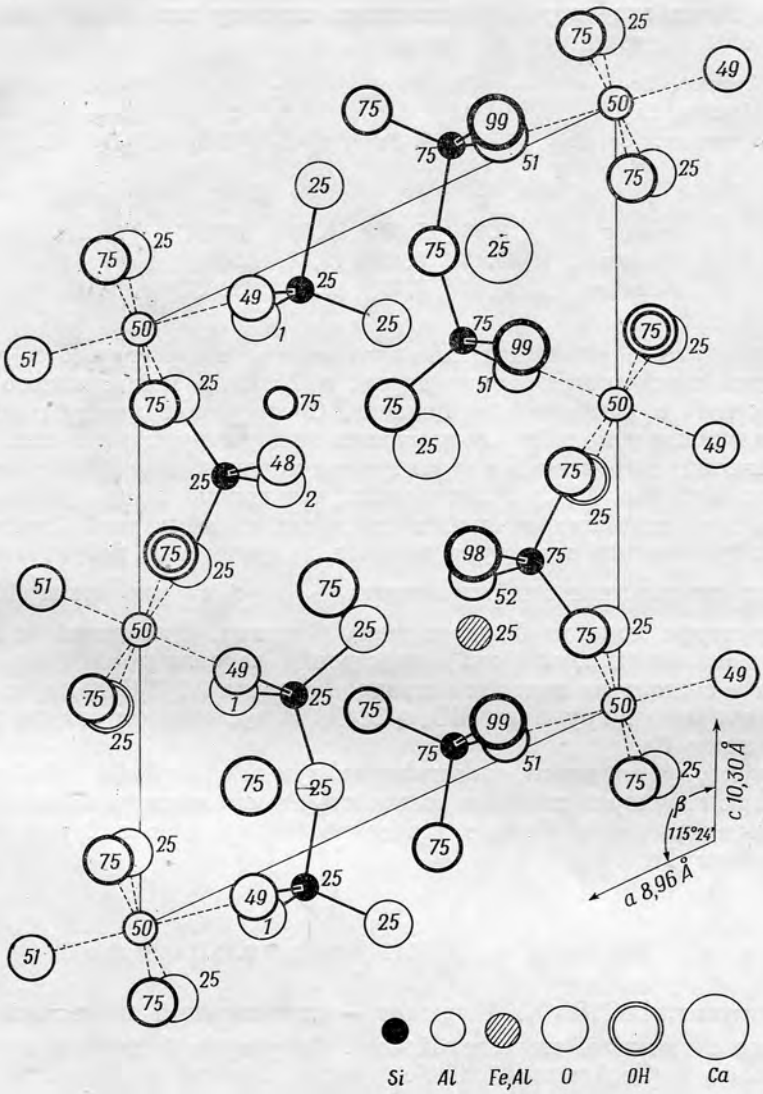
b 5,63 Å β 115°24′

c 10,30 Å

Пространственная группа имеет плоскости симметрии на высотах 25 и 75, разделенные расстоянием в 2,81 Å. Атомы кислорода с диаметром 2,7 Å должны, очевидно, находиться или на этих плоскостях, или приблизительно на середине расстояния между ними. Эта особенность помогает понять структуру, изображенную на фиг. 146. Кремний как в группах SiO_4, так и в группах Si_2O_7 располагается на плоскостях симметрии. Так же как в гемиморфите и мелилите, группа Si_2O_7 в эпидоте обладает неколлинеарными связями Si — O — Si. Величина угла между связями, равная 155°, близка к значению 151°, обнаруженному недавно в гемиморфите.

Кремнекислородные группы связаны одна с другой цепочками из алюмокислородных октаэдров с общими ребрами; цепочки вытянуты вдоль оси *b*. Подобные цепочки найдены и в других алюмосиликатах, причем они определяют периоды повторяемости в соответствующих направлениях (эпидот 5,63, кианит 5,56, силлиманит 5,77, андалузит 5,56, ставролит 5,63 Å). В эпидоте существуют цепочки трех типов. В первом типе цепочек, изображенных на проекции в вершинах ячейки, каждый атом алюминия лежит в центре симметрии между шестью атомами кислорода. В цепочках второго типа алюминий располагается в другом центре симметрии на расстоянии половины периода вдоль оси *c*, между четырьмя атомами кислорода и двумя группами OH. Третье типичное положение для алюминия среди шести атомов кислорода изображено на фигуре заштрихованными кружками. Отношение железа к алюминию в структуре не превышает 1 : 2. Предполагается, что замещение алюминия на железо возможно только в одном из трех перечисленных положений. Ито считает, что замещение локализовано в заштрихованной позиции. Атомы кальция находятся в восьмерной координации по отношению к атомам кислорода, которые окружают кальций несколько неупорядоченным образом.

Это определение структуры характеризуется незакономерными межатомными расстояниями. Наблюдаются слишком большие отклонения от правила валентности Паулинга, что говорит о необходимости дальнейшего уточнения структуры. Однако общее соответствие между вычисленными и экспериментальными интенсивностями отражений свидетельствует о правильности в основных чертах предложенной структуры.



Ф и г. 146. Структура эпидота, $Ca_2(Al, Fe)Al_2SiO_4 \cdot S_2O_7(O, OH)$, в проекции на (010). Связи Si — O обозначены сплошной линией; связи Al — O и Al —OH в октаэдрических цепочках обозначены пунктиром. Перекрывающиеся атомы кислорода симметрично смещены.

В течение длительного времени структура эпидота оставалась нерасшифрованной. Это кажется тем более удивительным, если учесть, что атомы лежат на плоскостях симметрии или в центрах симметрии. Скорее всего ранние исследователи были введены в заблуждение формулой минерала. В самом деле, структурная единица с составом $HCa_2(Al,Fe)Al_2Si_3O_{13}$, естественно, предполагает группировку $3(SiO_4) \cdot OH$, а не $SiO_4 \cdot Si_2O_7(O,OH)$. Из тринадцати атомов кислорода одиннадцать связаны с кремнием, один — с алюминием и кальцием, а тринадцатый входит в группу OH.

Цоизит, $Ca_2Al_3SiO_4 \cdot Si_2O_7(O,OH)$, и алланит, $(Ca,Ce)_2(Fe^{+2},Fe^{+3})Al_2SiO_4 \cdot Si_2O_7$ (O, OH). Расположим химические формулы и параметры элемен-

тарных ячеек структурно родственных эпидоту минералов таким образом, чтобы подчеркнуть их близость.

Эпидот, Ca_2	(Al, Fe)	Al_2	SiO_4	Si_2O_7 O, OH
Цоизит, Ca_2	Al	Al_2	SiO_4	Si_2O_7 O, OH
Алланит, $(Ca, Ce)_2$	(Fe^{+2}, Fe^{+3})	Al_2	SiO_4	Si_2O_7 O, OH

	a	b	c	β	$2a \sin\beta$
Эпидот	8,96	5,63	10,30	115°24′	16,20
Цоизит	16,19	5,45	10,13	90°	
Алланит	8,98	5,75	10,23	115°00′	

Приведенные величины показывают, что параметры b и c эпидота и цоизита соответствуют друг другу, а $2a \sin\beta$ моноклинного эпидота соответствует a ромбического цоизита. Соотношение между структурами эпидота и цоизита подобно соотношению между структурами моноклинных и ромбических пироксенов и структурами моноклинных амфиболов и антофиллита. Ито (Ito, 1950) предположил, что цоизит можно рассматривать как эпидот, сдвойникованный в пределах элементарной ячейки. При этой интерпретации структура цоизита получается в результате диагонального скольжения ячейки эпидота $\frac{1}{2}(b+c)$ по плоскости (100).

Структура цоизита была изучена Фесенко, Румановой и Беловым (1955), показавшими, что она существенно не отличается от структуры эпидота и состоит из цепочек октаэдров состава Al_2O_7OH, параллельных оси b и связанных группами SiO_4 и Si_2O_7. В пустотах структуры располагаются ионы Ca.

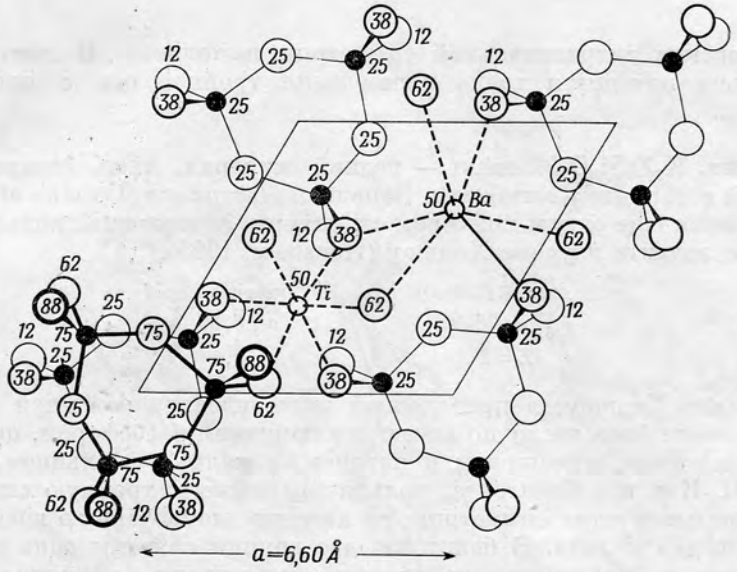
Структуру алланита, расшифрованную Уеда (Ueda, 1955), можно вывести из структуры эпидота, если часть атомов кальция заменить редкоземельными атомами. Баланс электрических зарядов сохраняется заменой Fe^{+2} на Fe^{+3}.

СИЛИКАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОЛЬЦА Si_3O_9

Бенитоит, $BaTiSi_3O_9$. Бенитоит — единственный известный пример минерала с точечной симметрией $\bar{6}m2$. Структура бенитоита определена Захариазеном (Zachariasen, 1930).

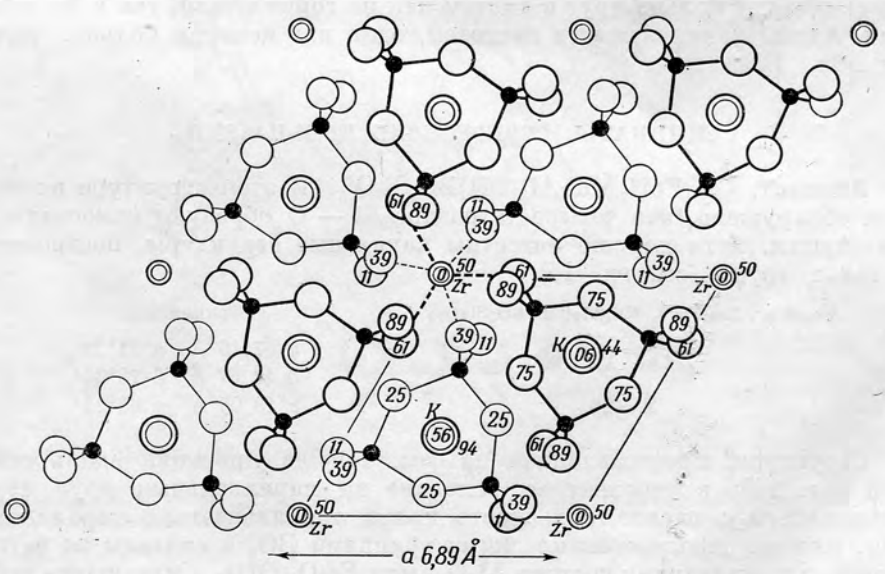
Бенитоит, $BaTiSi_3O_9$	Тригональный
$D^1_{3h} = P\bar{6}c2$	a 6,60 Å
$Z = 2$	c 9,71 Å

Структура содержит кольца Si_3O_9, состоящие из связанных кремнекислородных тетраэдров (фиг. 147). Кольца соединяются друг с другом атомами титана, находящимися в октаэдрических группах из атомов кислорода, и атомами бария внутри более крупных групп из шести атомов кислорода. Чтобы лучше выявить основные черты структуры, многие атомы на фиг. 147 не изображены. Структура бенитоита напоминает структуру берилла (стр. 212), хотя она проще, так как построена из тройных, а не шестерных колец. Вдоль оси c располагаются два слоя колец. На фигуре виден только нижний слой, за исключением нижнего левого угла рисунка, где изображено также и верхнее кольцо. Это позволяет показать,



Ф и г. 147. Структура бенитоита, $BaTiSi_3O_9$.

Везде, кроме левого нижнего угла фигуры, изображены только атомы с двух сторон от плоскости симметрии на высоте 25. Перекрывающиеся атомы кислорода симметрично смещены. Выделены кольца Si_3O_9.



Ф и г. 148. Структура вадеита, $K_2ZrSi_3O_9$.

Октаэдрическая группировка вокруг циркония обозначена пунктиром. Выделены кольца Si_3O_9. Перекрывающиеся атомы кислорода симметрично смещены.

что требование дитригональной симметрии выполнено. В центре каждого кольца находится точка пересечения тройной оси с плоскостью симметрии.

Вадеит, $K_2ZrSi_3O_9$. Вадеит — редкий минерал, лишь недавно обнаруженный в Западном Кимберли, Западная Австралия. Однако его структура является еще одним примером структуры, содержащей кольца Si_3O_9. Структура вадеита изучена Хеншоу (Henshaw, 1955).

Вадеит, $K_2ZrSi_3O_9$	Гексагональный
$C^2_{6h} = P6_3/m$	a 6,89 Å
Z = 2	c 10,17 Å

Согласно Хеншоу, в приведенной выше идеализированной формуле кремний может быть частично замещен алюминием и фосфором, циркон — титаном, магнием, алюминием и натрием, а калий — кальцием, барием и натрием. Как и в бенитоите, кольца Si_3O_9 имеют тройную симметрию и лежат на плоскостях симметрии; на каждую элементарную ячейку приходится по два кольца. В бенитоите две группы связаны одна с другой отражением в плоскости скользящего отражения, параллельной c, в результате чего возникает симметрия $\bar{6}m2$. В вадеите одно кольцо связано с другим трансляцией на $c/2$ и поворотом на 180°, так что появляются гексагональные оси 6_3. Полная структура показана на фиг. 148.

Кольца Si_3O_9 располагаются на плоскостях симметрии на высотах 25 и 75[1]. Атомы циркония находятся на осях 6_3 на уровнях 0 и 50. Они окружены правильными октаэдрическими группами из атомов кислорода, каждый из которых принадлежит разным кольцам Si_3O_9. Этим самым они связывают кольца друг с другом как по горизонтали, так и по вертикали. Атомы калия лежат в пустотах, один над центром кольца, другой под ним.

СИЛИКАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОЛЬЦА Si_4O_{12}

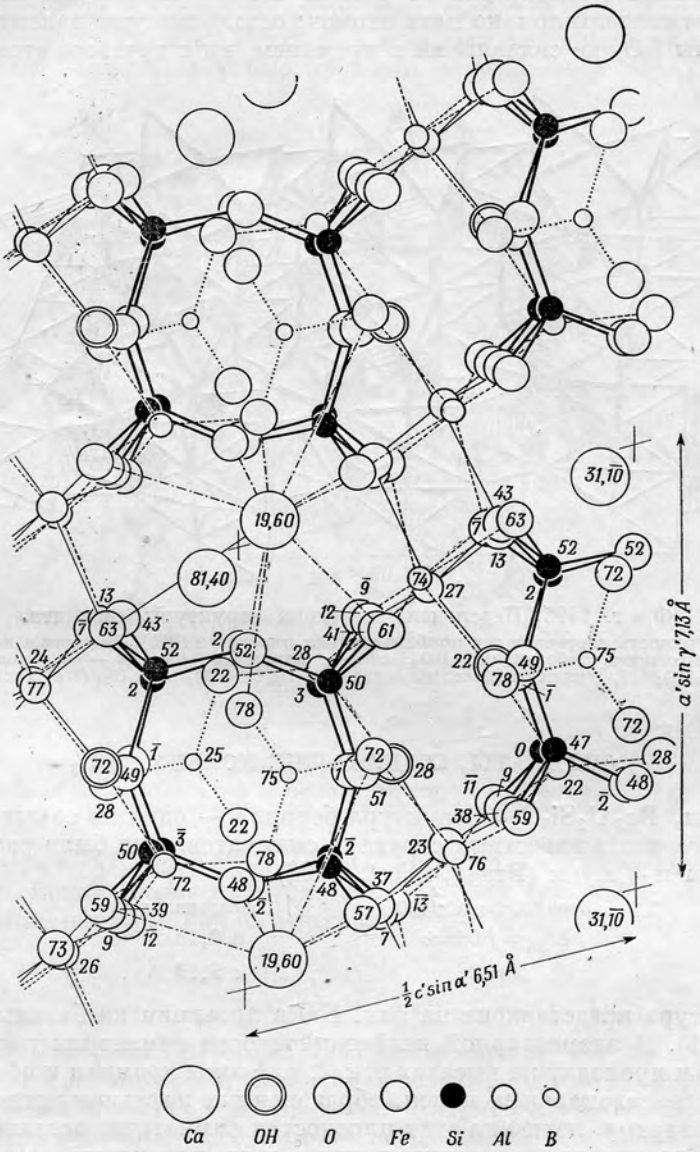
Аксинит, $Ca_2(Fe^{+2}, Mn)Al_2(OH)BO_3Si_4O_{12}$. В этой структуре впервые было обнаружено, что четыре тетраэдра Si — O образуют самостоятельные группы, хотя хорошо известны каркасные структуры, построенные из таких групп (см. гл. 15).

Аксинит, $Ca_2(Fe^{+2}, Mn)Al_2(OH)BO_3Si_4O_{12}$	Триклинный
$C_i^1 = P\bar{1}$	a 7,15 Å α 91°23′
	b 12,57 Å β 75°30′
Z = 2	c 13,05 Å γ 93°23′

Структура, представленная на фиг. 149а в проекции вдоль оси b и на фиг. 149б в перспективе, основана на параллельных друг другу кольцах Si_4O_{12}; главная плоскость колец приблизительно параллельна (010). Кольца переложены плоскими группами BO_3 и связаны по четыре сдвоенными октаэдрами состава Al_2O_{10} или $Fe_2O_8(OH)_2$. Оставшаяся половина атомов алюминия занимает тетраэдры из трех атомов кислорода и одной группы OH, укрепляющие структуру. Атомы кальция окружены

---

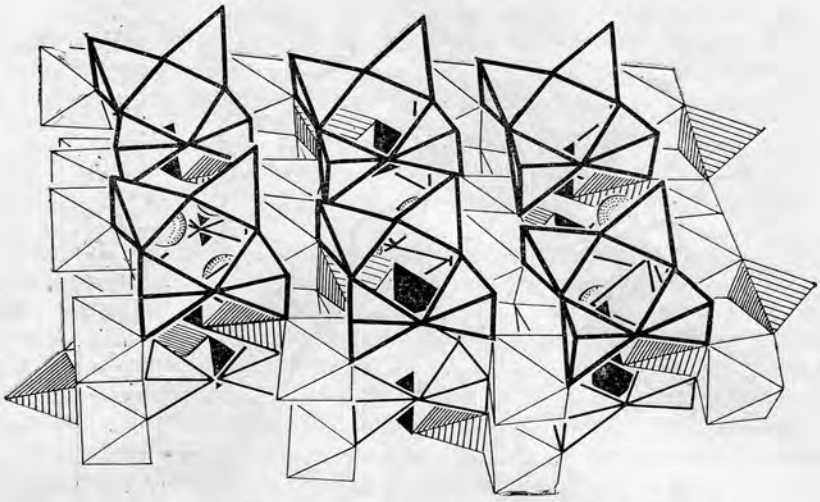
[1] В работе Хеншоу параметр z для кислорода равен 0,664 Å, а должен быть 0,614 Å.



Ф и г. 149а. Структура аксинита, $Ca_2(Fe^{+2},Mn)Al_2(OH)BO_3Si_4O_{12}$, в проекции вдоль оси *b*.

Обозначение связей: Si — O — жирная линия; Fe — O(OH) — тонкая линия; Al — O(OH) — пунктирная линия; Ca — O — штрих-пунктирная линия; B — O — точечная линия.

неправильными полиэдрами из десяти атомов кислорода, из которых с кальцием связаны только пять атомов; остальные уже валентнонасыщены. Группы BO_3 не связаны ни с кремнием, ни с другими атомами бора.



Фиг. 149б. Перспективная схема структуры аксинита.

Верхняя поверхность соответствует приблизительно плоскости (010). Выделены кольца Si_4O_{12}. Черные треугольники обозначают BO_3, сферы, покрытые точками — Ca, заштрихованные тетраэдры — AlO_3OH, очерчены сдвоенные октаэдры $Fe_2O_8(OH)_2$ и Al_2O_{10} (Ito, Tackeuchi, 1952).

СИЛИКАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОЛЬЦА Si_3O_{18}

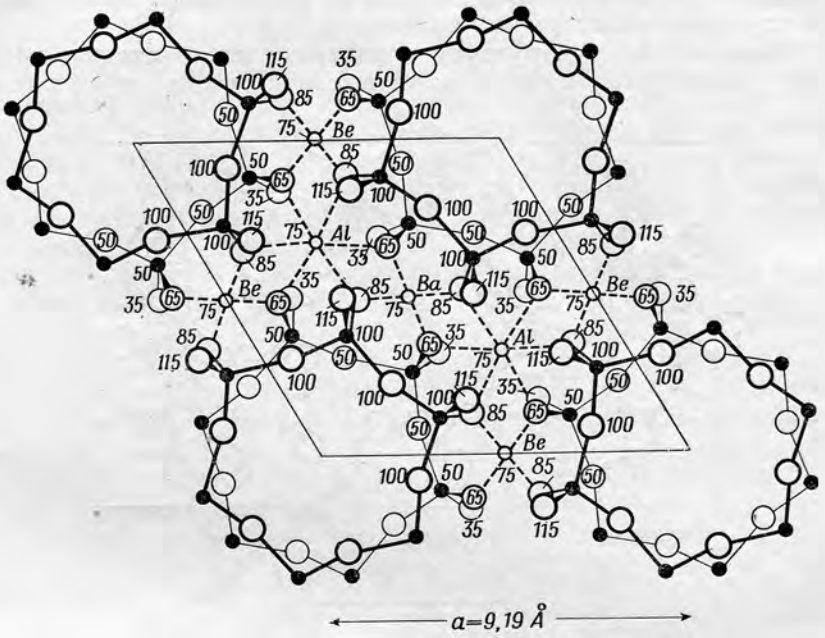
Берилл, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Структура берилла — одна из самых изящных из большого числа известных структур силикатов. Она была расшифрована Брэггом и Уэстом (Bragg, West, 1926).

Берилл, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Гексагональный
$D^2_{6h} = P6/mcc$	a 9,19 Å
Z = 2	c 9,19 Å

Структура представлена на фиг. 150 в проекции на базальную плоскость (0001). В элементарной ячейке плоскости симметрии параллельны основанию и проходят на высотах 0, $c/2$, c. Атомы кремния и общие атомы кислорода гексагональных колец, образованных шестью кремнекислородными тетраэдрами, лежат на этих плоскостях симметрии; остальные атомы кислорода располагаются выше и ниже этих плоскостей. На фиг. 150 изображены кольца на верхней плоскости и (тонкими линиями) кольца, находящиеся на полпериода ниже. Атомы алюминия и бериллия расположены в слоях на высотах $3c/4$, $c/4$ посередине между плоскостями симметрии. Как видно на фигуре, каждый атом алюминия имеет шестерную координацию, а каждый атом бериллия — четверную. В этих положениях они связывают атомы кислорода выше- и нижележащих слоев из колец. Таким образом, вся структура в целом связана по горизонтали и по вертикали. Шестерные оси проходят через большие открытые каналы структуры.

Пиронел (Peyronel, 1956) исследовал структуру *баззита* — редкой разновидности берилла из гранита Бавено, содержащей Sc, Y и Yb, а

также многие другие катионы. Скандий замещает алюминий в обычном берилле, а кремний может целиком или частично замещать бериллий в тетраэдрических группах. Иттрий и иттербий находятся на шестерных осях в полых каналах, которые проходят через кольца Si_6O_{18} [1].



Ф и г. 150. Структура берилла, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.
Обозначены кольца Si_6O_{18}. Плоскости симметрии расположены на высотах 0, 50, 100. Перекрывающиеся атомы кислорода симметрично смещены.

Кордиерит, $Al_3(Mg, Fe^{+2})_2(Si_5Al)O_{18}$. Еще до расшифровки структуры кордиерита можно было предполагать, что она связана со структурой берилла таким образом, как об этом свидетельствует сравнение следующих формул:

Берилл,	Be_3	Al_2	Si_6	O_{18}
Кордиерит,	Al_3	$(Mg, Fe^{+2})_2$	Si_5Al	O_{18}

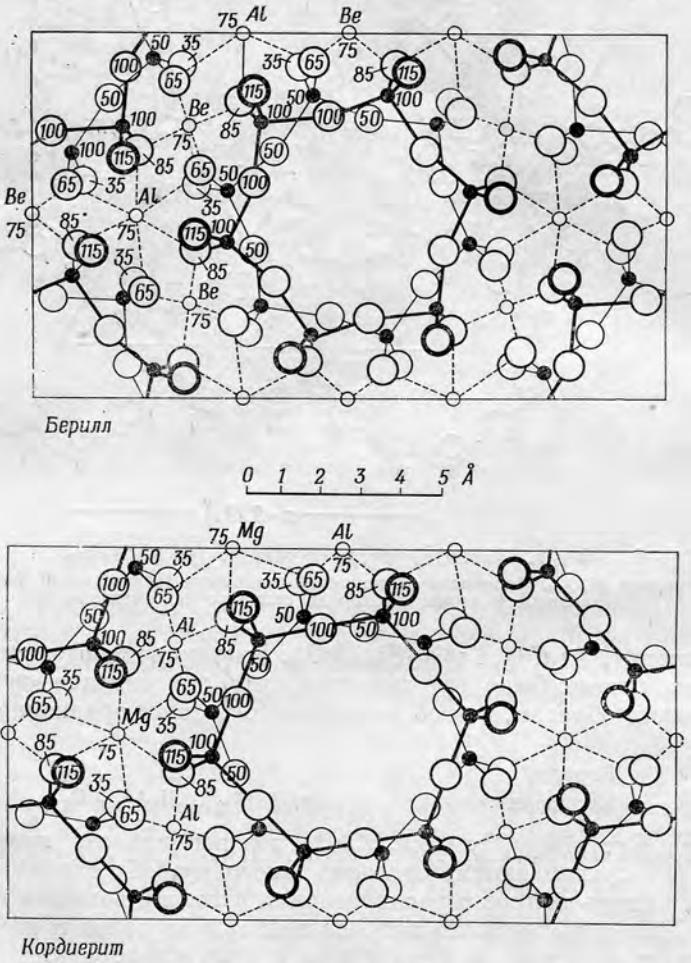
Работа Бистрёма (Byström, 1941) подтвердила это предположение. На фиг. 151 сравниваются, согласно Бистрёму, обе структуры. Анализ позволяет решить вопрос о распределении атомов алюминия в шестерных кольцах. Для решения этого вопроса необходимо более точно определить структуру, в особенности координаты атомов кислорода.

Кордиерит, $Al_3(Mg, Fe^{+2})_2(Si_5Al)O_{18}$	Ромбический
$D_{2h}^{20}=Cccm$	a 17,06 Å
$Z=4$	b 9,69 Å
	c 9,37 Å

[1] Было установлено, что параметры решетки щелочных бериллов, содержащих Li, Na, Rb, Cs и H_2O (Франк-Каменецкий, Соседко, 1966), в основном C, увеличиваются с увеличением содержания щелочей и необычной высокотемпературной воды (выделяется выше 800°); при этом возникает дефицит Be. Высказано предположение, что мелкие щелочи (Li) замещают Be в тетраэдрах, в то время как крупные щелочи (Na, Rb, Cs) размещаются вместе с водой в полых каналах структуры.—*Прим. ред.*

Из 24 тетраэдрических положений в кольцах каждой элементарной ячейки только четыре заняты алюминием, а остальные — кремнием. Эти 24 положения подразделяются на три серии из восьми эквивалентных положений. Поэтому в соответствии с симметрией четыре атома алюминия либо произвольно распределены по всем 24 положениям, либо находятся в одной из серий восьмикратных положений.

Установлено, что в структуру кордиерита может входить вода, но характер размещения молекул воды в структуре не определен. Смит



Ф и г. 151. Сравнение структур берилла, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, и кордиерита, $Al_3Mg_2Si_5AlO_{18}$, рассматриваемых в плоскости шестерных колец.
В кордиерите ось *b* вертикальна, а ось *a* горизонтальна (Byström, 1941).

и Шрейер (Smith, Schreyer, 1962) предполагают, что молекулы воды могут быть прикреплены к стенкам больших пустот в каналах, ограниченных шестерными кольцами, или частично входить в виде гидроксильных групп в силикатный каркас.

Индиалит, $Al_3(Mg, Fe^{+2})_2(Si_5Al)O_{18}$. Гексагональный минерал, полиморфный с кордиеритом, впервые найденный в природе в переплавленных

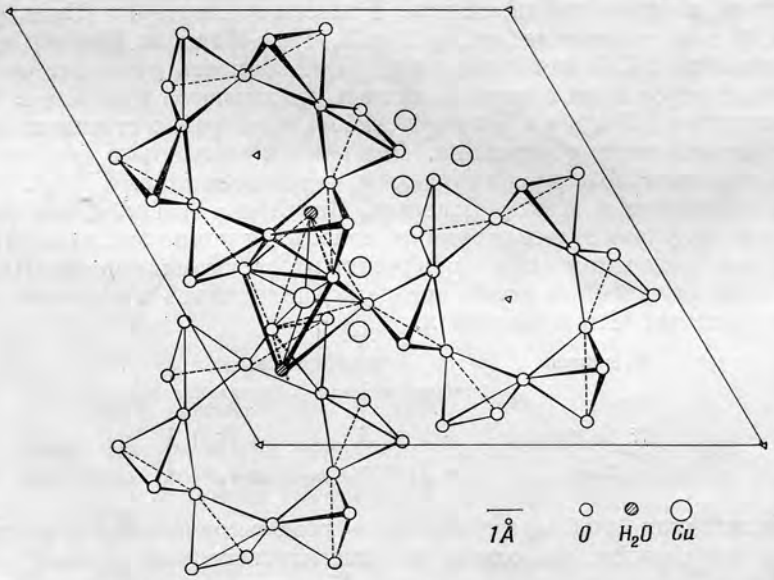
осадках каменноугольного бассейна Бокаро, Индия; изоструктурен с бериллом (Miyashiro, Iiyama, Yamasaki, Miyashiro, 1955).

Индиалит, $Al_3(Mg, Fe^{+2})_2(Si_5Al)O_{18}$	Гексагональный
$D^2_{6h} = P6/mcc$	a 9,81 Å
$Z = 2$	c 9,35 Å

При нагревании в условиях высоких температур кордиерит переходит в индиалит (Miyashiro, 1957); при этом, очевидно, происходит переход типа порядок-беспорядок, захватывающий как атомы (Si_5Al), так и атомы $Al(Mg, Fe^{+2})_2$. По-видимому, в природе и среди искусственных продуктов существует множество соединений, промежуточных по своей структуре между индиалитом и кордиеритом, подобно тому как это наблюдается между санидином и микроклином (см. гл. 14).

Структура осумилита, близкого по химическим свойствам и структуре к кордиериту, описана на стр. 218.

Диоптаз, $Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$. В прошлом диоптаз относили к группе минералов, в которую входил, например, фенакит, Be_2SiO_4, и по аналогии формулу диоптаза писали как H_2CuSiO_4. Эти минералы имеют одинаковую



Фиг. 152. Структура диоптаза, $Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$, рассматриваемая вдоль оси $\bar{3}$ ромбоэдрической ячейки.

Изображен искаженный октаэдр вокруг атома меди. Три кольца Si_6O_{18} находятся друг над другом на интервалах $c/3$ эквивалентной гексагональной элементарной ячейки, базис которой очерчен (Heide, Boll-Dornberger, 1955).

симметрию, а именно тройную ось и центр симметрии. Однако, как показали Белов, Бутузов и Головастиков (1952), а также Хейде и Болл-Дорнбергер (Heide, Boll-Dornberger, 1955), между структурами диоптаза и фенакита нет ничего общего. Диоптаз содержит кольца Si_6O_{18}, как и берилл. Структура, описанная здесь, предложена последними авторами.

Диоптаз, $Cu_6Si_6O_{18}\cdot 6H_2O$	Ромбоэдрический	
	Ромбоэдрическая ячейка	Гексагональная ячейка
$C_{3i}^2 = R\bar{3}$	a 8,83 Å	a 14,61 Å
Z = 3	α 111°42′	c 4,80 Å

На фиг. 152, взятой из работы Хейда и Болл-Дорнбергер, показано расположение атомов при луче зрения вдоль оси $\bar{3}$. Три кольца Si_6O_{18}, изображенные на гексагональном плане ячейки, связаны одно с другим трансляцией $c/3$. Примитивный ромбоэдр имеет одно кольцо Si_6O_{18} в каждой вершине. По сравнению с бериллом кремнекислородные кольца искажены, а чередующиеся тетраэдры указывают попеременно приблизительно то вверх, то вниз. Кольца соединяются между собой атомами меди в искаженной шестерной координации; четыре атома кислорода удалены в среднем на расстояние 1,96 Å, а две молекулы воды — на расстояние 2,68 Å от атомов меди; такая координация напоминает координацию меди в малахите (стр. 140) и бандилите (стр. 58). Каждый атом кислорода связан с двумя атомами Si или с одним атомом Si и двумя атомами Cu.

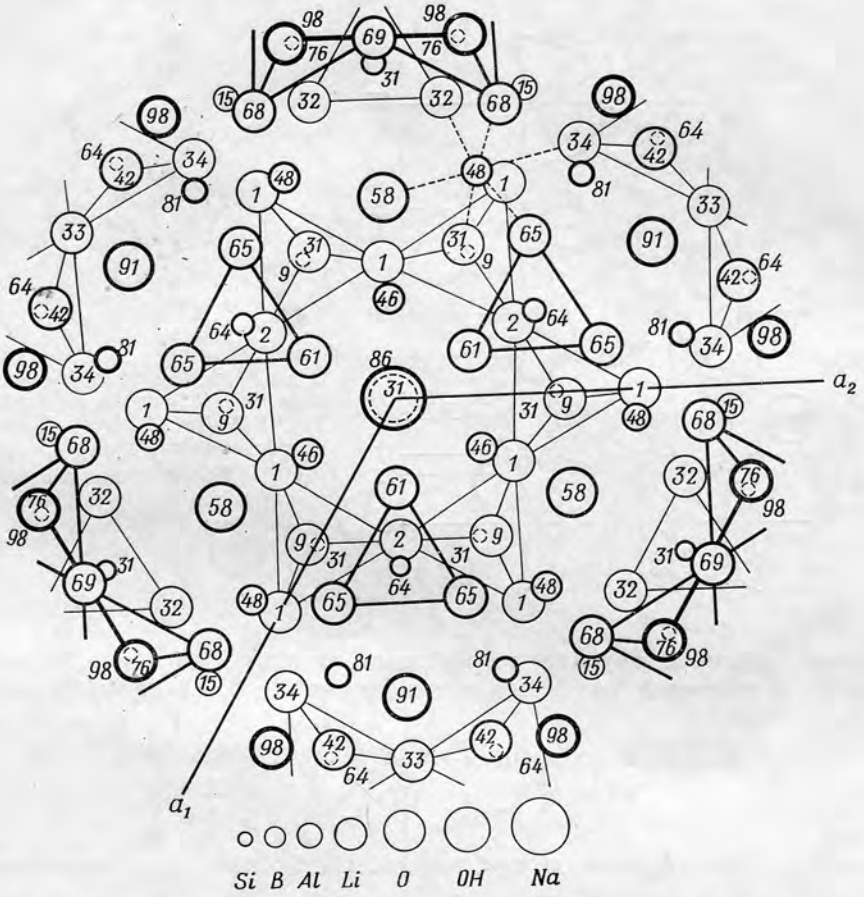
Турмалин, (Na, Ca) (Li, Mg, Al)$_3$ (Al, Fe, Mn)$_6$ (OH)$_4$ (BO$_3$)$_3$Si$_6$O$_{18}$. Структуры, впервые предложенные Доннеем и Бюргером (Donnay, Buerger, 1950) для турмалина из Де-Калба, Нью-Йорк, и Ито и Саданагой (Ito, Sadanaga, 1951) для турмалина (разновидность рубеллит) из Бразилии, согласуются одна с другой, хотя и различаются в деталях. В то же время структура Белова и Беловой (1950) существенно от них отличается, но она недостаточно обоснована. Все авторы согласны с тем, что в турмалине кольца Si_6O_{18} комбинируются с треугольниками BO_3[1]. Недавно Бюргер, Бернхем и Пикор (Buerger, Burnham, Peacor, 1962) уточнили две первые из упомянутых структур, используя новые экспериментальные данные по интенсивностям, полученным от турмалина из Де-Калба. Результаты, полученные этими авторами, находились в хорошем соответствии с данными Ито и Саданаги.

Турмалин	Ромбоэдрический	
	Ромбоэдрическая ячейка	Гексагональная ячейка
$C_{3v}^5 = R3m$	a 9,54 Å	a 16,0 Å
Z = 1	α 113°57′	c 7,17 Å

Примитивная ячейка турмалина — ромбоэдрическая, и на каждую вершину приходится по одной из вышеприведенных единиц состава. В структуре, представленной на фиг. 153, кольца Si_6O_{18} располагаются вокруг тройных осей с основаниями тетраэдров, приблизительно перпендикулярными к этой оси, и с вершинами, обращенными в одну сторону. Группы из трех треугольников BO_3 чередуются с кольцами вдоль этих осей. Четыре атома кислорода и две группы OH образуют октаэдры, окружающие каждый атом группы (Li, Mg, Al). Эти октаэдры связывают

[1] Следует отметить, что в модели структуры турмалина, предложенной Н. В. и Е. Н. Беловыми (1950) каркас структуры образуется не одинарными тетраэдрическими кольцами (Si_6O_{18}), а сдвоенными тетраэдрическими кремнеалюмоборокислородными кольцами состава ($Si_6Al_3B_3O_{30}$), где бор и часть алюминия находятся в тетраэдрическом окружении (см. ниже аналогичные структуры миларита и др.).—*Прим. ред.*

воедино колонку из колец Si_6O_{18} и треугольников BO_3 вокруг тройной оси. Колонки связаны вместе по горизонтали октаэдрами из пяти атомов кислорода и одной группы OH, окружающими атомы группы (Al ,Fe, Mn).



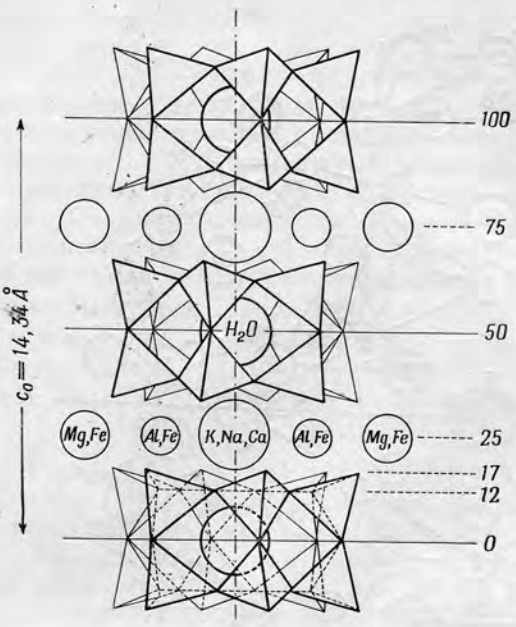
Ф и г. 153. Структура турмалина, $NaLi_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3 \cdot Si_6O_{18}$.
Выделены треугольники BO_3 и тетраэдры SiO_4 в кольцах Si_6O_{18}. Связи в октаэдрах алюминия обозначены пунктиром (Ito, Sadanaga, 1951).

Связи одного из атомов алюминия показаны на рисунке пунктирной линией. Атомы натрия или кальция размещаются в пустотах на тройных осях.

СИЛИКАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДВОЙНЫЕ КОЛЬЦА $Si_{12}O_{30}$

Миларит и осумилит. Минералы построены по единой структурной схеме и примечательны наличием двойных гексагональных колец состава $Si_{12}O_{30}$ или $(Si, Al)_{12}O_{30}$. Миларит был изучен Беловым и Тарховой (1951), а также Ито, Моримото и Саданагой (Ito, Morimoto, Sadanaga, 1952), а осумилит — Миясиро (Miyashiro, 1956). Осумилит — довольно распространенный минерал. Раньше его часто ошибочно принимали за кордиерит.

Рассматриваемые структуры изображены на фиг. 154, где представлена структура осумилита. Два шестерных кольца связаны вершинами тетраэдров и образуют двойное кольцо. Так как каждый тетраэдр имеет три



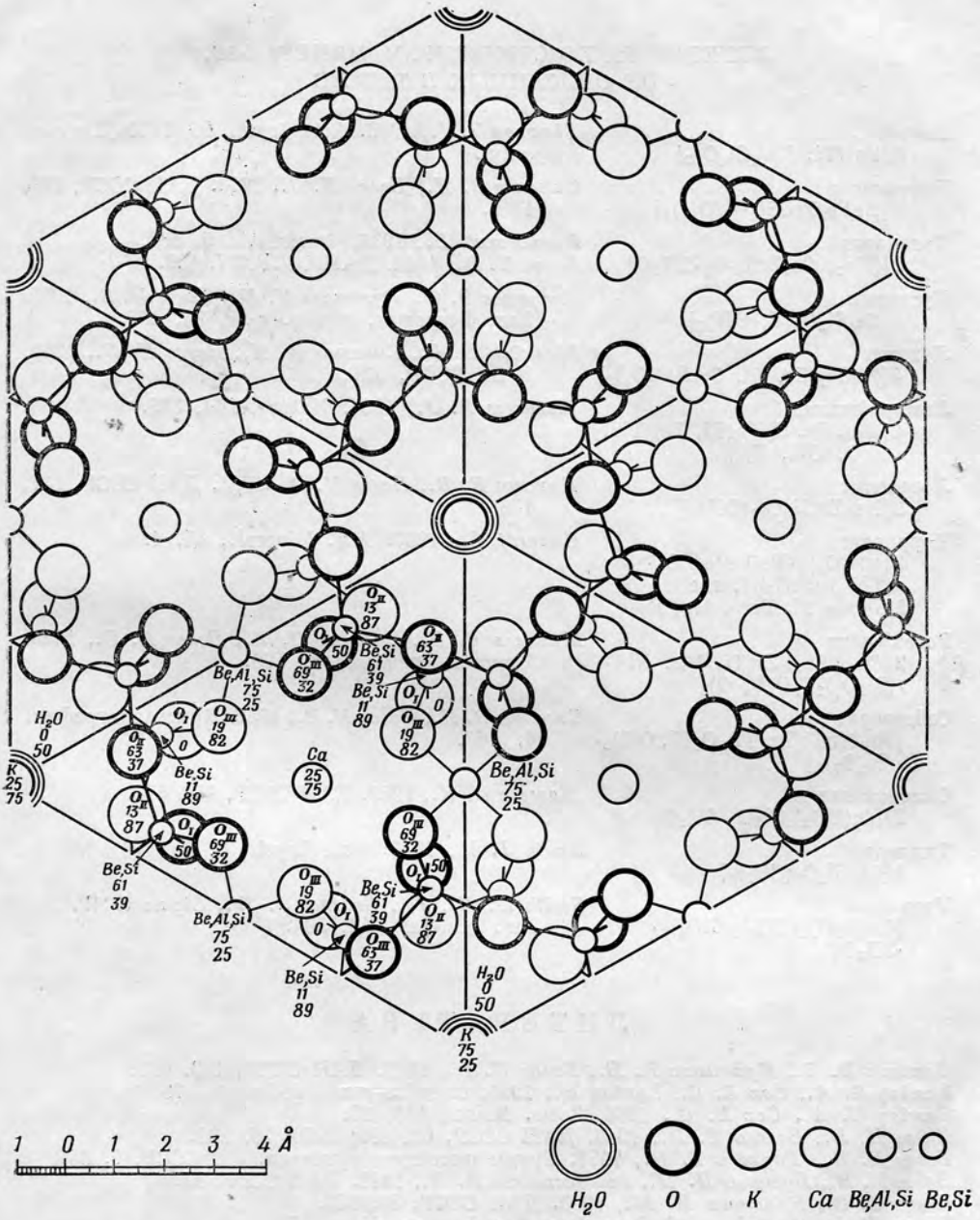
Ф и г. 154. Структура осумилита, (K, Na, Ca)(Mg, Fe^{+2})$_2$(Al, Fe^{+2},Fe^{+3})$_3$(Si, Al)$_{12}O_{30}\cdot H_2O$, в схематической проекции на $(0\bar{1}10)$. Изображено расположение колец $Si_{12}O_{30}$ (Miyashiro, 1956).

ершины, общие с другими тетраэдрами, и одну свободную вершину, кремний и кислород находятся в отношении 2 : 5, согласно формуле $Si_{12}O_{30}$.

Миларит, $KCa_2Be_2AlSi_{12}O_{30}\cdot 0{,}5H_2O$	Гексагональный
$D^2_{6h} = P6/mcc$	a 10,54 Å
$Z = 2$	c 13,96 Å
Осумилит, (K, Na, Ca)(Mg, Fe^{+2})$_2$(Al, Fe^{+2}, Fe^{+3})$_3$(Si, Al)$_{12}O_{30}\cdot H_2O$	Гексагональный
$D^2_{6h} = P6/mcc$	a 10,17 Å
$Z = 2$	c 14,34 Å

Структура миларита показана на фиг. 155. За исключением двойных колец вместо одинарных, наблюдается поразительное сходство со структурой берилла, причем тетраэдрические и октаэдрические группы, связывающие кольца в этих минералах, находятся в аналогичных положениях. Атомы Ca соответствуют атомам Al в берилле в октаэдрической координации. Be_2Al соответствует Be_3 в берилле в четверных группах. Атомы калия и молекулы воды находятся в каналах внутри колец, при этом калий на высотах 25, 75, а молекулы воды на высотах 0, 50. Авторы считают, что часть тетраэдров в кольцах может содержать Be, замещающий Si для баланса заряда атомов калия, однако сомнительно, может ли требование валентности распространиться так далеко.

В осумилите (Mg, Fe) замещает Al в берилле, а (Al, Fe) замещает Be. При этом около трех четвертей тетраэдрических положений в кольцах занято Si, а остальные Al.



Ф и г. 155. Структура миларита, $KCa_2Be_2AlSi_{12}O_{30} \cdot 0{,}5H_2O$, рассматриваемая вдоль оси *c*.

Выделенные жирной линией кислороды принадлежат к нижнему ярусу одного двойного кольца, остальные — к верхнему ярусу нижерасположенного двойного кольца (Ito, Morimoto, Sadanaga, 1952).

ЛИТЕРАТУРА ПО СТРУКТУРАМ МИНЕРАЛОВ, НЕ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ

Баотит $4[Ba_4(Ti, Nb)_8Si_4O_{12}]$	*Simonov V. I.*, 1960. Acta Cryst., **13**, 1139 (Abstract only).
Бафертисит $8[BaFe_2TiOSi_2O_7(OH)_2]$	*Симонов В. И., Белов Н. В.*, 1963. ДАН СССР, **149**, 1416.
Катаплеит $2[(Na_2, Ca)ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O]$	*Бруновский Б.*, 1936. Физхимия, **5**, 863. *Белов Н. В.*, 1942. ДАН СССР, **37**, 139.
Куспидин $4[Ca_4Si_2O_7(F, OH)_2]$	*Смирнова Р. Ф., Романова И. М., Белов Н. В.*, 1955. Зап. Всесоюзн. минер. о-ва, **84**, 159.
Ловенит $4[NaCa_2(Zr, Ti, Ce)F(SiO_4)_2]$	*Мамедов Х. С., Симонов В. И., Белов Н. В.*, 1960. ДАН СССР, **130**, 1333.
Лампрофиллит $4[(Ba, Sr, K)Na(Ti, Fe)\ TiSi_2 \cdot (O, OH, F)_9]$	*Woodrow P. J.*, 1964. Nature, **204**, 375.
Ловозерит $2[Na_2Zr[Si_6O_{42}(OH)_6]]$	*Илюхин В. В., Белов Н. В.*, 1961. ДАН СССР, **131**, 176.
Перриерит $2[(Ce_2O_3)_2 \cdot FeO \cdot Me^{+3}O_3 \cdot (TiO_2)_2(SiO_2)_4]$, где $Me^{+3} = Ti, Fe^{+3}, Mg, Fe^{+2}$	*Gottardi G.*, 1960. Am. Mineral., **45**, 1.
Розенбушит $2[Ca_{3,5}Na_{2,5}Zr(Ti, Mn, Nb) \cdot (Si_2O_7)_2F_2O(F, O)]$	*Шибаева Р. П., Симонов В. И., Белов Н. В.*, 1963. Кристаллография, 8, 506.
Сейдозерит $[Na_4MnTi(Zr, Ti)_2O_2(F, OH)_2 \cdot (Si_2O_7)_2]$	*Симонов В. И., Белов Н. В.*, 1959. Кристаллография, 4, 163.
Склодовскит $2[Mg(UO_2)_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O]$	*Мокеева В. И.*, 1959. ДАН СССР, **124**, 578.
Тиллеит $4[Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2]$	*Smith J. V.*, 1953. Acta Cryst., **6**, 9.
Уранофан $[Ca(H_3O)_2(UO_2)_2(SiO_4)_2 \cdot 3H_2O]$	*Smith D. K., Jr., Gruener J. W., Lipscomb W. N.*, Am. Mineral., **42**, 594.

ЛИТЕРАТУРА

Бакакин В. В., Кравченко В. Б., Белов Н. В., 1959. ДАН СССР, **129**, 420.
Barclay G. A., Cox E. G., Lynton H., 1956. Chemistry and Industry, 178.
Barclay G. A., Cox E. G., 1960. Zeits. Krist., **113**, 23.
Белов Н. В., Белова Е. Н., 1949. ДАН СССР, **69**, 185; 1950, **75**, 809.
Белов Н. В., Тархова Т. Н., 1951. Труды института кристалл. АН СССР, **6**, 83.
Белов Н. В., Бутузов В. П., Головастиков Н. И., 1952. ДАН СССР, **87**.
Белов Н. В., Романова И. М., 1953. ДАН СССР, **89**, 853.
Bragg W. L., West J., 1926. Proc. Roy. Soc. London, **111**, A, 59.
Buerger M. J., Burnham C. W., Peacor D. R., 1962. Acta Cryst., **15**, 583.
Byström A., 1941. Arkiv Kemi, Min., Geol., **15B**, No. 12, 7 pp.
Cruickshank W. J., Lynton H., Barclay G. A., 1962. Acta Cryst., **15**, 491.
Donnay G., Buerger M. J., 1950. Acta Cryst., **3**, 379.
Dunbar C., Machatschki F., 1930. Zeits. Krist., **76**, 133.
Фесенко Е. Г., Романова И. М., Белов Н. В., 1955. ДАН СССР, **102**, 275.
Heide H. G., Boll-Dornberger K., 1955. Acta Cryst., 8, 425.
Henshaw D. E., 1955. Mineral. Mag., **30**, 585.
Ito T., West J., 1932. Zeits. Krist., **83**, 1.
Ito T., 1950. X-ray studies on polymorphism, Tokyo.
Ito T., Sadanaga R., 1951. Acta Cryst., 4, 385.

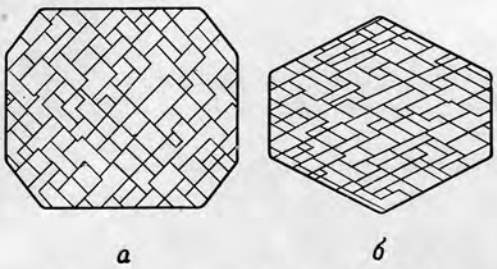
Ito T., *Morimoto N.*, *Sadanaga R.*, 1952. Acta Cryst., 5, 209.
Ito T., *Takéuchi Y.*, 1952. Acta Cryst., 5, 202.
Ito T., *Morimoto N.*, *Sadanaga N.*, 1954. Acta Cryst., **7**, 53.
Johansson G., 1959. Acta Cryst., **12**, 522.
MacDonald W. S., *Cruickshank D. W. J.* Private communication.
Miyashiro A., *Iiyama T.*, *Yamasaki M.*, *Miyashiro T.*, 1955. Am. Journ. Sci., **253**, 185.
Miyashiro A., 1956. Am. Mineral., **41**, 104.
Miyashiro A., 1957. Am. Journ. Sci., **255**, 43.
Peyronel G., 1956. Acta Cryst., **9**, 181.
Raas F., 1930. Akad. Wiss. Wien., **139**, 645.
Smith J. V., 1953. Am. Mineral., **38**, 643.
Smith J. V., *Schreyer W.*, 1962. Mineral. Mag., **33**, 226.
Ueda T., 1955. Mem. Coll. Sci., Kyoto Univ., Ser. B, **22**, No. 2, 145.
Warren B. E., 1930. Zeits. Krist., **74**, 131.
Warren B. E., *Modell D. I.*, 1931. Zeits. Krist., **78**, 422.
Zachariasen W. H., 1930. Zeits. Krist., **73**, 1.
Zachariasen W. H., 1930. Zeits. Krist., **74**, 139.

ГЛАВА 12

Цепочечные силикаты

ГРУППЫ ПИРОКСЕНОВ И АМФИБОЛОВ

Пироксены и амфиболы представляют собой минералы, существенно отличающиеся по составу, но характеризующиеся несомненным соответствием между их оптическими свойствами, формой кристаллов и спайностью, что позволяет минералогам при классификации объединять их в одну группу. Как будет показано в дальнейшем, рентгенографический анализ представляет достаточно доказательств правильности подобной



а *б*

Фиг. 156. Спайность в пироксене (*а*) и в амфиболе (*б*), показанная в разрезе, перпендикулярном оси *с*.

минералогической классификации. Ниже будет дано также объяснение на первый взгляд кажущейся поразительной разницы в составах этих минералов. Первые рентгенографические исследования минералов группы были проведены в основном Уорреном.

Остановимся прежде всего на минералогических данных. Пироксены представляют собой минералы с хорошо выраженной спайностью по плоскостям, проходящим под углом 93° друг к другу. Их состав может быть представлен общей формулой $R^{+2}SiO_3$ с частичным замещением в некоторых случаях $R^{+2}SiO_3$ на Al_2O_3 или Fe_2O_3. Пироксены относятся к двум различным сингониям — ромбической и моноклинной. Рентгенографически изучены представители обеих сингоний. Примером моноклинного пироксена может служить диопсид, $CaMg(SiO_3)_2$. К нему близок моноклинный пироксен авгит, содержащий в дополнение к приведенной формуле еще Al_2O_3 и Fe_2O_3. Энстатит, $MgSiO_3$,— типичный ромбический пироксен.

Амфиболы сходны по составу с пироксенами. Химические формулы некоторых из них идентичны формулам пироксенов, а именно $(Fe,Mg)SiO_3$. С другой стороны, химический анализ позволяет выявить в амфиболах небольшие количества воды, вплоть до 2,2%, а рентгенографическое исследование показывает, что группы (OH) являются существенными составляющими структуры амфиболов. Группа $(OH)^-$ может быть частично

замещена F^-. Идеальная формула тремолита, которая обычно дается как $CaMg_3(SiO_3)_4$, в действительности должна иметь вид $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Роговая обманка содержит дополнительно Al_2O_3 и Fe_2O_3 и представляет собой аналог пироксена авгита. Антофиллит, ромбический амфибол, имеет состав $(Fe, Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$.

Характерное различие между пироксенами и амфиболами заключается в спайности этих минералов. Угол между трещинками спайности в пироксенах составляет 93°, а в амфиболах 56°. На фиг. 156 показан характер спайности обоих минералов. Ниже приведены основные члены двух групп, которые сравниваются между собой.

ОБЩИЙ ОБЗОР ГРУПП ПИРОКСЕНОВ И АМФИБОЛОВ

Группа пироксенов	Группа амфиболов
Ромбические	
Энстатит, $MgSiO_3$	Антофиллит, $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Гиперстен, $(Mg,Fe)SiO_3$	
Ортоферросилит, $FeSiO_3$	
Моноклинные	
Клиноэнстатит, $MgSiO_3$	Куммингтонит, $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Ферросилит, $FeSiO_3$	
Диопсид, $CaMgSi_2O_6$	Тремолит, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Пижонит, $(Ca, Mg, Fe)_2Si_2O_6$	Актинолит, $Ca_2(Mg, Fe^{+2})_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Геденбергит, $CaFe^{+2}Si_2O_6$	Натровый тремолит, $CaNa_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Йохансенит, $CaMnSi_2O_6$	Арфведсонит, $Na_3Mg_4AlSi_8O_{22}(OH)_2$
Авгит, $(Ca, Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al)(Si, Al)O_3$	Рибекит, $Na_2Fe_3^{+2}Fe_2^{+3}Si_8O_{22}(OH)_2$
Эгирин, $NaFe^{+3}Si_2O_6$	Глаукофан, $Na_2(Mg, Fe^{+2})_3(Al, Fe^{+3})_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Жадеит, $NaAlSi_2O_6$	
Сподумен, $LiAlSi_2O_6$	Роговая обманка, $(Ca, Na, K)_{2-3}(Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al)_5(Si, Al)_8O_{22}(OH)_2$

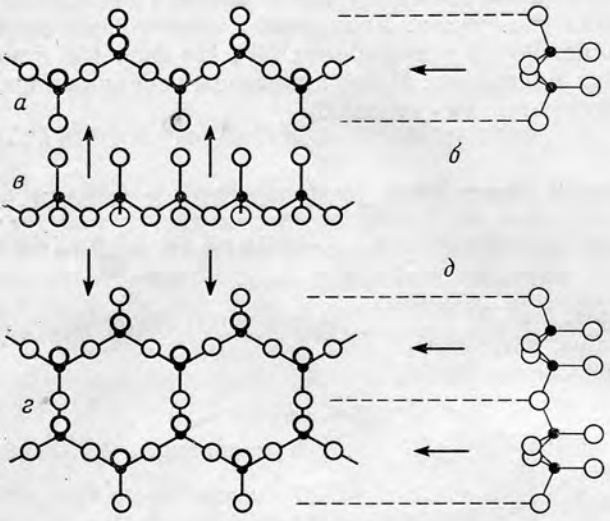
Довольно трудно представить формулы амфиболов (в меньшей степени это относится к пироксенам) таким образом, чтобы отразить природу и степень изоморфного замещения, которое тем не менее может быть легко осмыслено с учетом реальной структуры. Как видно из вышеприведенных формул, элементы с различной валентностью помещаются в одной скобке. Подобные замещения в действительности могут иметь место в кристалле, однако они не исчерпывают всех возможностей, удовлетворяющих основному требованию баланса во всей структуре положительных и отрицательных валентностей. Степень замещения ограничена. С целью иллюстрации приведем формулу амфиболов, содержащих натрий, по Берману и Ларсену (Berman, Larsen, 1931):

$$(Ca, Na)_2\,Na_{0-1}Mg_1(Mg, Al)_4(Al, Si)_2Si_6O_{22}(O, OH, F)_2,$$

в которых Mg замещен на Fe^{+2}, а Al в группе $(Mg, Al)_4$ замещен на Fe^{+3}.

Кремнекислородные цепочки в пироксенах и амфиболах. Главное различие между структурами пироксенов и амфиболов заключается в том, что в основе первых лежат отдельные цепочки из связанных между собой тетраэдрических групп, в то время как вторые основываются на сдвоенных цепочках (лентах) из тетраэдров. Эти два типа цепочек уже были описаны выше, однако для удобства они вновь показаны здесь с целью

иллюстрации их формы в различных аспектах. Это поможет в дальнейшем при интерпретации изображений различных структур. На фиг. 157, *а*, *г* даны уже ранее приводившиеся изображения цепочек в пироксенах и амфиболах при луче зрения со стороны свободных вершин связанных тетраэдров. Эти цепочки бесконечны в направлении справа налево. На



Ф и г. 157. Кремнекислородные цепочки в пироксенах и ленты в амфиболах.
а, *в*, *б* — цепочки в пироксене в трех аспектах: в плане, вид сбоку и вид с конца цепи
г, *в*, *д* — те же самые три аспекта лент в амфиболе.

фиг. 157, *б* показаны тетраэдрические цепочки в структуре пироксенов, если смотреть на них в направлении удлинения. На фиг. 157, *д* дан аналогичный аспект лент в амфиболах. На фиг. 157, *в* приведено изображение цепочек, если смотреть на них под прямым углом к направлению их вытянутости, параллельно основаниям тетраэдров. В этом аспекте цепи в структурах пироксенов и амфиболов выглядят одинаково.

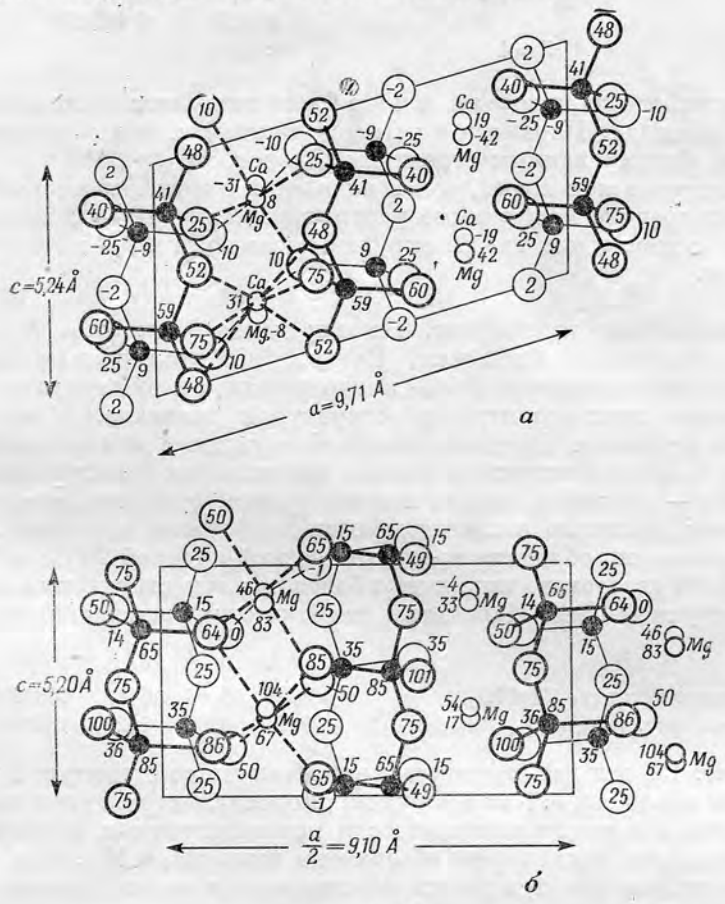
МОНОКЛИННЫЕ ПИРОКСЕНЫ

Диопсид, $CaMg(SiO_3)_2$. Структура диопсида была первой структурой из этой серии минералов, изученной рентгенографически (Warren, Bragg, 1928).

Диопсид, $CaMg(SiO_3)_2$	Моноклинный
$C_{2h}^6 = C2/c$	a 9,71 Å
	b 8,89 Å β 105°50′
Z = 4	c 5,24 Å

Структура диопсида показана на фиг. 158, *а* в проекции на грань (010). Ориентировка цепей соответствует фиг. 157, *б*. Цепочки проходят параллельно оси *c*, и два налагающихся в этой проекции ряда цепочек показаны соответственно толстыми и тонкими линиями. Параллельные цепи соединяются между собой посредством атомов кальция и магния, каждый из которых окружен шестью «активными» кислородами, т. е.

кислородами, связанными только с одним кремнием. Каждый «активный» кислород соединен с одним атомом Ca и одним атомом Mg. Кальций имеет в ближайшем окружении также два «неактивных» кислорода, являющихся общими для двух тетраэдров в цепи (SiO_3), так что кальций имеет в ближайшем окружении всего восемь кислородов.



Фиг. 158.

а — структура диопсида, $CaMgSi_2O_6$. Атомы Ca и Mg, которые должны были бы налагаться в этой проекции, для наглядности слегка смещены; показаны только те из них, которые располагаются вблизи основания ячейки; *б* — структура энстатита, $MgSiO_3$. Следует отметить, что в направлении оси *a* показана лишь половина элементарной ячейки.

Сподумен, $LiAl(SiO_3)_2$. Уайкофф, Мервин и Вашингтон (Wyckoff, Merwin, Washington, 1925) показали, что порошковые рентгенограммы диопсида, $CaMg(SiO_3)_2$, синтетического эгирина, $NaFe(SiO_3)_2$, жадеита, $NaAl(SiO_3)_2$, геденбергита, $CaFe(SiO_3)_2$, и различных авгитов сходны между собой. Уоррен и Биско (Warren, Biscoe 1931) провели сравнение диопсида, геденбергита, авгита, эгирина, жадеита, клиноэнстатита и сподумена. На основании полученных данных они пришли к выводу, что эти соединения являются членами группы моноклинных пироксенов и обладают структурой диопсида. Порошковые рентгенограммы или рентгенограммы вращения сподумена несколько отличаются от аналогичных снимков других моноклинных пироксенов, что связано с незначитель-

ными структурными искажениями (по сравнению со структурой диопсида), обусловленными малыми размерами атома Li.

Для сподумена эти авторы приводят следующие данные:

Сподумен, $LiAl(SiO_3)_2$	Моноклинный
$C_{2h}^6 = C2/c$	a 9,50 Å
	b 8,30 Å β 110°20′
Z = 4	c 5,24 Å

Отметим, что параметры a, b и sin β для сподумена несколько меньше, чем для диопсида. Параметр c остается таким же, что обусловлено, по-видимому, фиксированным строением цепочек SiO_3.

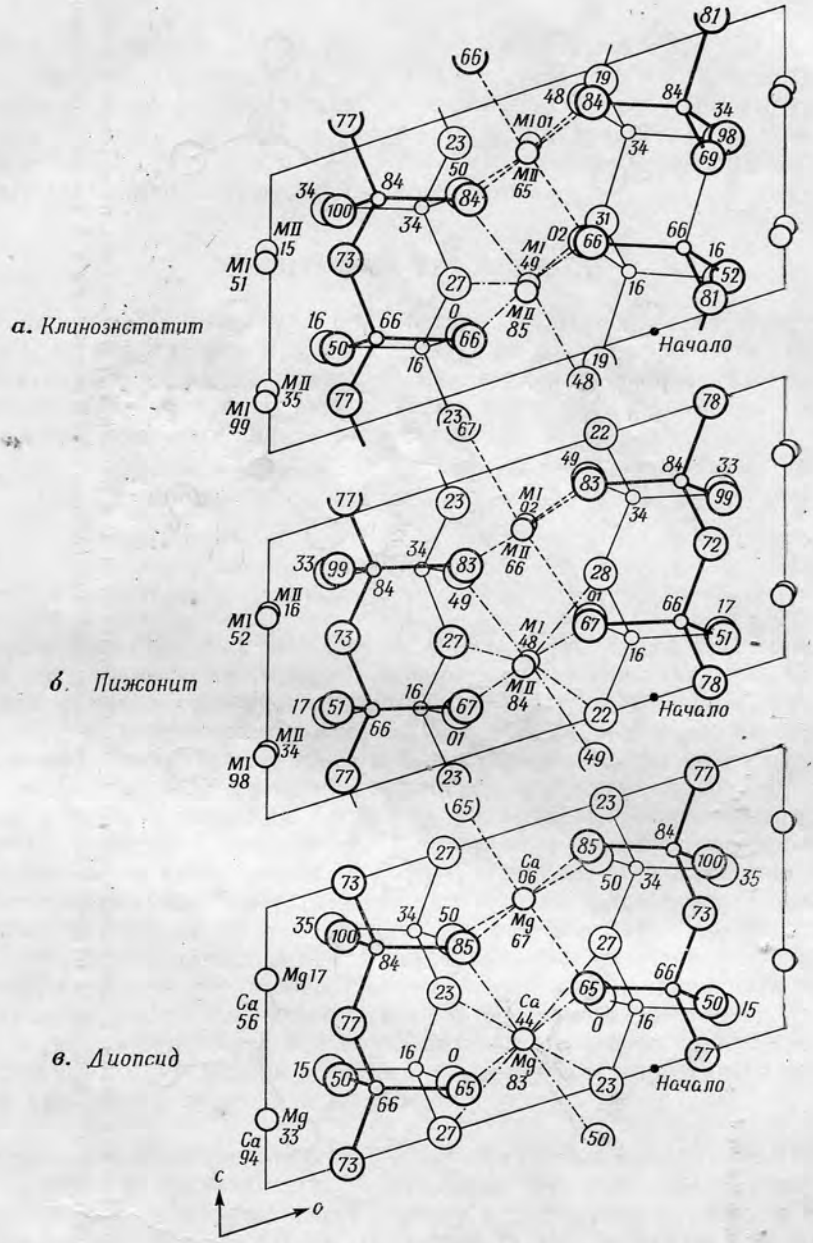
В сподумене как литий, так и алюминий окружены шестью атомами кислорода; средние межатомные расстояния равны Li — O 2,26, Al — O 2,07Å (ср. с диопсидом, где Ca окружен восьмью, а Mg — шестью атомами кислорода).

Клиноэнстатит и пижонит. Не так давно Моримото, Апплеман и и Эванс (Morimoto, Appleman, Evans, 1960) определили структуры двух моноклинных пироксенов — клиноэнстатита и пижонита — и провели сравнение этих структур со структурой диопсида. Клиноэнстатит и пижонит являются важными породообразующими минералами и отличаются от не менее важных природных пироксенов с большим содержанием кальция — диопсида, авгита и геденбергита, отделяясь от последних, по-видимому, областью несмешиваемости на фазовой диаграмме. Клиноэнстатит и пижонит обладают пространственной группой $P2_1/c$, в то время как минералы авгитового типа имеют более простую структуру с пространственной группой $C2/c$. Параметры решетки этих минералов следующие:

	a, Å	b, Å	c, Å	β
Клиноэнстатит, ($MgSiO_3$)	9,62	8,83	5,19	108°20′
Пижонит, ($Ca_{0,10}Mg_{0,34}Fe_{0,56}SiO_3$)	9,73	8,95	5,26	108°33′

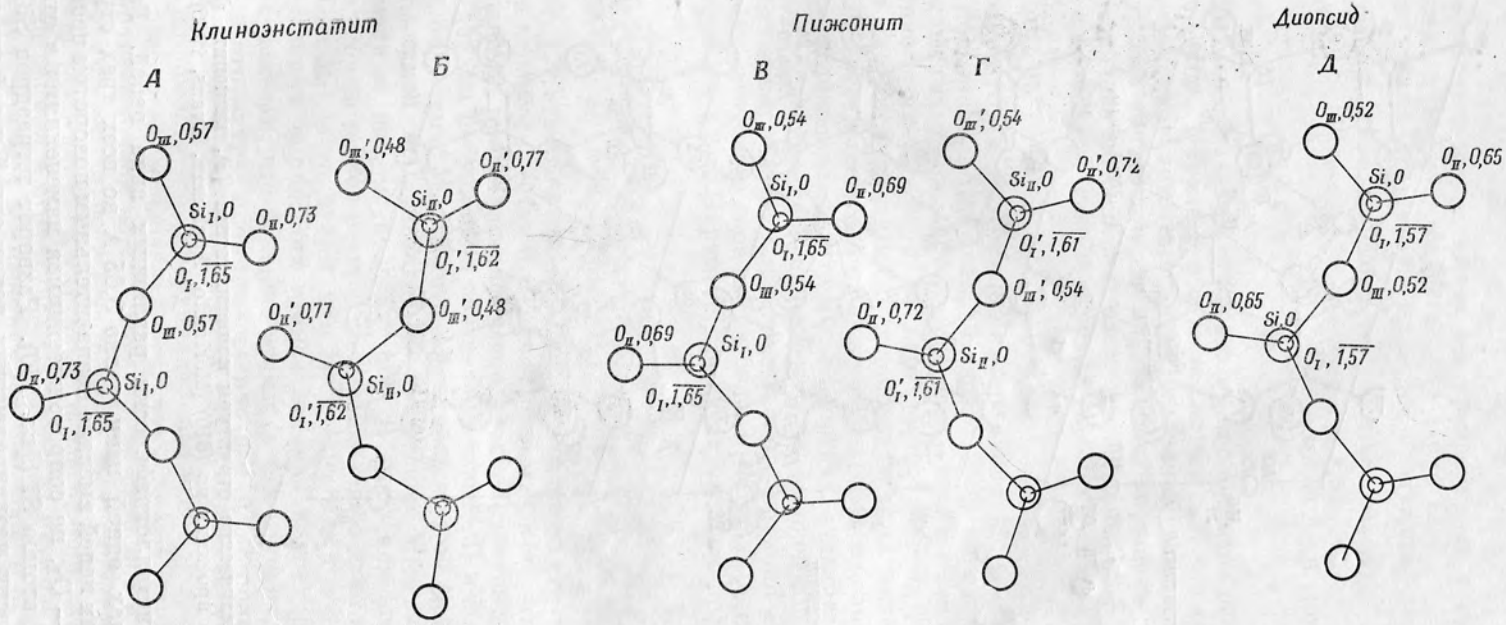
На фиг. 159 эти две структуры сравниваются со структурой диопсида в проекции вдоль оси b. Как и в случае диопсида, в структурах типа пижонита имеется два кристаллографически неэквивалентных положения для атома металла; на рисунке они обозначены через M_I и M_{II}. Как указывалось выше, положение M_I в диопсиде занимается атомами Ca, находящимися в восьмерной координации, а положение M_{II} — атомами магния, находящимися в шестой координации. В ферропижоните имеет место полностью упорядоченное распределение Ca и Mg по двум катионным положениям M_I и M_{II}, в то время как Fe входит в оба положения. Анализ координационного окружения атомов металла в трех рассматриваемых структурах показал, что большие атомы (в тех случаях, когда они присутствуют в структуре) преимущественно занимают положение M_I; так, координационное число M_I равно восьми в диопсиде, семи в пижоните и шести в клиноэнстатите. Координационное число положения M_{II} равно шести во всех трех минералах. Структура пижонита является, таким образом, промежуточной между структурами диопсида и клиноэнстатита.

Другая интересная особенность этих трех структур, выявившаяся в результате последних структурных исследований,— различие между силикатными цепями в структурах. В диопсиде имеется только один вид цепей, в результате чего все цепи в структуре должны быть кристаллографически эквивалентны, в то время как в пижоните и клиноэнстатите



Ф и г. 159. Кристаллические структуры клиноэнстатита (*а*), пижонита (*б*) и диопсида (*в*) в проекции на (010) (Morimoto, Appleman, Evans, 1960).

имеются два кристаллографически различных вида цепей. Расстояние Si — Si в пределах одной цепи равно 3,05 Å во всех трех структурах. Различие в формах цепей вызвано незначительным поворотом цепей вокруг направления Si — O_I, не сопровождающимся изменениями в относительных положениях атомов Si (фиг. 160). Разворот тетраэдров SiO_4 в двух кристаллографически неэквивалентных цепях одной и той же структуры имеет противоположное направление.



Ф и г. 160. Отдельные Si — O-цепочки в клиноэнстатите *А* и *Б*, пижоните *В* и *Г* и диопсиде *Д* в проекции по нормали к (100). Плоскости, проходящие через атомы Si, приняты за нулевые уровни, а высоты атомов O относительно этих уровней даны в Å (Motimoto. Appleman, Evans, 1960).

Основное влияние атомов металла на силикатные цепи сказывается на относительных положениях цепей вдоль оси *c* и на относительных положениях атомов в самих цепях, обеспечивающих требуемое окружение из атомов кислорода вокруг атомов металла. По сравнению с диопсидом изменения как в форме, так и в относительных положениях цепей в клиноэнстатите несколько больше, чем в пижоните.

РОМБИЧЕСКИЕ ПИРОКСЕНЫ

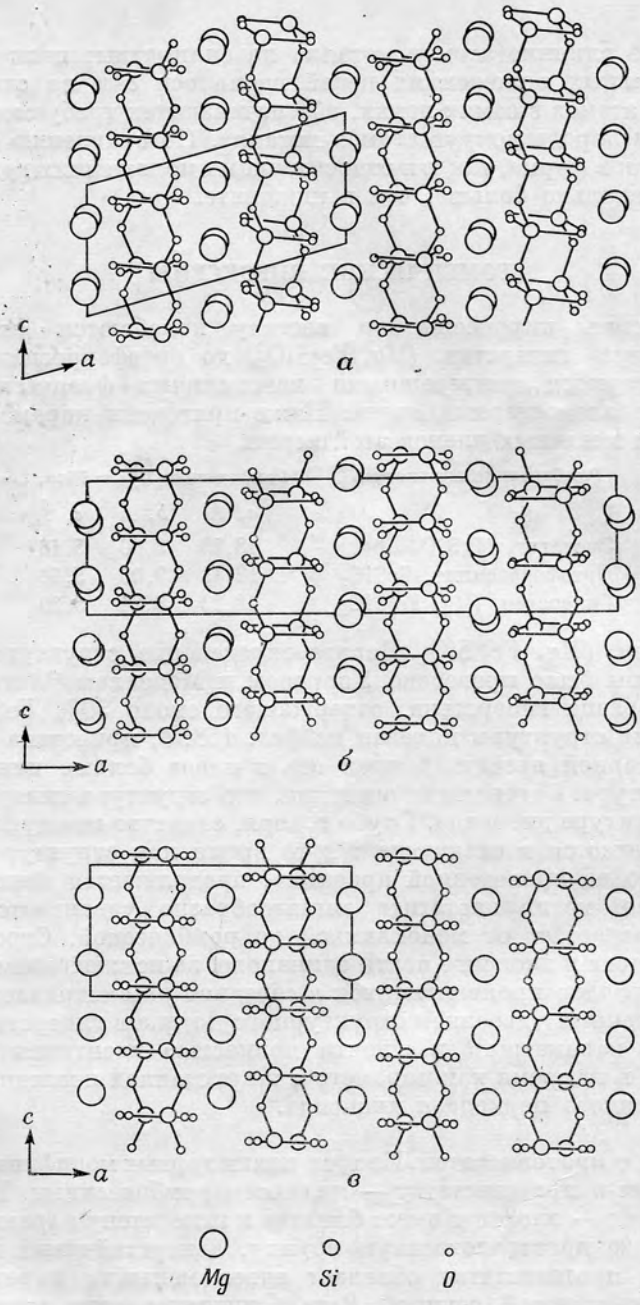
Ромбические пироксены по составу колеблются от энстатита, $MgFeSiO_3$, через гиперстен, $(Mg, Fe)SiO_3$, до ортоферросилита, $FeSiO_3$, и характеризуются непрерывными изменениями физических свойств и параметров элементарных ячеек. Ниже приведены параметры элементарных ячеек конечных членов этой серии.

Ромбические пироксены	Ромбические $D_{2h}^{15} = Pbca$, Z = 16		
	a, Å	*b*, Å	*c*, Å
Энстатит, $MgSiO_3$	18,23	8,80	5,18
Ортоферросилит, $FeSiO_3$	18,43	9,06	5,26
Гиперстен, $(Mg, Fe)SiO_3$	18,23	8,24	5,20

Гиперстен, (Mg, Fe) SiO_3. Первое определение структуры минерала из этой группы было проведено Уорреном и Моделлом (Warren, Modell, 1930) для образца гиперстена, содержащего около 30% $FeSiO_3$ и 70% $MgSiO_3$. Мотив структуры показан на фиг. 158, *б*; приведена лишь половина элементарной ячейки, причем ось *a* вдвое больше нижнего ребра ячейки на фигуре. Совершенно очевидно, что структура гиперстена очень близка к структуре диопсида. Грубо говоря, сходство между этими структурами заключается в следующем: в то время как структура диопсида, как это видно на приведенной проекции, продолжается наклонно вверх слева направо, мотив энстатита зигзагообразно удваивается, так что симметрия возрастает от моноклинной до ромбической. Строение цепей SiO_3 в гиперстене и диопсиде почти одинаково, за исключением небольших различий, наглядно проявляющихся в середине рассматриваемого рисунка и обусловленных удвоением структурного мотива в гиперстене. Следует отметить, что параметры *b* и *c* почти полностью идентичны в диопсиде и гиперстене, в то время как параметр *a* в кристаллах последнего немного меньше удвоенного периода *a* диопсида.

Энстатит и протоэнстатит. Из трех полиморфных модификаций $MgSiO_3$ две — энстатит и протоэнстатит — являются ромбическими. Низкотемпературная форма — энстатит имеет близкие к гиперстену параметры решетки и такую же пространственную группу, а неустойчивый при низких температурах протоэнстатит обладает вдвое меньшим параметром *c* и псевдопространственной группой *Pccn*. Структуры этих минералов изучались несколькими исследователями. Первый из них, Бистрём (Byström, 1943), показал, что почти чистый энстатит обладает структурой, аналогичной структуре гиперстена.

Структурные взаимоотношения различных полиморфных модификаций $MgSiO_3$ изображены на фиг. 161 в проекции на (010), согласно Моримото, который провел уточнение структуры энстатита. Структура протоэнстатита была определена Атласом (Atlas, 1952) и Смитом (Smith, 1959). Сравнение трех структур обнаруживает близкое соответствие атомных



Фиг. 161. Структуры клиноэнстатита (*а*), энстатита (*б*) и протоэнстатита (*в*) в проекции на (010).

В каждом случае выделена элементарная ячейка (Morimoto, 1958—1959).

координат в направлениях x и y и значительные их различия в направлении z ($\| c$). Основное отличие трех структур обусловлено положениями атомов Mg. Во всех трех модификациях атомы Mg лежат в плоскостях, параллельных (100), и обладают координатами $\left(z, z+\frac{1}{2}\right)$ или $\left(z+\frac{1}{4}, z+\frac{3}{4}\right)$. В протоэнстатите все атомы Mg имеют координаты $\left(z, z+\frac{1}{2}\right)$ и образуют последовательность $AAAA$...; в клиноэнстатите в чередующихся плоскостях атомы Mg обладают координатами $\left(z, z+\frac{1}{2}\right)$ и $\left(z+\frac{1}{4}, z+\frac{3}{4}\right)$ и образуют последовательность $ABAB$... . В энстатите чередующиеся пары плоскостей с атомами Mg имеют координаты $\left(z, z+\frac{1}{2}\right)$ и $\left(z+\frac{1}{4}, z+\frac{3}{4}\right)$ и последовательность имеет вид $AABBAA$... . Таким образом, можно считать, что эти структуры связаны плоскостью скользящего отражения, параллельной (100), с трансляцией $c/4$; эта плоскость является двойниковой плоскостью клиноэнстатита. Совершенно очевидно, что ромбические пироксены по структуре гораздо ближе к сдвойникованному клиноэнстатиту, чем к сдвойникованному диопсиду, как это предполагалось ранее Ито (Ito, 1935, 1950).

Точная форма и относительное расположение силикатных цепей зависят от относительных положений атомов Mg и окружающих их по октаэдру атомов кислорода. В протоэнстатите кремнекислородные цепи максимально растянуты, в то время как в энстатите и клиноэнстатите они слегка отличаются по форме и не полностью растянуты. Переход между этими структурами, осуществляемый за счет смещения атомов Mg, хотя и происходит с разрывом некоторых связей Mg — O и является вследствие этого реконструктивным, все же не приводит к разрыву какой-либо из силикатных цепей. Нарушения в расположении атомов Mg могут обусловить появление промежуточных форм между этими тремя модификациями; и действительно, такие формы были обнаружены при синтезах, осуществляемых на основе сухой плавки. Однако до сих пор не установлено, насколько они устойчивы.

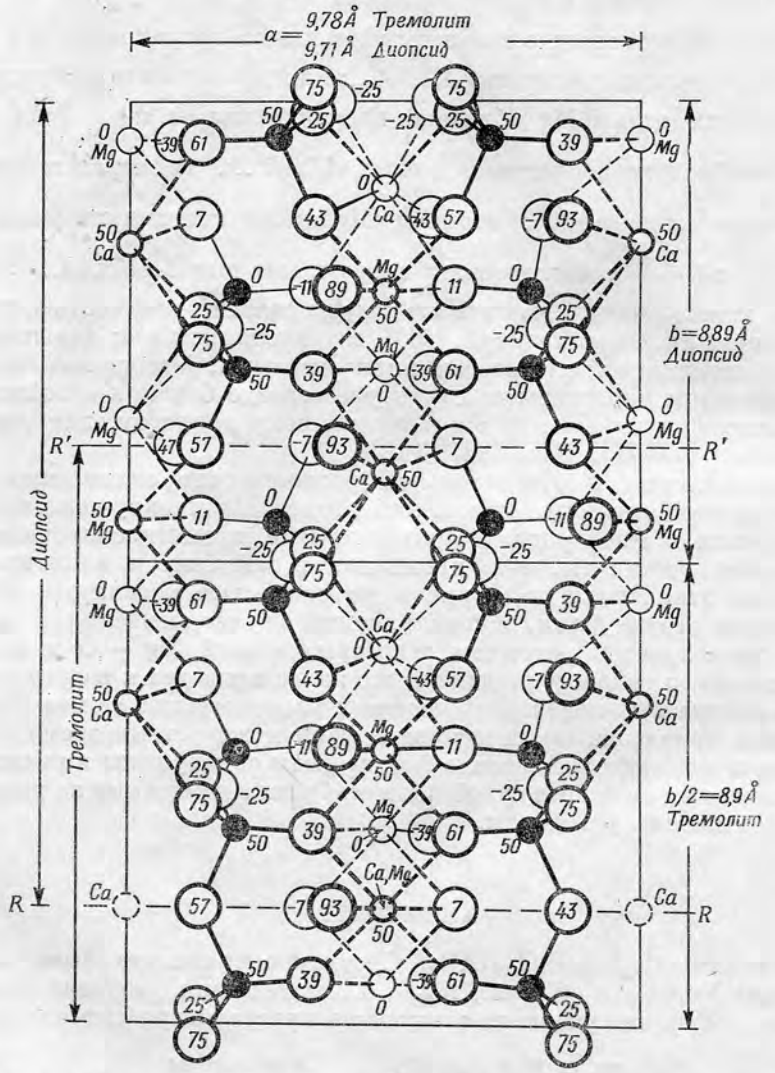
АМФИБОЛЫ

Тремолит, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Структура тремолита была впервые определена Уорреном (Warren, 1929), а впоследствии уточнена Зусманом (Zussman, 1959), получившим следующие кристаллографические данные:

Тремолит, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Моноклинный		
$C_{2h}^3 = C2/m$	a	9,84 Å	
	b	18,05 Å	β 104°42′
$Z = 2$	c	5,28 Å	

Если приведенные размеры осей сравнить с размерами осей диопсида, то станет очевидно, что a и c одинаковы для обеих структур, так же как и угол β, в то время как ось b в термолите вдвое больше, чем в диопсиде. Таким образом, площадь элементарной ячейки в проекции на (010) одинакова для обоих кристаллов. Уоррен показал также, что в термолите и диопсиде все рефлексы от плоскостей, перпендикулярных (010), соответствуют друг другу как по интенсивностям, так и по положениям. Это

означает, что структуры тремолита и диопсида совершенно идентичны в проекции на плоскость (010). Различие между этими структурами заключается лишь в расположении атомов в направлении оси b. На фиг. 162 показано, каким путем структура тремолита может быть выведена из

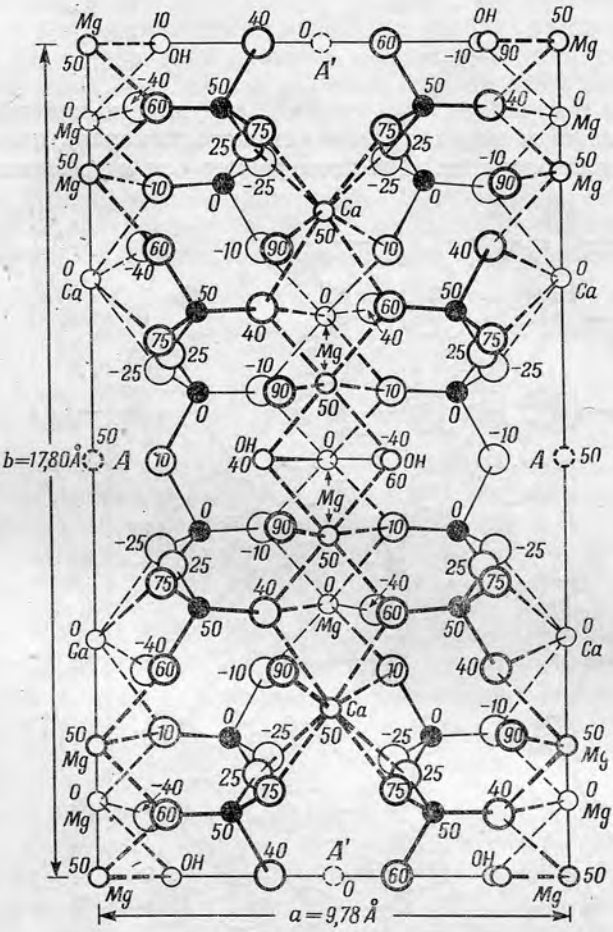


Ф и г. 162. Соотношения между структурами тремолита и диопсида.

Структуры показаны в проекции на (001); направление проекции параллельно c. Слева стрелками указаны области структур диопсида и тремолита, а также отмечена область, одинаковая для обеих структур. Перекрывающиеся в этой проекции атомы кислорода слегка смещены.

структуры диопсида. Верхняя часть рисунка представляет собой структуру диопсида в проекции на (001), причем направление проекции параллельно оси c. Взглянем теперь на структуру диопсида вдоль направления кремнекислородных цепочек, т. е. в направлении оси c; при этом цепочки будут иметь вид, показанный на фиг. 157, *б*. Предположим теперь, что вблизи основания рисунка проведена плоскость RR, и вместо того, чтобы

продолжаться, как в диопсиде, структура отражается в этой плоскости, как это показано на фиг. 162. В результате отражения происходит удвоение кремнекислородных цепочек, т. е. от цепочек, показанных на фиг. 157, *б*, они переходят в ленты, показанные на фиг. 157, *д*. Получаемая



Ф и г. 163. Структура тремолита, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$.

Проекция на (001) в направлении оси *c*. Положения, отмеченные *A*, *A'*, могут быть заняты в роговой обманке атомами Na или K. Перекрывающиеся в этой проекции атомы кислорода и гидроксилы слегка смещены.

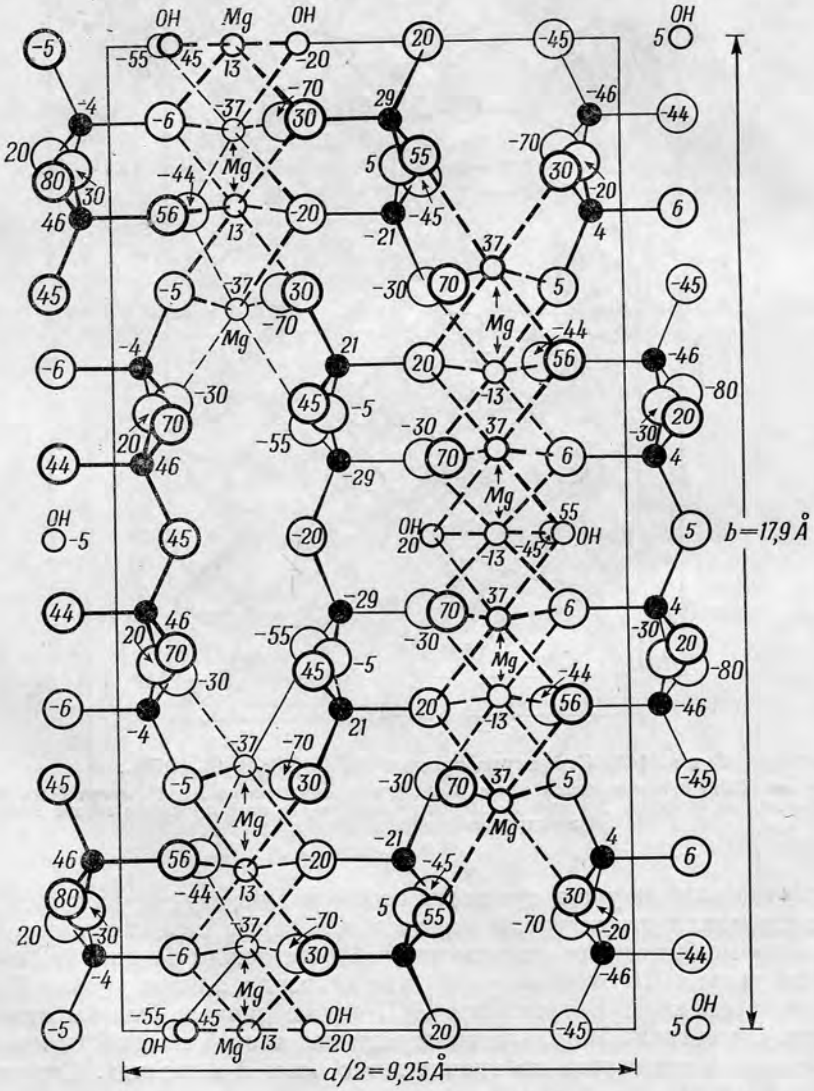
таким образом структура в сущности соответствует структуре тремолита, хотя между этими структурами имеются некоторые незначительные различия, которые будут рассмотрены ниже. Приведенная на фиг. 162 структура выше уровня RR отвечает структуре диопсида, а ниже уровня $R'R'$ — структуре тремолита. В тремолите $R'R'$ также должен был бы отвечать плоскости симметрии. Результатом отражения в этой плоскости явилось удвоение оси b тремолита по сравнению с осью b диопсида. Структура диопсида показана на фиг. 163.

Уоррен установил, что актинолит, грюнерит и роговая обманка обладают структурами, сходными со структурой тремолита.

Антофиллит, $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$. Исследование антофиллита, проведенное Уорреном и Моделлом (Warren, Modell, 1930), позволило получить для этого минерала следующие кристаллографические данные:

Антофиллит, $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$	Ромбический
$D_{2h}^{16} = Pnma$	a 18,5 Å
	b 17,9 Å
$Z = 4$	c 5,27 Å

Выше уже отмечалось, что удвоение структуры, показанное на фиг. 158, *а,б*, приводит к переходу моноклинного минерала диопсида в ромбический минерал энстатит. При этом размер оси *а* увеличивается с 9,71



Ф и г. 164. Структура антофиллита, $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$.
В направлении оси *а* показана только половина элементарной ячейки. Перекрывающиеся атомы кислорода и гидроксилы слегка смещены.

до 18,20 Å. Диопсид, характеризующийся одинарными цепочками из тетраэдров, превращается в тремолит при спаривании этих цепочек путем отражения в плоскости, параллельной (010). При этом происходит удвоение длины оси b от 8,89 Å для диопсида до 17,8 Å для тремолита. В структуре антофиллита имеет место сочетание этих двух процессов, в результате чего образуется ромбический амфибол с указанными выше параметрами решетки. Половина элементарной ячейки антофиллита показана на рис. 164; действительная ось a в два раза больше горизонтального ребра ячейки, изображенного на фигуре.

Взаимоотношения между элементарными ячейками пироксенов и амфиболов. Исследования, проведенные Уорреном, помогли установить связь между элементарными ячейками пироксенов и амфиболов. Ниже приведены размеры элементарных ячеек для четырех типичных минералов.

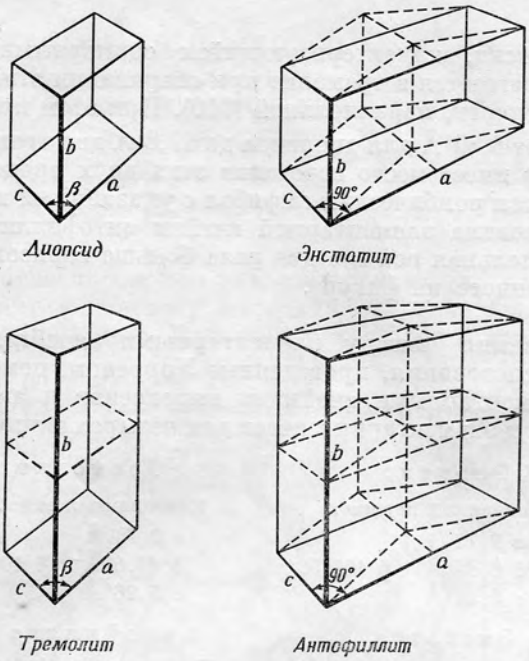
Диопсид		Тремолит	
Моноклинный пироксен		Моноклинный амфибол	
a 9,71 Å		a 9,78 Å	
b 8,89 Å	β 105°50′	b 17,8 Å	β 106°02′
c 5,24 Å		c 5,26 Å	
Энстатит		**Антофиллит**	
Ромбический пироксен		Ромбический амфибол	
a 18,20 Å		a 18,5 Å	
b 8,87 Å		b 17,9 Å	
c 5,20 Å		c 5,27 Å	

Формы элементарных ячеек показаны на фиг. 165. Если принять за единичные следующие средние значения: a 9,7 Å ($a' = 9{,}7 \times \sin 74° = 9{,}3$ Å), b 8,8 Å, c 5,25 Å, то длины осей можно представить следующим образом:

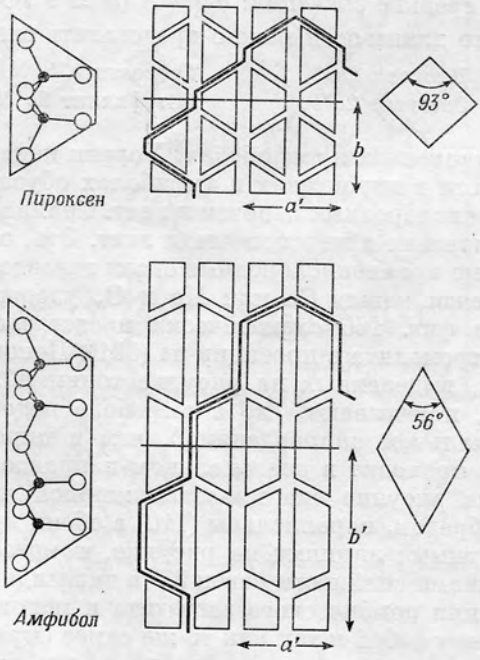
Диопсид abc	Тремолит $a2bc$
Энстатит $2a'bc$	Антофиллит $2a'2bc$

Спайность в пироксенах и амфиболах. Уоррен показал, что различия в характере спайности в пироксенах и амфиболах обусловлены различиями в формах кремнекислородных цепочек и лент. Спайность в этих минералах проходит параллельно длине цепочек и лент. Это, очевидно, объясняется тем, что сильные кремнекислородные связи гораздо труднее поддаются разрыву, чем связи между Ca или Mg и O, удерживающие цепочки (ленты) вместе. На фиг. 166 схематически представлены элементарные ячейки диопсида и тремолита в проекции на (001). Цепочки (ленты) располагаются в блоках, выделенных на рисунке тонкими линиями. Эскизы, приведенные слева, показывают, что в амфиболе подобные блоки более вытянуты в вертикальном направлении b, чем в пироксене. Спайность в обоих минералах проходит в диагональном направлении, не пересекая при этом цепей; на рисунке она показана жирной линией. Плоскости спайности, таким образом, параллельны (110) в обоих кристаллах. Мотив, вычерчиваемый жирными линиями на рисунке, помогает понять, почему угол между трещинками спайности равен 93° в диопсиде и 56° в тремолите.

Так как проекции ромбического энстатита и моноклинного диопсида на (001) сходны между собой и так как то же самое справедливо для антофиллита и тремолита, то совершенно очевидно, что эти два типа углов между плоскостями спайности отличают все пироксены от всех амфиболов.



Ф и г. 165. Соотношения между элементарными ячейками диопсида, энстатита, тремолита и антофиллита, изображенными в перспективе.



Ф и г. 166. Связь между структурой и спайностью в пироксене и амфиболе.

Состав амфиболов. На примере амфиболов, как отмечалось еще Уорреном, очень хорошо видно, каким образом знание кристаллической структуры вещества помогает определить его химический состав и характер изоморфных замещений.

Классический химический состав амфибола $CaMg_3(SiO_3)_4$ не согласуется с его структурой, определенной рентгеноструктурным анализом. Кремнекислородные ленты в амфиболе обладают составом $(Si_4O_{11})^{-6}$, в чем можно убедиться, подсчитав число атомов кремния и кислорода в двойных цепочках, показанных на фиг. 157, *г*. Если бы приведенная выше формула была справедлива, то содержание элементарной ячейки выражалось бы как $2[O_2Ca_2Mg_6Si_8O_{22}]$; два атома кислорода следовало бы выделить из кремнекислородной группы с целью показать, что они не входят в состав кремнекислородных лент. Все атомы, вошедшие в эту формулу, можно разместить в элементарной ячейке тремолита (моноклинный амфибол), изображенной на фиг. 163. При этом атомы кислорода, не связанные с кремнием, вошли бы в положения, занятые на рисунке группой OH, а атомы кальция и магния заняли бы не только положения, отмеченные как Ca и Mg, но и положения, отмеченные как AA' и показанные на рисунке пунктирными кружками. Однако подобное расположение атомов кислорода и магния противоречит правилу Паулинга о координации атомов в неорганических соединениях. Атомы кислорода, располагающиеся в местах OH, в подобной ситуации оказались бы связанными только с тремя атомами магния, и связи, направленные от этих атомов магния к кислороду, скомпенсировали бы лишь один из двух зарядов O^{-2}. Кроме того, атом магния в положении A имел бы в ближайшем окружении только два атома кислорода, уже связанные с двумя атомами кремния, полностью компенсирующими валентность кислорода.

Таким образом, анализ структуры амфибола показывает, что приведенная выше формула должна быть несколько изменена. Совершенно очевидно, что два атома кислорода, не связанные с кремнием, в действительности отвечают одновалентным ионам гидроксила OH^-. При этом полностью удовлетворяется правило Паулинга: три атома Mg, находящиеся вблизи иона OH^-, целиком компенсируют его заряд. Далее, замена O_2 на $(OH)_2$ снижает число атомов магния, необходимых для соблюдения баланса электростатических зарядов, с шести до пяти. В результате отпадает необходимость в размещении атомов магния в положениях A, A'. Таким образом, формула амфибола тремолита может быть представлена как $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$. При подсчете состава чистого тремолита на основе этих двух формул выявляются следующие различия:

$CaMg(SiO_3)_4$	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
CaO 13,5%	CaO 13,8%
MgO 28,8%	MgO 24,7%
SiO_2 57,7%	SiO_2 59,2%
	H_2O 2,2%

Уоррен подсчитал среднее содержание этих окислов из пяти анализов, взятых у Аллена и Клемента (Allen, Clement, 1908), сгруппировав при этом ионы (Si, Al), (Mg, Fe), (Ca, Na, K) и (OH, F) как изоморфные.

CaO	13,8%
MgO	24,6%
SiO_2	58,8%
H_2O	2,4%

При этом оказалось, что полученный химический состав находится в гораздо большем соответствии с новой измененной формулой, чем со старой. К аналогичному выводу пришел также Кунитц (Kunitz, 1929) на основании сопоставления химических анализов большого числа образцов амфиболов.

Анализ содержания отдельных компонентов в тремолите и актинолите показывает, что общее число атомов металла, связывающих в этих минералах SiO_4-ленты, равно семи, а не восьми. Однако химические анализы роговых обманок свидетельствуют, что в них число атомов металла может возрастать от семи до приблизительно восьми. Уоррен пересчитал большое число химических анализов амфиболов; два из них в качестве примера приведены в табл. 6.

Таблица 6

Тремолит, Хем-Айленд, Аляска				Роговая обманка, Корнуолл, Нью-Йорк			
	Вес, %	Число атомов металла и (OH, F) из расчета 24 (O, OH, F)			Вес, %	Число атомов металла и (OH, F) из расчета 24 (O, OH, F)	
SiO_2	58,59	7,94	7,96	SiO_2	36,86	5,98	8,30 (I)
Al_2O_3	0,10	0,02		Al_2O_3	12,10	2,32	
TiO_2				TiO_2	1,04	0,13	4,75 (II)
Fe_2O_3				Fe_2O_3	7,41	0,90	
MgO	24,78	5,00	5,00	MgO	1,90	0,46	
FeO				FeO	23,35	3,16	
MnO				MnO	0,77	0,10	
Na_2O	0,12	0,03	2,07	Na_2O	1,20	0,37	2,87 (III)
CaO	13,95	2,02		CaO	10,59	1,84	
K_2O	0,10	0,02		K_2O	3,20	0,66	
H_2O	2,31	2,08	2,08	H_2O	1,30	1,41	1,55 (IV)
F_2	—	—		F_2	0,27	0,14	

Тремолит почти полностью отвечает идеальному составу $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. В роговой обманке кремний в лентах Si_4O_{11} частично замещается на алюминий. Однако все содержание Al_2O_3 не может отвечать только этому замещению, так как в кремнекислородной ленте нельзя разместить больше восьми атомов Si и Al. Вследствие этого остаток 0,30 Al не может входить в эти ленты и должен замещать магний (железо) в шестерных положениях, показанных на фиг. 163. Следует отметить, что подобное замещение приводит к увеличению числа атомов (Fe, Mg, Mn), находящихся в шестерных положениях, от 4,75 до 5,05, что находится в соответствии с идеальной формулой тремолита, предполагающей наличие в структуре 5,00 таких атомов. Эта особенность является общей для всех анализов роговых обманок. Кроме того, третья группа табл. 6 отвечает 2,87 атома в случае роговой обманки вместо 2,07 в случае тремолита. Дополнительные атомы, по всей вероятности (Na, K), должны размещаться в положениях A, A', которые, как мы уже видели, вакантны в идеальной структуре тремолита. Присутствие Al в кремнекислородных лентах обусловливает некоторую «активность» атомов кислорода, располагающихся вблизи положений A, A', так как в этом случае они оказываются связанными с Si и Al, а не с Si и Si. Атомы Na и K нейтрализуют остаточ-

ный заряд этих атомов кислорода. Полное заселение катионами положений A, A' соответствует увеличению содержания больших ионов (третья группа) с двух до трех. Уоррен показал, что избыток в содержании (Na, Ca, K) сверх двух атомов в идеальной структуре тремолита примерно соответствует степени замещения Si на Al в кремнекислородных лентах. Ни в одном случае не было отмечено большее замещение Si на Al, чем выражаемое составом Al_2Si_6, по сравнению с Si_8.

Таким образом, становится ясным характер изоморфных замещений в амфиболах. В качестве стандартной мы принимаем формулу $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$.

а. Al может замещать два из восьми атомов Si в лентах.

б. $(Al, Fe)^{+3}$ может замещать примерно один из пяти атомов (Mg, Fe^{+2}), находящихся в шестерных положениях.

в. Fe^{+2}, Mn, Mg могут полностью замещать один другой.

г. Fe^{+2} или Mg могут замещать Ca.

д. Общее содержание (Ca, Na, K) может возрастать с двух до трех.

е. $(OH)^-$, F^- являются взаимозаменяемыми. Их количество не превышает двух, но может быть меньше, так как O может замещать (OH), F.

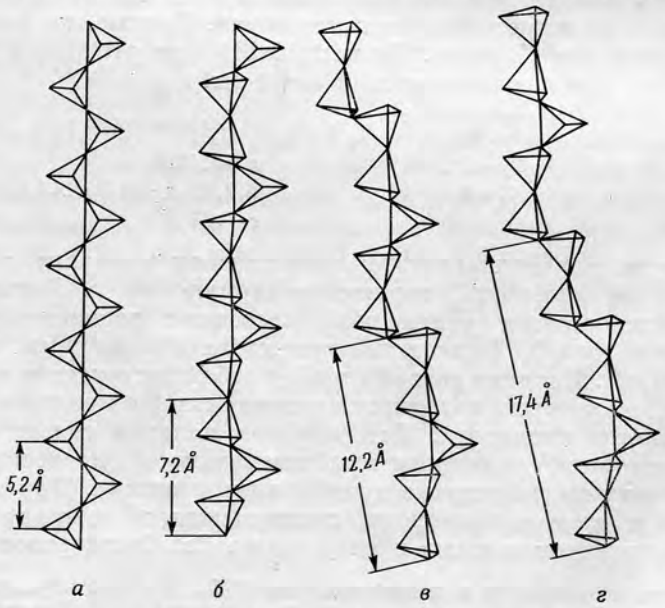
Формула амфибола, согласно Берману и Ларсену, имеет вид

$$(Ca, Na)_2(Na, K)_{0-1}Mg_1(Mg, Al)_4(Al, Si)_2Si_6O_{22}(O, OH, F)_2,$$

причем Fe^{+2} и Fe^{+3} могут замещать Mg и Al, не входящие в кремнекислородные ленты.

ДРУГИЕ ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СИЛИКАТЫ

Структуры, которые до сих пор рассматривались в этой главе, основывались либо на отдельных цепочках SiO_3, в которых повторялся каждый второй тетраэдр (такие цепочки характерны для диопсида), либо на парах



Фиг. 167. Различное расположение тетраэдров в отдельных SiO_3- цепочках в диопсиде (*а*), волластоните (*б*), родоните (*в*) и пироксмангите (*г*) (Liebau, 1957).

подобных цепочек, соединяющихся друг с другом через один тетраэдр, как это имеет место в тремолите.

В других минералах с более сложными структурами встречаются одинарные кремнекислородные цепочки, в которых тетраэдры повторяются через каждый третий, пятый и седьмой. Эти цепи схематически показаны на фиг. 167 (Liebau, 1957). Можно считать, что цепочки с периодом повторяемости в три, пять и семь тетраэдров образованы из групп Si_2O_7, приблизительно симметричных относительно плоскостей, проходящих через общие для двух тетраэдров кислороды, и соединенных через определенные интервалы посредством отдельных групп SiO_4. Ниже описан ряд структур минералов, в которых присутствуют подобные цепочки [1].

Волластонит и параволластонит, $CaSiO_3$. Волластонит первоначально был ошибочно отнесен к группе пироксенов, но в 1931 г. Уоррен и Биско (Warren, Biskoe, 1931) установили, что волластонит и родственный ему минерал пектолит, $NaHCa_2(SiO_3)_3$, обладают триклинной элементарной ячейкой, которая совершенно не связана с элементарной ячейкой пироксена. С тех пор минералы группы волластонита стали объектами многочисленных исследований. Структуры этих минералов определены лишь приблизительно, однако в общих чертах результаты разных структурных определений достаточно хорошо согласуются.

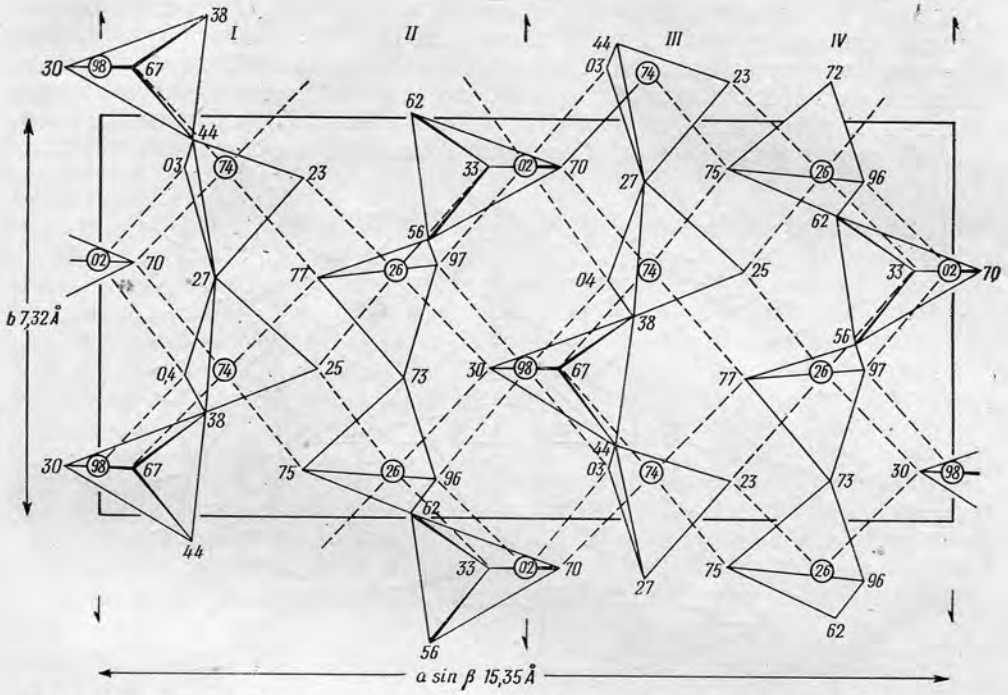
Пикокк (Peacock, 1935) впервые показал, что волластонит существует в двух полиморфных модификациях — в форме моноклинного параволластонита и триклинного волластонита,— которые тесно связаны друг с другом. Структуры обеих модификаций были определены Мамедовым и Беловым (Мамедов, Белов, 1956) с помощью двумерных синтезов Фурье. Трехмерный синтез Фурье параволластонита, осуществленный Толлидеем (Tolliday, 1958), привел к значительному разрешению атомных пиков. Структуры, определенные для параволластонита в СССР и Англии, хотя и очень близки, все же различаются тем, что они соответственно обладают и не обладают центрами симметрии. Данные, полученные Бюргером и Превиттом (Buerger, Prewitt, 1961) при уточнении структуры, подтверждают центросимметричный вариант.

Параволластонит, $Ca_3(SiO_3)_3$	Моноклинный	
$C_2^2 = P2$	a 15,42 Å	
$Z = 4$	b 7,32 Å	β 95°24′
	c 7,07 Å	

Структура параволластонита схематически показана на фиг. 168 в проекции на плоскость, перпендикулярную оси c. Четыре цепочки из кремнекислородных тетраэдров пересекают элементарную ячейку в направлении оси b. Период повторяемости в каждой из цепей равен трем тетраэдрам. Цепочки связаны между собой посредством атомов кальция, каждый из которых находится в неправильной октаэдрической группе из шести атомов кислорода. Каждый атом кальция связан с четырьмя атомами кислорода, лежащими приблизительно в плоскости проекции; эти связи показаны на рисунке пунктирными линиями. Другие две связи направлены к атомам кислорода, принадлежащим тетраэдрам, находящимся непосредственно выше и ниже атома Ca. Стандартное расстояние

[1] Цепочечные силикаты с диортогруппами Si_2O_7, которые образуют усложненные цепи и ленты, были предметом детальных исследований Н. В. Белова и его сотрудников. (См. Белов Н. В., «Кристаллохимия силикатов с крупными катионами», Изд. АН СССР, М., 1961).— *Прим. ред.*

Ca — O равно 2,38 Å, что составляет примерно $c/3$. Следует отметить, что разница в высотах атомов кальция и кислорода относительно плоскости проекции равна в каждом случае примерно 0,33 (при необходимости к высоте атома кислорода может быть прибавлена или вычтена единица).



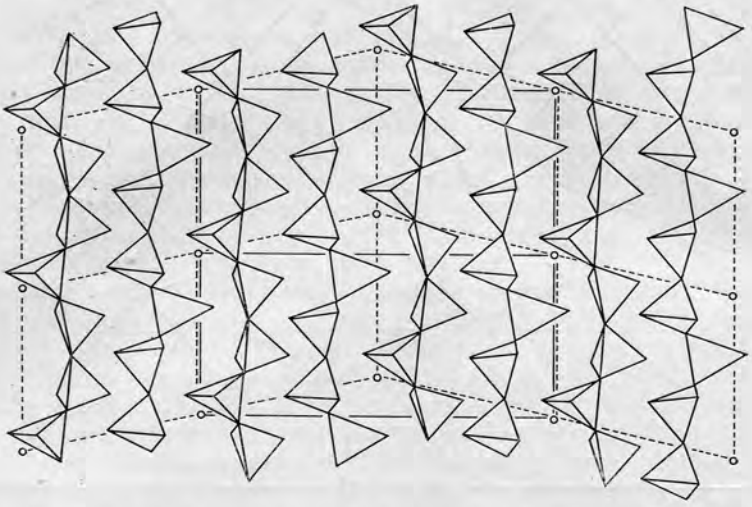
Ф и г. 168. Схематическое изображение структуры параволластонита $CaSiO_3$ в проекции на плоскость, перпендикулярную оси *c*.

Атомы Ca показаны кружками, четыре из шести их октаэдрических связей с кислородом показаны пунктирными линиями; оставшиеся две связи с кислородами тетраэдров направлены непосредственно вверх и вниз.

Джеффери (Jeffery, 1953) описал необычные дифракционные эффекты от кристаллов волластонита и отметил, что они должны быть обусловлены сложным типом псевдосимметрии. Структура, предложенная Толлидеем, объясняет природу необычных соотношений координат атомов, приводящих к подобным дифракционным эффектам. Последние выражаются в систематических погасаниях рефлексов *hkl*, не свойственных ни одной пространственной группе, и в наличии штриховых рефлексов, параллельных оси a^* и указывающих на тесное (в атомном масштабе) прорастание обеих полиморфных модификаций. Цепочки, обозначенные на рисунке как I, II, III и IV , идентичны в структурах обеих модификаций. Эти цепи могут быть выведены одна из другой с учетом следующих отношений между координатами любого атома цепи:

I	x	y	z
II	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{3}{4}+y$	$\bar{z}$
III	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{4}+y$	z
IV	x	$\frac{1}{2}+y$	$\bar{z}$

Структура обладает винтовыми осями второго порядка, проходящими параллельно b в местах, указанных на рисунке. Эти оси переводят цепочку I в IV и цепочку II в III. Голоэдрическая моноклинная симметрия требует также наличия плоскостей скользящего отражения, проходящих перпендикулярно b с трансляцией $a/2$ на высотах 0, $b/2$, b и отражающих цепочки I в III и цепочки II в IV. Таким образом, симметрия структуры должна отвечать пространственной группе $P2_1/a$. Анализ фиг. 168 показывает, однако, что это требование удовлетворяется лишь приблизительно, причем отклонения атомов от требующихся положений строго определенны. Согласно Толлидею, с достаточно хорошим



Фиг. 169. Соотношения между структурами параволластонита и волластонита в проекции вдоль оси c моноклинной ячейки.

Сплошными линиями выделена моноклинная ячейка параволластонита, а пунктирными линиями — триклинная ячейка волластонита (см. стр. 242).

приближением цепочка I связана с цепочкой III, а II с IV, равно как атомы кальция связаны попарно трансляцией $\frac{1}{2}$, $\pm\frac{1}{4}$, 0, что выясняется по систематическому погасанию рефлексов hkl с $k = 2n$. Если бы в добавление к этому цепочка I переводилась в цепь III, а II в IV отражением в плоскости скользящего отражения, то каждая цепочка обладала бы трансверсальной плоскостью симметрии, что, однако, явно не соответствует действительности. Структура, таким образом, не является центросимметричной, и образующие ее цепочки относятся к двум кристаллографическим типам. Вышеприведенные взаимоотношения координат атомов цепочек I и IV с координатами цепочек II и III не обусловлены требованиями симметрии и должны рассматриваться как случайные и соблюдающиеся лишь приблизительно. Тонкие детали структуры параволластонита требуют, по всей вероятности, дальнейшего уточнения.

Волластонит, $Ca_3(SiO_3)_3$	Триклинный	
$C_1^1 = P1$	a 7,94 Å	α 90°02′
$Z = 2$	b 7,32 Å	β 95°22′
	c 7,07 Å	γ 103°20′

На фиг. 169 показано, каким образом Толлидей представлял себе связь между структурами моноклинной и триклинной модификаций. Если цепочку IV на фиг. 168 сместить вверх на $b/2$, то ее положение относительно цепочки III станет таким же, как положение цепочки II относительно положения цепочки I. В структуре, таким образом, происходит повторение каждой второй цепочки, и мы можем выбрать триклинную ячейку, изображенную пунктирными линиями на фиг. 169. Эта структура также псевдоцентросимметрична, так как атомы располагаются только вблизи, но не точно в тех положениях, которые обусловливали бы наличие центра симметрии. Волластонит с этой точки зрения является редким примером кристалла, характеризующегося полным отсутствием элементов симметрии.

Соотношение структур моноклинной и триклинной форм объясняет возможность их тесного прорастания. Триклинная модификация может быть ориентирована относительно моноклинной двумя способами, показанными справа и слева на фиг. 169. Эти способы, несомненно, эквивалентны вследствие наличия в структуре моноклинной модификации оси 2_1. Мы можем при желании представить себе, что моноклинная модификация образуется чередованием слоев триклинной структуры в обеих ориентировках [1].

Пектолит, $NaHCa_2(SiO_3)_3$, и бустамит, $CaMn(SiO_3)_2$. Взаимоотношения между пектолитом, бустамитом и волластонитом изучались в течение нескольких лет. Бюргер с сотрудниками провели детальное исследование структур этих минералов и установили их сходство. Ниже приведены кристаллографические данные для элементарных ячеек этих трех минералов.

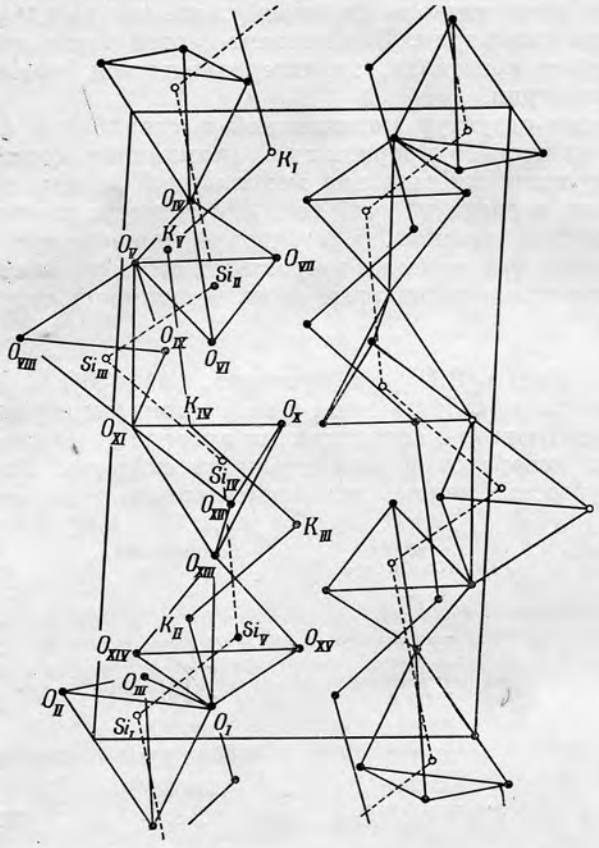
Пространственная группа	Пектолит, $NaHCa_2(SiO_3)_3$	Волластонит, $CaSiO_3$	Бустамит, $CaMn(SiO_3)_2$
	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$F\bar{1}$
a	7,99 Å	7,94 Å	$2\times7{,}73$ Å
b	7,04 Å	7,32 Å	7,18 Å
c	7,02 Å	7,07 Å	$2\times6{,}92$ Å
α	90°03′	90°02′	89°34′
β	95°17′	95°22′	94°53′
γ	102°28′	103°26′	102°47′
Содержание элементарной ячейки	$2NaHCa_2(SiO_3)_3$	$6CaSiO_3$	$12CaMn(SiO_3)_2$

Структура пектолита была изучена Превиттом и Бюргером, а структура бустамита — Пикором и Бюргером (Peacor, Buerger, 1962). Обе структуры характеризуются цепочками SiO_3 с периодом повторяемости в три тетраэдра, найденными в волластоните, и структуры этих минералов отличаются от структуры волластонита только относительным расположением этих цепочек по отношению к плоскостям, содержащим находящиеся в октаэдрическом окружении катионы. В бустамите размещение атомов кальция и магния почти такое же, как и расположение атомов кальция в волластоните. Кальций и магний в пектолите распределены

[1] Существует ленточный аналог волластонита — ксонотлит, $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$, структура которого расшифрована Х. С. Мамедовым и Н. В. Беловым в 1956 г. (см. ДАН СССР, 104, № 4, 615, 1956). Его соотношения с волластонитом подобны соотношениям, существующим между амфиболами и пироксенами. — *Прим. ред.*

упорядоченно следующим образом: один Ca и один Mg находятся в центрах симметрии, а два Ca и два Mg — в общих положениях.

Родонит, (Mn, Ca)SiO_3, и пироксмангит, (Mn,Fe,Ca,Mg)SiO_3. Структура родонита была изучена Либау и Хилмером (Liebau, Hilmer, 1959) и Пикором и Низеки (Peacor, Niizeki, 1963), а структура пироксмангита — Либау (Liebau, 1959). Структуры обоих минералов сходны



Ф и г. 170. Схематическое изображение структуры родонита, (Mn, Ca)SiO_3, в проекции на (010).

Пять неэквивалентных катионных положений отмечены как K_I — K_V (Liebau, Hilmer, 1959).

со структурой волластонита, но отличаются более сложным характером кремнекислородных цепочек. Ниже сравниваются элементарные ячейки этих минералов.

Параволластонит	*a* 7,94	*b* 7,32	*c* 7,07	α 90°	β 95°4′	γ 103°4′	Z = 6
Родонит	*b* 7,66	*c* 12,20	*a* 6.68	β 86°	γ 93°2′	α 111°1′	Z = 10
Пироксмангит	*b* 7,56	*c* 17,45	*a* 6,67	β 84°	γ 94°3′	α 113°7′	Z = 14

Аналогично волластониту структуры этих минералов включают цепочки SiO_3, направленные в этом случае параллельно оси *c*, однако в родоните эти цепочки характеризуются периодом повторяемости в пять тетраэдрических групп, а в пироксмангите — в семь по сравнению с тремя тетраэд-

рическими группами, составляющими период повторяемости вдоль цепочек в волластоните. На фиг. 170 показана структура родонита, по Либау и Хилмеру.

Слои катионов, входящих главным образом в октаэдрические положения, перемежаются слоями из атомов кислорода, между которыми располагаются слои из атомов кремния, находящихся в тетраэдрической координации. Координационные многогранники вокруг катионов соединяются между собой ребрами с образованием цепочек с периодом длиной в десять многогранников, аналогичных бесконечным цепочкам из кальциевых многогранников в волластоните. Свободными ребрами эти многогранники соединяются с многогранниками из соседних цепей, в результате чего образуются ленты из связанных таким образом октаэдров, проходящие параллельно цепочкам SiO_3. Соседние ленты отделяются друг от друга пустыми октаэдрами. Из пяти сортов многогранников, содержащих катионы, четыре отвечают приблизительно октаэдрической координации, однако пятый характеризуется большими искажениями и соответствует семерной координации. В этом последнем типе координационных многогранников кальций замещает магний. Различие между входящими в структуру координационными полиэдрами является, возможно, причиной того, что родонит содержит не более 20% кальция по отношению к магнию.

Структура пироксмангита аналогична структуре родонита и состоит из слоев, составленных цепочками SiO_3 с периодом повторяемости в семь тетраэдров и перемежающихся со слоями катионов, проходящими параллельно (110).

ЛИТЕРАТУРА ПО СТРУКТУРАМ МИНЕРАЛОВ, НЕ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ

Бикитаит $2[LiAlSi_2O_6H_2O]$	*Appleman D. E.*, 1960. Acta Cryst., **13**, 1002 (Abstract only).
Власовит $4[Na_2ZrSi_4O_{11}]$	*Пятенко Ю. А., Воронков А. А.*, 1961. ДАН СССР, **141**, 958.
Ильваит $4[CaFe^{+2}_2Fe^{+3}Si_2O_8(OH)]$	*Takéuchi Y.*, 1948. X-rays (Osaka Univ.), **5**, 8. *Ito T.*, 1950. X-ray Studies on Polymorphism, Appendix 111, 151. *Белов Н. В., Мокеева В. И.*, 1951. ДАН СССР, **81**, 581.
Ксонотлит $2[Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2]$	*Мамедов Х. С., Белов Н. В.*, 1955. ДАН СССР, **104**, 615.
Протоамфибол $2[(Li, Na)_{0,7}\ (Mg, Li)_2 \times \times Si_8O_{22}F_2]$	*Gibbs G. V., Bloss F. D., Shell H. R.*, 1960. Am. Mineral., **45**, 974.
β-Сподумен $[LiAlSi_2O_6]$	*Skinner B. J., Evans H. T., Jr.*, 1962. Zeits. Krist., **117**, 227.
Стокезит $4[CaSnSi_3O_9 \cdot 2H_2O]$	*Vorma A.*, 1963. Mineral. Mag., **33**, 615.
Тоберморит $4Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	*Megaw H. D., Kelsey C. H.*, 1956. Nature, **177**, 390.
Феррокерфолит $8[FeAl_2Si_2O_6(OH)_4]$	*MacGillavry C. H., Korst W. L., Moore E. J. W. Plas H. J., van der*, 1956. Acta Cryst., **9**, 773

Фошагит $4[Ca_4Si_3O_9(OH)_2]$	*Gard J. A., Taylor H. F. W.*, 1960. Acta Cryst., **13**, 785.
Эвдидимит [1] $8[NaBeSi_3O_7(OH)]$	*Ito T.*, 1947. Am. Mineral., **32**, 442.
Эпидидимит [1] $8[NaBeSi_3O_7(OH)]$	*Ito T.*, 1934. Zeits. Krist., **88**, 142.

ЛИТЕРАТУРА

Allen E. T., Clement J. K., 1908. Am. Journ. Sci., **26**, 101.
Atlas L., 1952. Journ. Geol., **60**, 125.
Berman H., Larsen E. S., 1931. Am. Mineral., **16**, 140.
Buerger M. J., Prewitt C. T., 1961. Proc. Nat. Acad. Sci., **47**, 1884.
Byström A., 1943. Ber. deutsch. keram. Ges., **24**, 2.
Ito T., 1935. Zeits. Krist., **90**, 151.
Ito T., 1950. X-ray Studies on Polymorphism, Maruzen Co., Tokyo.
Jeffery J. W., 1953. Acta Cryst., **6**, 821.
Kunitz W., 1929. Neues Jahrb. Min., **60**, 171.
Liebau F., 1957. Naturwissenschaften, **44**, 178.
Liebau F., 1959. Acta Cryst., **12**, 177.
Liebau F., Hilmer W., 1959. Acta Cryst., **12**, 182.
Мамедов Х. С., Белов Н. В., 1956. ДАН СССР, **107**, 463.
Morimoto N., 1958—1959. Carnegie Inst. Washington Year Book, **58**, 197.
Morimoto N., Appleman D. E., Evans H. T. Jr., 1960. Zeits. Krist., **114**, 120.
Peacock M. A., 1935. Am. Journ. Sci., **30**, 495.
Peacor D. R., Buerger M. J., 1962. Zeits. Krist., **117**, 331.
Peacor D. R., Niizeki N., 1963. Zeits. Krist., **119**, 98.
Peacor D. R., Prewitt C. T., 1963. Am. Mineral., **48**, 588.
Prewitt G. T., Buerger M. J. Am. Mineral. (В печати).
Smith J. V., 1959. Acta Cryst., **12**, 515.
Toliday J., 1958. Nature, **182**, 1012.
Toliday J., 1958. Ph. D. Thesis, Birkbeck College, University of London.
Warren B. E., Bragg W. L., 1928. Zeits. Krist., **69**, 168.
Warren B. E., 1929. Zeits. Krist., **72**, 42.
Warren B. E., 1930. Zeits. Krist., **72**, 493.
Warren B. E., Modell D. I., 1930. Zeits. Krist., **75**, 161.
Warren B. E., Biscoe J., 1931. Zeits. Krist., **80**, 391.
Wyckoff R. W. G., Merwin H. E., Washington H. S., 1925. Am. Journ. Sci., **10**, 382.
Zussman, 1959. Acta Cryst., **12**, 309.

[1] Новые данные о структуре эвдидимита и эпидидимита см. в работах: Побединская Е. А., Белов Н. В., ДАН СССР, **136**, № 6, 1961; Белов Н. В., Мин. сб. Львовск. геол. общ., № 15, 5—9, 1961.— *Прим. ред.*

ГЛАВА 13

Слоистые силикаты

Кристаллические структуры, в основе которых лежит гексагональная сетка из связанных между собой кремнекислородных тетраэдров, показанная на фиг. 118, характерны для целого семейства минералов. Первый обзор основных принципов строения таких структур был сделан Паулингом (Pauling, 1930). В эту группу минералов входят тальк и пирофиллит, слюды, гидрослюды, хлориты, вермикулиты, монтмориллониты и каолинит, а также близкие к ним глинистые минералы. Все они обладают пластинчатой морфологией частиц, хорошей спайностью и псевдогексагональной симметрией, обусловленной тем, что в основе их структур лежат слои из связанных в гексагональный мотив кремнекислородных тетраэдров.

Ниже приведены основные минералы, обладающие слоистой структурой, и их химические формулы. Действительный состав этих минералов благодаря различным замещениям очень сложен.

Пирофиллит	$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$
Тальк	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$
	Группа слюд
Мусковит	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Парагонит	$NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Флогопит	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Биотит	$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Лепидолит	$KLi_2Al(Si_4O_{10})(F, OH)_2$
Циннвальдит	$KLiFeAl(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$
	Группа хрупких слюд
Маргарит	$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$
Зейбертит	$Ca(Mg, Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
Хлоритоид [1]	$(Mg, Fe^{+2})_2Al_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$
	Группа хлорита
(Общая формула)	$(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

[1] Установлено (Harrison F. W. Brindley G. W., Acta Crystallogr., 10, 77—82, 1957), что хлоритоит, несмотря на пластинчатую морфологию, по своей структуре относится не к хрупким слюдам, а к силикатам с изолированными тетраэдрами SiO_4 (ортосиликатам). Его формула имеет следующий вид: $(Mg, Fe^{+2})_2AlAl_3(OH)_4O_2(SiO_4)_3$. — *Прим. ред.*

Группа вермикулита

Вермикулит	$(Mg, Fe, Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$

Группа каолинита [2]

Каолинит Диккит Накрит	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$

[2] Согласно последним данным, к этой группе в качестве самостоятельного минерала следует относить и галлуазит (Звягин и др., 1966; Chukhrov, Zvyagin, 1966).

В приведенных выше формулах группы (Si_4O_{10}), $(AlSi_3O_{10})$, $(Si, Al)_4O_{10}$ или $(Al_2Si_2O_{10})$ отвечают слоям из соединенных друг с другом тетраэдров, состав которых равен (Si_2O_5); кремний здесь может быть частично замещен на алюминий. Изоморфные замещения, представленные в этих формулах, подчиняются тем же правилам, что и в случае пироксенов и амфиболов, и будут подробно описаны в одном из последующих разделов.

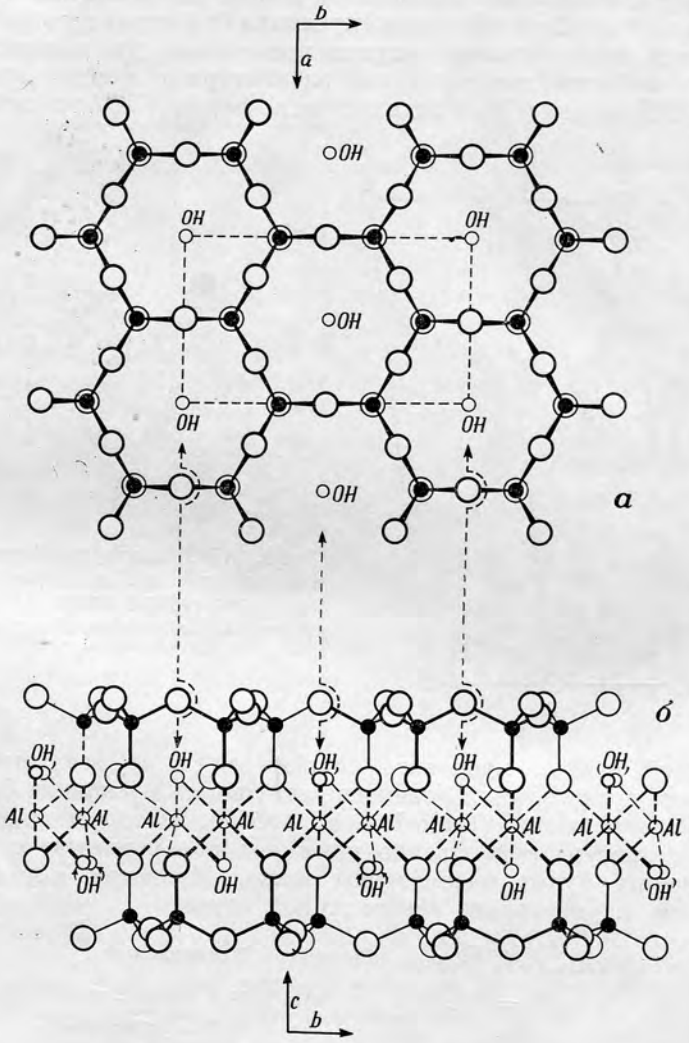
Рентгеноструктурный анализ для исследования слюд был впервые применен Могеном (Maugin, 1927, 1928), который определил параметры элементарных ячеек и симметрию, а также число атомов различных сортов в элементарных ячейках различных слюд. Паулинг разработал основную схему, которой подчиняются их структуры, определив последовательность атомных слоев, параллельных плоскостям спайности. Таким образом, он сумел установить последовательности, характерные для талька, пирофиллита, слюды, маргарита и хлорита.

ГРУППА СЛЮД

Структурная схема строения слюд может быть описана следующим образом. Рассмотренные выше гексагональные сетки из тетраэдров примыкают друг к другу таким образом, что вершины тетраэдров двух сеток обращены внутрь образованного в результате этого наложения двойного слоя. Атомы кислорода, находящиеся в вершинах тетраэдров, связываются с атомами Al в мусковите или с атомами Mg и Fe — в флогопите и биотите. Между слоями располагаются также группы гидроксила, связанные только с Al, Mg или Fe. Благодаря такому размещению межслоевых катионов мы получаем двойной прочно связанный силикатный слой, обе внешние поверхности которого представлены основаниями тетраэдров. Структура слюды представляет собой определенную последовательность подобных двойных силикатных слоев, между которыми размещаются атомы калия или натрия.

Двойной силикатный слой детально изображен на фиг. 171, *б*. На фиг. 171, *а* представлена гексагональная сетка из связанных тетраэдрических групп, причем вершины тетраэдров этой сетки направлены вниз. Длины осей *a* и *b* слюд определяются размерами гексагональной сетки и показаны на рисунке пунктирными линиями. Грань *ab* центрирована. Внутри каждого гексагонального кольца имеется пространство, ограниченное атомами кислорода, находящимися в вершинах тетраэдров; в это пространство входят группы гидроксила, как это показано на фиг. 171, *б*. Атомы кислорода, располагающиеся в вершинах тетраэдров, направленных внутрь двойного слоя, и гидроксилы образуют вместе плотно упакованный слой, в котором все атомы находятся в вершинах

равносторонних треугольников. Этот плотно упакованный слой примыкает к аналогичной противоположной гексагональной тетраэдрической сетке (фиг. 171, *б*); при этом каждый атом одного силикатного слоя покоится на трех атомах противоположного силикатного слоя.



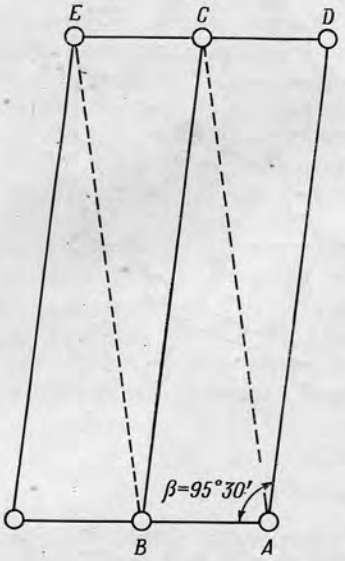
Ф и г. 171. Фрагменты структуры слюды.

а — отдельный слой гексагональной сетки из кремнекислородных тетраэдров с ионами гидроксила, расположенными в плоскости вершин тетраэдров в центре каждого гексагонального кольца; б — вид сбоку на два подобных слоя с направленными внутрь вершинами тетраэдров образованного двойного силикатного слоя. Показана относительная ориентировка слоев и места расположения атомов Al (или Mg) между ними.

При подобном наложении двух силикатных слоев между ними образуются полости, пригодные для размещения атомов Al или Mg, которые оказываются в шестерной координации. Расположение атомов алюминия в двух третях показанных на рисунке положений характерно для структуры мусковита. В случае флогопита и биотита все эти положения

заняты Mg или Fe. Противоположные силикатные слои смещены относительно друг друга, как это показано на фиг. 171, *б*.

Структура мусковита. Полное структурное исследование мусковита впервые было проведено Джексоном и Уэстом (Jackson, West, 1931, 1933). На фиг. 172 изображена проекция пространственной решетки на плоскость (010). Анализ рисунка показывает, что в этой проекции могут быть выбраны две различные элементарные ячейки: либо *ADCB*, либо *ACEB*. Джексон и Уэст отдали предпочтение *ADCB*; подобный выбор



Фиг. 172. Различные пути выбора осей *a* и *c* в минералах группы слюд.
Обычно *AB* выбирается как ось *a*, а *AD* — как ось *c*.

элементарной ячейки мусковита сохранился и во всех последующих структурных построениях. Уточнение структуры мусковита было осуществлено Радословичем (Radoslovich, 1960) [1], который показал, что реальная структура существенно искажена по сравнению с идеальной; эти искажения будут рассмотрены ниже. Мусковит характеризуется следующими параметрами элементарной ячейки:

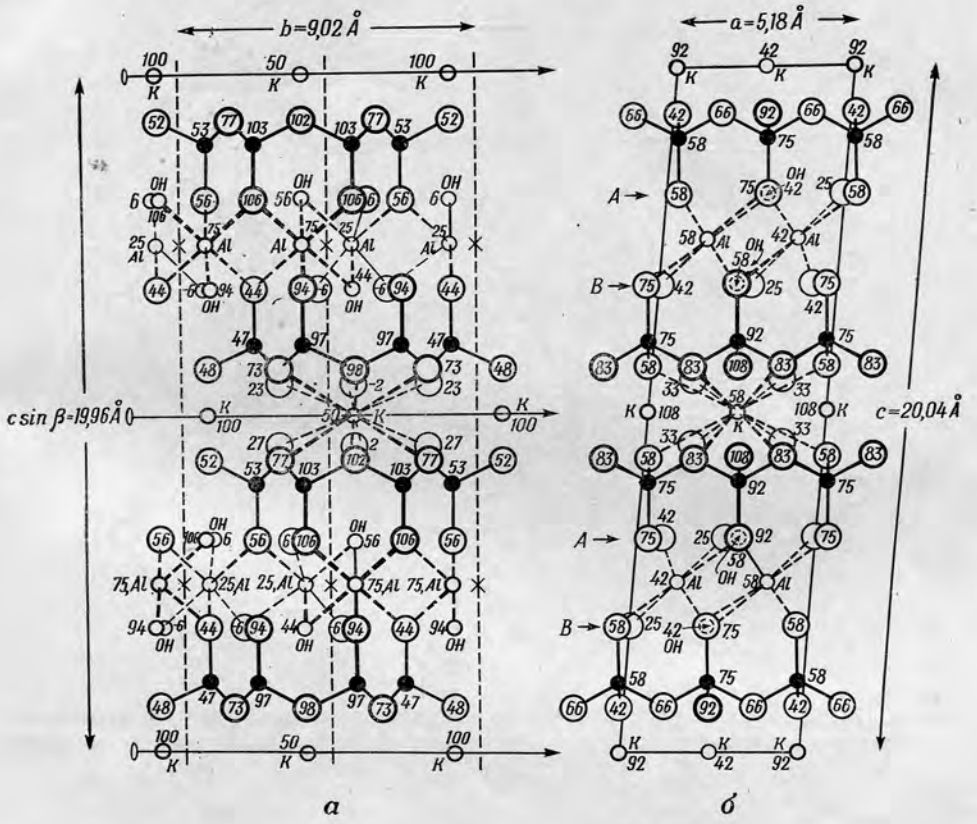
Мусковит, $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Моноклинный	
$C_{2h}^6 = C2/c$	a 5,19 Å	
$Z = 4$	b 9,00 Å	β 95°11′
	c 20,10 Å	

На фиг. 173, *а* показана вся элементарная ячейка мусковита в проекции на плоскость, перпендикулярную оси *a*. Длинная ось *c* составляет с плоскостью рисунка угол примерно 5°. Основания тетраэдров располагаются симметрично, как зеркальные отображения один другого, относительно центральной плоскости. При этом два размещающихся друг над другом гексагональных кольца образуют большую полость, которую

[1] Одновременно это было сделано методом электронографии (Звягин, Мищенко, 1960). Наиболее точные данные о структуре мусковита содержатся в работе Гатено (L. Gatineau, Bull. Soc. franc. Miner. Crist., 87, 1964). — *Прим. ред.*

занимает атом K, находящийся в двенадцатикратной координации. Подобный мотив расположения атомов повторяется в структуре мусковита через каждый слой.

Симметрия мусковита. На фиг. 173, *б* показана проекция структуры мусковита на грань (010). Так как каждый атом плотно упакованного слоя *A* покоится на трех атомах следующего слоя *B*, то в структуре



Ф и г. 173. Структура мусковита.

а — в проекции вдоль оси *a*; показаны двойные силикатные слои, связанные атомами калия, каждый из которых окружен двенадцатью атомами кислорода; *б* — в проекции на (010), показывающей, каким образом смещение двойного силикатного слоя приводит к моноклинному углу β, равному 95°. Для ясности половина атомов не изображена. Пары кислородных атомов, которые в этой проекции налагаются друг на друга, слегка смещены.

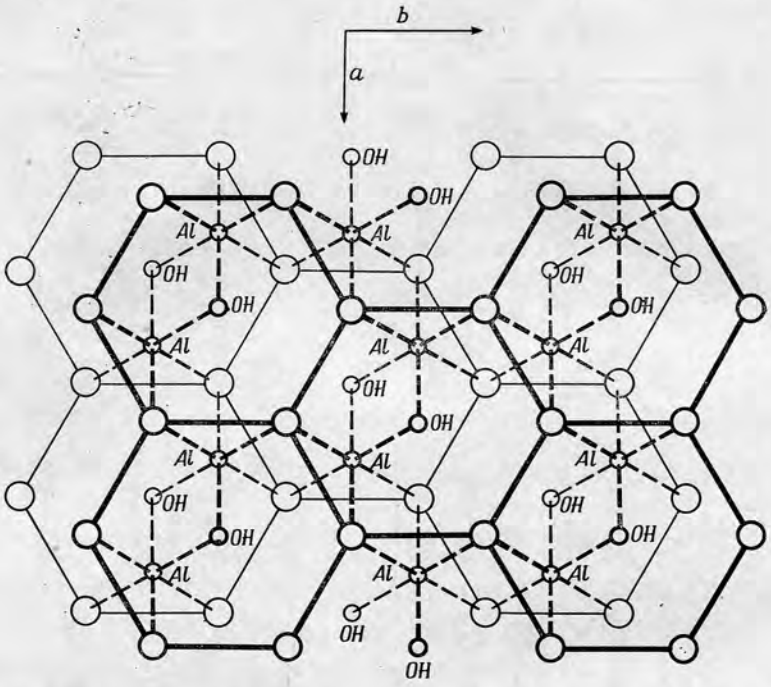
наблюдается некоторое зигзагообразное смещение тетраэдрических сеток, что хорошо видно на рисунке. Это смещение повторяется и в следующем двойном слое, и именно оно определяет моноклинный угол слюд. Общее смещение в направлении оси *a* от основания до верхней грани ячейки составляет одну треть периода *a*. Отсюда моноклинный угол должен быть равен

$$\cos\beta = -\frac{a/3}{c} = -\frac{1{,}72}{20{,}04} = -0{,}0856,$$

$$\beta = 94°55'.$$

Эта величина весьма близка к экспериментально полученному значению угла, равному 95°11′. Исследования Радословича показали, что на величину моноклинного угла β оказывает также влияние смещение атомов калия из геометрических центров пустот, образуемых атомами кислорода.

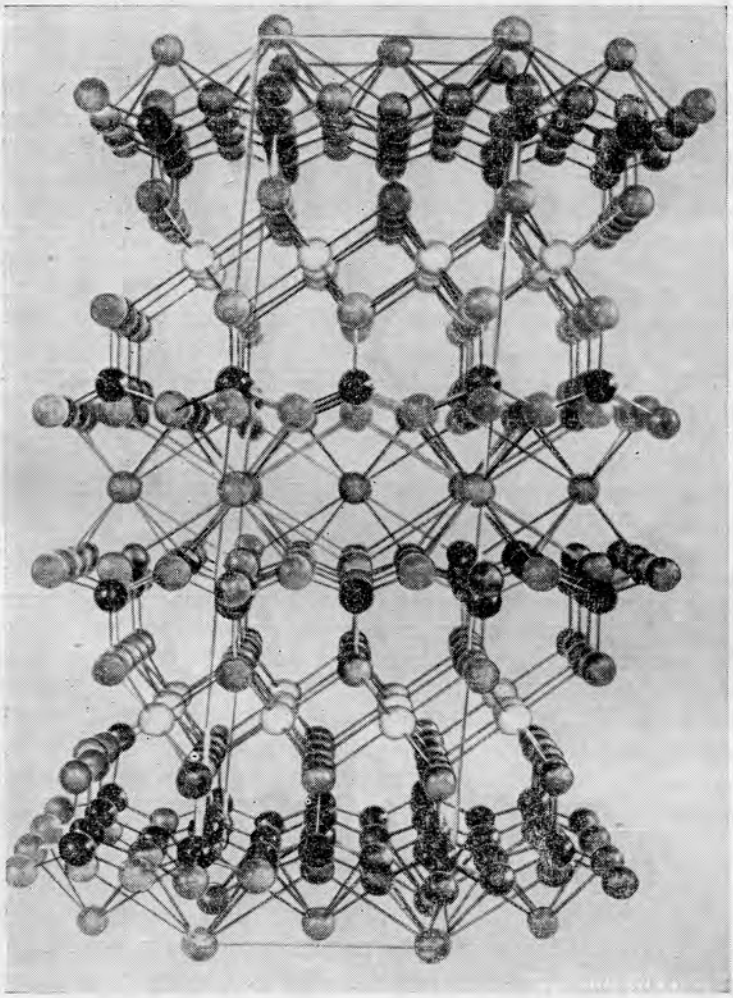
На фиг. 175 приведена фотография модели структуры мусковита, рассматриваемой в направлении оси *b*. Элементарная ячейка выделена светлой лентой. Некоторые элементы симметрии структуры показаны на



Фиг. 174. Центральная часть двойного силикатного слоя структуры мусковита. Гексагональные сетки представляют слои вершин тетраэдров, располагающиеся по обеим сторонам алюминиевого слоя.

фиг. 173, *а*. Так, через атомы K параллельно оси *b* проходят двойные поворотные оси. Пунктирными линиями изображены плоскости скользящего отражения с трансляцией *c*/2. Центры симметрии, указанные звездочками, лежат посередине между двумя группами OH. С первого взгляда кажется непонятным, почему симметрия слюды является только моноклинной, в то время как тетраэдрические сетки, лежащие в основе ее структуры, характеризуются совершенной гексагональной симметрией. Однако на фиг. 174 показано, что гексагональная симметрия отдельной сетки теряется при переходе к двойному силикатному слою, образованному двумя гексагональными сетками, связанными между собой Al или Mg. Следует учесть, что линии, которыми на рисунке выделены шестиугольники, не изображают связи, а лишь соединяют вершины тетраэдров верхнего и нижнего слоя. Ионы гидроксила располагаются в центре каждого шестиугольника, однако благодаря плотнейшей упаковке атомов, осуществляемой при наложении двух тетраэдрических сеток, эти ионы в соседних слоях атомов не размещаются непо-

средственно один под другим. В результате истинная ось шестого порядка, присущая одной сетке, не может быть общей для пары сеток. Подобное смещение сеток снижает симметрию до моноклинной. Структурный анализ мусковита, проведенный Радословичем [1], показал, что треугольники



Фиг. 175. Модель структуры мусковита; вид со стороны оси *b*.
Элементарная ячейка выделена светлой лентой. Черные шарики обозначают кремний, белые — алюминий. Стержни, соединяющие атомы, обозначают связи между ближайшими атомами.

оснований тетраэдров из атомов кислорода повернуты на 13° относительно положений в идеальном гексагональном мотиве. Аналогичные, хотя и менее значительные, искажения гексагональной сетки были обнаружены и в других слоистых силикатах, как-то: вермикулите, дикките, амезите и прохлорите.

Заметная псевдогексагональная симметрия слюды и близких к ней минералов, проявляющаяся в формах кристаллов этих минералов

[1] См. также работу Звягина и Мищенко (1960). — *Прим. ред.*

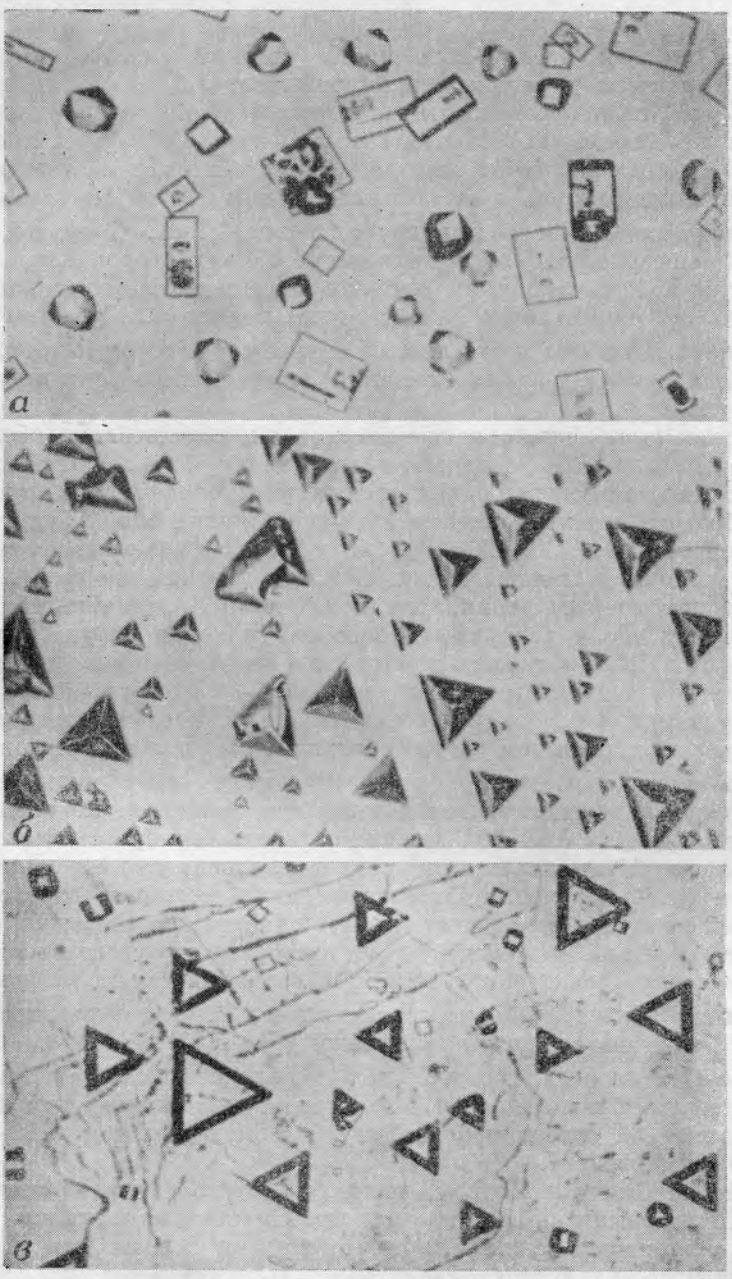
и фигурах давления, очевидно, обусловлена гексагональной симметрией отдельных сеток структуры. Моген (Maugin, 1913) привел результаты интересных наблюдений параллельной ориентировки других кристаллических соединений на сколах слюды (фиг. 176). Очевидно, при расколе слюды слои распадаются точно по плоскостям, в которых расположены атомы K. Спайные пластинки слюды имеют различную толщину, однако они всегда характеризуются наличием ряда ступенек. Толщина каждой ступени равномерна в пределах высоты двойного силикатного слоя. Было показано, что последовательные двойные силикатные слои слюды связаны между собой плоскостью скользящего отражения, проходящей параллельно (010). В соответствии с этим ориентировка структуры относительно поверхности любой ступеньки характеризуется наклоном то по одну, то по другую сторону от плоскости симметрии. Это было подтверждено наблюдениями Ройера (см. Friedel, 1926) над ростом кристаллов NH_4I на пластинках спайности слюды. Все кристаллы, росшие на одной ступеньке, имели одинаковую ориентировку. На соседней ступеньке они характеризовались либо такой же ориентировкой, как и на первой, либо ориентировкой, являющейся зеркальным отображением первоначальной, в зависимости от того, выходил на поверхность спайности один тип двойного силикатного слоя или же его зеркальное отображение в плоскости (010) [1]. На фиг. 176 приведены микрофотографии, иллюстрирующие этот эффект.

Еще более поразительные явления наблюдаются в случае расположений на пластинках слюды кристаллов азоксианизола. При осуществлении подобных опытов пластинка слюды раскалывается и два полученных слоя слегка раздвигаются при сохранении, однако, их первоначальной относительной ориентировки. Оксианизол помещается между слоями и слегка нагревается; при этом он предположительно должен вести себя как жидкая кристаллическая фаза. Жидкие кристаллы ориентируются таким образом, что их оптические оси располагаются перпендикулярно (110), когда они соприкасаются с одной поверхностью, и перпендикулярно ($1\bar{1}0$), когда они соприкасаются с противоположной поверхностью. Следовательно, оптическая ось во всем объеме жидкости все время меняет свою ориентировку. Подобное явление, как это впервые было интерпретировано Фриделем, наглядно доказывает наличие в слюде плоскости скользящего отражения, а не плоскости зеркального отражения.

Другие слюды. Моген в 1927 г. показал, что в некоторых слюдах длина оси *c* составляет приблизительно 10 Å. Это вдвое меньше по сравнению со значением 20 Å, найденным для мусковита, и говорит о том, что в таких слюдах в направлении оси *c* каждый последующий двойной слой должен повторять предыдущий. Более поздние работы Хендрикса и Джефферсона (Hendricks, Jefferson, 1939) и Смита и Йодера (Smith, Yoder, 1956) позволили выявить несколько возможных способов упаковки двойных силикатных слоев и установить степень распространенности модификаций, отвечающих каждому из этих способов, в природе.

---

[1] Основываясь на закономерностях ориентированной кристаллизации KI на мусковите, Ю. В. Вульф еще в начале двадцатых годов правильно установил гексагональную симметрию и параметры решетки мусковитового структурного слоя (см. В у л ь ф Ю. В., «О молекулярной структуре мусковита». Тр. Инст. прикл. мин. и пет., вып. 25, 22—29, 1926). — *Прим. ред.*



Ф и г. 176. Ориентировка кристаллов иодида аммония, выращенных на поверхности слюды.

а — кристаллы NH_4I на поверхности стекла, обнаруживающие беспорядочную ориентировку; *б* — кристаллы, выращенные на лепидолите. Левая и правая стороны картины содержат противоположно ориентированные кристаллы, что говорит о наличии невидимого «шага»; *в* — кристаллы, выращенные на флогопите. Обе ориентировки представлены в численно равных количествах (фотографии К. У. Банна).

Последние авторы предложили также удобный способ описания различного характера упаковки структурных слоев.

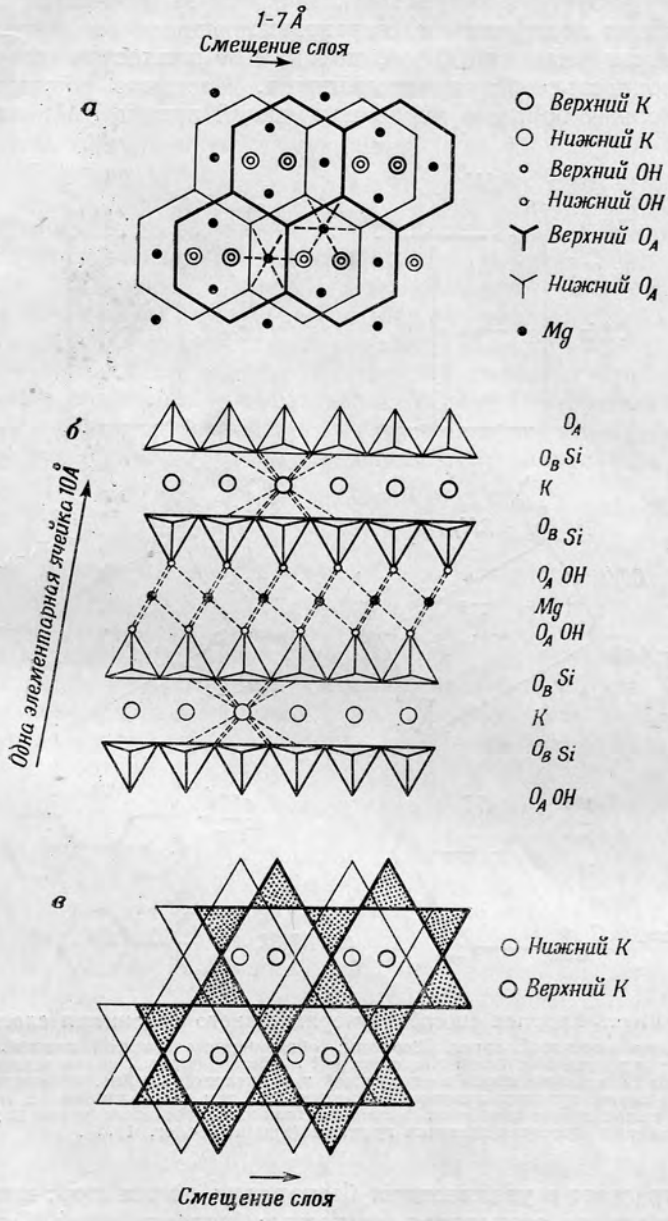
Как уже было отмечено выше, строение двойного силикатного слоя в структуре слюды таково, что гексагональные Si — O-кольца одного верхнего слоя не располагаются непосредственно над соответствующими кольцами нижнего слоя, а несколько смещены относительно них и величина этого «смещения» составляет $a/3$, или 1,7 Å. С другой стороны, гексагональные кольца, ограничивающие с двух сторон слои катионов, таких, как K^+, размещаются точно один над другим, так как каждый катион лежит симметрично между этими кольцами. Другими словами, смещение в 1,7 Å имеет место лишь в случае слоев из октаэдров, содержащих Mg, Fe или Al. Взаимоотношения слоев схематически представлены на фиг. 177.

Так как кремнекислородные слои, размещающиеся по обеим сторонам слоев из атомов K, обладают гексагональной симметрией, два соседних двойных кремнекислородных слоя могут накладываться друг на друга таким образом, что направления смещений в этих слоях будут располагаться под углами 0, 60, 120, 180, 240 и 300°. Не все эти возможные комбинации являются независимыми, так как каждый двойной слой обладает плоскостью симметрии, однако сочетание комбинаций приводит к некоторому числу различных способов упаковки структурных слоев.

На фиг. 178 изображены простейшие типы упаковки слоев, причем направления смещений в последовательных слоях показаны стрелками. В модификации 1M, например, смещение в последовательных слоях происходит в одном и том же направлении, что приводит к моноклинной структуре с периодом повторяемости 10 Å вдоль оси *c*; модификация 2O, характеризующаяся последовательными смещениями, направления которых имеют азимуты 0 и 180°, должна обладать ромбической симметрией; модификация $2M_1$ отвечает типу упаковки слоев, уже описанному выше для мусковита. Результатом сложения двух векторов (стрелок), показывающих смещения в соседних слоях, является третий вектор (стрелка), служащий третьей стороной равностороннего треугольника, так что общее смещение между основанием и вершиной элементарной ячейки составляет только 1,7 Å в направлении оси *a*. Это обусловливает, как уже было отмечено выше, моноклинный угол в 95°. $2M_2$ — другая моноклинная модификация, которая также обладает осью *c* длиной 20 Å, но совершенно отличным от $2M_1$ характером упаковки структурных слоев. Модификация 3T имеет тригональную, а модификация 6H — гексагональную симметрию [1].

Согласно Смиту и Йодеру, четыре из шести выделенных ими модификаций слюд были найдены в природе. Простая модификация 1M обнаружена в биотите, исследованном Могеном, и обычна для флогопитов; для мусковита характерна структура $2M_1$. Хендрикс и Джефферсон описали структуру лепидолита, который они предварительно отнесли к модификации 6M. Однако впоследствии выяснилось, что в рамках этой структуры может существовать более простая элементарная ячейка, отвечающая структурному типу $2M_2$. Аксельрод и Гримальди (Axelrod, Grimaldi, 1949) описали трехслойный мусковит, отвечающий структуре 3T (фиг. 178). Ромбическая и гексагональная модификации слюд до сих пор не наблюдались.

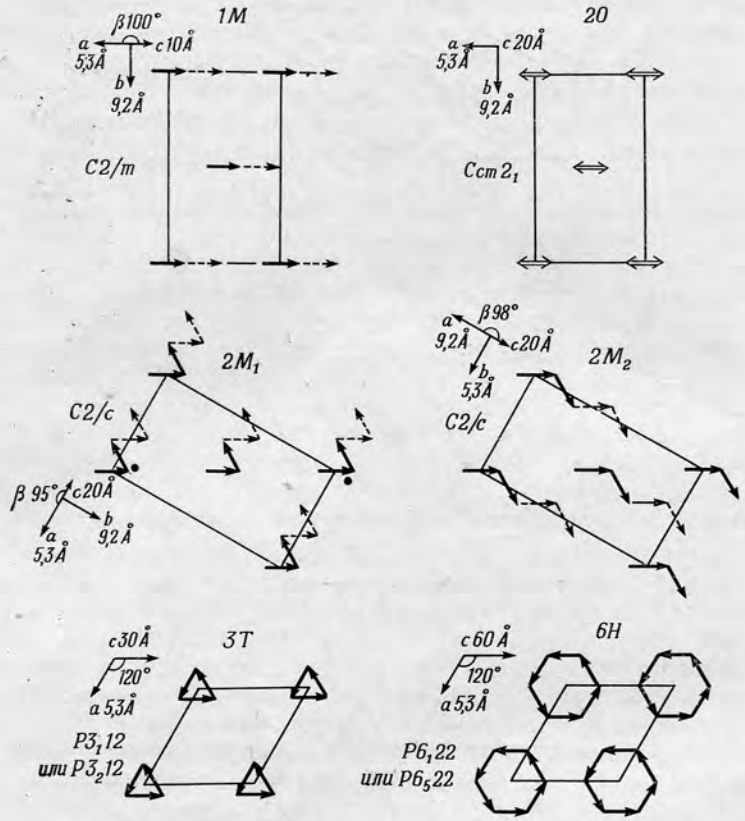
[1] Простой способ вывода и рассмотрения различных модификаций слюд описан Звягиным (1961).— *Прим. ред.*



Фиг. 177.

а — нормальная проекция одного слоя слюды (ср. с фиг. 174); *б* — проекция одного целого слоя и частей соседних слоев на грань (010). O_A — атомы кислорода, налагающиеся на группы OH; *в* — проекция, по перпендикуляру к одному слою структуры слюды, показывающая только атомы K и O_B. Атомы кислорода, располагающиеся в вершинах тетраэдров, обозначены через O_A, а атомы кислорода оснований тетраэдров — через O_B. (Smith, Yoder, 1956).

Известны разупорядоченные полиморфные модификации слюд; среди них встречаются модификации, характеризующиеся различной степенью упорядоченности упаковки слоев, начиная от полностью упорядоченных и кончая полностью разупорядоченными. Частично разупорядоченные образцы содержат большое число нарушений закона упаковки, частота



Ф и г. 178. Шесть простых способов упорядоченного наложения слоев слюды.

Стрелки — векторы смещений слоев. Векторы, обозначенные жирной линией, показывают характер упаковки в пределах одной элементарной ячейки. Векторы, обозначенные пунктирной линией, отвечают положению слоев в следующей элементарной ячейке. Основания элементарных ячеек изображены тонкими линиями. Отметим, что для модификаций 3T и 6H имеются два возможных направления вращения векторов упаковки, соответствующие двум указанным для них пространственным группам (Smith, Yoder, 1956).

которых возрастает с увеличением беспорядка до тех пор, пока в конце концов упаковка не становится полностью беспорядочной. Ошибки упаковки обнаруживаются по диффузности рентгеновских рефлексов. Исключение представляют рефлексы, обусловленные плоскостями, на которые не оказывают никакого влияния смещения в упаковке. Смит и Йодер пришли к выводу, что единичная ошибка упаковки в структуре $2M_1$ выражается в двойниковании относительно оси [310], которое является наиболее распространенным типом двойникования слюд [1].

[1] Этот механизм двойникования наиболее обстоятельно был рассмотрен Беловым (1949). — *Прим. ред.*

Изоморфные замещения в слюдах. В 1930 г. Паулинг впервые предложил общую схему строения слоистых минералов типа слюд. Состав мустовита и последовательность упаковки слоев легко вывести на основе анализа фиг. 173, на которой изображена проекция, включающая все атомы, входящие в одну элементарную ячейку. Последовательность слоев атомов в мусковите следующая:

$$K_2 \cdot O_6AlSi_3 \cdot O_4(OH)_2 \cdot Al_4 \cdot O_4(OH)_2 \cdot AlSi_3O_6 \cdot (K_2) \text{ и т. д.}$$

Если сгруппировать атомы, образующие каждый двойной силикатный слой, эта последовательность может быть представлена чередованием слоев 2K и $2[Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$. Отсюда идеальная формула мусковита имеет вид $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. При размещении атомов Al между двумя противоположными силикатными слоями, показанными на фиг. 173, *б*, занятыми оказываются только две трети возможных для Al положений с шестерной координацией, образуемой атомами O и группами OH. Благодаря этому существует вероятность замещения Al_2 на Mg_3 или $(Mg, Fe)_3$. Подобные замещения приводят к следующим идеальным формулам:

Флогопит, $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$;
Биотит, $K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.

Замещение калия на натрий дает

Парагонит, $NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.

В маргарите тетраэдрические сетки обладают составом $(Al_2Si_2O_{10})$. Отрицательный заряд двойных силикатных слоев в этом случае вдвое больше, чем для вышеприведенных слюд, что балансируется внедрением между слоями двухвалентных ионов кальция вместо одновалентных ионов калия или натрия. Соответствующая формула имеет вид

Маргарит, $CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$.

Зависимость размеров элементарной ячейки и плотности от химического состава слюд впервые была изучена Могеном (Mauguin, 1913). Мы сочли нужным привести результаты его исследований (см. табл. 7 и 8), поскольку они имеют несомненное значение для разработки основных принципов изоморфных замещений в описываемом семействе минералов. Почти невозможно установить формулы «конечных членов» вследствие крайнего разнообразия изоморфных замещений. Исследования Могена показали, что понятие «конечных членов» должно быть заменено понятием числа атомов различных сортов в одной элементарной ячейке. Позднее рентгеноструктурный анализ слюд позволил выявить, каким образом эти атомы размещаются в структуре минералов.

Моген, определив размеры элементарной ячейки, а также плотность и состав в весовых процентах, смог вычислить число атомов каждого сорта в одной элементарной ячейке. Это число в табл. 7 и 8 разделено на четыре в соответствии с простой формулой слюды. В табл. 7 приведены результаты, полученные для типичных маргарита, мусковита, флогопита и биотита.

Результаты Могена позволяют сделать следующий основной вывод: общее число атомов кислорода в структурной ячейке (а для слюд, содержащих фтор, общее число атомов O и F) всегда равно двенадцати в пределах ошибки определения. Число атомов других составляющих может изменяться в широких пределах, однако число атомов кислорода всегда остается постоянным.

Таблица 7

	Маргарит (Честер)		Мусковит		Флогопит (Амбатоабо)		Флогопит (СССР)		Биотит (Чебаркоул)	
d_{001}	9,56		9,94		10,08				10,03	
a	5,12		5,17		5,32				5,30	
b	8,90		8,94		9,21				9,21	
c	(9,73)		(10,06)		(10,24)				10,16	
β	100°8′		98°6′		100°2′				99°3′	
Si	2,12	4	3,00	4	2,79	4	3,02	4	2,80	3,97
Al	1,88		1,00		1,21		0,98[1]		1,17	
Al	1,92		1,84		0,28		0,14[1]		—	
Ti	—		—		0,04		—		0,09	
Fe^{+3}	0,12		0,05		—		0,02		0,40	
Fe^{+2}	—	2,16	0,07	2,05	0,14	3,06	0,04	3,08	0,80	2,78
Mg	0,03		0,04		2,60		2,88		1,49	
Mn	0,01		—		—		—		—	
Li	0,08		0,05		—		—		—	
Ca	0,71		0,01		—		0,03		—	
Na	0,24	0,95	0,08	0,83	0,12	1,06	0,05	0,86	0,06	1,13
K	—		0,74		0,94		0,78		1,07	
H	2,02		2,22	2,25	2,08		0,55	1,74	1,75	
F	—		0,03		—		1,19		—	
O	12,04		11,99		12,2		10,80		11,85	
O+F	12,04		12,02		12,2		11,99		11,85	

[1] Содержание Al в работе Могена дано неправильно. Приведенное здесь значение взято из анализа Кунитца (Kunitz, 1924).

Значения, полученные Могеном, в табл. 7 и 8 сгруппированы таким образом, чтобы разделить электроотрицательные атомы на три группы, выделяемые при анализе кристаллической структуры. К первой группе отнесен кремний вместе с добавочным алюминием, дополняющим общее число атомов группы до четырех. Эта группа представляет атомы Si и Al, входящие в тетраэдрические сетки. Следующая группа содержит атомы в шестерной координации, представленные Al_2 и Mg_3 в идеальных формулах мусковита и флогопита соответственно. Общее число атомов во второй группе колеблется между двумя и тремя. Титан также должен быть отнесен к этой группе, так как в других минералах титан всегда находится в шестерной координации. Поэтому кажется маловероятным, что титан может замещать кремний в тетраэдрической координации. Ко второй группе следует отнести и некоторые другие ионы, например Cr^{+3} и V^{+3}. Последняя, третья, группа содержит большие катионы K^+, Na^+, Ca^{+2}, которые входят в положения с двенадцатикратной координацией; они расположены между слоями. Общее число таких ионов близко к единице. Часть атомов кислорода сочетается с водородом с образованием гидроксилов, причем идеальным в этом случае является отношение $O_{10}(OH)_2$. Водород может быть частично замещен на фтор.

Хотя идеальные составы этих минералов выражаются формулами

$$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2,\ KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2,\ K(Mg,\ Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2,$$

в действительности отмечаются довольно широкие пределы замещений Si на Al в группе (Si_4O_{10}). Это явление вполне согласуется со структурой

слюд, однако полностью исключает возможность выделения «конечных членов». В табл. 8 приведены данные для литиевых слюд. Состав лепидолита выходит далеко за рамки, определяемые простой химической формулой. Возможно, это объясняется шестерной координацией в структуре лепидолита атома Li, относящегося ко второй группе катионов. Такому предположению отвечает формула $KLi_2Al(Si_4O_{10})(OH, F)_2$, которая, однако, подразумевает очень большое содержание лития. Для компенсации недостатка Li в шестерных положениях следует предположить возможность замещения части Si на Al. Так, состав циннвальдита довольно хорошо выражается формулой

$$KLiFeAl(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2.$$

Суммируя все вышесказанное, общую формулу слюд можно представить как

$$(X)_{0-1}(Y)_{2-3}(Al, Si)_4O_{10}(OH, F)_2,$$

где X — K, Ca, Na, Rb, Sr, а Y — Al, Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Cr, Mn, V, Ti, а в литиевых слюдах также и Li.

Шибольд отметил, что химические анализы слюд обнаруживают разрыв в непрерывной серии составов между двумя атомами в положении Y для маргарита и мусковита и тремя атомами для флогопита и биотита. На этом основании можно сделать вывод о том, что число атомов в этом положении близко к двум или трем.

Термины «диоктаэдрический» и «триоктаэдрический» обычно используются для обозначения двух подобных способов расположения катионов

Таблица 8

	Лепидолит (Махаритра)		Лепидолит (Антсонгомбато)		Лепидолит (Эпрештейн)		Циннвальдит (Циннвальд)		Циннвальдит (Шлаггенвальд)	
$d_{(001)}$	9,88 Å						9,90 Å			
a	5,20 Å						5,26 Å			
b	8,95 Å						9,07 Å			
c	10,06 Å						10,05 Å			
β	100°8′						100°			
Si	3,70	4	3,69	4	3,40	4	3,21	4	3,23	4
Al	0,30		0,31		0,60		0,79		0,77	
Al	0,96		1,28		1,11		1,03		1,00	
Ti	—		—		—		—		—	
Fe^{+3}	—		0,03		0,06		0,02		0,03	
Fe^{+2}	—	2,57	—	2,74	0,02	2,76	0,67	2,76	0,60	2,74
Mg	0,01		0,02		0,02		0,02		0,02	
Mn	0,02		0,01		—		0,10		0,08	
Li	1,58		1,40		1,55		0,92		1,01	
Ca	—		—		0,01		—		0,03	
Na	0,28	1,33	0,10	0,93	0,13	1,07	0,11	1,01	0,11	1,06
K	1,05		0,83		0,93		0,90		0,92	
H	2,44	2,64	0,60	2,00	0,52	2,30	0,46	2,25	0,52	2,37
F	0,2		1,40		1,78		1,79		1,85	
O	11,9		10,62		10,12		10,27		10,22	
O+F	12,1		12,02		11,90		12,06		12,07	

в октаэдрических сетках. Кроме того, они употребляются также для обозначения групп слоистых силикатов с определенным характером заполнения октаэдрических сеток. Например, понятие «триоктаэдрические слюды», как правило, применяется для описания биотитов и флогопитов.

Пирофиллит и тальк. Согласно Паулингу (Pauling, 1930), пирофиллит и тальк обладают структурами, очень близкими к структуре слюды. Основное различие между этими структурами заключается в том, что тетраэдрические сетки в пирофиллите и тальке имеют состав Si_4O_{10}, а в слюдах $AlSi_3O_{10}$. В результате двойные силикатные слои из тетраэдров оказываются нейтральными, благодаря чему отпадает необходимость в размещении между слоями щелочных или каких-либо иных ионов с целью компенсации отрицательного заряда слоев $AlSi_3O_{10}$.

Тальк	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$
Пирофиллит	$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$

Структуры талька и пирофиллита были детально изучены Грюнером (Gruner, 1934). Он нашел, что эти два минерала дают практически идентичные порошковые рентгенограммы, на основании чего их структуры можно считать почти одинаковыми, за тем исключением, что в тальке Mg_3 заполняет все шестерные положения, а в пирофиллите Al_2 заполняет лишь две трети из этих положений.

Исследования Грюнера позволили подтвердить строение отдельных слоев в этих структурах, предсказанное Паулингом, и установить характер сочетания слоев [1]. В соответствии с предложенным им способом наложения структурных слоев пирофиллит и тальк имеют пространственную группу $C^6_{2h} = C2/c$. Ниже приведены параметры их моноклинных решеток.

Тальк	Пирофиллит
a 5,26 Å	a 5,15 Å
b 9,10 Å β 100°	b 8,90 Å β 99°55′
c 18,81 Å	c 18,55 Å

Как тальку, так и пирофиллиту свойственно, однако, диффузное рассеяние. Это говорит о наличии в их структурах частых ошибок в упаковке слоев, подобных тем, которые были описаны для слюд.

Спайность в слюдах и близких к ним минералах. Паулинг показал, что изменение характера спайности в этих минералах связано с различиями в их структурах. Двойные силикатные слои, показанные на фиг.171, очень прочны благодаря кремнийкислородным связям, удерживающим вместе тетраэдры, и алюминийкислородным или магнийкислородным связям, соединяющим отдельные силикатные слои и пары. Спайность в слюдах проходит между соседними двойными силикатными слоями и объясняется разрывом слабых связей между калием или натрием и кислородом. В тальке и пирофиллите подобные атомы, соединяющие двойные слои, полностью отсутствуют, что обусловливает совершенную спайность, очень высокую способность раскалываться и значительную мягкость этих минералов. В маргарите и в других хрупких слюдах находя-

[1] Недавно осуществлено уточнение структуры пирофиллита (см. Rayner J. H., Brown G., Clays and Clay Minerals, **13**, 73, 1966). — *Прим. ред.*

щиеся между слоями двухвалентные атомы кальция обеспечивают более прочные связи, в результате чего спайность в этих минералах не столь совершенна, как в остальных слюдах.

Структурные взаимодействия между группами слюд и пироксенов и амфиболов. При сравнении фиг. 173 с фиг. 158 и 162 становится очевидным близкое соответствие между структурой слюды и структурами пироксенов и амфиболов. Фактически структура слюды — это следующий этап процесса превращения пироксена в амфибол. Отдельные цепочки, характерные для пироксена, в амфиболе соединяются одна с другой с образованием двойной цепочки (ленты). Дальнейшее присоединение к ним цепочек приведет к образованию гексагональной сетки структуры слюды. Кроме того, можно показать, что положение и окружение атомов Mg, находящихся в тремолите в шестерной координации и связывающих вершины тетраэдров, очень близко к положению и окружению атомов Mg в флогопите. Так же как атомы K или Ca могут размещаться в положениях R в амфиболе (фиг. 162) при частичном замещении Si на Al в тетраэдрических цепях, так и атомы K или Ca могут размещаться в соответствующих положениях между тетраэдрическими сетками в слюдах. Подобная аналогия между этими структурами отражается в размерах элементарных ячеек типичных представителей каждой группы.

Диопсид		Тремолит		Мусковит	
$2d_{(100)}$	18,68 Å	$2d_{(100)}$	18,20 Å	$d_{(100)}$	19,96 Å
b	8,89 Å	$b/2$	8,90 Å	b	9,02 Å
c	5,24 Å	c	5,26 Å	a	5,19 Å

Подобный процесс полимеризации, выражающийся в переходе от одиночной цепочки к ленте, а затем к слою, сопровождается определенными ионными замещениями, обеспечивающими сохранение стабильности структуры. В следующем примере $Mg(OH)_2$ в каждой стадии замещает $2CaO$.

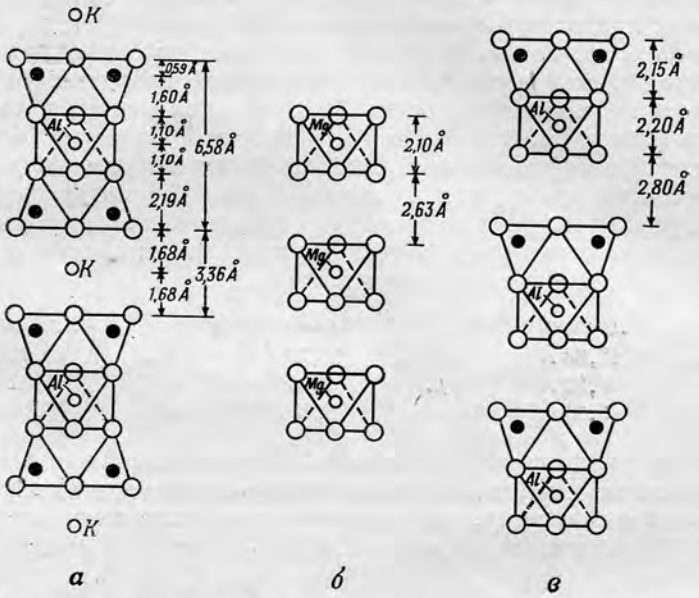
Диопсид	Тремолит	Тальк
$Ca_4Mg_4(Si_8O_{24})$	$Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$	$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$

ГРУППА ХЛОРИТОВ

Хлориты представляют собой магнезиальные и железистые силикаты. Они во многом сходны со слюдами, обладая хорошо выраженной базальной спайностью и псевдогексагональной симметрией. Обычно хлориты встречаются в виде чешуйчатых агрегатов; они мягче слюд и легко крошатся, не обладая эластичностью слюд. По составу они отличаются от слюд гораздо большим содержанием гидроксилов и меньшим содержанием щелочных элементов.

Предварительное определение кристаллографических параметров хлоритов было проведено Могеном (Mauguin, 1928), однако первый анализ их структуры был осуществлен Паулингом (Pauling, 1930). Паулинг исследовал образцы пеннина и клинохлора приблизительного состава $Al_2Mg_5Si_3O_{10}(OH)_8$. Результаты его работы показали, что в основе структуры хлоритов лежат такие же гексагональные сетки из тетраэдров, как и в структуре слюды, что подтверждается также сходством размеров параметров a и b этих двух структур. Паулинг установил последователь-

ность слоев в структуре хлоритов в направлении (001) и объяснил причину повышенного содержания в их составе гидроокиси магния. На фиг. 179 и 180 приведены условные изображения слоев, предложенные Паулингом для краткого описания порядка чередования слоев в различных слоистых силикатах. На фиг. 179, *а* условно изображена структура слюды; видны характерные двойные силикатные слои из тетраэдров и располагающиеся между ними атомы K. На фиг. 179, *б* представлена структура брусита, $Mg(OH)_2$. Брусит также обладает слоистой структурой, причем слои состава $Mg(OH)_2$ связываются один с другим посредством слабых вторичных сил связи между гидроксильными группами. На фиг. 179, *в* пред-



Ф и г. 179. **Схематическое изображение структур слюды, брусита и каолинита.**
а — схематическое изображение последовательности слоев в слюде, $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$; *б* — представленная аналогичным образом структура брусита, $Mg(OH)_2$; *в* — последовательность слоев в каолините, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ (Pauling, 1930).

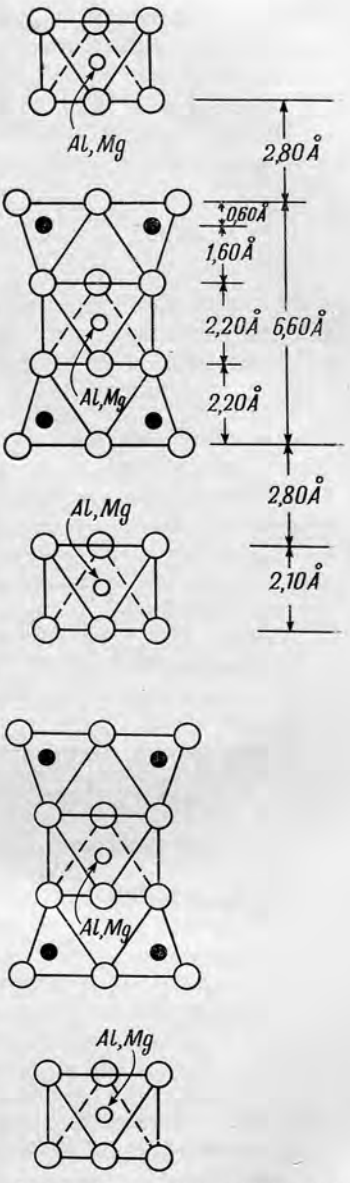
ставлена структура каолинита, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, которая будет подробно описана ниже. На фиг. 180 показана структура хлорита по Паулингу. Она состоит из чередующихся слюдяных и бруситовых слоев. Слюдяные слои отвечают составу, колеблющемуся между $Mg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ и $Mg_2Al(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$, а бруситовые слои обладают составом $Mg_2Al(OH)_6$. Межплоскостное расстояние $d_{(100)}$ хлорита слагается из толщины слюдяного слоя, равной 6,60 Å (или талькового слоя, обладающего более близкой к этому значению толщиной), толщины бруситового слоя, равной 2,10 Å, и удвоенного расстояния между слоями 2,80 Å:

$$6{,}60 + 2{,}10 + 2(2{,}80) = 14{,}30\,\text{Å}.$$

Подобная последовательность слоев подтверждается близким соответствием между вычисленными и экспериментально полученными интенсивностями рентгеновских рефлексов от базальных плоскостей (001).

Структура хлорита была детально изучена Макмарчи (Mcmurchy, 1934). Предложенная им проекция структуры на плоскость (010) приведе-

на на фиг. 181. В дальнейшем исследования показали, что эта проекция имеет один и тот же вид для всех изученных до сих пор структур хлоритов [1]. На ней виден характер сочетания талькового и бруситового слоев. Исследования Бриндли, Оуртона и Робинсона полиморфизма хлоритов, основанные на изучении монокристаллов, выявили сложные особенности структуры хлоритов, которые не могли быть разрешены путем анализа рентгенограмм порошка, на которых основывались все выводы Макмарчи. Эти особенности обусловлены характером взаимного наложения слоев. Так же как и в слюдах, в хлорите наблюдается смещение на $a/3$ между нижней и верхней поверхностью талькового слоя. Направления этого смещения в последовательных тальковых слоях могут составлять один с другим углы 0, 60, 120, 180, 240 и 300°, что никоим образом не влияет на характер их сочетания с расположенными между ними бруситовыми слоями. Однако в случае хлоритов имеются дополнительные возможности различных сочетаний слоев, которые не наблюдались в слюдах. Следует помнить, что в структурах слюд гексагональные сетки с обеих сторон от больших катионов, таких, как K^+, строго налагаются друг на друга (см. фиг. 173, *а*). Только таким образом оказывается возможным обеспечить достаточное пространство для размещения большого катиона между двенадцатью атомами кислорода. В хлорите гексагональная сетка сочетается непосредственно с бруситовым слоем, мотив которого повторяется трижды в пределах длины оси *b*. Благодаря этому возникает возможность смещения талькового слоя в направлении оси *b* на любой отрезок, кратный $b/3$, без нарушения его сочетания с бруситовым слоем. Это приводит к большему разнообразию, чем в случае слюд, способов наложения слоев друг на друга.



Ф и г. 180. Структурная схема минералов группы хлорита, представленная таким же образом, как и последовательность слоев на фиг. 179 (Pauling, 1930).

Исследование громадного числа образцов хлоритов, проведенное Бриндли с соавторами, позволило выделить среди природных кристаллов четыре разновидности, характеризующиеся определенными параметрами

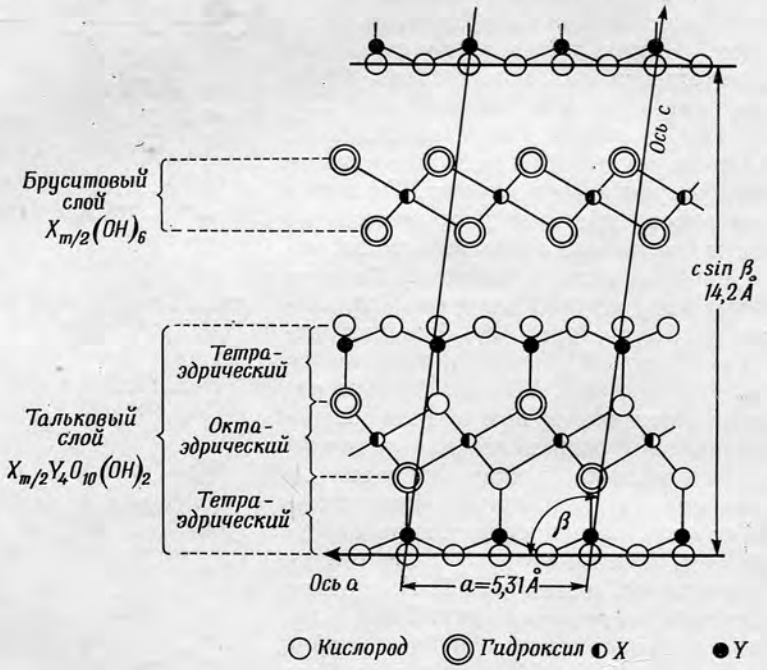
[1] Это утверждение сейчас уже нельзя считать справедливым в свете работы Брауна и Бейли (1962), которые установили различные сочетания талькоподобных и бруситоподобных слоев в хлоритовые пакеты. — *Прим. ред.*

элементарных ячеек, сведенными в приведенную ниже таблицу. Не исключена, однако, возможность нахождения других модификаций хлоритов [1].

		A	B	C	D
Число слоев		1	1	2	3
Симметрия		$C1$	$C2/m$	$C1$	$C1$
Размеры моноклинной ячейки	a	5,3Å	5,3 Å	5,3 Å	5,3 Å
	b	9,2 Å	9,2 Å	9,2 Å	9,2 Å
	c	14,3 Å	14,3 Å	28,6 Å	42,6 Å
	β	97°6′	97°6′	97°6′	86°

Хотя разновидности A, C и D обладают триклинной симметрией, их элементарная ячейка является моноклинной.

Смещение слоев на расстояние $b/3$ не оказывает влияния на интенсивность рефлексов hkl с $k = 3n$. Все сильные рефлексы от хлоритов



Ф и г. 181. Структура хлорита в проекции на (010), показывающая относительные положения тальковых и бруситовых слоев, составляющих структуру (Brindley, 1961).

обладают индексом $k = 3n$ и характеризуются одинаковым распределением интенсивностей. Различные способы упаковки слоев проявляются лишь в слабых рефлексах, для которых $k \neq 3n$; эти рефлексы обычно не разрешаются в рентгенограммах порошка, и для их анализа требуется изучение монокристаллов. Более подробное описание различных способов упаковки слоев можно найти в оригинальных работах. Кроме структур, характеризующихся определенным порядком в упаковке слоев, имеются многочисленные кристаллы, дающие в значительной степени размытые и диффузные рефлексы с $k \neq 3n$, что говорит о неупорядоченном наложе-

[1] Такие модификации в действительности были обнаружены. См. работы Брауна и Бейли (1962), Звягина и Мищенко (1965), Дрица (1966). — *Прим. ред.*

нии слоев в их структуре. Из сказанного ясно, что упаковка структурных слоев в хлоритах и слюдах в основном аналогична, однако в хлоритах она еще более сложна. Существование различных типов упаковки слоев вполне закономерно, поскольку связь одного талькового слоя с другим осуществляется посредством расположенного между ними бруситового слоя. При подобной конфигурации силы, определяющие характер упаковки слоев, должны быть очень малы.

Стейнфинк (Steinfink, 1958) провел полное структурное исследование двух хлоритов, один из которых обладал моноклинной, а другой — триклинной симметрией, и подтвердил ранее высказанное предположение Бриндли, согласно которому подобный полиморфизм обусловлен различной взаимной ориентировкой двух кремнекислородных сеток талькового слоя. Стейнфинк показал также, что в каждой из этих структур имеет место разворот тетраэдров SiO_4 относительно идеального положения, что, по его мнению, является результатом установления соответствия между сетками Si — O и Mg — O. Относительные размеры этих двух слоев зависят от степени изоморфного замещения в структуре. Содержание алюминия в тетраэдрической сетке было примерно одинаковым для обоих образцов Стейнфинка, однако содержание железа в октаэдрической сетке было больше в моноклинной разновидности. В результате октаэдрическая сетка этой разновидности имела бóльшие размеры, что в свою очередь обусловило большее искажение тетраэдрической сетки, необходимое для приведения последней в соответствие с октаэдрической сеткой. Значительная степень растяжения тетраэдрической сетки в моноклинной модификации облегчается за счет упорядоченного характера замещения кремния на алюминий; неупорядоченный характер распределения алюминия в триклинной разновидности (корундофиллит) соответствует меньшей степени октаэдрического замещения. В обеих структурах гидроксилы октаэдрического (бруситового) слоя образуют водородные связи длиной в 2,92 Å с базальными кислородами тетраэдрического (талькового) слоя [1].

ВЕРМИКУЛИТЫ

Вермикулиты представляют собой вторичные минералы, образующиеся в результате распада слюд. Они встречаются в виде довольно больших кристаллов слюдистого габитуса. Вермикулиты отличаются хорошо развитым свойством расслаиваться на отдельные листочки, толщина которых в направлении, перпендикулярном плоскостям спайности, при нагревании увеличивается в двадцать, а то и в тридцать раз по сравнению с первоначальной.

Моноклинная элементарная ячейка вермикулита весьма сходна с моноклинной ячейкой хлорита. Структурные исследования этого минерала были выполнены Грюнером (Gruner, 1934), Хендриксом и Джефферсоном (Hendricks, Jefferson, 1938), а также Матисоном и Уокером (Mathieson, Walker, 1954), причем последние авторы провели полное структурное исследование вермикулита с применением методов фурье-анализа. Как и в хлоритах, в структуре вермикулитов содержатся чередующиеся слои двух типов. Силикатные слои в структуре вермикулита являются тальконодобными, и три атома магния, входящие в формульную единицу, распо-

[1] Недавно в почвах и в гидротермальных жилах были установлены диоктаэдрические хлориты, которые Энгельгардт, Мюллер и Кромер (Engelgardt W., Müller G., Kromer H., Naturwissensch., 49, № 9, 205, 1962) назвали *судоитами*.— *Прим. ред.*

лагаются по триоктаэдрическому мотиву. Это естественно, так как структуру вермикулита можно рассматривать как производную от структуры биотитоподобных слюд. Атом магния в вермикулитах в значительной степени замещен другими ионами. Межслоевые пространства, занятые бруситовыми слоями в хлорите, содержат двойные слои молекул воды. Эти слои содержат также в небольших количествах атомы магния, которые могут замещаться другими ионами. Толщина подобного слоя из молекул воды и катионов составляет в направлении оси c 4,97 Å, что вполне сопоставимо с размерами в этом направлении бруситового слоя в хлоритах (4,84 Å).

Вермикулит	Хлорит
a 5,33 Å	a 5,32 Å
b 9,18 Å β 97°	b 9,21 Å β 97° 8′
c 28,75 Å	c 28,46 Å

На фиг. 182 приведены структура вермикулита по Матисону и структура хлорита. Хотя элементарные ячейки обоих минералов очень близки, анализ двух верхних рисунков позволяет выявить существенное различие в характере примыкания двойного бруситового слоя к смежным тальковым слоям. Сравнение рисунков 1 и 2 показывает, что расположение нижнего слоя групп OH^- или H_2O промежуточного двойного слоя по отношению к силикатному слою одинаково как в хлорите, так и в вермикулите. При наложении верхнего слоя групп OH^- или H_2O промежуточного двойного слоя на нижний слой каждая группа проектируется на треугольник из нижних групп, только в случае вермикулита этот треугольник обращен влево, а в случае хлорита — вправо (см. фиг. 182, 1,*а* и 2,*а*). В результате подобного наложения атомы Mg, находящиеся внутри октаэдрических групп, расположатся в вермикулите непосредственно над атомами кремния, а в хлорите — в промежуточных положениях. Разница между двумя структурами становится очевидной при сравнении относительных положений атомов магния и кремния, показанных на рисунке [1].

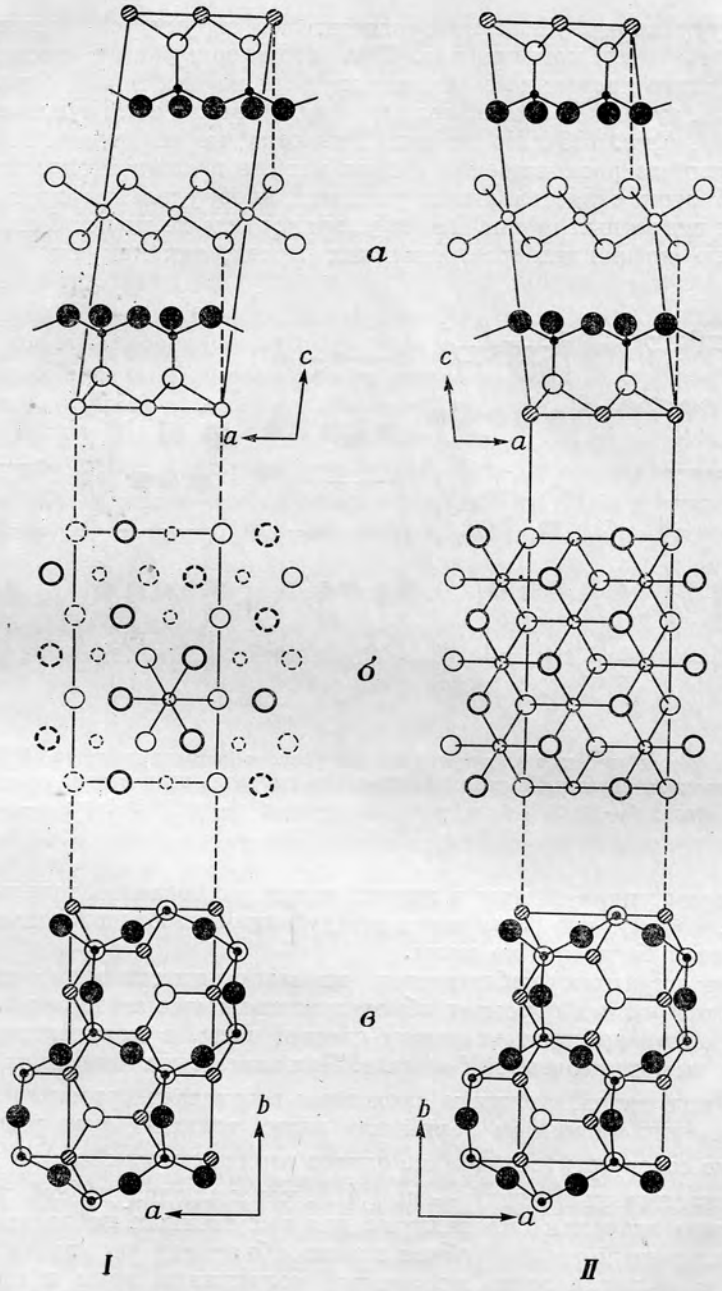
Как и в случае хлоритов, проекция вдоль оси b производит впечатление истинного изображения структуры для всех вермикулитов, однако в действительности имеют место беспорядочные смещения слоев на величины $b/3$ в направлении оси b, приводящие к диффузности определенных групп рефлексов.

Природа межслоевого пространства изучена Матисоном. Ниже приведены формулы типичного вермикулита и хлорита:

Вермикулит	$(Mg, Fe, Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2Mg_{0,35}\cdot 4,5H_2O$
Хлорит	$(Mg, Fe, Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2Mg_3(OH)_6$

Анализ формул показывает, что в вермикулите положения в двойных плотно упакованных слоях, полностью занимаемые в хлорите группами OH, только на две трети заняты молекулами воды, а доступные для катионов положения внутри октаэдрических групп только на одну девятую заняты атомами магния. Анализ Фурье позволяет в обоих случаях выделить пики, соответствующие молекулам воды и атомам магния, однако в случае вермикулита эти пики характеризуются меньшей высотой, так как

[1] Проще это обстоятельство можно выразить, указав, что в вермикулите октаэдры талькового и бруситового слоев ориентированы в одну и ту же сторону, а в хлорите — в противоположные стороны. Следует отметить, что в настоящее время установлены и хлориты (например, кукеит) с одинаково ориентированными октаэдрами обоих слоев. См. Браун, Бейли (1962, 1963); Звягин, Мищенко (1961). — *Прим. ред.*

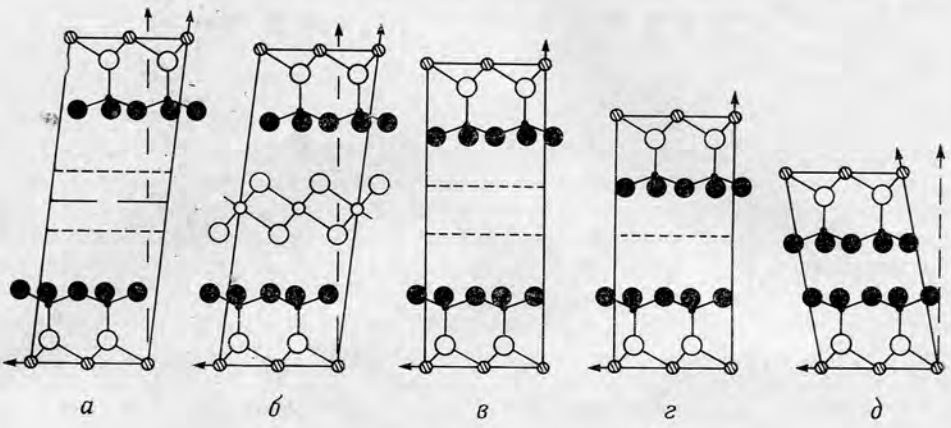


Ф и г. 182. Сравнение структур Mg-вермикулита I (показано расположение молекул H_2O в гексагональном мотиве) и хлорита (II).

а — элементарные ячейки в проекции на (010); *б* — бруситовый слой в проекции на (001); *в* — половина силикатного слоя в проекции на (001).

Примечание к фиг. 182, *б*. Сплошной линией показаны занятые положения, пунктирной линией — незанятые положения; большие кружки отвечают H_2O, темные — для верхнего слоя и светлые — для нижнего слоя; маленькие кружки — ионы Mg^{+2} (Mathieson, 1958).

в структуру вермикулита по сравнению со структурой хлорита входит лишь часть этих компонентов. При этом содержание атомов магния в вермикулите настолько мало, что каждый из них может быть окружен гидратной группой из шести молекул воды, причем эти группы полностью независимы (фиг. 183). По мнению Матисона, не исключена возможность упорядоченного расположения атомов магния в каждом слое межслоевой воды. Об этом свидетельствует максимальное удаление друг от друга подобных гидратных групп. Такое упорядочение не может быть выявлено с помощью дифракции рентгеновских лучей, так как оно не связано



Фиг. 183. Серия проекций структуры магниевого вермикулита на (010), показывающая характер сочетаний силикатных слоев на различных стадиях дегидратации. *а* — 14,81 Å-фаза; *б* — 14,36 Å-фаза; *в* — 13,82 Å-фаза; *г* — 11,59 Å-фаза; *д* — 9,02 Å-фаза (Walker, 1961).

с характером упорядочения в других таких же последовательных слоях, вероятно, потому, что силы связи между ионами последовательных слоев воды должны быть крайне малы.

В вермикулитах наблюдается довольно интенсивный катионный обмен. В природных образцах обменные положения занимаются атомами магния, располагающимися между слоями воды, в количестве, соответствующем вышеприведенной формуле. При замещении магния на кальций, стронций или натрий толщина слоя воды возрастает примерно до 5,6 Å. При замещении магния на барий или литий толщина слоя уменьшается до 3 Å (что соответствует толщине одного слоя молекул воды), а при замещении на калий или аммоний — до 1,4 Å, как в слюдоподобной структуре. Приведенные значения справедливы для высушенных на воздухе образцов. Наблюдаемый ионный обмен можно объяснить частичным заполнением доступных для этого положений молекулами воды и катионами. В кристаллах, где все подобные положения заняты, для обмена положениями два иона должны преодолеть большой энергетический барьер, обусловленный тепловым движением. С другой стороны, неправильный характер распределения молекул воды и незначительная занятость катионных положений в структуре вермикулита должны отразиться в наличии в структуре большого числа положений, которые катион может занимать попеременно с преодолением очень незначительного энергетического барьера. Это выражается в непрерывном изменении положений

ионов при обычных температурах, чем достигается определенное сходство структуры с раствором гидратированных ионов магния в воде.

При нагревании вермикулита до 110° С теряется половина воды, входящей в межслоевой промежуток. При этом не наблюдается соответствующих изменений кристаллической структуры, что некоторое время не находило объяснения. Однако впоследствии Уокер (Walker, 1949) показал, что отсутствие подобных изменений объясняется очень быстрым возвращением воды в структуру из атмосферы по мере охлаждения кристалла. В герметических условиях, не допускающих поступления воды в структуру, процесс дегидратации проходит от обычной фазы с c 14,36 Å через серию менее гидратированных фаз к фазе с c 9,02 Å, из которой при 750° вся межслоевая вода полностью удаляется (фиг. 183). Промежуточные фазы обладают параметром c, равным 13,82 Å, соответствующим структуре с двойной прослойкой межслоевой воды, но с другим расположением молекул воды, чем в 14,36 Å фазе; c 11,59 Å соответствует одному слою воды, располагающемуся между силикатными слоями; c 20,6 Å отвечает почти правильному чередованию фаз с c 11,59 и 9,02 Å. Фаза с c 14,81 Å, в которой молекулами воды заполнены все межслоевые положения, возникает при выдерживании в воде фазы с c 14,36 Å в течение нескольких суток.

Расслоение вермикулита на пластинки, по всей вероятности, обусловлено внезапным выделением воды из структуры при быстром нагревании. При достаточно медленном нагревании подобного расслоения не наблюдается.

Гидробиотиты, по-видимому, представляют собой смешаннослойные структуры слюды и вермикулита. Они характеризуются ионным обменом и разбуханием, присущими вермикулитам, а также содержанием щелочных атомов, что связано с вхождением в структуру слюдяного компонента.

ГРУППА МОНТМОРИЛЛОНИТА

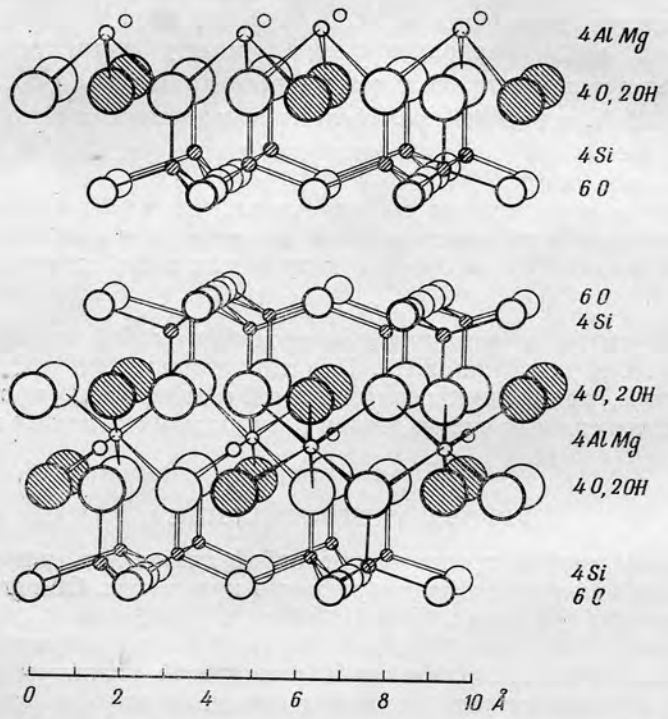
Монтмориллониты представляют собой глинистые минералы, образующие очень маленькие и несовершенные кристаллы. Обычно считается, что их структура (Hofmann, Endell, Wilm, 1933; Marshall, 1935; Maegdefrau, Hofmann, 1937; Hendricks, 1942) весьма близка к структуре пирофиллита и талька и характеризуется беспорядочной упаковкой слоев (фиг. 184), однако многие детали структуры еще полностью не изучены. Вода в структуре монтмориллонита располагается между талькоподобными силикатными слоями. Содержание этой воды, а следовательно, и величина оси c зависят от содержания влаги в образце. В этом отношении монтмориллониты отличаются от вермикулитов, которые характеризуются переменной величиной межслоевого промежутка (см. выше), но устойчивы в широком диапазоне влажности, а также от хлоритов, структура которых не зависит от влажности образца. Кроме воды, в структуре монтмориллонита имеются обменные катионы, располагающиеся между силикатными слоями, на основании чего можно предположить, что последние не являются нейтральными, как в тальке и пирофиллите, а обладают некоторым отрицательным зарядом.

Согласно Россу и Хендриксу (Ross, Hendricks, 1945), количество катионов, находящихся в октаэдрических положениях силикатного кар-

каса, колеблется от 4,00 до 4,44 Å и от 5,76 до 6,00 Å. Это указывает на существование двух различных типов монтмориллонитов — диоктаэдрических и триоктаэдрических,— соответствующих пирофиллиту и тальку.

Пирофиллит	$Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4$
Монтмориллонит (типичный)	$Al_{3,33}Mg_{0,67}(Si_8O_{20})(OH)_4+0,67Na$
Тальк	$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$
Сапонит	$Mg_6(Si_{7,33}Al_{0,67})O_{20}(OH)_4+0,33Ca$

Силикатный слой обладает некоторым отрицательным зарядом в том случае, если входящий в него октаэдрический алюминий частично замещается на магний или же некоторое количество кремния замещается



Ф и г. 184. Структура монтмориллонита в проекции вдоль оси *a*.
Слои наложены неупорядоченно. Октаэдрические положения предположительно заселяются упорядоченным образом. Группы гидроксила отличаются от кислородов штриховкой (McEwan, 1961).

на алюминий. Отрицательный заряд нейтрализуется положительными катионами, располагающимися между слоями. В нонтронитах октаэдрический алюминий в большой степени замещается на железо.

Анализ последовательных стадий гидратации монтмориллонита, прослеживаемых по величине параметра *c*, указывает на то, что между силикатными слоями может располагаться 0, 1, 2, 3 или 4 слоя молекул воды. Легко заметить, что монтмориллонит весьма близок по структуре к верми-

кулиту. Однако до сих пор не ясно, какое различие в структуре этих минералов лежит в основе заметного различия в их физических свойствах [1].

ГРУППА КАОЛИНИТА

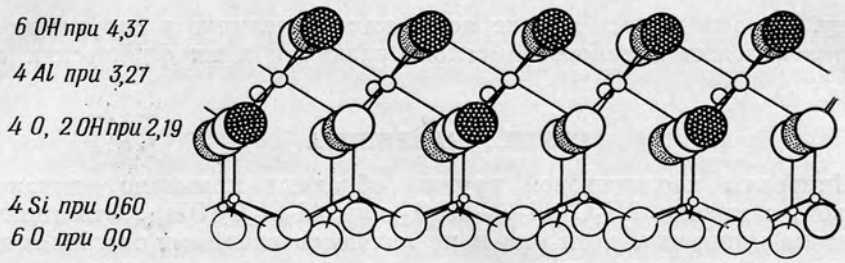
Минералы каолинитовой группы обладают примерно одинаковым составом, а именно $2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ или $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Это типичные глинистые минералы, хотя они и не являются главными составляющими большинства глин и глинистых сланцев, в состав которых входят минералы других групп.

Характерная особенность структур этих минералов — наличие каолинитового слоя. На фиг. 185—187 детально показано строение отдельного такого слоя. Каолинитовый слой состоит из одной гексагональной тетраэдрической сетки Si — O (вместо двойной подобной сетки в слое слюды или талька) и наложенной на нее сетки из Al — O,OH-октаэдров. Паулинг впервые предположил, что октаэдрический слой подобен слою в структуре гиббсита, $Al(OH)_3$. Длины осей в гиббсите равны $b \sim 5{,}06$, $a \sim 8{,}62$ Å, что находится в хорошем соответствии с длинами осей кремнекислородной сетки, а именно $a \sim 5{,}2$, $b \sim 9{,}0$ Å. Подобное соответствие обеспечивает такое соединение сеток, которое приводит лишь к очень незначительным изменениям межатомных расстояний. Вышеописанное строение слоя обусловливает его ярко выраженный полярный характер; отмечается также заметная тенденция слоя к изгибу. Так как при упаковке в структуру слои связываются один с другим лишь очень слабыми силами, возможно, тенденцией к изгибу объясняется очень небольшой размер и несовершенство кристаллов каолинита. В минералах, структура которых основана на слоях слюдяного типа, а алюминиевые или магниевые октаэдры располагаются симметрично относительно примыкающих к ним с двух сторон кремнекислородных сеток, подобной тенденции к изгибу слоев не наблюдается.

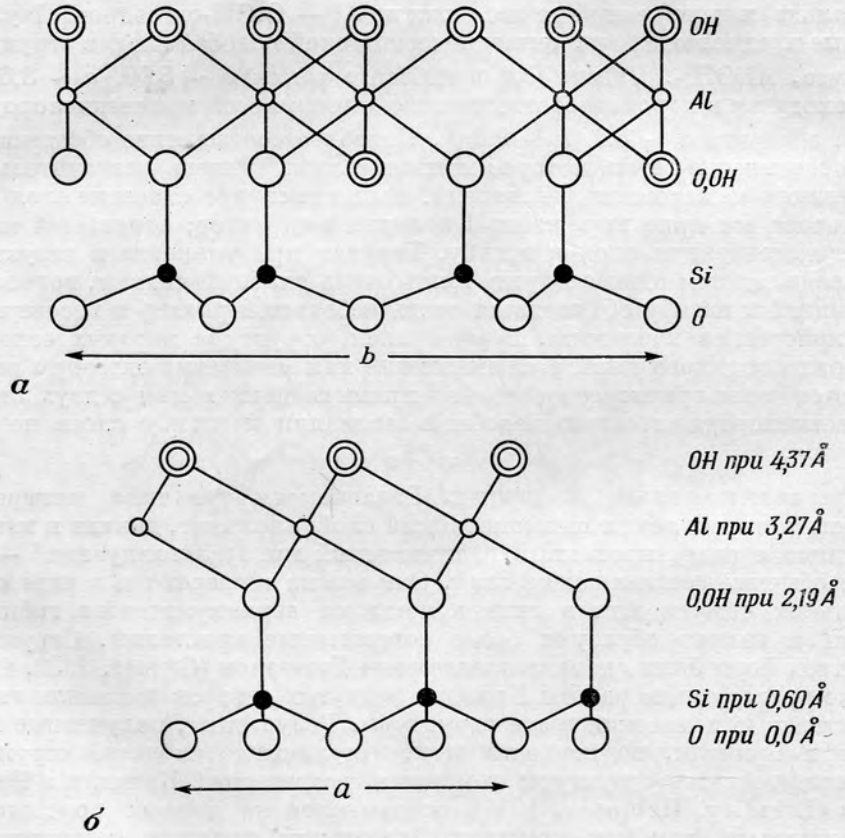
Каолинит, диккит и накрит. Различаются три типа минералов, в основе которых лежит вышеописанный слой: каолинит, диккит и накрит. Каолинит и гидратированный каолинитовый минерал галлуазит [2] —наиболее обычные составляющие глин. Они всегда встречаются в виде очень маленьких чешуек или в виде кристаллов вермикулитового габитуса; диккит и накрит образуют более совершенные кристаллы. Структуры этих трех форм были сначала предложены Грюнером (Gruner, 1932, 1933), однако последующие работы Бриндли и других авторов заставили внести существенные изменения в эти структуры. Результаты, полученные Грюнером и Бриндли, подтвердили идеи Паулинга о слоистой структуре каолинита. Анализ структуры каолинита, проведенный Бриндли и Робинсоном (Brindley, Robinson, 1946), основывался на данных порошковых рентгенограмм, так как кристаллы каолинита слишком несовершенны для получения монокристальных снимков; вследствие этого предложен-

[1] Более детальный анализ структурной природы монтмориллонитов можно найти в сборнике «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов» под редакцией Брауна, в котором глава, посвященная монтмориллонитам, написана Мак-Юаном.— *Прим. ред.*

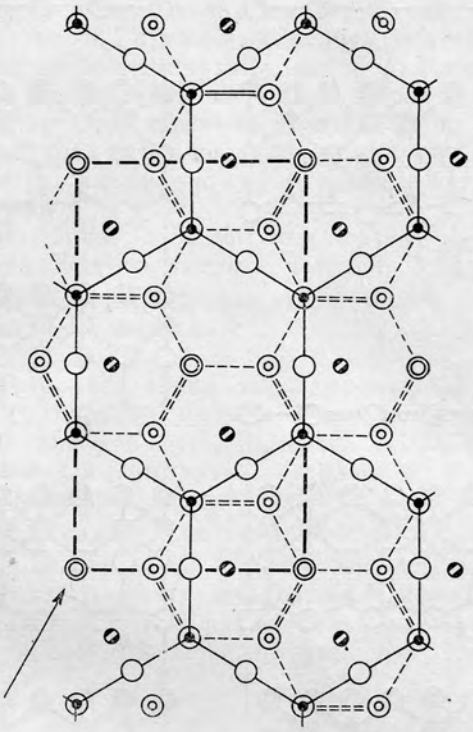
[2] Как было показано работами Звягина, Берхин и Горикова (1966), а также Чухрова и Звягина (1966), структуры каолинита и галлуазита существенно отличаются симметрией (псевдосимметрией — $C1$ и Cc) и периодами повторяемости (в 1 и 2 слоя).— *Прим. ред.*



Ф и г. 185. Перспективная схема каолинитового слоя, показывающая распределение атомов в различных составляющих его сетках (Brindley, 1961).



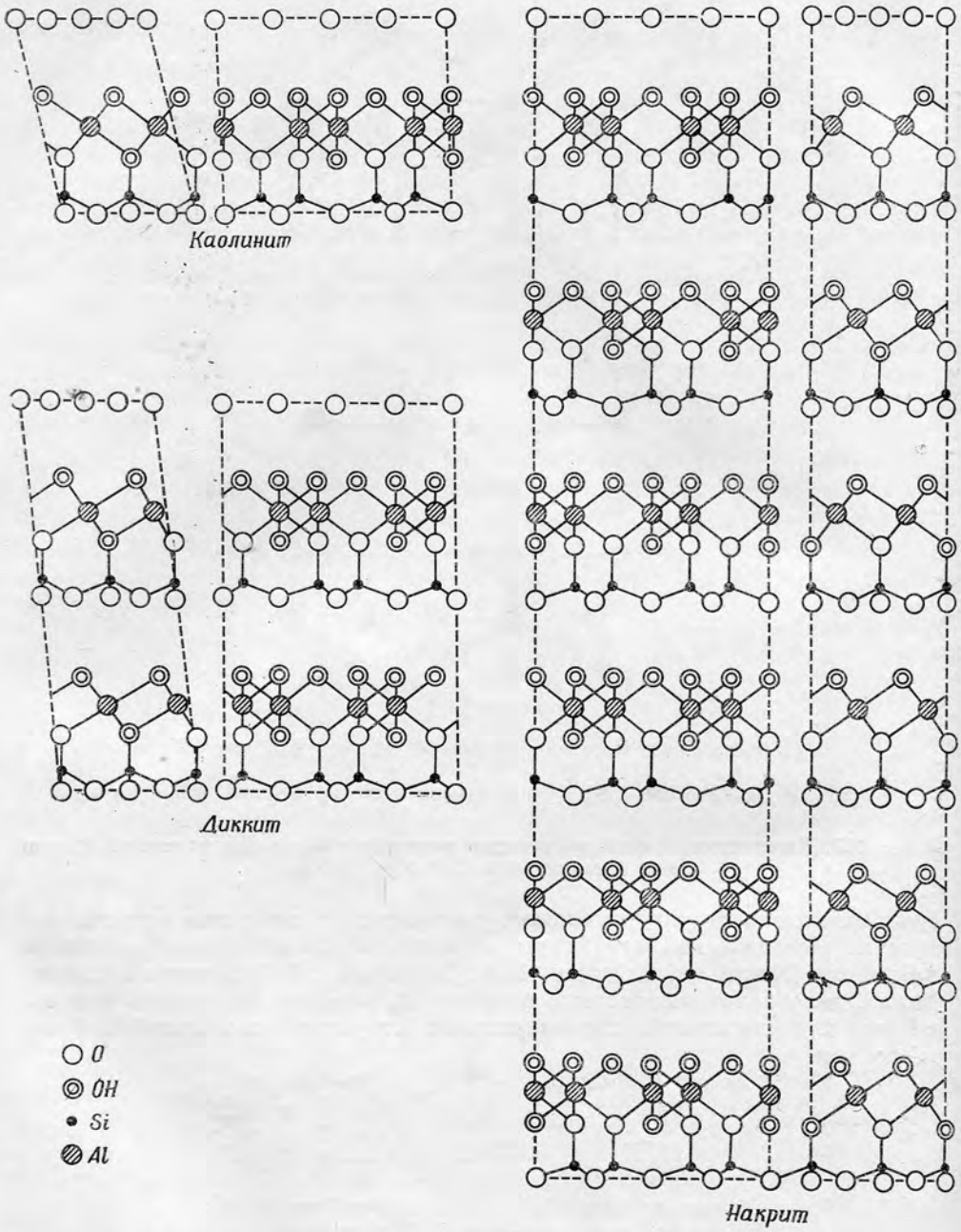
Ф и г. 186. Каолинитовый слой в проекции перпендикулярно оси *b* (*а*) и в проекции перпендикулярно оси *a* (*б*) (Brindley, 1961).



Ф и г. 187. Каолинитовый слой в проекции перпендикулярно слоям; высоты атомов даны в ангстремах (Brindley, 1961).

ную ими модель структуры следует рассматривать лишь как идеализированную. Исследование структуры диккита, осуществленное Ньюнхемом и Бриндли (Newnham, Brindley, 1956; Newnham, 1961) методом монокристалла, дало более достоверные результаты, которые могут быть использованы для детальной характеристики структур каолинитоподобных минералов.

Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Триклинный
$C_1^1 = C1$	a 5,14 Å α 91,8°
Z = 2	b 8,93 Å β 104,7°
	c 7,37 Å γ 90°
Диккит, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Моноклинный
$C_s^4 = Cc$	a 5,15 Å
Z = 4	b 8,95 Å β 96,8°
	c 14,42 Å
Накрит, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Моноклинный
$C_s^4 = Cc$	a 5,14 Å
Z = 12	b 8,95 Å β 90° 20′
	c 43 Å



Ф и г. 188. Сравнение структур каолинита, диккита и накрита.
С правой стороны даны проекции вдоль оси *a*, а с левой — проекции вдоль оси *b*; ось *c* в обоих случаях проходит вертикально (Newnham, Brindley, 1956).

Все три структуры отличаются одна от другой только типом упаковки каолинитовых слоев, причем на период повторяемости c каолинита приходится один слой, а диккита — два слоя. На фиг. 188 эти структуры представлены в идеализированном виде. Возможность исследования хорошего монокристалла диккита позволила Ньюнхему и Бриндли определить с достаточной точностью координаты атомов. Анализ координат показал, что в структуре имеют место существенные искажения по сравнению с идеальным мотивом.

Накрит обладает более сложной структурой. Почти ромбическая по форме элементарная ячейка накрита, согласно Хендриксу (Hendricks, 1938), имеет период c 43 Å, что соответствует шести каолинитоподобным слоям, располагающимся вдоль оси c [1].

Галлуазит представляет собой гидратированный каолинит весьма несовершенной кристаллической формы. Состав полностью гидратированного каолинита приближается к $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, а данные рентгеноструктурного анализа соответствуют содержанию в структуре одного слоя воды, располагающегося между каолинитовыми слоями. В гидратированном галлуазите параметр c равен примерно 10 Å; при дегидратации происходит уменьшение параметра c до 7,2 Å в соответствии с образованием других каолинитоподобных минералов. Дифракционные картины от галлуазитов характеризуются весьма размытыми рефлексами, указывающими на неупорядоченный характер упаковки слоев в структуре [2].

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ (ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА)

Глинистые минералы, как правило, состоят из очень маленьких частиц (в основном меньше 1 μ), имеющих обычно форму гексагональных чешуек. При увлажнении водой эти минералы обнаруживают пластические свойства. Во многих случаях структуры глинистых минералов разбухают или сжимаются в зависимости от степени гидратации; кроме того, они содержат обменные ионы. Небольшие размеры и несовершенство кристаллов глинистых минералов не позволяют в большинстве случаев провести их точный структурный анализ, однако ясно, что в основе многих из этих структур, а также более сложных их разновидностей лежит тот или иной тип вышеописанных слоев. Неразбухающие слюды и разбухающие монтмориллониты и вермикулиты построены из двойных силикатных слоев, характерных для слюды и талька; в основе каолинитовых минералов лежит отдельный полярный слой. Известны многие типы промежуточных структур с более или менее правильным чередованием слоев различного сорта. В качестве примера можно привести смешанослойные образования монтмориллонита и хлорита, хлорита и каолинита, талька и сапонита.

Такой сложный характер структур глинистых минералов определяется отмеченными выше простыми геометрическими соотношениями между гексагональной кремнекислородной сеткой и слоем гидроксилов или слоем молекул воды. Кремнекислородная сетка является достаточно

---

[1] Уже Ньюнхем (1961) показал, что накрит характеризуется двухслойной моноклинной ячейкой с углом $\alpha \neq \eta/2$ (см. также Звягин, Щеглов, 1962). — *Прим. ред.*

[2] Применение методов дифракции электронов в сочетании с рентгеновским методом позволило существенно уточнить эти представления. — *Прим. ред.*

жесткой и определяет пластинчатый характер и размеры параметров a и b всех подобных минералов. Вершины тетраэдров этой сетки составляют часть гидроксильного слоя между отдельными кремнекислородными сетками. Основания тетраэдров также могут примыкать к слою гидроксилов или молекул воды. Благодаря этому возникает бесчисленное множество различных путей соединения слоев друг с другом. Вышеописанные структуры отвечают определенным типам упаковки слоев, характеризующимся по крайней мере некоторыми элементами упорядоченности. Глины представляют собой скопление слоев слюдоподобного и каолинитового типа, характеризующееся большим разнообразием состава и характера упаковки. Несовершенство таких структур, несомненно, определяется их способностью легко поглощать или выделять воду, а также их ионнообменными свойствами. В совершенных структурах атомам для изменения своих положений необходимо преодолеть определенный энергетический барьер. В несовершенных структурах величина этого барьера может принимать различные, в том числе и близкие к нулю значения, и перестановка атомов осуществляется без особых затруднений. Благодаря этим свойствам глинистые минералы имеют большое значение как компоненты почв.

СЕРПЕНТИНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Серпентины характеризуются приблизительно такой формулой: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, которую можно сравнить с формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, присущей минералам каолинитовой группы. Исследования Аруйя (Aruja, 1945), Уиттекера (Whittaker, 1953, 1956, 1957), Зусмана (Zussman, 1954), Зусмана и Бриндли (Zussman, Brindley, 1957) внесли большой вклад в изучение структур этих интересных минералов, распадающихся на два типа: волокнистые хризотилы и пластинчатые антигориты.

Хризотил, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. В первом издании настоящей книги хризотил был отнесен к группе пироксенов и амфиболов, поскольку он обычно присутствует в виде скоплений параллельных волокон. Большинство технических асбестов представляет собой хризотилы, хотя их волокна характеризуются меньшей длиной и шелковистостью, чем у асбестов, образованных из амфиболов. Уоррен и Брэгг (Warren, Bragg, 1930) предложили для хризотила структуру, основанную на цепочках Si_4O_{11}, аналогичных цепочкам в структуре амфибола. В настоящее время известно, что такая модель структуры неправильна и что все серпентиновые минералы, независимо от того, являются ли они волокнистыми или пластинчатыми, состоят из полярных слоев, подобных слоям в глинистых минералах. Это подтверждается сходством химических формул серпентиновых и глинистых минералов. Подобно тому как замещение Mg_3 в флогопите на Al_2 в мусковите сопровождается заполнением всех возможных октаэдрических положений, из которых ранее было заполнено только две трети (см. стр. 259), Mg_3 может замещать Al_2 в структуре каолинита, показанной на фиг. 185. Волокнистая природа хризотила обусловлена не наличием в его структуре кремнекислородных цепей, а представляет собой очень интересную особенность структуры, которая будет подробно описана ниже.

Все разновидности серпентинов имеют близкие размеры элементарных ячеек; ниже приведены размеры элементарных ячеек серпентинов, каолинита и слюды.

	a Å	b, Å	c, Å [1]
Серпентин	5,3	9,2	14,6 (=2×7,3)
Каолинит	5,16	8,90	14,51
Слюда	5,18	9,02	20,09

Параметры a и b характеризуют гексагональную кремнекислородную сетку, показанную на фиг. 171, *а*, общую для всех подобных структур. Параметр c отражает характер упаковки налагающихся полярных слоев с гидроксильными группами на одной стороне слоя и кремнекислородной сеткой — на другой, при данном периоде c в элементарной ячейке структуры содержатся два подобных слоя. Величина параметра c в серпентине близка к его значению в каолините; параметр c слюды несколько больше вследствие того, что каждый слой в структуре слюды содержит две кремнекислородные сетки.

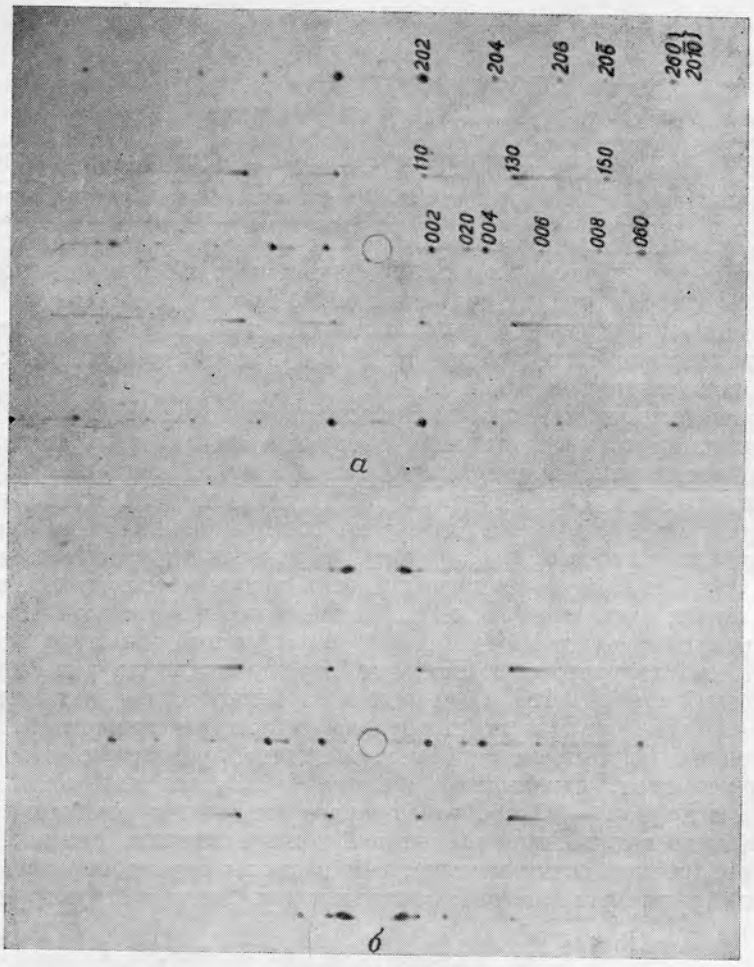
Дифракционные картины от хризотилов говорят, однако, о том, что пучок волокон не представляет собой отдельного монокристалла или кристаллических индивидов, находящихся в более или менее параллельной ориентировке. Если пучок волокон поместить на пути рентгеновского луча, то наблюдаемая дифракционная картина будет аналогична дифракционной картине, получаемой при полном вращении монокристалла. Подобная же картина получается и при исследовании в рентгеновских лучах отдельных волокон. Кроме того, дифракционные картины от хризотила всегда обнаруживают характерное размытие некоторых отражений вдоль слоевых линий, что хорошо видно на рентгенограмме, изображенной на фиг. 189. Отмеченные особенности дифракционных картин могут быть объяснены на основе структуры хризотила, впервые предложенной Паулингом в 1930 г. Паулинг предсказал, что сложные структурные слои, ограниченные с одной стороны кремнекислородной сеткой, а с другой — слоем, отвечающим гидроокиси магния (бруситу), обладают ярко выраженной тенденцией к сворачиванию, так как размеры кремнекислородной сетки меньше, чем размеры бруситовой сетки. Ниже приведены параметры сеток, составляющих вместе структурный слой хризотила:

Si—O-сетка (каолинит)	a 5,16 Å	b 8,90 Å
Mg—O-сетка (брусит)	a 5,39 Å	b 9,33 Å

Благодаря различию в размерах сеток возникают достаточно значительные силы, стремящиеся свернуть каждый структурный слой в цилиндр с кремнекислородным слоем на внутренней стороне. Наглядным примером может служить свертывание некоторых сортов фотобумаги или пленки, одна сторона которых после обработки была покрыта эмульсией. Очевидно, слабые силы, удерживающие вместе отдельные слои, не могут противостоять подобной тенденции, в результате чего структура будет представлять собой серию свернутых слоев, определенным образом наложенных друг на друга.

В обычных формах хризотила оси волокон параллельны оси $a = 5{,}3$ Å, как это показано на фиг. 190. Слоевые линии на рентгенограмме, представленной на фиг. 189, соответствуют этому периоду повторяемости. Структуры последовательных слоев в направлении оси a остаются полностью согласованными. Напротив, относительные поло-

[1] Приведенные значения c, по-видимому, нельзя рассматривать, как кристаллографические. Очевидно, они выражают лишь соотношения размеров слоев (вернее, пар слоев) в направлении c.— *Прим. ред.*

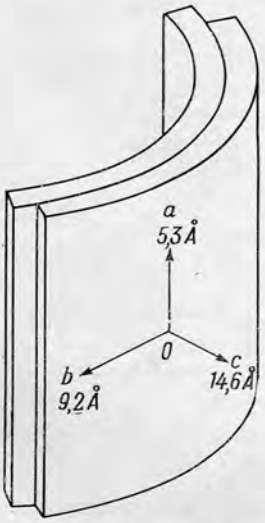


Ф и г. 189. Рентгенограммы волокон клинохризотила (*а*) и ортохризотила с примесью клинохризотила (*б*). Четкие отражения отвечают индексам *hk*0 (Уиттекер, личное сообщение).

жения атомов в направлении оси *b* в соседних слоях будут изменяться от точки к точке вдоль кривой, определяющей изгиб слоя. Очевидно, что вдоль направления вытянутости волокна структура может расти неограниченно, так как условия для роста в этом направлении остаются постоянными, но рост вдоль оси *b* ограничен. Во-первых, последовательные слои вдоль направления *b* «сбиваются с шага», а во-вторых, слой может замкнуться с образованием полного цилиндра. Таким образом, волокна хризотил-асбестов состоят из длинных свернутых планочек или трубок.

На основе предложенной структуры можно объяснить наблюдаемые особенности дифракционных картин. Предположим, что дифракция рентгеновских лучей осуществляется частью кристалла, расположенной близ точки *O* (см. фиг. 190). Кристаллическая решетка, если смотреть на нее со стороны оси *b*, представляется совершенной, вследствие того что трансляции вдоль *a* и *c* имеют правильный характер, а нерегулярные

смещения в направлении оси b совпадают с направлением луча зрения и, таким образом, не могут наблюдаться. Благодаря этому при прохождении рентгеновских лучей через кристалл вдоль направления b получается совершенная дифракционная картина с четкими отражениями, обладающими индексами $(h0l)$. С другой стороны, если смотреть вдоль оси c, то каждому слою в отдельности будет соответствовать совершенная двумерная картина, однако последовательные слои могут быть смещены беспорядочно в направлении, параллельном оси b. В результате в этих условиях слои будут вести себя как независимые двумерные решетки,

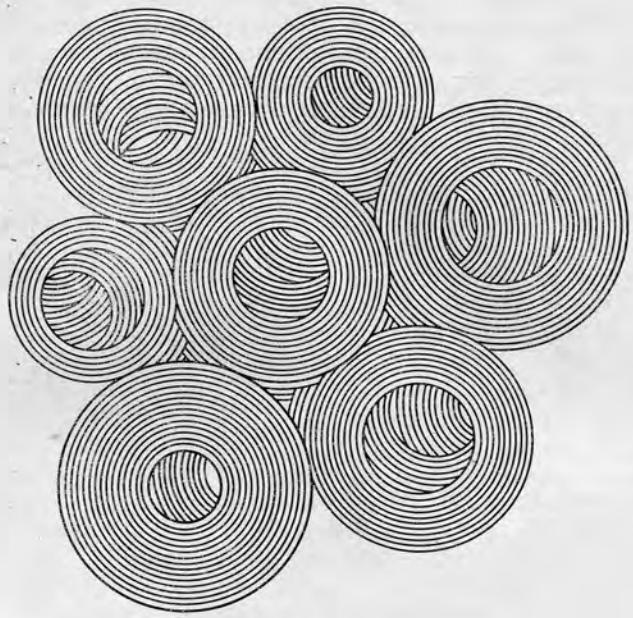


Фиг. 190. Диаграмма, иллюстрирующая характер расположения осей элементарной ячейки хризотила по отношению к изогнутым слоям структуры.

отражение от которых даст рефлексы с индексами $(hk0)$. Подобные отражения были бы четкими в том случае, если бы каждый отдельный слой был плоским. Однако вследствие изгиба слоев параметр b уменьшается в обе стороны относительно центральной точки O, в результате чего каждое отражение оказывается размытым вдоль слоевой линии. Так как все волокна одинаково ориентированы относительно оси a, рентгенограмма вращения представляет собой сочетание четких и размытых рефлексов (см. фиг. 189).

На фиг. 191 (Whittaker, 1957) показан возможный вид волокон в сечении, перпендикулярном направлению вытянутости волокна. Трудно решить, состоят ли все волокна из целых цилиндров или их фрагментов; не исключена возможность, что они представляют собой сочетание обеих форм, как это изображено на рисунке. Любое заключение о строении волокон хризотила требует довольно сложного анализа распределения интенсивности в пределах диффузных штриховых рефлексов. Уиттекер привел доказательства, что в основном хризотил состоит из трубчатых волокон со средними внутренними и внешними диаметрами, равными соответственно 100 и 250 Å. Подобные цилиндрообразные волокна не должны быть полыми, что подтверждается анализом плотности. Их внутреннее пространство должно быть каким-то образом заполнено, возможно, так, как показано на фиг. 191. На фиг. 193 приведена электронная микрофотография синтетического хризотила; буквами отмечены волокна, имеющие, по-видимому, цилиндрическую форму. Таким образом, можно считать вполне установленным, что независимо от точной

формы волокон слои в структуре хризотила свернуты в цилиндры с очень малым радиусом — порядка 100 Å, и это определяет волокнистую природу минерала (Whittaker, 1956).



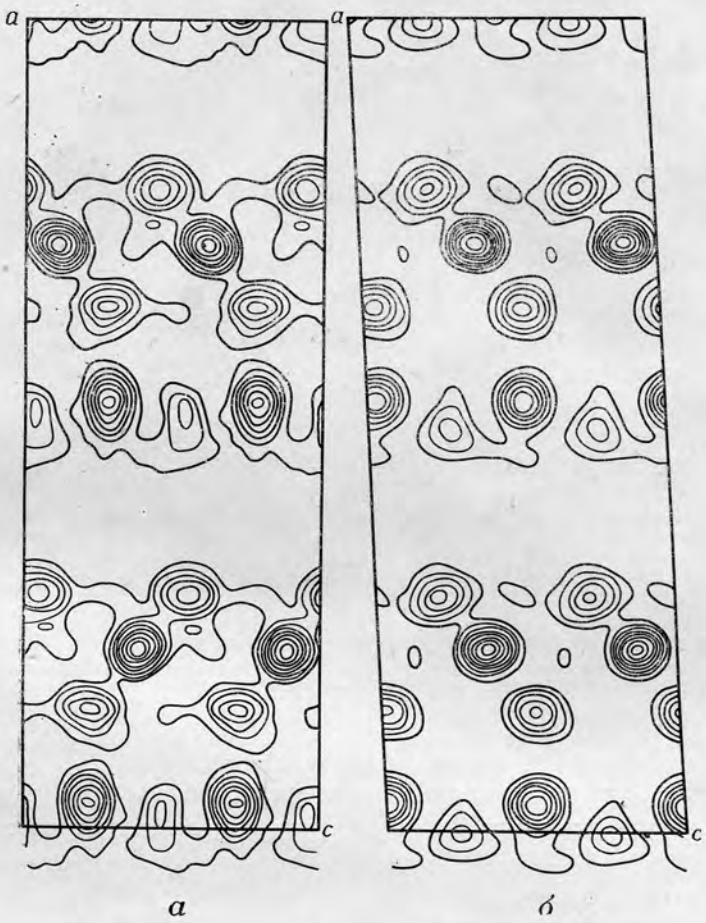
Фиг. 191. Схематическое изображение сечения пучка волокон хризотила.

Клинохризотил и ортохризотил. Уиттекер (Whittaker, 1956) разделяет обычные хризотилы на две модификации: клинохризотилы и ортохризотилы. Соотношение между этими структурами показано в проекциях электронной плотности вдоль оси b, представленных на фиг. 192. Идентификацию атомов можно провести путем сравнения с фиг. 186, *б* с соответствующей заменой Al на Mg. Следует отметить, что в клинохризотиле последовательные слои обладают одинаковой ориентировкой, вследствие чего последовательность слоев может быть изображена как AAA, в то время как в ортохризотиле слои попеременно обращены в противоположные стороны и последовательность слоев имеет вид $ABAB$. Необходимо иметь в виду, что хризотил благодаря беспорядочному смещению слоев в направлении оси b не обладает истинной элементарной ячейкой. Параметры a и b каждого слоя строго определенны, а проекция структуры вдоль оси b характеризуется вполне определенным периодом c. Учитывая это, Уиттекер предлагает для структур клинохризотила и ортохризотила следующие параметры элементарных ячеек [1]:

	a, Å	b, Å	c, Å	β
Клинохризотил	5,34	9,2	14,65	93°16′
Ортохризотил	5,34	9,2	14,63	90°

[1] Изложенные факты (см., в частности, фиг. 192) не объясняют причины удвоения c для клинохризотила, так как у последнего отсутствует строгая повторяемость в чередовании слоев. (Об этом см. Шитов, Звягин, 1965.)— *Прим. ред.*

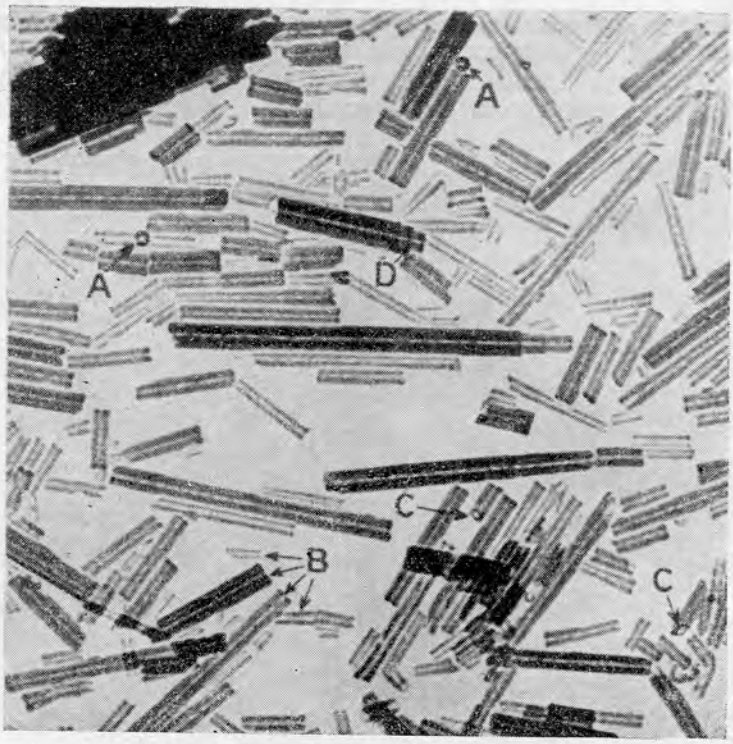
На фиг. 189, *а* показана дифракционная картина от клинохризотила, а на фиг. 189, *б* — дифракционная картина от образца, содержащего примерно 75% ортохризотила, присутствие которого обнаруживается по наличию дополнительных отражений.



Фиг. 192. Проекции электронной плотности вдоль оси *b* ортохризотила (*а*) и клинохризотила (*б*) (Whittaker, 1953).

Парахризотил — название, предложенное Уиттекером для составляющей, обнаруженной в некоторых образцах в количестве до 10%. Расположение атомов в структуре этой модификации аналогично их расположению в ортохризотиле, с той единственной разницей, что слои в парахризотиле свернуты таким образом, что осью волокон является ось *b*. Период повторяемости вдоль этой оси составляет 9,2 Å по сравнению с 5,3 Å в ортохризотиле.

Антигорит, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Порошковые рентгенограммы хризотила и антигорита имеют черты сходства, что указывает на определенную близость структур этих минералов. Аруйя (Aruja, 1945) первый показал возможность получения монокристальных снимков от антигорита. Подоб-



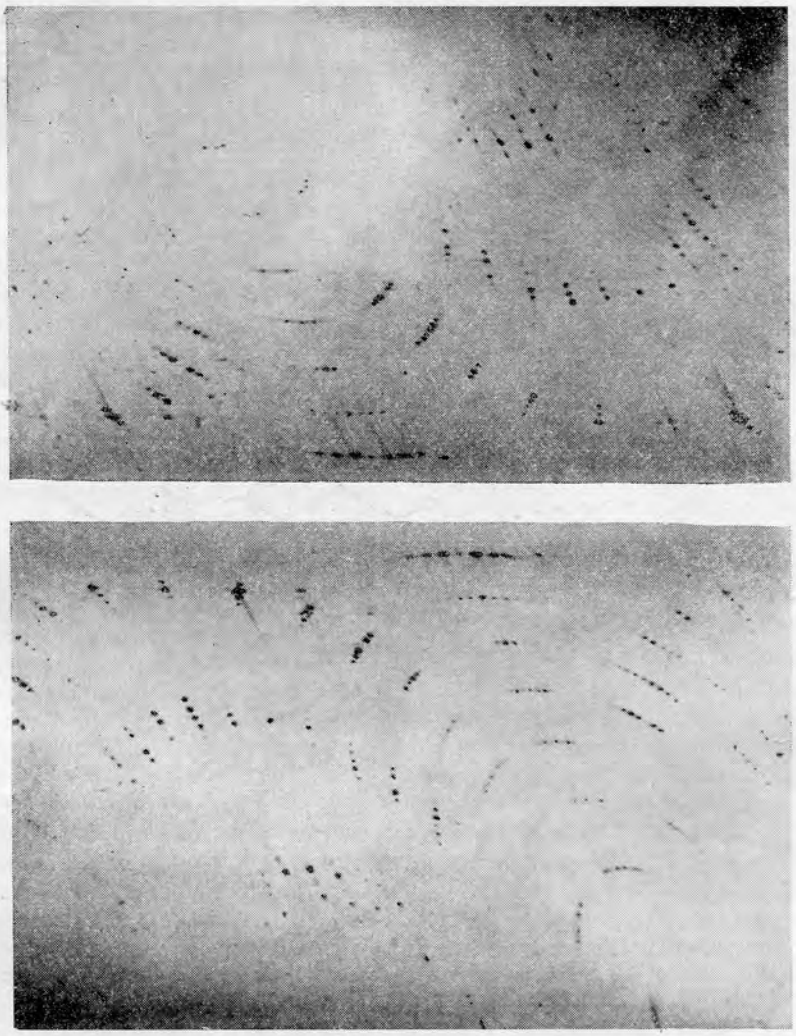
Ф и г. 193. Микрофотография синтетического хризотила (× 78 000).
A — основания пластинчатых волокон; *B* — полые каналы в волокнах различного диаметра; *C* — волокна с косо обломанными концами *D* — волокна, входящие друг в друга наподобие отдельных тубусов телескопа (фото У. Нолла).

ные рентгенограммы выявляют близость параметров b и c антигорита и хризотила, однако трансляция в направлении оси a в антигорите гораздо больше значения 5,33 Å, характерного для хризотила.

	a, Å	b, Å	c, Å	β
Антигорит (Аруйя)	43,5	9,26	7,28	91°24′
Хризотил (Уиттекер)	5,33	9,2	2×7,33	93°7′

На фиг. 194 приведена вейссенбергограмма от монокристалла антигорита, полученная Зусманом (Zussman, 1954). Следует отметить, что в противоположность рентгенограммам от хризотила на рентгенограммах от антигорита все отражения являются четкими, однако вместо типичного для монокристалла расположения отдельных рефлексов для антигорита наблюдается расположение рефлексов в виде тесных групп.

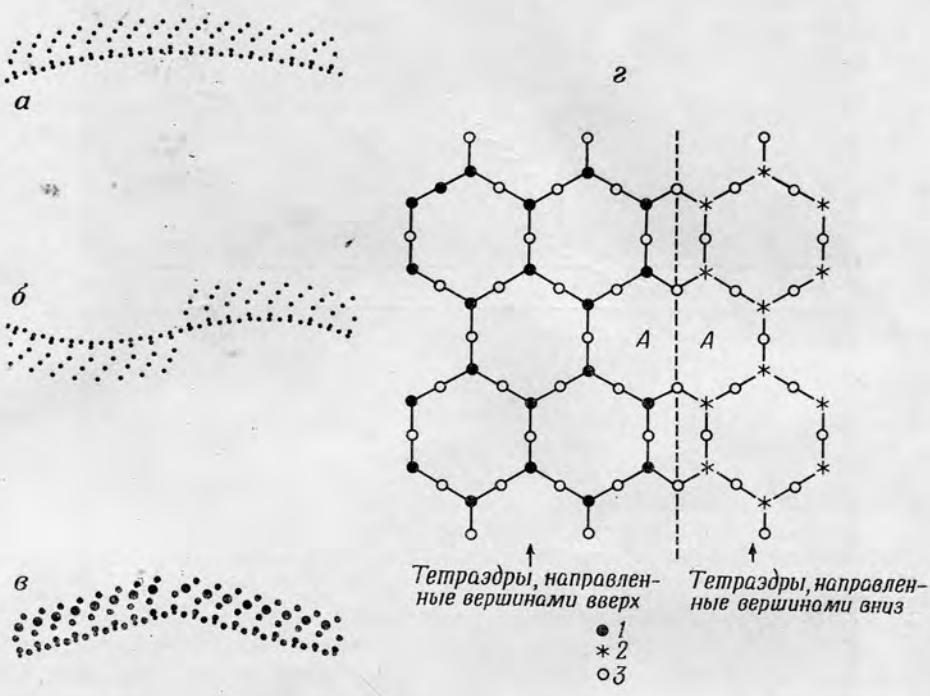
Как и в случае хризотила, наблюдаемые особенности дифракционных картин можно объяснить со структурной точки зрения, несмотря на то что некоторые детали структуры еще полностью не изучены. Расщепление отдельных рефлексов на группы рефлексов — типичный признак наличия в структуре «сверхрешетки». Действительный период a в структуре антигорита, как и в структуре хризотила, равен 5,33 Å, однако наблюдаются периодические модуляции структуры в направлении оси a с периодом примерно 40 Å, в результате чего слои приобретают гофрированную



Ф и г. 194. Вейссенбергограмма от монокристалла антигорита.
Следует отметить скопления дифракционных отражений, обусловленные периодическим изгибом структурных слоев (Zussman, 1954).

форму, причем выступы гофрировки параллельны оси b. Подобная модуляция структуры определяет наличие на рентгенограммах группировки рефлексов, подобно тому как периодическая ошибка в нанесении линий оптической дифракционной решетки приводит к расщеплению одной спектральной линии на мультиплеты. Очевидно, тенденция слоев к сворачиванию, которая в случае хризотила приводит к образованию цилиндров или изогнутых лентообразных полос, в антигорите обусловливает гофрированный характер структуры. Точный характер гофрировки еще полностью не ясен. В сечении слои могут дать последовательность одинаково искривленных дуг (фиг. 195, *а*) или же чередующихся дуг противоположной кривизны (фиг. 195, *б*). Именно эта гофрировка обладает периодом повторяемости около 40 Å и обусловливает столь большую величину

оси *a*. Однако этот параметр не является строго определенным; так, Бриндли и Зусман (Brindley, Zussaman, 1957) показали, что в различных образцах он может иметь значения от 30 до 45 Å. Хотя кристаллические плоскости обнаруживают подобную гофрировку, основное направление оси *A* все же сохраняется, благодаря чему возникает возможность роста кристаллов антигорита во всех трех направлениях.



Ф и г. 195. Некоторые типы гофрировки антигоритовых слоев.

На фиг. *а — b* показана одна элементарная ячейка в проекции вдоль оси *b*. *а* — структура типа «выпрямленной волны»; *б* — структура типа «переменной волны»; *в* — зигзагообразная структура (этот тип структуры является возможным, но менее вероятным по сравнению с типами *а* и *б*); *г* — возможный способ соединения гофрированных слоев с образованием необходимой трансляции в 8 $\frac{1}{2}$ субъячейки вдоль оси *a* (Zussman, 1954). *1* — кремний и проектирующийся на него сверху кислород; *2* — кремний и проектирующийся на него снизу кислород; *3* — кислород.

Суммируя вышеизложенное, можно сказать, что серпентиноподобные слои, ограниченные кремнекислородной сеткой с одной стороны и бруситовым слоем — с другой, обладают определенной тенденцией к сворачиванию. Подобная тенденция приводит к образованию в хризотилах свернутых в цилиндры слоев, а в антигоритах — слоев гофрированной формы. В первом случае это отражается в волокнистой, во втором — в пластинчатой микроструктуре минерала [1].

---

[1] Здесь дана, в сущности, только морфологическая классификация серпентинов. Авторы не отметили других разновидностей, в частности лизардита с периодом повторяемости в 1 слой. Структурная классификация и политипия серпентинов рассмотрены в работе Звягина, Щитова и Мищенко (1966). — *Прим. ред.*

АПОФИЛЛИТ

Этот необычный минерал занимает особое место среди силикатов. Он может быть строго классифицирован как силикат, построенный из слоев, содержащих определенным образом связанные тетраэдрические группы. Однако в противоположность гексагональному характеру слоев в слюдах слои в апофиллите характеризуются тетрагональным мотивом, что и послужило причиной описания их в отдельном разделе. С другой стороны, следует отметить близость апофиллитов к цеолитам, заключающуюся в их способности терять воду при нагревании и затем поглощать ее вновь. Как будет показано ниже, входящий в химическую формулу водород входит не в отдельные молекулы воды, заполняющие пустоты структуры, а находится в более тесной связи с остальной структурой, возможно, представляя водородные связи с кислородом в силикатном слое. Входящий в формулу апофиллита фтор может быть частично (а иногда и в большей степени) замещен на гидроксил. Структура, определенная Тейлором и Нарай-Сабо (Taylor, Náray-Srabó, 1931), характеризуется следующими параметрами:

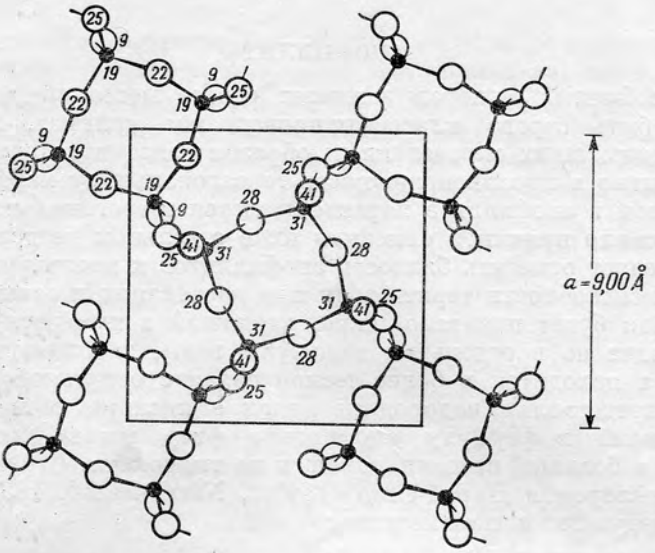
Апофиллит, $KFCa_4Si_8O_{20}\cdot 8H_2O$	Тетрагональный
$D_{4h}^6 = P4/mnc$	a 9,00 Å
$Z = 4$	c 15,8 Å

Как уже упоминалось выше (стр. 172), апофиллит построен из слоев определенным образом связанных тетраэдрических групп. Эти слои состоят из тетраэдров, соединенных один с другим тремя вершинами. Как и в случае слюд, слои соответствуют группам Si_2O_5, входящим в химическую формулу. Слои, однако, не обладают гексагональным мотивом, как в слюдах, но содержат кольца из четырех и восьми тетраэдров. Частично такой слой показан на фиг. 196 в проекции на базальную плоскость (001). Чередующиеся четырехчленные кольца попеременно обращены вершинами тетраэдров вниз и вверх относительно плоскости рисунка. В этих вершинах находятся активные атомы кислорода, соединенные только с одним атомом кремния. К этим атомам кислорода присоединяются катионы.

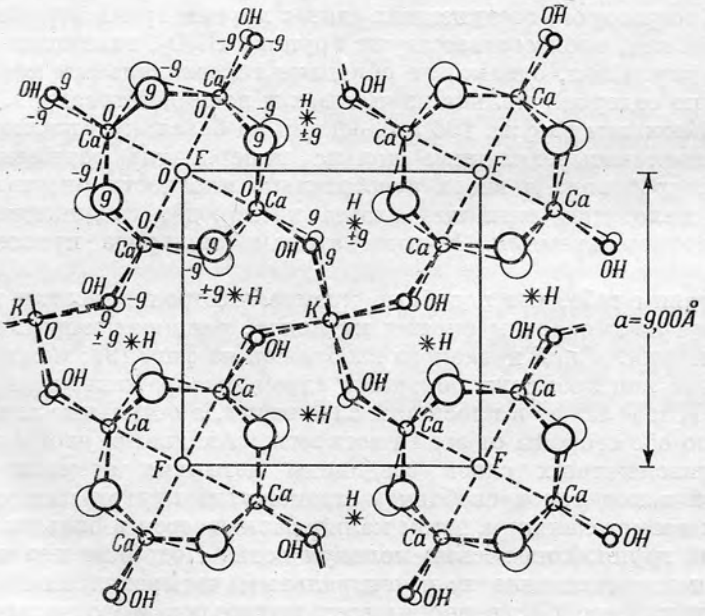
Представим себе, что подобные кремнекислородные сетки наложены одна на другую и связаны слоями катионов, располагающимися в плоскости симметрии. «Слой катионов» изображен на фиг. 197; можно считать, что он лежит под кремнекислородным слоем, изображенным на фиг. 196. Атомы Ca, K и F лежат в плоскости симметрии, а остальные атомы располагаются по обе стороны от этой плоскости. «Активные» атомы кислорода двух противолежащих слоев соединены четырьмя атомами кальция. Атом фтора находится в свободном промежутке внутри каждой группы из четырех атомов кальция. Атом калия размещается в большой полости, окруженной группой из восьми молекул воды. Подобные полости располагаются непосредственно под центральным четырехчленным кольцом, показанным на фиг. 196; вершины всех тетраэдров этого кольца смотрят вверх.

Совершенная базальная спайность, параллельная (001), по-видимому, проходит между кремнекислородными слоями.

Каждый атом кальция находится в семерной координации относительно четырех активных атомов кислорода, двух групп OH или H_2O и одного атома фтора. Каждый активный кислород соединен с двумя атомами кальция и одним атомом кремния.



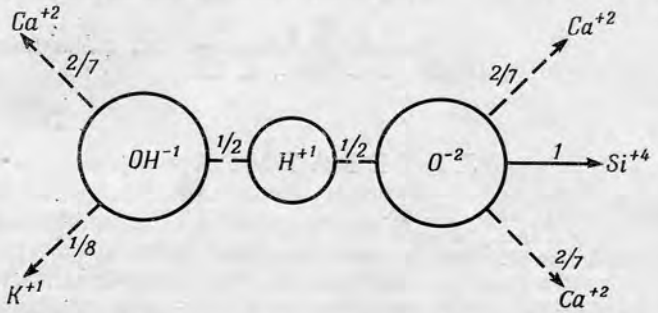
Ф и г. 196. Отдельный слой из соединенных друг с другом кремнекислородных групп в апофиллите, $KFCa_4Si_8O_{20} \cdot 8H_2O$.



Ф и г. 197. «Катионный слой» в структуре апофиллита.

Этот слой лежит в структуре ниже слоя, изображенного на фиг. 196, причем атомы кислорода, отмеченные цифрой 9, являются общими для обоих слоев. Предположительные положения атомов водорода отмечены звездочками. Налагающиеся друг на друга в этой проекции атомы O и OH симметрично смещены.

Особый интерес представляет окружение атомов калия. Если считать, что это окружение образовано нейтральными молекулами H_2O, то правило Паулинга о полной компенсации валентностей не будет соблюдаться даже приблизительно. Во-первых, нейтральная молекула H_2O в этом случае получила бы $^2/_7$ валентности от атома Ca и $^1/_8$ от атома K (фиг. 198). Во-вторых, атом кислорода получил бы только $1 + {}^2/_7 + {}^2/_7$ $(= {}^{11}/_7)$ валентности, тогда как для полной компенсации необходимо 2 валентности. Кроме того, атомы O^{-2} не лежат в плоскости атомов Si, Ca,



Фиг. 198. Предположительная валентная схема для группы OH — H — O в апофиллите.

Показаны валентные вклады атомов H, K, Ca и Si в электростатические силы связи (Taylor, Náray-Szabó, 1931).

с которыми они связаны, но смещены из этой плоскости по направлению к предполагаемым группам H_2O. С другой стороны, правило Паулинга соблюдается и отмечаемое смещение атомов кислорода находит объяснение, если считать, что описываемая координационная группа вокруг атомов K состоит не из молекул H_2O, а из групп OH^-, а дополнительные атомы водорода размещаются между группами OH^- и O^{-2}. При этом сумма валентностей составляет для кислорода $1 + {}^2/_7 + {}^2/_7 + {}^1/_2 = {}^{29}/_{14}$, или приблизительно 2, а для OH^- $^1/_2 + {}^2/_7 + {}^1/_8 = 51/56$, или приблизительно 1.

Конфигурация OH — H — O является промежуточной между молекулой воды и гидроксильной группой. Процесс дегидратации, при котором теряется бóльшая часть воды, протекает в области температур близ 250° C, т. е. близ температуры, промежуточной между температурами, при которых происходит потеря несвязанной воды и ионов гидроксила. Для более четкого представления об этой структуре необходимо провести непосредственное определение положений атомов водорода с помощью одного какого-либо из известных в настоящее время методов.

ЛИТЕРАТУРА ПО СТРУКТУРАМ МИНЕРАЛОВ, НЕ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ

Аллевардит $NaAl_2(Si, Al)_2O_{10}(OH)_2$	*Brindley G. W.*, 1956. Am. Mineral., **41**, 91. *Королев Ю. М.*, 1960. Кристаллография, **5**, 864.
Амезит $4[(Mg, Fe)_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8]$ или $8[(Mg, Al, Fe^{+2})_3SiAlO_5(OH)_4]$	*Brindley G. W., Oughton B. M., Youell R. F.*, 1951. Acta Cryst., **4**, 552. *Steadman R., Nuttall P. M.*, 1962. Acta Cryst., **15**, 510.
Гиролит $24[Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 4H_2O]$	*Мамедов Х. С., Белов Н. В.*, 1958. ДАН СССР **121**, 720.

Джиллеспит $4[BaFeSi_4O_{10}]$	*Pabst A.*, 1943. Am. Mineral., **28**, 372.
Кронстедтит $6[Fe_2^{+2}Fe_2^{+3}SiO_5(OH)_4]$	*Hendricks S. B.*, 1939. Am. Mineral., **24**, 529.
Петалит $2[LiAlSi_4O_{10}]$	*Zemann-Hedlik A., Zemann J.*, 1955. Acta Cryst., **8**, 781.
Пренит $2[Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2]$	*Malcić, Preisinger A.*, 1960. Fortschr. Min., **38**, 45 (Abstract).
Санборнит $[BaSi_2O_5]$	*Douglas R. M.*, 1955. Am. Mineral., **40**, 313.
Сепиолит $4[Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2(OH_2)_2 \cdot 4H_2O]$	*Brauner K., Preisinger A.*, 1958. Tschermak's Min. Pet. Mitt., **6**, 120.

ЛИТЕРАТУРА

Aruja E., 1945. Mineral. Mag., **27**, 65.
Axelrod, Grimaldi, 1949. Am. Mineral., **34**, 559.
Brindley G. W., Robinson K., 1946. Mineral. Mag., **27**, 242.
Brindley G. W., Oughton Beryl M., Robinson K., 1950. Acta Cryst., **3**, 408.
Brindley G. W., Zussman J., 1957. Am. Mineral., **42**, 666.
Brown G. (Edit.), 1961. The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, London.
Friedel G., 1926. Leçons de Cristallographie, Berger-Levault, Paris, 534.
Gruner J. W., 1932. Zeits. Krist., **83**, 75, 394; 1933, **85**, 345.
Gruner J. W., 1934. Zeits. Krist., **88**, 412.
Gruner J. W., 1934. Am. Mineral., **19**, 557.
Hendricks S. B., 1938. Zeits. Krist., **100**, 509.
Hendricks S. B., Jefferson M. E., 1938. Am. Mineral., **23**, 852.
Hendricks S. B., Jefferson M. E., 1939. Am. Mineral., **24**, 729.
Hendricks S. B., 1942. Journ. Geol., **50**, 276.
Hofmann U., Endell K., Wilm D., 1933. Zeits. Krist., **86**, 340.
Jackson W. W., West J., 1931. Zeits. Krist., **76**, 211.
Jackson W. W., West J., 1933. Zeits. Krist., **85**, 160.
Maegdefrau E., Hoffmann U., 1937. Zeits. Krist., **98**, 299.
Marshall C. E., 1935. Zeits. Krist., **91**, 433.
Mauguin C., 1913. Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **156**, 1246.
Mauguin C., 1927. Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **185**, 288; 1928, **186**, 879, 1131.
Mathieson A. McL., Walker G. F., 1954. Am. Mineral., **39**, 231.
Mathieson A. McL., 1958. Am. Mineral., **43**, 216.
McMurchy R. C., 1934. Zeits. Krist., **88**, 420.
Newnham R. E., 1961. Mineral. Mag., **32**, 683.
Newnham R. E., Brindley G. W., 1956. Acta Cryst., **9**, 759.
Noll W., Kircher H., 1950. Naturwiss., **37**, 540; 1952, **39**, 158.
Noll W., Kircher H., 1951. N. Jahrb. Min. Monatshefte., 219.
Pauling L., 1930. Proc. Nat. Acad. Sci., **16**, 123.
Radoslovich E. W., 1960. Acta Cryst., **13**, 919.
Ross C. S., Hendricks S. B., 1945. Prof Paper, U.S. Geol. Surv., **205B**, 23.
Smith J. V., Yoder H. S., 1956. Mineral. Mag., **31**, 209.
Steinfink H. S., 1958. Acta Cryst., **11**, 191, 195.
Taylor W. H., Náray-Szabó St., 1931. Zeits. Krist., **77**, 146.
Walker G. F., 1949. Nature, **163**, 726.
Warren B. E., Bragg W. L., 1930. Zeits. Krist., **76**, 201.
Whittaker E. J. W., 1953. Acta Cryst., **6**, 741; 1956, **9**, 855, 862; 1957, **10**, 155.
Zussman J., 1954. Mineral. Mag., **30**, 498.
Zussman J., Brindley G. W., 1957. Am. Mineral., **42**, 666.

ГЛАВА 14

Каркасные силикаты: полевые шпаты[1]

Книга «Атомная структура минералов» (Bragg, 1937) была опубликована спустя четыре года после первого определения структуры полевого шпата (санидина). Уже тогда стало ясно, что это семейство минералов будет представлять собой чрезвычайно интересный и одновременно очень сложный объект для рентгенографических методов исследования. За прошедшие двадцать пять лет это предсказание полностью оправдалось, однако к настоящему времени уже известно большинство особенностей, отличающих структуры различных полевых шпатов, а также выявлены взаимоотношения между атомной структурой, химическим составом, температурой образования и физическими свойствами полевых шпатов. Весь накопленный материал позволяет осуществить общий обзор структур полевых шпатов.

Объем имеющихся структурных данных настолько велик, что лишь с большим трудом может быть размещен в пределах одной главы. Столь краткое изложение предусматривает, что каждый, кто изучает минералогию, детально знаком с морфологией и физическими свойствами полевых шпатов. Поэтому здесь будет дан лишь общий обзор этапов исторического развития структурных исследований полевых шпатов. Результаты этих исследований разбиты на три основных раздела. Во-первых, дана структурная схема, общая для всех полевых шпатов, и рассмотрены основные особенности, характерные для различных членов полевошпатового семейства. Во-вторых, детально описаны известные к настоящему времени наиболее важные структуры полевых шпатов со специальными ссылками на характер распределения атомов Al и Si по тетраэдрическим положениям структуры и на особенности окружения катионов K, Ba, Na и Ca. В-третьих, рассмотрены структуры серий смешанных полевых шпатов K — Na, K — Ba и Na — Ca.

При описании полевошпатовых структур выявляются важные различия между низкотемпературными и высокотемпературными модификациями. В частности, эти различия становятся очевидными при рассмотрении эффектов порядка — беспорядка в структурах, характеризующихся прочными связями между атомами. Следует обратить внимание на новейшие представления о строении структур полевых шпатов из субъячеек и доменов, основанные на результатах недавно проведенных высокоточных структурных исследований, так как эти представления могут быть применены и к структурам многих других минералов.

---

[1] Глава написана У. Х. Тейлором.

I. СТРУКТУРНАЯ СХЕМА ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Все полевые шпаты весьма сходны между собой по форме кристаллов и по физическим свойствам. Тем не менее они распадаются на две большие группы, одна из которых включает полевые шпаты с моноклинной или с почти моноклинной симметрией, а другая содержит определенно триклинные полевые шпаты. Члены двух групп легко отличаются друг от друга по углу между преобладающими спайностями по (001) и (010): в первой группе полевых шпатов, для обозначения которых применяется общий термин «ортоклазы», этот угол является прямым (или почти прямым), тогда как во второй группе — группе плагиоклазов — этот угол равен примерно 86°. Полевые шпаты, входящие в первую группу, представлены собственно минералом ортоклазом, санидином и микроклином, обладающими приблизительным составом $KAlSi_3O_8$, и редким минералом цельзианом, $BaAl_2Si_2O_8$. Эта группа включает также смешанные калий-натровые полевые шпаты и гиалофаны, в которых K частично замещается на Ba (что сопровождается соответствующим изменением отношения Al : Si). К плагиоклазам относятся минералы типа альбита ($NaAlSi_3O_8$) и анортита ($CaAl_2Si_2O_8$), длительное время рассматривавшихся как конечные члены непрерывной изоморфной серии, в которой (NaSi) замещается на (CaAl). Однако структурные исследования этих минералов, результаты которых будут изложены ниже, позволили выявить для них ряд тонких, первоначально остававшихся незамеченными особенностей их структур.

Еще до анализа структур полевых шпатов Махатчки (Machatschki, 1928) предположил, что в основе структур всех полевых шпатов лежит «каркас» из связанных между собой тетраэдрических групп SiO_4 и AlO_4, а в пустотах этого отрицательно заряженного каркаса располагаются катионы K, Na, Ca или Ba. Кроме того, по мнению Махатчки, различие между группами ортоклазов и плагиоклазов обусловлено наличием больших катионов (K, Ba) в первой из этих групп и малых катионов (Na, Ca) — во второй. Исследование структуры полевого шпата (санидина), впервые проведенное Тейлором (Taylor, 1933), полностью подтвердило первое предположение Махатчки; второе его предположение было подтверждено осуществленными в следующем году исследованиями структуры альбита (Taylor, 1934).

Структурная схема, общая для всех полевых шпатов, будет подробно рассмотрена на примере санидина — моноклинного полевого шпата с идеальным составом $KAlSi_3O_8$. Эта структурная схема сделает возможным дальнейший анализ многочисленных особенностей группы полевых шпатов в целом, а также позволит объяснить, по крайней мере предварительно, различия в структурах отдельных полевых шпатов.

САНИДИН

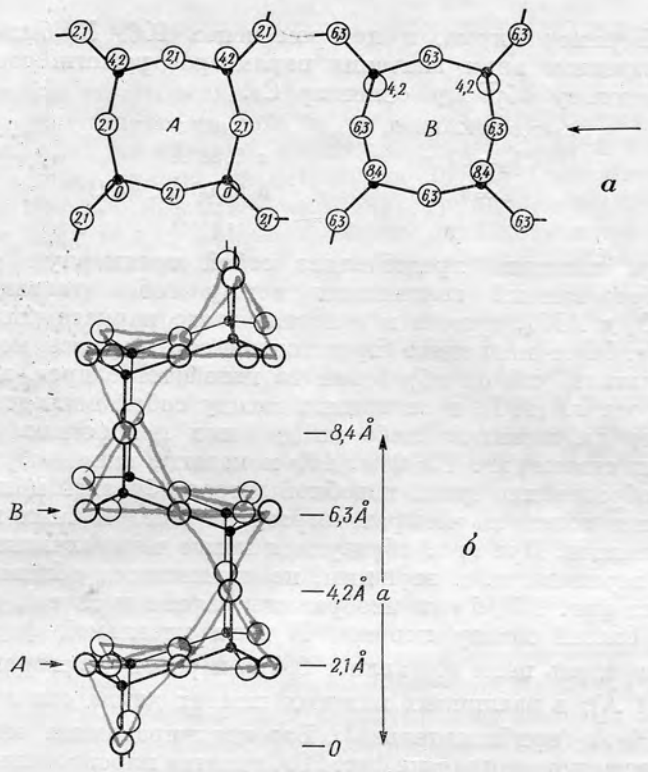
Для первоначального исследования кристаллической структуры санидина (Taylor, 1933) были использованы кристаллы из роговообманково-санидинового массива горы Везувий; в этом образце примерно 30% K, входящего в идеальную формулу, было замещено на Na. При гораздо более точном анализе структуры санидина, проведенном Коулом, Сёрумом и Кеннард (Cole, Sörum, Kennard, 1949), изучались кристаллы, полученные в результате высокотемпературной обработки (Spencer, 1930, 1937) ортоклаза, так называемого образца «Спенсер С»

из Могока, Верхняя Бирма, в котором менее 10% K было замещено на Na. Приведенные ниже значения параметров решетки соответствуют этому отожженному образцу «Спенсер C».

Санидин, $KAlSi_3O_8$	Моноклинный	
$C_{2h}^3 = C2/m$	a 8,56 Å	
Z = 4	b 13,03 Å	β 116°
	c 7,17 Å	

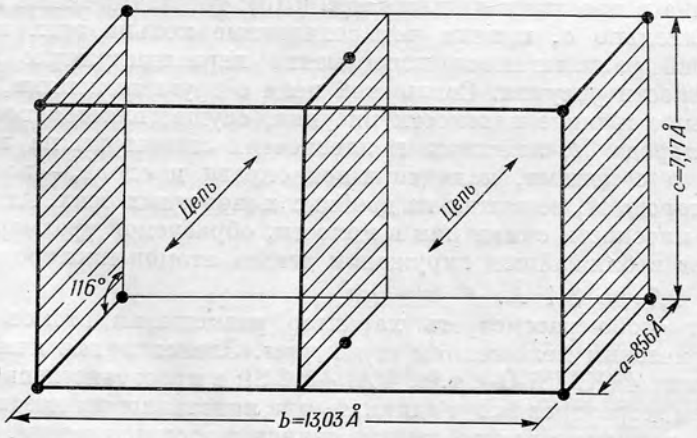
Структура санидина представляет собой трехмерную сетку, или «каркас», образованный связанными между собой тетраэдрическими группами SiO_4 и AlO_4, причем в полостях этого каркаса располагаются атомы K. Наиболее наглядное представление о каркасе можно получить, если считать, что он образован из цепей тетраэдров, проходящих параллельно оси a, [100], и связанных между собой посредством общих атомов кислорода, лежащих либо на двойных поворотных осях, либо на плоскостях симметрии. На фиг. 199 показано, каким образом можно представить образование одной подобной зигзагообразной цепи в результате наложения колец из четырех тетраэдров, соединенных некоторыми общими вершинами. При этом образуются новые четырехчленные кольца, а свободные вершины, т. е. вершины, не являющиеся общими для двух тетраэдров (на фиг. 199, *б* они изображены справа и слева), служат для образования связей между цепями. В цепи идеальной формы период повторяемости вдоль цепи составляет 8,4 Å и равен учетверенной высоте тетраэдра (2,1 Å); в различных полевых шпатах длина оси a изменяется от 8,1 до 8,6 Å (приблизительно). Базоцентрированная элементарная ячейка санидина, показанная на фиг. 200, делится плоскостями симметрии решетки на две полуячейки, которые в проекции вдоль оси x имеют почти квадратное сечение, так как $b/2 = 6{,}5$ Å, $c \sin 116° = 6{,}45$ Å. На фиг. 200 цепи, строение которых изображено на фиг. 119 (в реальной структуре они несколько искажены по сравнению с этим идеальным строением), проходят параллельно оси a, что указано стрелками внутри каждой половины ячейки. На фиг. 201 приведено расположение атомов в структуре санидина в проекции на плоскость (010); тетраэдрические цепи проходят параллельно a, причем четырехчленные кольца этих зигзагообразных цепей располагаются попеременно перпендикулярно и параллельно плоскости рисунка. Связь этой цепи с другими цепями, расположенными выше и ниже плоскости рисунка, осуществляется посредством атомов кислорода R, лежащих в плоскостях симметрии на высотах 0 и 50 ($b/2$), а с цепями, находящимися справа и слева,— посредством атомов кислорода A, лежащих на двойных поворотных осях. Атом калия, лежащий в плоскости симметрии в полости, образуемой трехмерным каркасом, имеет в ближайшем окружении девять атомов кислорода на расстоянии от 2,7 до 3,1 Å.

Следует особо рассмотреть характер размещения атомов Al и Si по тетраэдрическим положениям структуры. Элементарная ячейка санидина содержит 4 ($KAlSi_3O_8$), т. е. 4 Al + 12 Si; в пространственной группе $C2/m$ центры тетраэдров могут занимать два кристаллографически неэквивалентных положения; каждое из них является восьмикратным. Эти положения условно обозначаются как Si_1 и Si_2. В первом исследовании структуры санидина (Taylor, 1933) предполагалось, что Al и Si полностью неразличимы, так как рассеивающие способности этих атомов для рентгеновских лучей очень близки и тетраэдрические группы O_4 вокруг них обла-



Ф и г. 199. Основная черта структуры всех полевых шпатов.

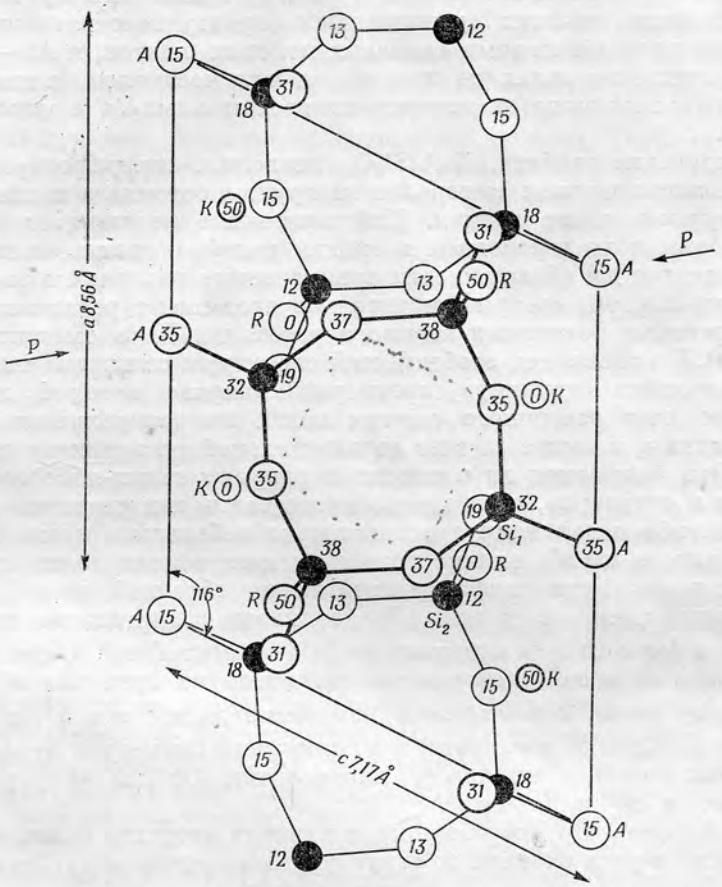
а — кольца из четырех тетраэдрических групп с двумя смежными вершинами, попарно направленными вверх и вниз; *б* — те же самые кольца, соединенные в цепь путем расположения кольца *В* над кольцом *А*. Атомы кислорода, расположенные в левой и правой частях рисунка, служат для образования связей этой цепи с соседней цепью.



Ф и г. 200. Элементарная ячейка санидина, $KAlSi_3O_8$.

Цепи, показанные на фиг. 199, проходят в направлениях, указанных стрелками, причем цепи, принадлежащие каждой половине элементарной ячейки, соединяются одна с другой посредством общих атомов кислорода. Последние лежат на заштрихованных плоскостях, соответствующих плоскостям симметрии.

дают почти одинаковыми размерами. В результате все тетраэдрические положения структуры, т. е. $8\,Si_1$ и $8\,Si_2$ равноценно занимаются $4\,Al + 12\,Si$. При этом не было получено никаких указаний на характер распределения Al и Si по этим положениям. Более точный анализ структуры санидина



Ф и г. 201. Структура санидина, $KAlSi_3O_8$.

Показаны атомы только нижней половины элементарной ячейки; атомы верхней половины являются отражением изображенных атомов в плоскости симметрии, проходящей на высоте 50. Следует отметить, что цепи, приведенные на фиг. 199, проходят параллельно оси *a*.

(Cole, Sörum, Kennard, 1949) показал, что тетраэдрические группы в положениях Si_1 и Si_2 одинаковы по размеру, на основании чего был сделан вывод о неупорядоченном распределении атомов Al, Si. При этом на каждый тетраэдр приходится (в среднем) $Al_{1/4}\ Si_{3/4}$. Физический смысл этой модели более подробно будет рассмотрен ниже.

СТРУКТУРНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Сразу же за анализом санидина, проведенным в 1933 г., последовали работы Тейлора с соавторами (Taylor, Darbyshire, Strunz, 1934) по изучению других типов полевых шпатов. Результаты этих работ дали возмож-

ность установить главные принципы, лежащие в основе структур минералов полевошпатовой серии.

Сравнение рентгенограмм санидина с рентгенограммами ортоклаза, микроклина, гиалофана и цельзиана указывает на большое сходство структур этих моноклинных (или почти моноклинных) минералов. Не наблюдается никаких существенных структурных различий между отдельными представителями калиевых полевых шпатов, и Al — Si — O-каркас в этих минералах не изменяется при частичном (в гиалофанах) или полном (в цельзиане) замещении атомов K атомами Ba (в одних и тех же пустотах).

Исследование альбита, $NaAlSi_3O_8$, позволило интерпретировать разделение полевошпатовых минералов на группы ортоклаза и плагиоклаза со структурной точки зрения. Дифракционные картины от (триклинного) альбита, хотя в основном и сходны с дифракционными картинами от санидина, все же обнаруживают существенные различия в распределении интенсивностей, которые значительно превышают различия, обусловленные разными факторами атомного рассеяния K (в санидине) и Na (в альбите). На основании особенностей структуры санидина для альбита была предложена структура, трехмерный каркас которой несколько искажен за счет частичного сжатия цепей из четырехчленных колец вдоль их длины, а также за счет незначительной разориентировки цепей в целом. Эти искажения не приводят к разрыву каких-либо соединений тетраэдров в структуре, и их можно представить как следствие незначительного изгиба цепей вокруг относительно небольшого атома Na. Возможность такого изгиба вполне допускается строением полевошпатового каркаса, и в частности конфигурацией зигзагообразной цепи (фиг. 199). Сжатие цепи вдоль ее длины обусловливает значительное изменение длины оси a (от 8,56 Å в санидине до 8,14 Å в альбите). Относительная разориентировка цепей, которая тем не менее не приводит к разрыву связей между ними, отражается в изменении длины оси b (от 13,03 Å в санидине до 12,79 Å в альбите) и в понижении симметрии от моноклинной до триклинной [угол между плоскостями (010) и (001) равен 90° в ортоклазе и 86° в альбите].

Было найдено, что дифракционная картина анортита отвечает структуре, в общих чертах сходной со структурами санидина и альбита и обладающей параметрами решетки a 8,2, b 12,9 Å, но удвоенной осью c = 14,2 Å. Проведенное несколько позже исследование Чао и Тейлора (Chao, Taylor, 1940) позволило выявить дальнейшее усложнение описанной выше структуры в плагиоклазах, являющихся промежуточными по составу между альбитом и анортитом.

Подводя итоги, можно сказать, что все эти ранние исследования различных типов полевых шпатов показали, что в основе структур этих минералов лежит один и тот же каркас, впервые описанный при исследовании санидина, и что все различия между группами ортоклазов и плагиоклазов обусловлены характером растяжения этого нежесткого каркаса в случае вхождения в его пустоты больших катионов K или Ba или же характером его сжатия вокруг маленьких катионов Na или Ca. Кроме того, вместо ранее предполагаемой простой изоморфной серии плагиоклазов между конечными членами — альбитом и анортитом — была обнаружена сложная последовательность структур.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

На основе приведенной структурной схемы можно объяснить некоторые хорошо известные морфологические особенности и важные физические свойства полевых шпатов.

1. Преобладающие спайности по (001) и (010), проходя через структуру, пересекают только связи, соединяющие отдельные зигзагообразные цепи, параллельные оси *a*, в то время как спайности по иным направлениям привели бы к разрыву достаточно прочных связей Al — O и Si — O внутри самих цепей. Наличие и совершенство этих двух спайностей являются, таким образом, следствием строения трехмерного каркаса.

2. Мнимая псевдотетрагональная симметрия полевошпатовой структуры, указываемая отношением длин осей (а также довольно частым двойникованием, см. ниже), очевидно, обусловлена псевдотетрагональностью проекции структуры на плоскость, перпендикулярную оси *a* (фиг. 199, *а*); в реальном трехмерном каркасе структуры мы не встречаем никаких признаков подобной псевдосимметрии (фиг. 199, *б*).

3. Отсутствие какой-либо достаточно ярко выраженной анизотропии оптических свойств полевых шпатов — естественное следствие того факта, что в основе структуры лежит трехмерный Al — Si — O-каркас.

4. Пертитовые структуры, зачастую встречающиеся в калий-натровых полевых шпатах, представляют собой пластинчатые прорастания. Они могут быть видимы невооруженным глазом, а в ряде случаев имеют субмикроскопический характер. Примером последних может служить лунный камень, пластинчатая структура которого обусловливает его великолепную перламутровую опалесценцию. При этом пластинки располагаются почти параллельно плоскости (100) кристалла. На рентгенограммах пертитовых полевых шпатов отмечается расщепление рефлексов; одни из них соответствуют фазе с бóльшим содержанием K, а другие — фазе с бóльшим содержанием Na, причем обе фазы находятся в приблизительно параллельной ориентировке. Подобное расщепление исчезает при нагревании, однако вновь восстанавливается при последующем охлаждении (Kozu, Suzuki, 1921; Hadding, 1921). Анализ структур санидина и альбита позволяет объяснить в общих чертах это явление (Taylor, 1934). Предполагается, что тетраэдрический каркас структуры непрерывно продолжается по всему кристаллу и что при высоких температурах атомы K и Na беспорядочно распределены по соответствующим им структурным положениям (полостям каркаса), что приводит к образованию однородной (в среднем) структуры, дающей только один тип рефлексов на рентгенограммах. Однако при понижении температуры в результате диффузии катионов во всем объеме трехмерного каркаса возникает чередование фаз с бóльшим содержанием K и бóльшим содержанием Na; при этом структурный каркас калиевой фазы оказывается слегка расширенным, а структурный каркас натровой фазы — слегка сжатым, в результате чего кристалл в целом дает двойную дифракционную картину. Наблюдаемая ориентировка пластинок, образующихся в результате распределения атомов K и Na и проходящих параллельно (100), является следствием того факта, что размеры осей *b* и *c* близки в обеих структурах, в то время как размеры оси *a* существенно отличаются. Некоторые более поздние исследования, в частности работы Чао и Тейлора (Chao, Taylor, 1940), позволили установить, что процесс имеет гораздо более сложный характер, чем это было описано выше, хотя в основе его лежат те же общие положения. Результаты этих работ подробно изложены в разделе III.

5. Хорошо известное поразительное различие в оптических свойствах санидина и ортоклаза заставило исследователей (Chao, Hargreaves, 1940) предпринять повторное определение структуры ортоклаза, так как первоначальное сравнение дифракционных картин от этих минералов не установило какой-либо структурной разницы между ними. В результате проведенных работ было получено первое доказательство упорядоченного или частично упорядоченного распределения атомов Al и Si по тетраэдрическим положениям каркаса. Этот факт имеет огромное значение при изучении отдельных полевошпатовых структур и установлении связи распределения атомов Al, Si с температурной историей образца и его оптическими свойствами. Более подробно это свойство атомной структуры полевых шпатов описано в разделе II.

ДВОЙНИКОВАНИЕ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

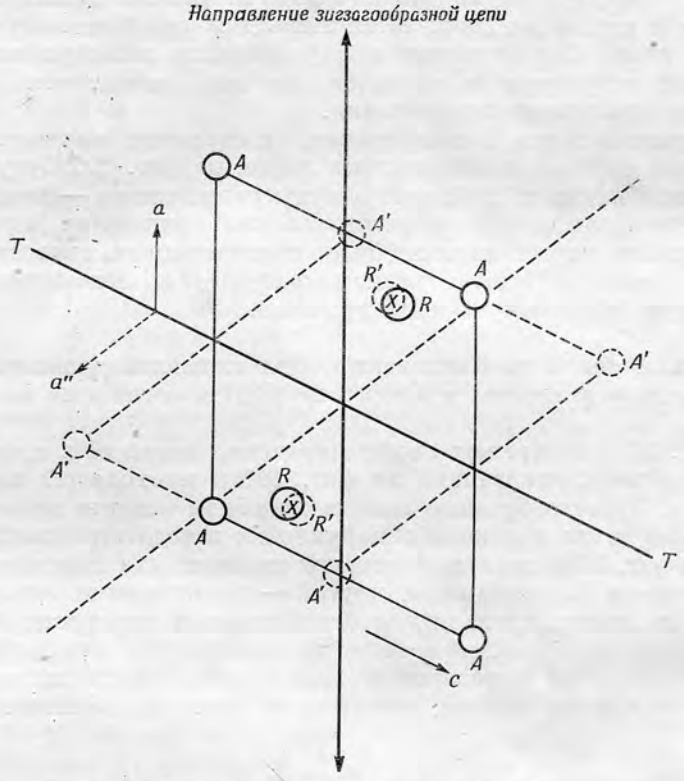
Одно из самых примечательных свойств полевых шпатов — способность их кристаллов образовывать двойники по многочисленным законам двойникования. Пять наиболее распространенных среди полевых шпатов способов двойникования достаточно просто объясняются характером атомной структуры этих минералов. При описании двойникования авторы ограничиваются лишь выяснением природы взаимных отношений между двумя индивидами сдвойникованного кристалла; процессы, приводящие к образованию или распаду двойников, пока еще полностью не раскрыты.

Описание двойникования полевых шпатов удобнее всего начать с двойникования по карлсбадскому, бавенскому и манебахскому законам. Отмеченные законы наиболее характерны для ортоклаза, но встречаются также и в других полевых шпатах; структурная интерпретация этих типов двойникования будет проведена на примере структуры санидина. Совершенно очевидно, что в каждом из этих типов двойникования зигзагообразные цепи одного индивида соединяются с зигзагообразными цепями другого индивида посредством тех же самых атомов кислорода, которые обеспечивают соединение цепей в отдельном несдвойникованном кристалле. Связи, направленные от других атомов к этим атомам кислорода, несомненно, развернуты в различных направлениях в двух индивидах двойника, однако атомы кислорода лишь незначительно смещены (если вообще смещены) относительно их положений в структуре отдельного кристалла.

Карлсбадский закон двойникования. Два индивида двойника связаны один с другим поворотом на 180° вокруг оси c и соединены по грани (010); кроме того, они могут образовывать частичные взаимные прорастания. Встречаются как правосторонние, так и левосторонние двойники.

На фиг. 201, на которой изображена элементарная ячейка структуры санидина, зигзагообразные цепи нижней половины ячейки (т. е. цепи, образованные атомами, лежащими на высоте между 0 и 50) соединяются с аналогичными цепями верхней половины ячейки (т. е. цепями, образованными атомами, являющимися зеркальным отображением атомов нижней половины ячейки в плоскости симметрии, проходящей на высоте 50) посредством атомов кислорода R, лежащих на этой плоскости симметрии. На фиг. 202 контуры элементарной ячейки и положения атомов R показаны сплошной линией, так же как и положения атомов A (см. фиг. 201), располагающихся на двойных поворотных осях и представляющих дру-

гой ряд соединительных атомов кислорода. Пунктирными линиями на фиг. 202 отмечены положения, занимаемые элементарной ячейкой и атомами R' и A' после поворота на 180° относительно линии TT, параллельной оси c и лежащей в плоскости симметрии. Совершенно очевидно,



Ф и г. 202. Карлсбадский двойник.

Сплошными линиями выделена элементарная ячейка в проекции вдоль оси b, т. е. в проекции, изображенной на фиг. 201. Направление зигзагообразной цепи параллельно оси a. Показаны положения атомов A... и R, обеспечивающих связь между отдельными цепями. Пунктирными линиями выделена аналогичная элементарная ячейка, находящаяся в двойниковой ориентировке по отношению к первой, связанная вращением на 180° вокруг двойниковой оси TT. Соединение между цепями отдельных индивидов двойника достигается за счет перемещения атомов R и R' в общее положение X.

что атомы A и A', находящиеся на двойных осях в первоначальной (нижней) элементарной ячейке и в элементарной ячейке, повернутой относительно первой на 180° (верхней), в этой проекции почти точно накладываются друг на друга. Сходным образом атомы R, лежащие в плоскости симметрии на высоте 50 в нижней ячейке, располагаются очень близко к атомам R' верхней ячейки. Эти совпадения обусловлены следующими геометрическими соотношениями: $a \cos \beta = 3{,}75$ Å, $c/2 = 3{,}60$ Å.

Таким образом, можно считать, что карлсбадский двойник состоит из двух индивидов, один из которых лежит ниже плоскости симметрии, содержащей двойниковую ось TT, и соединяется в этой плоскости симметрии с другим индивидом, ориентированным иным образом и находящимся выше этой плоскости. Соединение двух индивидов осуществляется посредством атомов $R = R'$; подобное совпадение требует лишь незначительных смещений атомов R и R' от их положений в обеих несдвойни-

кованных структурах (см. фиг. 202) и сопровождается небольшим разворотом образованных этими атомами тетраэдрических групп. Так как соответствие между нижней и верхней структурами не является совершенным (двойные оси в положении AA' не точно совпадают друг с другом), соединение двух индивидов по общей плоскости симметрии R — R' нарушается и строго выдерживается лишь для ограниченного числа элементарных ячеек. Это приводит к определенным несовершенствам кристаллической структуры и является, по всей вероятности, причиной образования двойников прорастания.

Приведенные выше геометрические построения полностью применимы и в том случае, если сплошные линии на фиг. 202 будут представлять верхний индивид двойника, а пунктирные линии — нижний индивид. Если представленный на рисунке мотив принять за «правосторонний» двойник, то другой вариант будет соответствовать «левостороннему» двойнику, однако к этим терминам, разумеется, невозможно отнести ту или иную абсолютную конфигурацию.

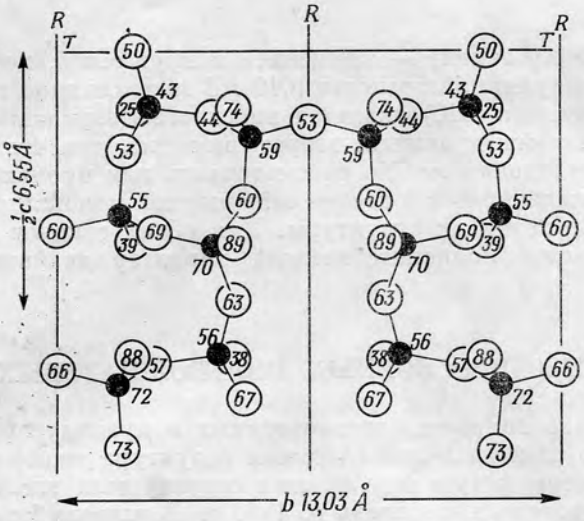
Бавенский закон двойникования. Два индивида двойника связаны один с другим отражением в плоскости (021) и соединены по этой плоскости.

На фиг. 203а изображен слой тетраэдров, лежащий в плоскости PP (или почти в ней), показанной на фиг. 201 и проходящей перпендикулярно оси a. Зигзагообразные цепи в подобном аспекте проектируются в одно кольцо, и эта проекция обнаруживает псевдотетрагональную симметрию. На фиг. 203б показан бавенский двойник, два индивида которого (один изображен сплошными, а другой — пунктирными линиями) связаны один с другим скользящим отражением в плоскости (021). При подобном характере двойникования не происходит никакого разрыва цепей или колец из тетраэдров и наблюдаются лишь незначительные изменения положений атомов, лежащих на границе двойниковых индивидов.

Манебахский закон двойникования. Два индивида двойника связаны один с другим отражением в плоскости (001) и соединены по этой плоскости.

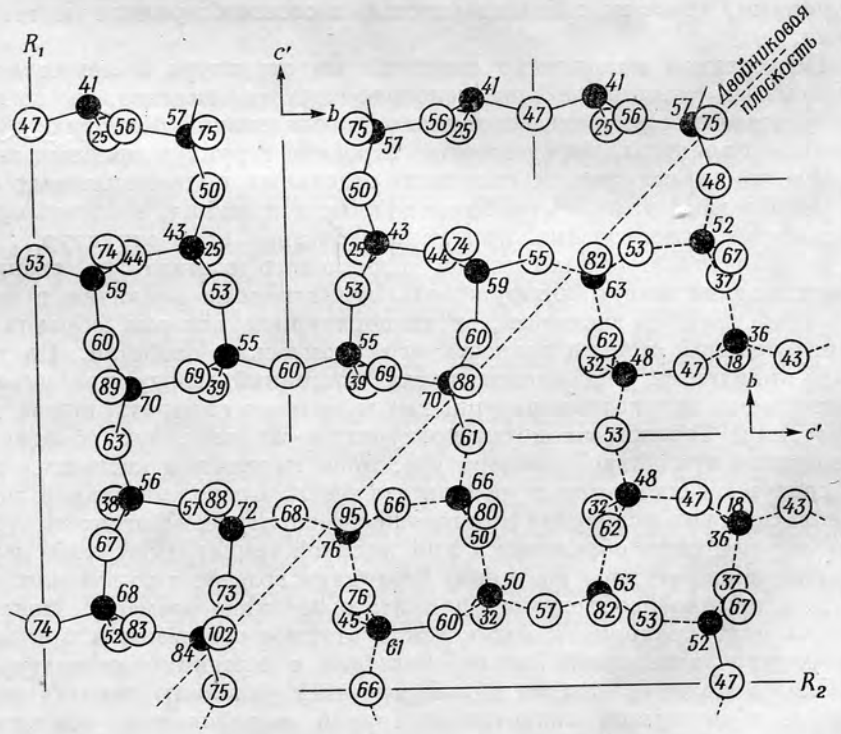
Характер подобного двойникования хорошо виден на фиг. 201 или проекции, изображенной на фиг. 203а. Показанные на фиг. 201 атомы A, лежащие на двойных поворотных осях и соединяющие в монокристалле отдельные зигзагообразные цепи, в двойнике соединяют зигзагообразные цепи двух индивидов, связанных отражением в плоскости (001), проходящей через ряд атомов AAA. Таким образом, соединение зигзагообразных цепей двух индивидов осуществляется посредством тех же самых атомов кислорода, что и в отдельном кристалле, однако в двойнике имеют место незначительные изменения в углах связи этих атомов кислорода с другими близлежащими атомами. На фиг. 203а атомы A на высоте 50 лежат в двойниковой плоскости, обозначенной линией TT.

Альбитовый и периклиновый законы двойникования, наблюдаемые только в плагиоклазовых полевых шпатах имеют совершенно отличную от вышерассмотренных законов двойникования природу; они являются непосредственным следствием псевдосимметрии структуры плагиоклаза. Два индивида двойника при двойниковании по альбитовому закону связаны один с другим отражением в плоскости (010), а при двойниковании



Ф и г. 203а. Слой атомов, располагающийся в плоскости PP (или почти в ней) на фиг. 201; проходит перпендикулярно оси a.

Линиями R показаны плоскости симметрии, а линией TT — положение плоскости двойникования (001) в манебахском двойнике, однако второй индивид двойника не показан.



Ф и г. 203б. Бавенский двойник.

Один двойниковый индивид показан сплошными линиями, другой — пунктирными. Плоскости симметрии двух двойниковых индивидов $R_1 \ldots R_2 \ldots$ располагаются приблизительно под прямыми углами одна к другой. На этом рисунке не показаны катионы (К).

по периклиновому закону — вращением вокруг оси b, которая проходит почти перпендикулярно плоскости (010). В моноклинной полевошпатовой структуре плоскость (010) является плоскостью зеркального отражения, а [010] отвечает оси вращения второго порядка, так что двойникование по обоим этим законам можно рассматривать как проявление тенденции триклинных плагиоклазов к достижению полной моноклинной симметрии, к которой так близки их структуры. Для обоих законов двойникования часто наблюдается полисинтетический характер двойникования.

II. ОСОБЕННОСТИ ОСНОВНЫХ ПОЛЕВОШПАТОВЫХ СТРУКТУР

Большинство вопросов, рассмотренных в предыдущем разделе, уже было освещено ранее в книге «Атомная структура минералов», в основу которой положены результаты ранних структурных исследований полевых шпатов, проведенных вплоть до 1940 г. В разделе I они были дополнены лишь результатами последнего повторного определения структуры санидина.

Раздел II полностью основан на данных новейших исследований. Он включает все сведения по структурам полевых шпатов, полученные ко времени написания настоящей книги (январь 1962 г.) [1]. Большинство данных было уже опубликовано; некоторые сведения сообщены автору до публикации. Неоценимая помощь, оказанная автору другими исследователями, отмечена с благодарностью в соответствующих местах изложения.

Постепенное накопление сведений по структуре полевых шпатов, полученных с помощью рентгенографического анализа, в сочетании с результатами оптических и тепловых исследований позволило выявить основные принципы, определяющие строение структур полевых шпатов. Прежде чем приступить к описанию отдельных полевошпатовых структур, необходимо отметить наиболее важные положения, которые впоследствии будут использованы при характеристике этих структур.

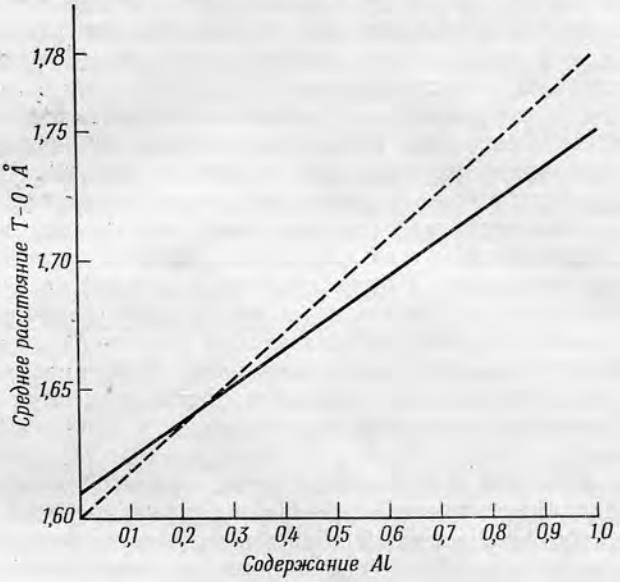
а. Образцы полевых шпатов одинакового состава, но различного происхождения могут обнаруживать существенные различия в физических свойствах. В частности, от температурной истории образца могут в значительной степени зависеть его оптические свойства. Благодаря этому выделяется ряд «переходных» состояний между крайними, так называемыми «низкотемпературными» и «высокотемпературными» разновидностями. Термин «низкотемпературный» означает, что образец либо образовался при низкой температуре, либо перешел в настоящее низкотемпературное состояние в результате очень продолжительной закалки (в геологических условиях) при низкой температуре. «Высокотемпературный» образец либо образовался при высокой температуре, либо перешел в высокотемпературное состояние благодаря воздействию высоких температур в течение необходимого для этого перехода времени. Некоторые образцы могут сохранять высокотемпературное состояние и при низких температурах вследствие быстрой закалки с высоких температур.

Синтез полевых шпатов в лабораторных условиях никогда не приводит к образованию низкотемпературной модификации; аналогичным образом ни разу не был достигнут переход от высокотемпературного

[1] См. также стр. 336.

состояния к низкотемпературному, хотя обратный процесс зачастую наблюдается и при простых опытах по нагреванию образцов.

б. Большинство точных структурных исследований полевых шпатов было предпринято с целью определения характера распределения атомов Al и Si по тетраэдрическим группам, образующим трехмерный каркас структуры. Различие в рассеивающей способности атомов Al и Si очень



Фиг. 204. Зависимость между содержанием Al, Si и средним расстоянием T — O по Смиту (пунктирная линия) и в соответствии с концепцией, изложенной в настоящей главе (сплошная линия).

мало, вследствие чего характер заселения тетраэдров может быть выявлен лишь путем сравнения их размеров, так как тетраэдрическая группировка AlO_4 занимает несколько больший объем, чем группировка SiO_4. Различие в размерах тетраэдров также очень незначительно, и метод установления этого различия довольно трудоемок. Определение с достаточной точностью небольших изменений в характере распределения атомов Al и Si требует обычно проведения полного трехмерного уточнения структуры.

Пунктирная прямая на фиг. 204 была построена Смитом (Smith, 1954) и использовалась для определения характера распределения атомов Al и Si во всех ранее установленных структурах полевых шпатов. Совсем недавно, однако, были получены доказательства того, что в подобных структурах (это не обязательно справедливо для всех структур, содержащих тетраэдрические группы AlO_4 и SiO_4) зависимость между содержанием Al в тетраэдрическом положении и расстоянием T — O более точно выражается прямой линией между конечными точками 1,61 Å для SiO_4 и 1,75 Å для AlO_4. Эта зависимость, показанная сплошной линией на фиг. 204, и будет использована здесь при определении характера заселения тетраэдров.

в. Физическая сущность установленного подобным образом характера заселения тетраэдров все еще полностью не раскрыта. Действительно, никаких сомнений не возникает лишь в том случае, когда определенные

размеры тетраэдров соответствуют чистому Si или чистому Al; размеры же тетраэдров, указывающие на содержание в них $Al_{1/2}Si_{1/2}$, должны быть в простейшем случае выведены как среднее из размеров двух тетраэдров, один из которых занят полностью Si, а другой — полностью Al. Другому сочетанию долей атомов Al и Si в тетраэдрическом положении соответствуют более сложные формы усреднения. Для большинства задач вполне достаточно рассматривать размеры всех подобных тетраэдров как среднее из размеров тетраэдров по достаточно протяженной области структуры. Ниже будет доказана необходимость более точной интерпретации характера Al,Si-распределения.

г. В процессе структурного анализа значения экспериментальных интенсивностей сравниваются с теоретическими значениями, вычисленными в предположении определенного мотива структуры. При подобных вычислениях факторы атомного рассеяния атомов, находящихся в состоянии покоя, умножаются на определенный «температурный фактор» с целью получения картины «размазывания» атома за счет тепловых колебаний. Тепловые колебания с одинаковой амплитудой во всех направлениях характеризуются изотропным температурным фактором. С другой стороны, для некоторых или для всех атомов структуры требуется введение анизотропных температурных факторов. Действительная «форма» атома зависит от природы анизотропии; в предельном случае она характеризуется вытянутостью в одном направлении, а в общем случае имеет вид эллипсоида.

Иногда аналогичные мнимые вытянутые «формы» атомов могут быть следствием такого расположения атомов в структуре, когда для одного и того же атома в определенной области структуры имеются два лишь очень незначительно отличающихся атомных положения, что, возможно, связано с частичным разупорядочением структуры.

Если при анализе структуры устанавливаются подобные анизотропные атомы, то первой ступенью на пути выяснения их необычной формы должно быть исследование структуры при низкой температуре (чаще всего при —180° С, температуре жидкого воздуха). Если анизотропия атома, выявляющаяся при анализе структуры, проведенном при комнатной температуре, действительно обусловлена анизотропией тепловых колебаний, то она должна исчезнуть или же уменьшиться при низких температурах. В противном случае, необходимо найти модель такого расположения в объеме структуры определенных атомных положений, которое бы воспроизводило наблюдаемую анизотропию атома; именно с этим случаем приходится сталкиваться в структурах некоторых полевых шпатов. Объяснение подобного явления с точки зрения нарушений упорядоченности в структуре или же наличия в ней разупорядоченных доменов приводит к разработке очень важных для случая полевых шпатов положений, которые будут рассмотрены ниже.

КАЛИЕВЫЙ ПОЛЕВОЙ ШПАТ, $KAlSi_3O_8$

К настоящему времени проведены точные структурные исследования санидина, ортоклаза и двух микроклинов. Структуры, описанные ниже, могут рассматриваться как типичные для различных модификаций калиевого полевого шпата, несмотря на то что в каждом из исследованных образцов незначительное количество K, входящего в идеальную формулу, замещалось на Na.

В дальнейшем будет показано, что различные полиморфные модификации калиевого полевого шпата отличаются одна от другой степенью упорядочения атомов Al и Si по тетраэдрическим положениям структуры: в высокотемпературном санидине имеет место полностью беспорядочное распределение атомов Al и Si, в то время как в низкотемпературном максимальном микроклине это распределение носит полностью упорядоченный или почти полностью упорядоченный характер. Эти выводы основаны на точном анализе межатомных расстояний, который помогает также раскрыть интересные особенности окружения атома K. При описании отдельных структур будет достаточно полно обсуждаться характер распределения электронной плотности вокруг некоторых атомных пиков, а также кажущаяся несферическая форма атомов.

В табл. 9 приведены размеры элементарных ячеек и пространственные группы изучённых минералов. В каждом случае предполагается, что в элементарной ячейке содержится $4KAlSi_3O_8$.

Таблица 9

Параметры элементарных ячеек и пространственные группы полевых шпатов

Идеальный состав	Минерал	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α°	β°	γ°	Пространственная группа
$KAlSi_3O_8$	Санидин	8,564	13,030	7,175	90	115,99	90	$C2/m$
	Ортоклаз	8,562	12,996	7,193	90	$116,01_5$	90	$C2/m$
	Промежуточный микроклин	8,578	12,960	7,211	90,30	115,97	89,13	$C\bar{1}$
	Максимальный микроклин	8,561	12,966	7,216	90,65	115,83	87,70	$C\bar{1}$
$NaAlSi_3O_8$	Низкий альбит	8,138	12,789	7,156	94,33	116,57	87,65	$C\bar{1}$
	Высокий альбит	8,149	12,880	7,106	93,37	116,30	90,28	$C\bar{1}$
$BaAl_2Si_2O_8$	Цельзиан	8,627	13,045	14,408	90	115,22	90	$I2/c$
$CaAl_2Si_2O_8$	Анортит (низкотемпературный)	8,177	12,877	14,169	93,17	115,85	91,22	$P\bar{1}$
$Ab_{74}An_{22}[Or_4]$	Олигоклаз	8,169	12,836	7,134	93,83	116,45	88,99	$C1$
$Ab_{52}An_{48}$	Андезин (высокотемпературный)	8,176	12,879	7,107	93,40	116,17	90,40	$C\bar{1}$
$Ab_{20}An_{80}$	Битовнит	8,171	12,869	14,181	93,37	115,97	90,53	$I\bar{1}$

Для каждого минерала в тексте приведен действительный состав и происхождение. Параметры решеток даны в ангстремах, значения углов — в градусах. Точность приведенных значений для всех минералов лежит в пределах $\pm 0,005$ Å и $\pm 0,03°$.

Санидин. Образец, использованный в качестве объекта для точного структурного исследования, был приготовлен (Spencer, 1930, 1937) путем нагревания в течение 300 *час* при температуре 1075° C бесцветного оптически гомогенного ортоклаза (образца «Спенсер C»), отвечающего по составу 92 вес.% чисто калиевого полевого шпата. В процессе продолжительного нагревания ход «санидинизации» образца прослеживался

по изменению оптических свойств от характерных для ортоклаза до характерных для санидина. Так, угол оптических осей, первоначально равный 43,6° в плоскости, перпендикулярной (010), сначала уменьшался до 0, а затем достигал 44° в плоскости (010). Оптическое и рентгенографическое исследование, проведенное Чао с соавторами (Chao, Smare, Taylor, 1939), показало, что санидинизированный материал был совершенно гомогенным и обладал моноклинной симметрией.

Таблица 10

Размеры тетраэдров в калиевых полевых шпатах

Минерал	Связь	Группа T_1 (Å)	Группа T_2 (Å)	Связь	Группа T_1 (Å)	Группа T_2 (Å)
Санидин	$T-O_A$	1,642	1,644	O_A-O_B	2,618	2,689
	$T-O_B$	1,640	1,640	O_A-O_C	2,743	2,600
	$T-O_C$	1,647	1,642	O_A-O_D	2,623	2,674
	$T-O_D$	1,640	1,644	O_B-O_C	2,707	2,686
	Среднее	1,642	1,642	O_B-O_D	2,718	2,716
				O_C-O_D	2,680	2,721
				Среднее	2,682	2,681
Ортоказл	$T-O_A$	1,651	1,639	O_A-O_B	2,639	2,674
	$T-O_B$	1,650	1,624	O_A-O_C	2,781	2,588
	$T-O_C$	1,654	1,634	O_A-O_D	2,645	2,661
	$T-O_D$	1,651	1,635	O_B-O_C	2,710	2,690
	Среднее	1,652	1,633	O_B-O_D	2,726	2,689
				O_C-O_D	2,692	2,790
				Среднее	2,699	2,665

		$T_1(0)$	$T_1(m)$	$T_2(0)$	$T_2(m)$		$T_1(0)$	$T_1(m)$	$T_2(0)$	$T_2(m)$
Промежуточный микроклин	$T-O_A$	1,697	1,643	1,618	1,611	O_A-O_B	2,690	2,650	2,624	2,603
	$T-O_B$	1,698	1,646	1,607	1,608	O_A-O_C	2,834	2,744	2,577	2,552
	$T-O_C$	1,698	1,644	1,616	1,609	O_A-O_D	2,704	2,640	2,630	2,613
	$T-O_D$	1,705	1,647	1,615	1,614	O_B-O_C	2,830	2,714	2,650	2,649
	Среднее	1,700	1,645	1,614	1,611	O_B-O_D	2,794	2,700	2,656	2,647
						O_C-O_D	2,795	2,665	2,673	2,703
						Среднее	2,775	2,686	2,635	2,628
Максимальный микроклин	$T-O_A$	1,738	1,592	1,614	1,644	O_A-O_B	2,761	2,592	2,639	2,607
	$T-O_B$	1,739	1,608	1,574	1,617	O_A-O_C	2,910	2,690	2,556	2,563
	$T-O_C$	1,745	1,629	1,633	1,593	O_A-O_D	2,770	2,598	2,613	2,639
	$T-O_D$	1,741	1,628	1,621	1,592	O_B-O_C	2,901	2,632	2,648	2,631
	Среднее	1,741	1,614	1,611	1,612	O_B-O_D	2,864	2,667	2,649	2,648
						O_C-O_D	2,840	2,638	2,665	2,685
						Среднее	2,841	2,636	2,628	2,629

Санидин: ошибка определения меньше, чем 0,008 Å, для связи $T-O$ и меньше, чем 0,012 Å, для связи O—O.

Ортоклаз: стандартные отклонения составляют примерно 0,015 Å для связи $T-O$ и 0,018 Å для связи O—O.

Промежуточный микроклин: стандартные отклонения меньше, чем 0,009 Å, для связи $T-O$ и 0,012 Å для связи O—O.

Максимальный микроклин: стандартные отклонения равны 0,008 Å для связи $T-O$, 0,011 Å для связи O—O.

Таблица 11

Координация и температурные факторы атома K в полевых шпатах

Связи	Санидин (Å)	Ортоклаз (Å)	Промежуточный микроклин (Å)		Максимальный микроклин (Å)	
$K-O_{A_1}$	2,919	2,898	2,882	2,897	2,877	2,881
$K-O_{A_2}$	2,698	2,698	2,758	3,405	2,750	3,402
$K-O_B$	3,026	3,029	3,105	3,096	2,962	3,136
$K-O_C$	3,129	3,135	3,054	3,209	2,908	3,336
$K-O_D$	2,948	3,111	2,920	2,985	2,893	2,994
Температурные факторы	(Å²)	(Å²)	(Å²)		(Å²)	
B_x	1,3	1,0	0,7		1,0	
B_y	2,3	1,8	1,2		1,6	
B_z	1,9	1,5	1,0		1,6	

Длины связей

Санидин: ошибка определения меньше, чем 0,008 Å; для каждого сорта атомов, исключая O_{A_2}, учтено по две связи.

Ортоклаз: стандартное отклонение приблизительно равно 0,015 Å; для каждого сорта атомов, исключая O_{A_2}, учтено по две связи.

Промежуточный микроклин: стандартное отклонение меньше, чем 0,009 Å; приведены два значения длин связей.

Максимальный микроклин: стандарное отклонение 0,008 Å; приведены два значения длин связей.

Температурные факторы

Ориентировка B_x вдоль a^*, B_y вдоль b, B_z вдоль c.

Ортоклаз и промежуточный микроклин: значение B определено в процессе структурного исследования.

Санидин и промежуточный микроклин: значения температурных факторов определены из разностных синтезов с предположением тех же самых отношений B_x: B_y: B_z, что и в случае ортоклаза.

В элементарной ячейке структуры санидина, уже описанной в общих чертах в разделе I и представленной на фиг. 201, 16 тетраэдрических групп, содержащих 4Al + 12Si -атома, располагаются по двум кристаллографически неэквивалентным положениям, условно обозначаемым через Si_1 и Si_2; каждое из этих положений является восьмикратным. 32 атома кислорода, входящих в элементарную ячейку, распадаются на группы $4O_{A_1}$ (на двойных поворотных осях), $4O_{A_2}$ (на плоскостях симметрии), $8O_B$, $8O_C$, $8O_D$. Атом K занимает четырехкратное положение в плоскости симметрии. Атомы O, образующие тетраэдр вокруг атома Si_1, представлены O_{A_1}, O_B, O_C и O_D; атомы O, образующие тетраэдр вокруг Si_2, представлены O_{A_2}, O_B, O_C и O_D. Атомы O_B, O_C и O_D соединяют тетраэдры в зигзагообразные цепи, проходящие параллельно оси a: соединение между отдельными цепями осуществляется посредством атомов O_{A_1} и O_{A_2}. Несколько искаженная группа из 9 атомов кислорода окружает атом K. Среди них $2O_{A_1}$, O_{A_2}, $2O_B$, $2O_C$ и $2O_D$.

Условимся в дальнейшем обозначать положения Si_1 и Si_2 через T_1 и T_2 (T — тетраэдр), не затрагивая, таким образом, на предварительных стадиях разбора структуры вопрос о характере распределения Al.

Межатомные расстояния, полученные в результате структурного анализа, проведенного Коулом с соавторами (Cole, Sörum, Kennard, 1949), приведены в табл. 10 и 11[1]. Две тетраэдрические группы вокруг

[1] См. также «Дополнение», стр. 336.

T_1 и T_2 идентичны по размерам как в отношении среднего расстояния T — O, так и в отношении среднего расстояния O — O. Вследствие этого предполагается, что каждое из этих положений содержит (в среднем) $Al_{1/4}Si_{3/4}$, причем распределение Al и Si носит полностью беспорядочный характер. Однако наблюдаются существенные различия в длинах отдельных ребер тетраэдров (т. е. в расстояниях O — O) даже в пределах одного и того же тетраэдра; подобные отклонения от идеальной формы тетраэдра лежат за пределами определенной ошибки измерения. В группе из 9O, окружающих атом K, одна связь K — O_{A_2} значительно короче остальных и лишь ненамного превышает сумму ионных радиусов 1,33 Å (K^+) и 1,32 Å (O^{-2}).

Значения электронной плотности пиков T_1 и T_2 идентичны.

Физическая сущность полностью беспорядочного распределения атомов Al и Si, определенного на основе анализа межатомных расстояний, равно как и некоторые другие особенности структуры будут рассмотрены ниже.

Ортоклаз. Низкотемпературный ортоклаз легко отличается от высокотемпературного санидина по своим оптическим свойствам. Однако при первом обзоре, сделанном Тейлором с соавторами (Taylor. Darbyshire, Strunz, 1934), не было отмечено каких-либо очевидных различий в рентгенограммах этих минералов. Первое количественное определение структуры ортоклаза было осуществлено в 1940 г., причем в качестве объекта исследования использовался тот же образец «Спенсер С», который был отобран для приготовления образца санидина в описанном выше исследовании. Межатомные расстояния, полученные в этой работе, проведенной Чао с соавторами (Chao, Hargreves, Taylor, 1940), недостаточно надежны и полны, не удовлетворяют современным стандартам и поэтому не приведены в табл. 10 и 11. Существенные различия в размерах тетраэдрических групп T_1 и T_2 наиболее просто объясняются частичным упорядочением атомов Al и Si с (4Al + 4Si), занимающими положение T_1, и 8Si, занимающими положение T_2. Было отмечено короткое расстояние K — O и сделана попытка связать его с предполагаемым характером распределения атомов Al и Si. В результате исследования было получено первое прямое экспериментальное доказательство упорядочения (хотя и частичного) в распределении атомов Al и Si в полевых шпатах.

Справедливость полученных на основе этой работы выводов была подвергнута сомнению еще в 1949 г. Коулом с соавторами (Cole, Sörum, Kennard, 1949), однако повторное определение структуры того же образца, законченное в 1962 г. Джонсом и Тейлором (Jones, Taylor, 1962), подтвердило наличие частичного упорядочения в распределении Al и Si, хотя и в меньшей степени, чем это выражалось бы расположением в T_1 $Al_{1/2}$ и $Si_{1/2}$, а в T_2 только атомов Si. Приведенные в табл. 10 межатомные расстояния, полученные в результате этого исследования, соответствуют приблизительному расположению (0,3 Al + 0,7 Si) в T_1 и (0,2 Al + 0,8 Si) в T_2; подобное частичное упорядочение можно сравнить с расположением (0,25 Al + 0,75 Si) во всех тетраэдрических положениях в (неупорядоченном санидине. Было подтверждено очень короткое расстояние K — O_{A_2} (табл. 11).

Вышеотмеченные, а также некоторые другие свойства структуры ортоклаза будут подробнее проанализированы ниже, однако на данном этапе следует подчеркнуть одно положение: нельзя предполагать заранее, что любой образец, обладающий свойствами, позволяющими диагно-

стировать его как ортоклаз, будет обязательно структурно идентичен образцу «Спенсер С». Следует ожидать, что различные образцы ортоклаза будут характеризоваться различной степенью упорядочения атомов Al и Si.

Микроклин. Установление (Bailey, 1954; Goldsmith, Laves, 1954; MacKenzie, 1954) факта существования серии микроклинов, характеризующейся изменением величины межосевых углов α и γ от почти равных 90° в образцах, обладающих почти моноклинной симметрией, до примерно 90,6° и 87,8° в существенно триклинных образцах, поозволило устранить бо́льшую часть неясностей и неточностей, имевших место при описании микроклиновых минералов. Структура промежуточного члена этой серии была определена Бейли и Тейлором (Bailey, Taylor, 1955), а структура максимального микроклина — Брауном и Бейли (Brown, Bailey, 1961).

В целях удобства сравнения с моноклинными полевыми шпатами для микроклина также выбрана базоцентрированная ячейка (табл. 9). Пространственная группа микроклина $C\bar{1}$, и одно восьмикратное положение в моноклинной ячейке заменяется на два четырехкратных положения в триклинной ячейке. В частности, с использованием новых обозначений, введенных Мегоу (Megaw, 1956), значительно упростивших систематические обозначения для всех полевых шпатов и в то же время сохранивших в новой номенклатуре определенные связи со старыми обозначениями, положение (8) T_1 заменяется на (4) $T_1(0)+(4)$ $T_1(m)$. (Последующее описание не потребует специального объяснения этих новых обозначений.)

В случае триклинного кристалла выбор положительных направлений осей может быть осуществлен произвольно. Полученные Лавесом (Laves, 1951) экспериментальные данные, устанавливающие связь структур альбита и микроклина, указывают на необходимость иного выбора осей в микроклине, чтобы между направлениями осей в обоих полевых шпатах имелось структурное соответствие. В настоящей главе используется новая ориентировка, в которой оси a и c повернуты на 180° вокруг оси b по сравнению с первоначальной установкой.

а. Промежуточный микроклин. В качестве объекта исследования при определении структуры Бейли и Тейлор (Bailey, Taylor, 1955) использовали образец «Спеслер U» — прозрачный бесцветный микропертит из Кодармы, Бихар, Индия, содержащий около 85 вес.% калиевого полевого шпата (Spencer, 1930, 1937). Несдвойникованные фрагменты были выколоты из большого кристалла, обнаруживающего решетчатое двойникование; в полученной двойной дифракционной картине от микропертита слабые рефлексы от натрового полевого шпата не мешали промерам основных рефлексов от калиевого полевого шпата (микроклина).

Для описания структуры (Bailey, Taylor, 1955)[1] могут быть использованы межатомные расстояния, приведенные в табл. 10 и 11; различия в положениях отдельных атомов в структуре микроклина по отношению к их положениям в структуре санидина настолько малы, что их невозможно отразить на рисунке. Частичное упорядочение в распределении атомов Al и Si, выявляемое по значениям средних размеров тетраэдров, соответствует (см. фиг. 204) следующему характеру заселения тетраэдров (приведено лишь содержание атомов Al): $T_1(0)$ 0,65; $T_1(m)$ 0,25; $T_2(0)$ 0,03; $T_2(m)$ 0,01, так что полное содержание Al равно 0,94. Тетраэдриче-

[1] Авторы используют старую обычную ориентировку осей; в данной главе используется описанная выше новая ориентировка. — *Прим. ред.*

ские группы вновь обнаруживают значительные искажения по сравнению с идеальной формой, а окружение атома K по-прежнему близко к его окружению в санидине и ортоклазе.

б. Максимальный микроклин. Браун и Бейли (Brown, Bailey, 1961) определили структуру несдвойникованного максимального микроклина из Пеллотсало, Финляндия, содержащего около 94% калиевого полевого шпата; результаты этого исследования приведены в табл. 10. На основе размеров тетраэдров определен следующий характер их заселения (приведено лишь содержание атомов Al): $T_1(0)$ 0,93; $T_1(m)$ 0,03; $T_2(0)$ 0,01; $T_2(m)$ 0,01; общее содержание Al 0,98.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру Бейли за разрешение использовать эти важные результаты до их опубликования.

Общие особенности структур калиевых полевых шпатов. В настоящем разделе отдельные ссылки сделаны лишь на работы, которые не отмечены в публикациях, посвященных структурному анализу калиевых полевых шпатов (Cole, Sörum, Kennard, 1949; Jones, Taylor, 1961; Bailey, Taylor, 1955; Brown, Bailey, 1961).

а. Во всех изученных структурах тетраэдры (Al, Si)O_4 существенно искажены по сравнению с идеальной формой, причем степень искажения далеко превышает ошибку измерения. Характер искажения отдельных тетраэдров аналогичен во всех структурах; он сохраняется также в цельзиане и анортите, обладающих совершенно иным характером упорядочения Al, Si. Подобные искажения определяются действием общего баланса структурных сил, таких, как тетраэдрические связи, с одной стороны, и силы притяжения между атомами O и катионом K (или Ba или Ca) — с другой. Наличие искажений — первое указание на то, что природа Al, Si-упорядочения не играет существенной роли при определении геометрии структуры.

б. Как в промежуточном, так и в максимальном микроклине в процессе упорядочения атомов Al, Si отмечается тенденция атомов Al концентрироваться либо в положениях $T_1(0)$, либо главным образом в положениях $T_1(0)$, а также в положениях $T_1(m)$ и мигрировать из положений T_2, в которых они обычно находятся в санидине. (В моноклинном ортоклазе все положения T_1, несомненно, эквивалентны и обладают равной концентрацией Al.) Наблюдаемые различия в размерах элементарных ячеек и показателях преломления (Hewlett, 1959) этих минералов могут быть отнесены за счет незначительных структурных различий, связанных с изменениями в характере Al, Si-распределения. Подобные соотношения особенно интересны для случая ортоклаза, в котором степень упорядочения очень мала. Сложное альбитовое и периклиновое двойникование, проявляющееся в альбите в виде решетчатого двойникования, очень просто объясняется стремлением Al концентрироваться преимущественно в положениях $T_1(0)$ по сравнению с положениями $T_1(m)$. В определенном участке кристалла положения T_1 высокотемпературной моноклинной структуры разбиваются на два ряда положений. Каждое из них может стать положением $T_1(0)$, если в нем произойдет концентрация большей части Al. При этом соседние области кристалла будут характеризоваться двойниковыми взаимоотношениями при переходе какой-либо части первоначальных положений T_1 в положениях $T_1(0)$ по мере снижения симметрии от моноклинной до триклинной.

в. Мы уже подчеркивали необходимость реально, физически, объяснить сложный (дробный) характер заселения тетраэдрических положе-

ний атомами Al, Si в неупорядоченных или частично упорядоченных структурах. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже. В свое время анализ структуры ортоклаза привел к предварительному выводу о том, что подобный характер заселения может быть объяснен двумя причинами. Во-первых, локальной неупорядоченностью в масштабе элементарной ячейки, причем дробный характер заселения тетраэдров указывает в этом случае на вероятность нахождения групп AlO_4 или SiO_4 в тетраэдрическом положении. Во-вторых, неупорядоченным характером упаковки в структуре, основанной на большей элементарной ячейке (по аналогии с плагиоклазами). Факты не подтверждают точку зрения Лавеса (Laves, 1952), согласно которой ортоклаз является просто субмикроскопически сдвойникованным микроклином. Здесь не место подробно обсуждать, правильны ли доказательства, основанные на 1) анализе очень слабых диффузных штрихов вблизи некоторых брегговских отражений, 2) изменениях высоты и ширины пиков и эффективного температурного фактора для пиков Al, Si и 3) наличии несферического распределения электронной плотности вокруг Al, Si (а также некоторых O).

г. Все еще окончательно не расшифрована природа сил, управляющих процессом упорядочения атомов Al, Si. Объяснение Де Воре (De Vore, 1956) кажется малоубедительным; в частности, оно не принимает во внимание катионов K, Na, Ca, в то время как даже простейшая модель полевошпатовой структуры подразумевает возможное влияние этих атомов на концентрацию Al в положениях T_1 и Si в положениях T_2. Из всех атомов кислорода только атом O_{A_1} связан с двумя атомами K; он является общим также для двух тетраэдров типа T_1. Благодаря этому локальный баланс зарядов благоприятствует размещению атомов Al именно в этих положениях при условии, что силы связи в структуре хотя бы частично носят ионный характер.

д. Окружение атома K в основном одинаково во всех структурах (табл. 11), в частности, связь (K — O) очень коротка. Так как в упорядоченной структуре атом O_{A_2} связывает две тетраэдрические группы, содержащие очень мало Al или совсем не содержащих Al, то вклад этого атома в компенсацию заряда K очень незначителен. Таким образом, наличие в структуре подобной короткой связи свидетельствует о том, что характер окружения K определяется преимущественно плотнейшей упаковкой атомов, а не ионным характером связей.

Во всех структурах отмечается определенная анизотропия тепловых колебаний атома K (табл. 11). Эффективная дискообразная форма атома может быть либо следствием анизотропных тепловых колебаний атома K внутри окружающей его группировки из атомов кислорода, либо представлять среднее из различных положений атомов K, изменяющихся в зависимости от характера Al, Si-распределения в близкой к атомам K окрестности структуры. Подобное объяснение анизотропной формы атома будет рассматриваться ниже, после разбора структур натровых полевых шпатов.

НАТРОВЫЙ ПОЛЕВОЙ ШПАТ, $NaAlSi_3O_8$[1]

К настоящему времени проведены точные исследования структур как низкотемпературного, так и высокотемпературного альбита. Как и в случае калиевых полевых шпатов, наиболее очевидное структурное

[1] См. также «Дополнение», стр. 336.

различие между этими двумя модификациями заключается в высокой степени упорядочения атомов Al, Si в первой из них по сравнению с полностью неупорядоченным распределением этих атомов во второй, причем тетраэдрические группы в обеих структурах очень близки по положению и ориентировке. В обеих модификациях атом Na имеет вытянутую форму, особенно заметную в случае высокотемпературной модификации; достигнуты некоторые успехи в интерпретации этой особенности структуры. Более подробно об этом будет сказано ниже.

В табл. 11 приведены размеры элементарных ячеек низкотемпературного и высокотемпературного альбитов. Для обеих модификаций предполагается пространственная группа $C\bar{1}$ и идеальное содержание элементарной ячейки $4(NaAlSi_3O_8)$.

Низкотемпературный альбит. Существенное различие между структурами плагиоклаза и моноклинного или почти моноклинного ортоклаза было установлено уже при первом анализе структуры альбита (Taylor, Darbyshire, Strunz, 1934). Это различие обусловлено частичным сжатием тетраэдрического каркаса вокруг маленького атома Na, уже отмеченным в разделе I. Последующие работы подтвердили правильность ранее полученных результатов структурного исследования альбита и дали более точную информацию о характере распределения атомов Al, Si и окружении атома Na. Как и в случае микроклина, результаты исследований, отражающие детали структуры, могут быть представлены лишь в форме таблиц, так как с помощью рисунка трудно передать основные особенности структур полевошпатовой серии.

Типичный низкотемпературный альбит из Рамоны, Калифорния, содержащий около 98% $NaAlSi_3O_8$, был выбран в качестве объекта при двух совершенно независимых исследованиях структуры. Первое из них,

Таблица 12

Размеры тетраэдров в натровых полевых шпатах (в Å)

Минерал	Связь	Группа							
		$T_1(0)$		$T_1(m)$		$T_2(0)$		$T_2(m)$	
		(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Низкий альбит	$T-O_A$	1,762	1,738	1,599	1,611	1,618	1,649	1,640	1,633
	$T-O_B$	1,702	1,741	1,626	1,629	1,627	1,580	1,597	1,600
	$T-O_C$	1,762	1,724	1,553	1,626	1,649	1,607	1,618	1,617
	$T-O_D$	1,744	1,745	1,583	1,603	1,649	1,652	1,611	1,613
	Среднее	1,742	1,737	1,590	1,617	1,636	1,622	1,616	1,616
Высокий альбит	$T-O_A$	1,652	1,662	1,646	1,639	1,646	1,622	1,637	1,712
	$T-O_B$	1,654	1,686	1,633	1,646	1,635	1,615	1,633	1,598
	$T-O_C$	1,645	1,642	1,641	1,673	1,640	1,636	1,668	1,635
	$T-O_D$	1,658	1,683	1,636	1,567	1,645	1,680	1,649	1,671
	Среднее	1,652	1,668	1,639	1,631	1,642	1,638	1,647	1,654

Колонки (1) отвечают измерениям, проведенным Фергюсоном, Трейлом и Тейлором (Ferguson, Traill, Taylor, 1958) при комнатной температуре.

Колонки (2) отвечают измерениям Уильямса (Williams, 1961) при температуре −180° С. Для всех приведенных расстояний стандартные отклонения не превышают 0,019 Å.

Таблица 13

Координация атомов Na в натровых полевых шпатах

Связь	Низкий альбит (1)	Высокий альбит (1)			Высокий альбит (2)
	Na	Na	Na′	Na″	Na
O_{A_1}	2,615 (4)	2,65 (4)	2,46 (3)	2,85 (5)	2,61 (4)
O_{A_1}	2,681 (5)	2,72 (5)	2,92 (6)	2,53 (3)	2,67 (5
O_{A_2}	2,363 (1)	2,39 (1)	2,44 (2)	2,37 (1)	2,31 (1)
O_{A_2}	3,663	3,49	3,49	3,52	3,58
O_B (0)	2,460 (2)	2,62 (3)	2,80 (5)	2,45 (2)	2,52 (3)
O_B (*m*)	3,424	3,16	2,98 (7)	3,35	3,19
O_C (0)	3,247	3,31	3,57	3,05 (7)	3,31
O_C (*m*)	2,889 (6)	2,91 (6)	2,68 (4)	3,15	2,97 (6)
O_D (0)	2,465 (3)	2,48 (2)	2,35 (1)	2,64 (4)	2,49 (2)
O_D (*m*)	2,997 (7)	3,03 (7)	3,22	2,87 (6)	3,10 (7)

Все расстояния даны в Å.

Колонки (1) относятся к измерениям при комнатной температуре (Ferguson, Traill, Taylor, 1958); колонка (2) — к измерениям при −180° C (Williams, 1961).

В колонках (1) приведены данные для низкого альбита из Рамоны и для высокого отожженного альбита из Амелии; в колонке (2) — данные для синтетического чистого альбита.

В колонках для Na приведены межатомные расстояния для центральных положений атомов Na; в колонках для Na′ и Na″ даны межатомные расстояния для крайних положений атомов натрия, разрешенных на 0,6 Å в направлении оси *y*.

Цифры, помещенные в скобках после значений межатомных расстояний, показывают в каждом случае порядок увеличения расстояния Na — O для семи ближайших атомов O.

Стандартные отклонения составляют ~ 0,023 Å для низкого альбита и ~ 0,06 Å — для высокого альбита.

проведенное Фергюсоном с соавторами (Ferguson, Traill, Taylor, 1958) при комнатной температуре, дало размеры элементарной ячейки, приведенные в табл. 9, и межатомные расстояния, приведенные в колонке (1) табл. 12 и 13. Второе исследование, осуществленное Уильямсом (Williams, 1961) при температуре жидкого воздуха, дало межатомные расстояния, приведенные в колонке (2) табл. 12 и 13. При анализе полученных значений (особенно в связи с характером заселения тетраэдров) необходимо иметь в виду, что при определении обеих структур были использованы только две проекции, так что возможные ошибки в этом случае значительно больше, чем для структур калиевых полевых шпатов. Описанные ниже важные особенности структуры низкотемпературного альбита основаны частично на анализе табл. 12 и 13, а частично на распределении электронной плотности в синтезах Фурье; обозначения атомов в триклинной ячейке те же самые, что и для микроклина.

а. В процессе обоих анализов структуры была отмечена высокая концентрация Al в положениях $T_1(0)$, выявляемая по длине связи T — O. Интерпретация размеров других тетраэдрических групп не столь определенна. Оба анализа структуры показали очень незначительное содержание Al в положениях $T_1(m)$ и $T_2(m)$ или полное отсутствие Al в этих положениях, однако содержание Al в положениях $T_2(0)$ остается неопределенным. Точное содержание Al в каждом из этих положений станет известно лишь после окончания проводящегося в настоящее время трехмерного уточнения структуры. Тщательный анализ значений, приведен-

ных в табл. 12, с одновременным использованием графика, представленного на фиг. 204, позволил установить следующие данные о содержании Al в тетраэдрических положениях, соответствующие исследованию при комнатной температуре (1) и при температуре —180° C (2): $T_1(0)$ (1) 0,95, (2) 0,91; $T_1(m)$ (1) 0, (2) 0,05; $T_2(0)$ (1) 0,19, (2) 0,09; $T_2(m)$ (1) 0,04, (2) 0,04; общее содержание Al (1) 1,18, (2) 1,09.

Синтезы электронной плотности, рассчитанные на основе данных, полученных при температуре —180° C, обнаруживают незначительную анизотропию для каждого пика T, соответствующую относительному сдвигу половины атомов на 0,06 Å вдоль направления, образующего угол $\sim 22°$ с осью b. Аналогичная анизотропия обнаруживается в той же проекции, построенной по данным, полученным при комнатной температуре (Williams, 1961). Однако она не была установлена ранее при исследова-

Таблица 14

Интерпретация анизотропии атома Na в натровых полевых шпатах

Низкий альбит

1. Альбит из Рамоны; исследования проводились при комнатной температуре.
   а. При предположении анизотропных тепловых колебаний отдельного атома Na в направлении, параллельном удлинению (примерно вдоль оси b), B равно приблизительно 2,5 Å^2, а в направлении, перпендикулярном удлинению, B равно примерно 1,3 Å^2; соответствующие амплитуды составляют 0,18 и 0,13 Å.
   б. При предположении неупорядоченного распределения атома по двум положениям разрешение[1] равно 0,2—0,3 Å в направлении, параллельном удлинению; $B \sim 1{,}3$ Å^2 (изотропное) для атома, находящегося в любом из положений.
2. Альбит из Рамоны; исследования проводились при —180° C. При предположении неупорядоченного распределения атома по двум положениям разрешение составляет 0,27 Å при $\sim 20°$ в направлении оси b; $B \sim 0{,}55$ Å^2 (изотропное) для атома, находящегося в любом из положений.

Высокий альбит

При предположении расщепленного атома, занимающего два положения:

1. Альбит из Амелии (отожженный); исследования проводились при комнатной температуре. Для крайних положений Na′ и Na″ (см. табл. 13) разрешение составляет $\sim$0,6 Å вдоль оси b; $B > 1{,}5$ Å^2 (изотропное) в любом из положений.
2. Синтетический чистый альбит; исследования проводились при —180° C. Положения Na_1 и Na_2 разрешены на 0,65 Å при 35° в направлении оси b [примерно в плоскости (100)].

При этом Na_1 содержит 0,5 Na, B (изотропное) 0,7 Å^2; Na_2 содержит 0,5 Na, B (изотропное) 1,3 Å^2,
или же Na_1 содержит 0,55 Na; Na_2 содержит 0,45 Na } B (изотропное) 1,0 Å^2.

1 — результаты исследований при комнатной температуре (Ferguson, Traill, Taylor, 1958);
2 — результаты исследований при температуре —180° C (Williams, 1961).
2 — характер оккупации положений Na_1 и Na_2 очень близок к характеру оккупации положений Na′ и Na″ (табл. 13).

[1] Значение разрешения в $\sim$ 0,1 Å, установленное Фергюсоном с соавторами (Ferguson, Traill, Taylor, 1958), определенно занижено.

нии этого образца (Ferguson, Traill, Taylor, 1958). Отмеченная особенность структуры будет более подробно обсуждена ниже.

б. Другая специфическая особенность структуры заключается в заметном удлинении атомов Na, которое при комнатной температуре может быть обусловлено либо анизотропией тепловых колебаний, либо неупорядоченностью распределения точных положений атома Na. Так как подобный эффект сохраняется и при —180° С, он не может быть вызван первой причиной. Для его объяснения следует применить модель расщепленного атома, неупорядоченно располагающегося по двум возможным положениям, находящимся достаточно близко одно от другого. В табл. 14 приведены характеристики двух подобных моделей, а в табл. 13 — межатомные расстояния между двумя возможными положениями атома Na и положениями атомов O. Следует отметить, что повторные исследования при комнатной температуре, осуществленные Уильямсом (Williams, 1961), подтвердили значение расстояния между двумя положениями атомов Na в 0,27 Å и позволили определить изотропный температурный фактор B в каждом из этих положений, равный 0,55 Å^2 при —180° С и 1,3—1,4 Å^2 при комнатной температуре.

Физическая сущность этой модели расщепленного атома будет обсуждена ниже.

Высокотемпературный альбит. К настоящему времени проведены два независимых анализа структуры высокого альбита; один при комнатной температуре и другой при температуре жидкого воздуха. Первый анализ (Ferguson, Traill, Taylor, 1958) был выполнен для образца из Амелии, Виргиния (около 98% $NaAlSi_3O_8$), предварительно переведенного в высокотемпературную форму путем нагревания при 1065° С в течение 16 дней. Для исследования, проведенного Уильямсом (Williams, 1961) при температуре —180° С, использовался синтетический высокий альбит (чистый $NaAlSi_3O_8$). Было принято, что размеры элементарной ячейки этого образца равны размерам элементарной ячейки отожженного альбита из Амелии.

а. Анализ размеров тетраэдров (табл. 12) в обеих структурах не позволяет получить достаточно ясной картины распределения атомов Al и Si. Непосредственное использование графика, приведенного на фиг. 204, дает следующие значения для содержания Al при комнатной температуре (1) и при —180° С (2): $T_1(0)$ (1) 0,31, (2) 0,42; $T_1(m)$ (1) 0,21, (2) 0,16; $T_2(0)$ (1) 0,24, (2) 0,20; $T_2(m)$ (1) 0,27, (2) 0,32; общее содержание Al (1) 1,03, (2) 1,10. Таким образом, имеется достаточно четкое указание на избыток Al в положениях $T_1(0)$ и менее определенное указание на его избыток в положениях $T_2(m)$. Однако до проведения полного трехмерного уточнения эти выводы желательно рассматривать как предварительные.

Анизотропия, наблюдавшаяся для всех пиков T в случае низкого альбита, при исследовании высокого альбита не была отмечена.

б. Установлено, что атом Na в высоком альбите вытянут в гораздо большей степени, чем в низком альбите; в табл. 13 и 14 приведены численные характеристики окружения атома Na и его анизотропии.

Степень анизотропии атома Na, выявленная Фергюсоном с соавторами (Ferguson, Traill, Taylor, 1958), не позволяет объяснить этот эффект тепловыми колебаниями. При низкотемпературном исследовании Уильямса (Williams, 1961) была установлена почти такая же анизотропия атома Na, что подтвердило необходимость привлечения для объяснения этого эффекта модели «расщепленного атома» с двумя положениями, разделяе-

мыми расстоянием 0,65 Å в направлении удлинения, которое лежит почти точно в плоскости (100) и составляет угол в 35° с b. Как при комнатной температуре, так и при —180° С значения изотропных температурных факторов для атомов, занимающих эти положения, в случае высокого альбита больше, чем в случае менее разделенных положений в низком альбите, что вполне закономерно. При —180° С Na_1 обладает большей рассеивающей способностью, чем Na_2. Это может быть следствием неравномерной занятости положений 1 и 2 или различных температурных факторов или же может указывать на возможность дальнейшего расщепления атома. Шесть или семь атомов, составляющих координационный многогранник вокруг атома Na, находятся на вполне закономерных расстояниях как от центрального положения, так и от положений, соответствующих расщепленному атому Na' ($=Na_1$) и Na''($=Na_2$) (табл. 13).

Таким образом, модель расщепленного атома подтверждается двумя независимыми анализами высокого альбита и согласуется со структурой низкого альбита. Несколько удивительно, однако, что при справедливости предложенной модели и для высокого альбита на проекциях электронной плотности не наблюдается отдельных пиков, соответствующих Na_1 и Na_2. Это может указывать на отсутствие хорошего разрешения (рефлексы на рентгенограммах были очень слабые вследствие малых размеров исследуемого кристалла), а также на необходимость более сложной структурной модели.

Физическая сущность модели расщепленного атома для обеих модификаций альбита будет описана ниже.

Общие особенности структур натровых полевых шпатов. Полное описание структуры альбита требует проведения с достаточной точностью и разрешением трехмерного анализа; однако некоторые особенности этой структуры и связь ее со структурами калиевых полевых шпатов могут быть обсуждены уже сейчас.

а. Необходимо создать реальную физическую модель, способную объяснить дробный характер заселения тетраэдров атомами Al, Si и «расщепление» атома Na. Позиционный беспорядок, наблюдающийся в той или иной степени в описанных структурах, может быть связан с частичным упорядочением атомов Al, Si. Иное объяснение предлагает Мегоу (Megaw, 1959), считающая, что в основе структуры щелочных полевых шпатов лежит удвоенная элементарная ячейка (с $c \simeq 14$ Å), состоящая из двух подъячеек ($c \simeq 7$ Å), слегка отличающихся одна от другой положениями катионов, K или Na, а следовательно, и положениями атомов Al, Si и O. Реальный кристалл построен из доменов с 14 Å-ной структурой, причем ошибки в упаковке этих доменов приводят к тому, что структура ведет себя подобно структуре, построенной из 7 Å-ных подъячеек. Вполне вероятно, что очевидная анизотропия атома Na в высокотемпературном альбите, для интерпретации которой мы привлекаем модель расщепленного атома, является наиболее наглядным доказательством правильности модели Мегоу, хотя в случае низкотемпературного альбита и калиевых полевых шпатов отмечается гораздо меньшая анизотропия атомов Na, K. Если модель Мегоу действительно объясняет анизотропию катионов Na и K, то аналогичный, хотя и менее ярко выраженный эффект должен был бы наблюдаться и для атомов Al, Si и O. Вследствие этого особое внимание необходимо уделить наблюдаемой анизотропии пиков Al, Si в низкотемпературном альбите. При описании калиевых полевых

шпатов уже были упомянуты неявные доказательства аналогичных анизотропных эффектов в случае ортоклаза. К дальнейшему обсуждению этих положений мы вернемся при описании промежуточных плагиоклазов.

б. Справедливость выдвинутой концепции о связи размеров тетраэдров с характером размещения атомов Al, Si полностью подтверждается на примере структуры ридмергнерита, $NaBSi_3O_8$, борного аналога низкотемпературного альбита, в котором находящийся в тетраэдрическом окружении B замещает находящийся в аналогичном окружении Al. Значительное различие в размерах атомов B и Al обусловливает существенные искажения тетраэдрического каркаса, однако анализ этой структуры показывает, что межатомное расстояние Si — O равно скорее 1,61 Å, чем 1,60 Å (фиг. 204).

в. Исследования структур альбитов, проведенные Фергюсоном с соавторами (Ferguson, Traill, Taylor, 1958), показали, что относительную устойчивость различных натровых и калиевых полевых шпатов можно объяснить с помощью гипотезы баланса зарядов. Эта гипотеза подтверждается рядом минералогических и петрографических данных. Однако она противоречит широко распространенному мнению об устойчивости полевых шпатов, также основанному на минералогических и петрографических данных. В настоящей работе этот вопрос рассмотрен кратко с единственной целью: показать, что обсуждение результатов, полученных для структур различных полевых шпатов, не зависит от того, признаем мы или же отвергаем гипотезу баланса зарядов.

БАРИЕВЫЙ ПОЛЕВОЙ ШПАТ, $BaAl_2Si_2O_8$

Первое структурное исследование сравнительно редкого бариевого полевого шпата цельзиана, проведенное Тейлором с соавторами (Taylor, Darbyshire, Strunz, 1934), доказало его существенное сходство с санидином, обусловленное расположением атомов Ba в местах, характерных для атомов K внутри такого же тетраэдрического каркаса. Ранее предсказанное удвоенное значение длины оси *c* было подтверждено Геем (Gay, 1956) на основе анализа чрезвычайно слабых дополнительных рефлексов; при этом выяснилось, что истинная ячейка цельзиана является объемноцентрированной.

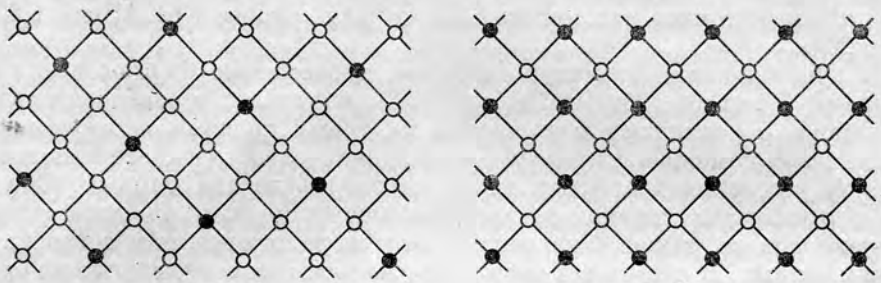
Точный структурный анализ образца состава $Ba_{0,84}K_{0,18}Al_{1,90}Si_{2,11}O_8$ из Брокен-Хилла, Новый Южный Уэллс, дал параметры решетки, приведенные в табл. 9, и межатомные расстояния и температурные факторы, помещенные в табл. 15. [Для получения более полных данных следует обратиться к работе Ньюнхема и Мегоу (Newnham, Megaw, 1960).]

а. Размеры тетраэдров в структуре цельзиана отвечают явному, хотя и не полному, упорядочению атомов Al, Si. Анализ фиг. 204 позволяет выявить следующий характер заселения положений *T* атомами Al: T_1 (0) 0,21; T_1 (*z*) 0,77; T_2 (0) 0,73; T_2 (*z*) 0,18; общее содержание Al 1,89 находится в хорошем соответствии с химическим составом.

Природа упорядоченного распределения атомов Al и Si крайне проста; каждый алюминиевый тетраэдр находится в окружении из четырех кремниевых тетраэдров, и наоборот. Подобная конфигурация с электростатической точки зрения кажется наиболее устойчивой при отношении Al : Si 1 : 1 и в действительности наблюдается в анортите, $CaAl_2Si_2O_8$. Такой каркас из чередующихся алюминиевых и кремниевых тетраэдров приводит к удвоению длины полевошпатовой оси *c* (7 Å), которое отме-

чается и в анортите. Период в 7 Å (соответствует нечетному числу чередований атомов, а именно трем, Al — Si — Al— Si, и является вследствие этого только псевдопериодом, в то время как истинный период включает четное число чередований, а именно Al — Si — Al — Si — Al для оси *a* и Al — Si — Al — Si — Al — Si — Al для оси *c* (14 Å) и то же самое для оси *b*.

Подобный каркас из чередующихся кремниевых и алюминиевых тетраэдров существенно отличается от кремнекислородного каркаса высокоупорядоченных калиевых и натровых полевых шпатов, в которых



Фиг. 205. Двумерная сетка, иллюстрирующая природу упорядоченного распределения атомов Al и Si в микроклине (*а*) и цельзиане (*б*) (Newnham, Megaw, 1960).

отношение Al : Si равно 1 : 3, каждый атом Al окружен 4Si, две трети Si имеют в ближайшем окружении 1Al и 3Si, а оставшаяся одна треть Si — 2Al и 2Si. Такое различие показано на принципе двумерных сеток на фиг. 205.

Несмотря на совершенно различный характер упорядочения, отдельные тетраэдры в структуре цельзиана обнаруживают отклонения от идеальной формы (не отраженные в табл. 15), весьма сходные с аналогичными отклонениями в структурах калиевых полевых шпатов. Объяснение искажений тетраэдров с помощью представлений о балансе зарядов было уже приведено при рассмотрении калиевых полевых шпатов.

б. Окружение из атомов O вокруг атома Ba (табл. 15) весьма сходно с аналогичным окружением вокруг атома K в калиевых полевых шпатах (табл. 11). Например, межатомное расстояние между Ba и O_{A_2} по-прежнему остается очень небольшим. Атом Ba обладает в значительной степени анизотропной эффективной формой, представляя собой сплющенный сфероид с амплитудами 0,08 Å вдоль a^*, 0,11 Å и 0,12 Å в плоскости (100) (табл. 15); и в этом случае имеется явная аналогия с атомом K (табл. 11). Однако отсутствие для цельзиана данных, полученных при низкой температуре, не позволяет надежно интерпретировать характер анизотропии атома Ba.

Окружение атома Ba в структуре цельзиана обладает поразительным свойством: связи Ba — O короче соответствующих связей K — O (табл. 11, 15), несмотря на то что ионный радиус Ba, как это обычно считается, примерно на 0,1 Å больше радиуса K. Этот факт указывает на значительно более сильный гомеополярный характер связи в бариевом полевом шпате, что подтверждается также анализом углов связи (не приведенных в таблице) между атомами O и другими атомами.

Таблица 15

Межатомные расстояния и анизотропия Ba в цельзиане

	Размеры тетраэдров, Å				Расстояния Ba — O, Å		
Связь	$T_1(0)$	$T_1(m)$	$T_2(0)$	$T_2(m)$	Ba—O_{A_1}	2,850	2,850
T—O_A	1,651	1,722	1,702	1,640	Ba—O_{A_2}	2,667	3,421
T—O_B	1,640	1,703	1,698	1,645	Ba—O_B	2,927	2,939
T—O_C	1,633	1,711	1,714	1,617	Ba—O_C	3,112	3,135
T—O_D	1,630	1,733	1,733	1,637	Ba—O_D	2,909	2,909
Среднее	1,639	1,717	1,712	1,635			

Температурные факторы для Ba (Å²): B_x 0,5, B_y 1,0, B_z 1,2 ($Y=b$; $X=a^*$ приблизительно)

Стандартные отклонения 0,012 Å для T—O, 0,011 Å для Ba—O.

Общие особенности структур бариевых полевых шпатов. Необходимо отметить, что ввиду отсутствия для цельзиана необходимых данных нами полностью опускается обсуждение каких бы то ни было различий между низкотемпературными и высокотемпературными формами этого минерала; следует еще раз подчеркнуть важность чередования кремниевых и алюминиевых тетраэдров в каркасе структуры, характерного для всех полевых шпатов, содержащих двухвалентные катионы Ba и Ca.

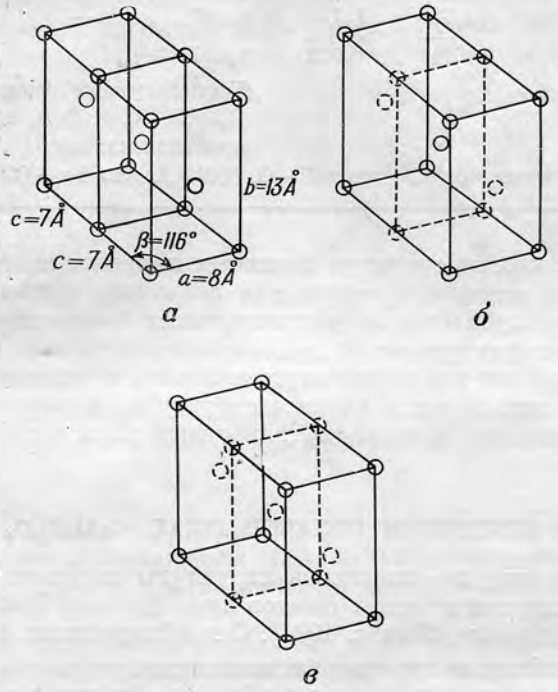
КАЛЬЦИЕВЫЙ ПОЛЕВОЙ ШПАТ, $CaAl_2Si_2O_8$

Первое указание на сложность структуры анортита по сравнению со структурами других полевых шпатов было сделано Тейлором с соавторами (Taylor, Darbishire, Strunz, 1934). Они обнаружили, что, хотя структура анортита и обладает ярко выраженным псевдопериодом в $\simeq 7$ Å вдоль оси c, истинный размер оси c в два раза больше. Вследствие этого возникла необходимость замены широко распространенного представления о плагиоклазах, как о непрерывной изоморфной серии с альбитом ($NaAlSi_3O_8$) и анортитом в качестве конечных членов, более сложной схемой, которая будет описана ниже, в разделе III.

Детальные исследования, проведенные Коулом с соавторами (Cole, Sörum, Taylor, 1951), позволили установить существование для анортита двух типов структур: одной с примитивной элементарной ячейкой и другой с объемноцентрированной ячейкой. На фиг. 206 представлены элементарные ячейки альбита, объемноцентрированного анортита и примитивного анортита. Рентгеновские рефлексы от элементарной ячейки с параметрами a 8, b 13, c 14 Å (приблизительно) можно разбить на четыре группы: (*a*) $(h+k)$ четные, l четные; (*b*) $(h+k)$ нечетные, l нечетные; (*c*) $(h+k)$ четные, l нечетные; (*d*) $(h+k)$ нечетные, l четные. Для обеих модификаций анортита рефлексы типа (*a*) сравнительно четкие и интенсивные и отвечают в действительности рефлексам от альбитовой структуры с c, равным 7 Å, и C-базоцентрированной элементарной ячейкой. Для объемноцентрированного анортита наблюдаются также рефлексы типа (*b*), значительно более слабые, чем (*a*), но достаточно четкие; их присутствие указывает на удвоение оси c. В примитивном анортите в добавление к рефлексам (*a*) и (*b*) имеются рефлексы (*c*) и (*d*); они также достаточно четкие,

а рефлексы (*c*) сравнимы по интенсивности с рефлексами (*b*). При составе, близком к составу чистого анортита, высокотемпературная обработка приводит к размытию рефлексов типа (*c*) и (*d*), рефлексы же (*b*) [и, конечно, (*a*)] остаются четкими.

Недавно проведенные исследования, в частности работы Гея и его коллег (см. также раздел III и в особенности работу Brown, Gay, 1958), показали, что структура примитивного анортита характерна для чистого



Ф и г. 206. Взаимоотношения между элементарными ячейками альбита, битовнита (объемноцетрированный анортит) и примитивного анортита.

а — две элементарные ячейки альбита, $c \backsim 7$ Å, центрированные по (001); *б* — кажущаяся элементарная ячейка битовнита, $c \backsim 14$ Å, объемноцентрированная; *в* — элементарная ячейка анортита, $c \backsim 14$ Å, примитивная. Пунктирными линиями на фиг. 206, *б* и 206, *в* показаны элементы псевдосимметрии (Cole, Sörum, Taylor, 1951).

(или почти чистого) $CaAl_2Si_2O_8$ (An_{100}), находящегося в низкотемпературном состоянии. После нагревания этого материала в течение достаточно длительного отрезка времени он переходит в высокотемпературную форму —«переходный анортит», который стремится перейти в объемноцентрированную форму, но не достигает этого состояния. При этом рефлексы (*d*) полностью исчезают, в то время как рефлексы (*c*) становятся очень диффузными, но все еще достаточно ясно видны. Объемноцентрированной структурой обладает низкотемпературная фаза с 10 до 30% Na, замещающего Ca, т. е. отвечающая составам от $An_{90}Ab_{10}$ до $An_{70}Ab_{30}$ с соответствующим изменением отношения Al/Si.

Так как структура объемноцентрированного анортита отмечается только для плагиоклазов, содержащих достаточное количество Na, ее следует рассматривать как характерную для смешанных калий-натровых полевых шпатов; она будет описана в разделе III. Ко времени написания

настоящей работы полный структурный анализ высокотемпературного переходного анортита не был закончен, поэтому здесь может быть подробно рассмотрена только структура примитивного анортита. Актуальность проблемы структуры анортита привела к появлению в последние годы ряда спекулятивных и туманных статей, причем во многих из них допускается различная интерпретация все возрастающего по объему нового фактического материала. Приведенные ниже данные основаны на точном изучении этой наиболее сложной полевошпатовой структуры, проведенном Мегоу, Кемпстером и Радословичем (Megaw, Kempster, Radoslovich, 1962); результаты анализа были любезно сообщены нам авторами до их публикации.

Примитивный анортит. Для изучения структуры анортита был использован образец из Монте-Соммы, Италия, отвечающий по составу почти чистому $CaAl_2Si_2O_8$ и являющийся типичным низкотемпературным анортитом; параметры элементарной ячейки этого образца приведены в табл. 9. В табл. 16—18 кратко представлены данные, необходимые для обсуждения

Таблица 16

Средние длины связей $T-O$ (Å) для тетраэдрических групп в анортите и битовните

№	Атом	Средняя длина связи $T-O$		№	Атом	Средняя длина связи $T-O$	
		Анортит	Битовнит			Анортит	Битовнит
1	T_1 (0000)	1,613	1,620	9	T_1 (0z00)	1,758	1,742
2	T_1 (00i0)	1,616	1,622	10	T_1 (0zic)	1,746	1,749
3	T_1 (mz0c)	1,608	1,618	11	T_1 (m00c)	1,752	1,738
4	T_1 ($mzic$)	1,626	1,610	12	T_1 (m0ic)	1,741	1,724
5	T_2 (0z00)	1,613	1,621	13	T_2 (0000)	1,746	1,710
6	T_2 (0zi0)	1,610	1,611	14	T_2 (00i0)	1,753	1,728
7	T_2 (m00c)	1,602	1,608	15	T_2 (mz0c)	1,744	1,728
8	T_2 (m00ic)	1,628	1,628	16	T_2 ($mzic$)	1,752	1,732
Среднее	(1—8)	1,614	1,617	Среднее	(9—16)	1,749	1,731

Для анортита стандартное отклонение связи $T-O$ равно 0,0041 Å, для битовнита 0,0065 Å.

16 тетраэдрических групп не связаны симметрией.

Таблица 17

Изменение длины связи $T-O$ (Å) в зависимости от окружения ионов O в анортите

Группа	Число атомов O в группе		Число соседних атомов Ca	Средняя длина связи (Å) Si — O	Al — O
1	4	32	2	1,632	1,780
2	20		1	1,622	1,755
3	8		0	1,588	1,719

Каждый из 32 атомов O окружен 1 атомом Al, 1 атомом Si и 2, 1 или 0 атомов Ca.

Таблица 18

Координация атомов Ca в анортите и атомов Na и Ca в битовните (расстояния в Å)

Минерал	Атом	O_{A_1}	O_{A_2}	O_B	O_C	O_D	Среднее
	Ca						
	(000)	2,500; 2,618	2,279	2,368	3,088	2,423; 2,532	2,544
Анортит	(*zi*0)	2,471; 2,586	2,322	2,421	2,807	2,391; 2,771	2,538
	(*z*0*c*)	2,476; 2,720	2,350	2,464; 2,491	2,565	2,397	2,495
	(0*ic*)	2,459; 2,822	2,335	2,413; 2,496	2,568	2,382	2,496
	Na, Ca						
	(000)	2,526; 2,669	2,324	2,407		2,447; 2,565	2,486
Битовнит	(*zi*0)	2,387; 2,727	2,331	2,388	2,707	2,422	2,493
	(*z*0*c*)	2,434; 2,853	2,361	2,419; 2,484	2,500	2,455	2,501
	(0*ic*)	2,439; 2,845	2,312	2,413; 2,627	2,609	2,422	2,524

Для анортита стандартное отклонение расстояния Ca—O составляет 0,004, для битовнита 0,008 Å.

Ca находится в семерной координации; в битовните группы (000) и (*zi*0) находятся в шестерной координации и могут содержать Na и Ca, в то время как группы (*z*0*c*) и (0*ic*) находятся в семерной координации и содержат только Ca.

характера распределения атомов Al, Si и некоторых особенностей связей T — O и Ca — O. Более детальное описание структуры и обоснование справедливости выводов можно найти в оригинальной работе авторов.

а. Для экономии места в табл. 16 приведены лишь средние значения длин связей T — O для каждой из 16 независимых тетраэдрических групп. Среднее значение для восьми небольших по объему тетраэдрических групп (1 — 8), равное 1,614 Å, соответствует концентрации в них почти чистого Si (фиг. 204, 0,03 Al), в то время как среднее значение для восьми больших групп (9—16), составляющее 1,749 Å, отвечает почти чистому Al (фиг. 204, 0,99 Al). Таким образом, в пределах точности эксперимента характер распределения атомов Al, Si можно считать полностью упорядоченным.

В структуре примитивного анортита группы AlO_4 и SiO_4 чередуются с образованием каркаса, уже описанного выше для цельзиана и характеризующегося удвоенным значением оси c (14 Å). Каждый атом O в таком каркасе связан с 1 Al и 1 Si. Кроме того, 20 из 32 атомов O связаны с 1 Ca, 4 — с 2 Ca, а 8 атомов O не образуют связей с атомами Ca. Анализ табл. 17 обнаруживает ярко выраженную зависимость средних длин связей Si — O и Al — O от числа связей атома O с атомами Ca.

Сравнение длин ребер тетраэдров (т. е. расстояний O — O) указывает на явное отклонение тетраэдров от идеальной формы. Эти межатомные расстояния для структуры анортита (не приведенные в таблице) позволяют сделать два очень интересных вывода. Первый из них заключается в том, что все тетраэдры T_1 характеризуются одинаковыми отклонениями от идеальной формы вне зависимости от того, входит ли в них Al (9—12) или Si (1—4). Аналогичным образом все тетраэдры T_2 обнаруживают одинаковые искажения как для Si (5—8), так и для Al (13—16). Второй вывод заключается в том, что наблюдаемые искажения тетраэдров весьма близки к искажениям, уже описанным для случая других простейших полевых шпатов (например, межатомное расстояние O_A — O_C всегда

является длинным в группе T_1 и коротким в группе T_2), обладающих совершенно иным каркасом из атомов Al, Si. Подобное свойство полевошпатовых структур уже отмечалось при описании калиевых и бариевых полевых шпатов.

б. Атом Ca в структуре примитивного анортита находится в неправильном окружении из 10 атомов O. В табл. 18 приведены расстояния до 7 ближайших атомов O для каждого из четырех различных (т. е. кристаллографически неэквивалентных) атомов Ca, входящих в элементарную ячейку. Анализ этих расстояний свидетельствует, что каждый атом Ca находится в достаточно тесном окружении из атомов O. Пространственная модель, или стереографическая проекция, показывает, что многогранник из атомов O вокруг Ca имеет несколько неправильную форму. Тем не менее и в этом случае отмечаются все особенности окружения катиона, характерные для других полевошпатовых структур; например, связь Ca — O по-прежнему остается значительно короче других связей между атомами Ca и O.

Температурный фактор B для каждого атома Ca составляет $\sim$1,0 Å^2. Эта величина близка к значениям изотропных температурных факторов для катионов в других полевых шпатах. Подобное значение температурного фактора может либо отражать действительные тепловые колебания с амплитудой в $\sim$0,1 Å, либо может быть обусловлено небольшим позиционным беспорядком, характеризующимся смещением от среднего положения, не превышающим 0,1 Å. Значение B, а также тесная координация атомов O вокруг атома Ca говорят о том, что позиционный беспорядок в расположении атомов Ca может быть лишь очень незначительным.

в. Температурные факторы для атомов O и T равны соответственно $\sim$0,6 и $\sim$0,2 Å^2. Эти значения несколько меньше, чем в случае других полевых шпатов, и менее значительное «размазывание» соответствующих атомных пиков может считаться указанием на совершенный характер Al, Si-упорядочения в этой структуре. Максимальный микроклин (Brown, Bailey, 1961; Bailey, 1961) с высокоупорядоченной структурой обнаруживает только незначительно бо́льшие значения B, что подтверждает вышеприведенную интерпретацию наблюдаемых величин B.

Общие особенности структур кальциевых полевых шпатов. Обсуждение структур кальциевых полевых шпатов не может быть исчерпывающим, вследствие того что полный структурный анализ к настоящему времени проведен лишь для одной модификации, а именно для низкотемпературного примитивного анортита. С другой стороны, благодаря большой элементарной ячейке и низкой симметрии этой полностью упорядоченной структуры (в которой как характер распределения атомов Al, Si, так и положения атомов Ca являются вполне определенными) ее анализ в сочетании с данными, полученными для других простейших полевых шпатов, дает более подробную информацию по сравнению с той, которая получена при изучении более простых полевых шпатов. Имеющиеся сведения позволяют разработать модель, с помощью которой можно полуколичественно объяснить многие свойства структур полевых шпатов, а также выявить наиболее существенные отличия одного полевого шпата от другого.

Ввиду недостатка места автор не имеет возможности привести полное описание этой модели; здесь будут рассмотрены лишь ее наиболее существенные особенности. Принимается, что «строительными элементами» структуры являются связи между ближайшими атомами и углы связей, которые могут подвергаться определенным напряжениям в процессе обра-

зования структуры. Подобные напряжения выражаются в отклонениях величины углов связей O — *T* — O от идеального тетраэдрического значения. Искажения структуры следует рассматривать на основе представлений об электростатических силах, так как нет никаких указаний на гомеополярность таких структур. Характер искажений становится более понятным, если принять во внимание, что наиболее сильными электростатическими силами структуры являются силы отталкивания атомов Ca — Ca, действующие через центр симметрии в начале элементарной ячейки. Другие электростатические силы менее существенны вследствие экранирования соседних атомов Ca атомами O, которые не входят в окружение двух вышеупомянутых атомов Ca. Подобная модель позволяет достаточно успешно объяснить наблюдаемые особенности структуры и их зависимость от заряда и размера катиона, а также показать, что характер распределения атомов Al, Si, обусловленный как зарядами, так и размерами тетраэдрических атомов, не оказывает существенного влияния на основные свойства структуры.

Такая дискуссия была немыслима еще несколько лет назад. Она стала возможной лишь после недавно осуществленного достаточно точного исследования ряда полевошпатовых структур и особенно анализа примитивного анортита, в результате которого было накоплено много подробных и точных структурных данных.

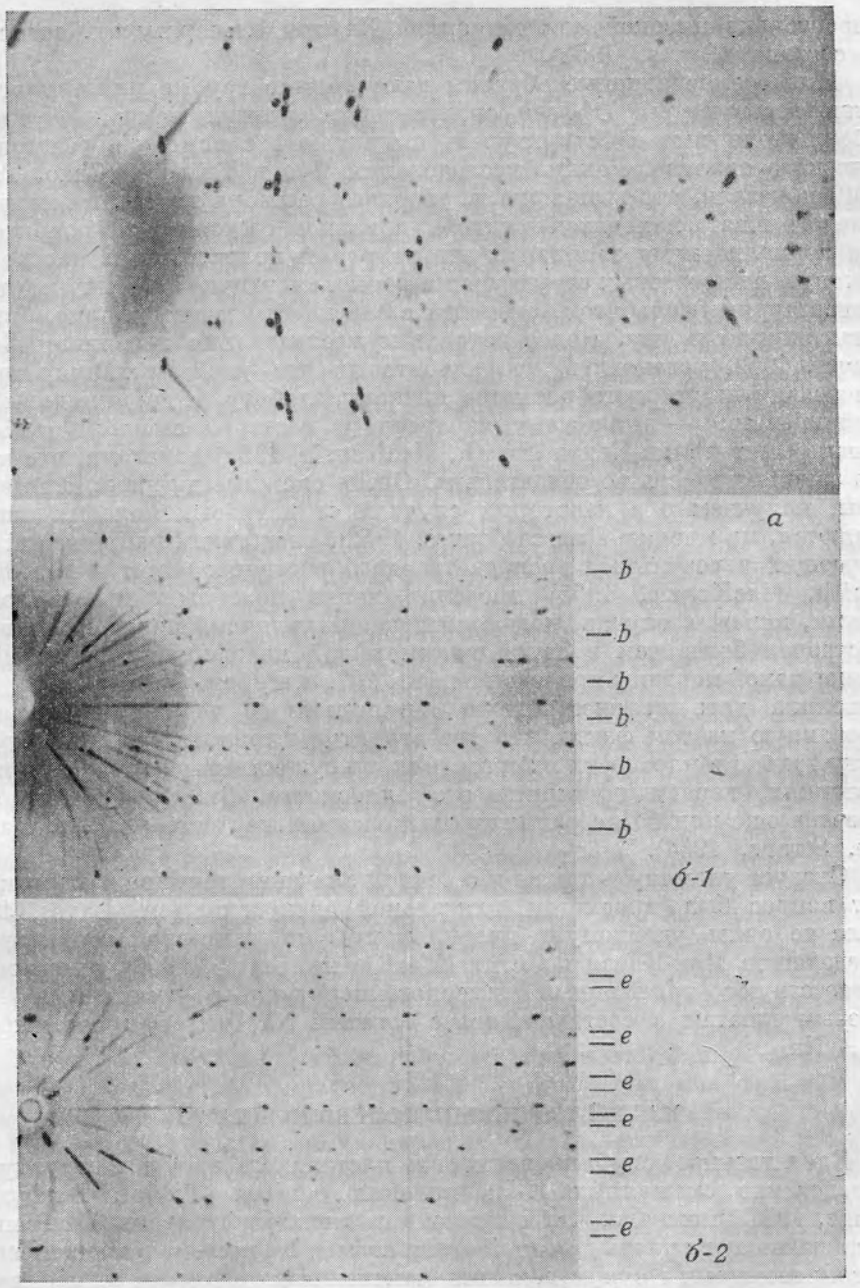
III. СЕРИИ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Точный анализ основных полевошпатовых структур имеет огромное значение не только с точки зрения изучения именно этих минералов, но также для понимания природы «смешанных» полевых шпатов — щелочной (K-Na) серии, (Na-Ca) плагиоклазов и (K-Ba) полевых шпатов. Структуры отдельных членов этих серий в некоторых случаях гораздо сложнее структур уже описанных выше «конечных членов», однако рассмотренные выше структуры позволяют выявить основные принципы построения структур «смешанных» полевых шпатов.

КАЛИЙ-НАТРОВЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

Пертитовая структура, характерная для многих K-Na полевых шпатов, была описана в разделе I на уровне примитивной модели, в которой непрерывный тетраэдрический каркас принимает облик, присущий то калиевым, то натровым полевым шпатам в чередующихся пластинках, что является следствием сегрегации каждого из двух катионов — K и Na. Вследствие того что к настоящему времени нам стали известны основные особенности занимающих ключевое положение полевошпатовых структур, а также благодаря результатам, полученным путем рентгенографических исследований K-Na полевых шпатов как в их природном состоянии, так и в условиях различной температурной обработки, стало возможным описать структуры этой серии более полно.

Высокотемпературные образцы образуют серию гомогенных структур, промежуточных между структурой моноклинного санидина и триклинного высокого альбита (Donnay, Donnay, 1952). Постепенное и непрерывное изменение симметрии начинается с составов, характеризующихся



Ф и г. 207.

а — рентгенограмма пертита. Каждый рефлекс от калиевого полевого шпата сопровождается группой рефлексов от натрового полевого шпата; *б* — рентгенограммы анортита (*б*-1) и лабрадора (*б*-2). Показаны рефлексы типа (*в*) и (*е*).

относительно высокой концентрацией Na при температурах, зависящих от состава (Laves, 1952).

Низкотемпературные образцы дают обычно грубые или тонкие пертитовые структуры. Эффект опалесценции лунных камней обусловлен их криптопертитовой структурой, выявляемой с помощью рентгенографического анализа. Ранние исследования Чао и Тейлора (Chao, Taylor, 1940) показали, что выпавшие из твердого раствора пластинки натрового полевого шпата находятся в сдвойникованном состоянии по альбитовому или периклиновому законам и что натровый полевой шпат иногда присутствует в пертитовых структурах в форме, идентичной с обычным (низкотемпературным) альбитом, а иногда в слегка измененной форме, близкой к высокому альбиту. Более детальные исследования позволили Лавесу (Laves, 1952) установить, что альбитовый тип двойникования присущ выпавшему из твердого раствора низкому альбиту, а периклиновый тип двойникования — выпавшему из твердого раствора высокому альбиту. Однако Смит и Мак-Кензи (Smith, MacKenzie, 1954) показали, что подобная закономерность не обязательна. Очень сложные дифракционные картины, получаемые в некоторых случаях от натровых полевых шпатов, являются, по мнению Лавеса (Laves, 1952), следствием напряжений, возникающих в результате распада твердого раствора. Смит и Мак-Кензи (Smith, MacKenzie, 1955) провели анализ подобных дифракционных картин, включая случаи, когда вмещающий калиевый полевой шпат присутствовал более чем в одной полиморфной модификации. Простейший пример такой картины приведен на фиг. 207, *а*. Работа Смита (Smith, 1961) позволила дать количественную интерпретацию теории напряжений, основанную на том факте, что две структуры точно соответствуют друг другу только в плоскости их срастания, но существенно отличаются в направлениях, перпендикулярных этой плоскости. Эта особенность была отмечена еще при более ранних исследованиях пертитов (Taylor, Darbyshire, Strunz, 1934).

Следует упомянуть также и о точном значении термина «анортоклаз»; этот вопрос был предметом длительной дискуссии (см. Laves, 1952). Согласно очень удобному и правильному с практической точки зрения определению Мак-Кензи и Смита (MacKenzie, Smith, 1956), анортоклазы соответствуют триклинным высокотемпературным гомогенным K-Na полевым шпатам с составом, более богатым Na, чем при соотношении $K_{1/3}$, $Na_{2/3}$.

КАЛИЙ-БАРИЕВЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

Единственное опубликованное к настоящему времени структурное исследование смешанных K-Ba полевых шпатов (Taylor, Darbyshire, Strunz, 1934) показало, что в изученных гиалофанах атомы Ba беспорядочно замещают вплоть до одной трети атомов K, причем такое замещение не сопровождается существенными изменениями размеров или ориентировки тетраэдрического каркаса калиевого полевого шпата. Это находится в полном соответствии с близкими размерами ионов Ba и K. Тем не менее повторное структурное исследование с привлечением более точных методов, уже проведенное для ряда полевых шпатов, несомненно, позволило бы выявить более детальные и интересные особенности структур этой серии.

Автор выражает глубокую признательность д-ру Гею за разрешение привести здесь результаты его еще неопубликованной и незаконченной работы, которая показала, что серия гиалофанов простирается вплоть

до составов, соответствующих замещению более чем половины атомов K атомами Ba, и что структура цельзиана, характеризующаяся 14 Å-ной осью c, проявляется для составов от чистого $BaAl_2Si_2O_8$ до составов, в которых одна четверть атомов Ba замещается атомами K. До сих пор не исследовано ни одного K-Ba полевого шпата, попадающего в разрыв между двумя сериями $K \rightarrow K_{1/2}Ba_{1/2}$ и $K_{1/4}Ba_{3/4} \rightarrow Ba$. Можно предположить, что этот разрыв в составах (при условии реальности его существования) будет характеризоваться совершенно иным упорядочением атомов Al и Si, чем в уже описанных случаях $KAlSi_3O_8$ и $BaAl_2Si_2O_8$. Как будет показано ниже, несколько сходная ситуация имеет место и в случае Na-Ca серии плагиоклазовых полевых шпатов. Необходимо провести дополнительную большую работу, особенно по изучению влияния нагревания на структуру. Только после этого можно будет полностью разобраться в структурах этого мало изученного раздела полевошпатового семейства.

НАТРИЙ-КАЛЬЦИЕВЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ (ПЛАГИОКЛАЗЫ)

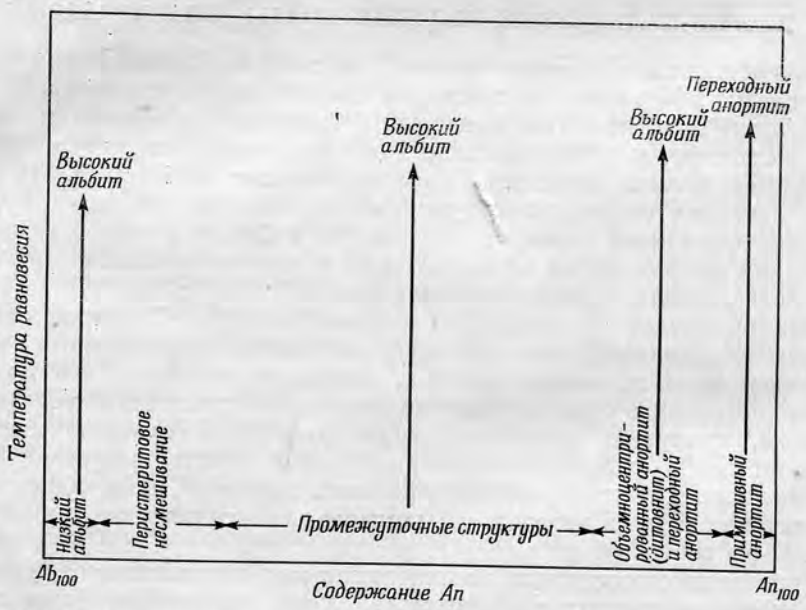
Плагиоклазовые полевые шпаты, в течение длительного времени считавшиеся классическим примером непрерывной изоморфной серии между ярко выраженными конечными членами — альбитом и анортитом,— включают, как теперь стало известно, группу структур, характеризующихся весьма сложными дифракционными картинами. В общем случае подобная сложность структуры обусловлена, по-видимому, приблизительно равными размерами атомов Na и Ca и полностью различным характером упорядочения атомов Al и Si в конечных членах этой серии. Последние характеризуются отношениями Al : Si 1 : 3 и 2 : 2, обусловленными различной валентностью атомов Na и Ca. С другой стороны, заметное постепенное изменение морфологических и физических свойств, сопровождающее изменение состава, отражает тот факт, что подобные физические характеристики представляют собой сглаженные усредненные величины, присущие отдельным структурам со значительно меньшими позиционными и ориентационными различиями, чем те, которые отличают в целом плагиоклазы от калиевых полевых шпатов. Таким образом, рассматриваемая серия в определенном смысле аналогична пертитовым структурам K-Na серии.

Проведены структурные исследования как низкотемпературных, так и высокотемпературных плагиоклазов. Хотя обсуждение фазовых диаграмм не входит в нашу задачу, все же следует обратить внимание на основную диаграмму, представленную на фиг. 208 и схематически представляющую области составов и температур, характерных для различных структур.

Высокотемпературные плагиоклазы. Дифракционные картины от высокотемпературных плагиоклазов, содержащих не более чем Ab_{5-10}, обнаруживают четкие рефлексы типа (a) и (b), характерные для дифракционных картин от примитивного анортита, и диффузные рефлексы (c), вытянутые в направлении b^*; рефлексы типа (d) отсутствуют. Количественный структурный анализ подобного «переходного анортита» к настоящему времени еще полностью не закончен, однако частичный анализ [проведенный с использованием рефлексов типа (a) и (b)] показал, что характер распределения атомов Al, Si в этом материале полностью аналогичен характеру распределения этих атомов в анортите и битовните (частное сообщение П. Х. Риббе).

За исключением так называемого моноклинного высокого альбита (см. ниже), все остальные высокотемпературные плагиоклазы дают дифракционные картины, характерные для триклинного высокотемпературного альбита и содержащие только рефлексы типа (*a*). Два структурных анализа примерно чистого альбита, Ab_{100}, результаты которых уже обсуждались в разделе II, свидетельствуют, что распределение атомов Al, Si либо полностью беспорядочно, либо почти полностью беспорядочно. Однако в обоих исследованиях была отмечена некоторая тенденция концентрации Al в положениях T_1 (0). Единственной другой изученной структурой высокого плагиоклаза является структура андезина с Линозы.

Андезин (высокотемпературная форма). Структурные данные, полученные Кемпстером (Kempster, 1957) в результате частичного анализа природного высокотемпературного андезина состава $Ab_{52}An_{48}$ с острова Линозы, Средиземное море, приведены в табл. 19. Параметры элементарной ячейки другого андезина, почти идентичного вышеупомянутому, даны в табл. 9.



Ф и г. 208. Схематическое распределение областей существования структур плагиоклазовой серии (Brown, Gay, 1958).

Размеры тетраэдров соответствуют следующей концентрации Al по тетраэдрическим положениям: T_1 (0) 0,56; T_1 (*m*) 0,28; T_2 (0) 0,27; T_2 (*m*) 0,34; общее содержание Al составляет 1,45, что близко соответствует значению 1,48, отвечающему составу образца. Таким образом, наблюдается заметная концентрация атомов Al в положении T_1 (0) за счет положений T_1 (*m*) и T_2 (0). Содержание Al в положении T_2 (*m*) отвечает полностью неупорядоченному распределению атомов Al, Si для данного состава. В случае подтверждения подобного характера заселения тетраэдров более полным структурным анализом можно будет считать, что в этом образце распределение атомов Al, Si примерно такое же, как и в упорядоченных натровых (и калиевых) полевых шпатах, где положение T_1 (0) характеризуется наибольшим содержанием Al. В свете этих

Таблица 19

Средние длины связей $T-O$ (Å) в олигоклазе и андезине (Линоза)

Минерал	$T_1(0)$	$T_1(m)$	$T_2(0)$	$T_2(m)$
Олигоклаз	1,682	1,634	1,632	1,652
Андезин	1,688	1,648	1,646	1,657

Координация атомов Na и Ca в олигоклазе и андезине (Линоза) (расстояния в Å)

Минерал	Na, Ca	O_{A_1}	O_{A_2}	O_B	O_C	O_D
Олигоклаз	положение 1	2,78; 2,46	2,40	2,52;	(3,00)	2,45; 2,77
	положение 2	2,41; 2,82	2,37	2,46; 2,94	2,86	2,51
Андезин	положение *i*	2,80; 2,42	2,35	2,51	(3,07)	2,44; 2,74
	положение *iv*	2,71; 2,57	2,37	2,51	(3,03)	2,37; 3,02
	положения *ii*, *iii*	2,34; 2,48	2,37	2,50; 2,73	2,62	2,52

Стандартное отклонение для связей $T-O$ в случае олигоклаза $< 0{,}02$ Å и, очевидно, близко к этому значению для андезина на данной стадии уточнения.

Для межатомных расстояний Na, Ca—O стандартные отклонения не подсчитаны, так как уточнение еще полностью не закончено.

особенностей структуры андезина упомянутая выше возможность незначительной концентрации атомов Al в положении T_1 (0) в высоком альбите приобретает большое значение. Тем не менее следует соблюдать определенную осторожность при интерпретации полученных значений, так как, во-первых, проведенный анализ является далеко не полным, а, во-вторых, исследованный образец андезина может не отвечать действительному высокотемпературному состоянию.

Катионы Na и Ca, входящие в структуру андезина в примерно равных количествах, занимают, в среднем беспорядочно, группу положений, соответствующих положениям, занимаемым четырьмя атомами Ca в структуре анортита.

Браун (Brown, 1960) установил существование моноклинного высокого альбита, причем он предположил (без каких-либо прямых обоснований), что подобная фаза характеризуется гораздо более полным беспорядком, чем триклинный высокий альбит. Моноклинный образец был приготовлен с помощью продолжительной температурной обработки триклинного высокого альбита. Трудно ожидать, что ликвидация незначительной степени Al, Si-упорядочения, предполагаемого для обоих изученных триклинных высоких альбитов, достаточна, чтобы вызвать необходимое изменение симметрии. Несомненно, возможны более сложные структурные модификации, однако для подтверждения их существования необходимо провести полный структурный анализ и сравнить его результаты с результатами точного структурного анализа альбита.

Ниже будет показано, что для интерпретации низкотемпературной структуры плагиоклаза используется модель, в которой субъячейки полевошпатовой структуры анортитового типа, т. е. субъячейки, построенные из чередующихся групп AlO_4 и SiO_4, образуют элементарную ячейку, слегка отличающуюся от анортитовой, но характеризующуюся сходным характером чередования атомов Al и Si. При использовании подобных моделей предполагается, что различные структурные нарушения могут вызвать исчезновение рефлексов всех типов, кроме типа (*a*), характерного для примитивного анортита.

Такие же положения кладутся в основу и при объяснении структуры высокого плагиоклаза. При этом предполагается, что «переходный анортит» представляет собой структуру, в которой сохраняется характер

чередования атомов Al и Si, а диффузность рефлексов (*c*) и исчезновение рефлексов (*d*) обусловлены нарушением структуры. Для составов с повышенным содержанием альбитового компонента, включая андезин с Линозы, элементарная ячейка альбитового типа представляет собой не что иное, как усредненную ячейку для доменной структуры, построенной из субъячеек анортитового типа. Это подтверждается расщеплением атомных положений для катионов Na, Ca. И наконец, в триклинном высоком альбите два положения Na′ и Na″, отстоящие один от другого на 0,65 Å, определяются слиянием двух пар катионных положений в структуре анортита в два одиночных положения. Постепенное уменьшение параметров решетки анортита отражает замещения Al на Si по мере замещения Ca на Na и связанное с этими замещениями неизбежное ослабление требования чередования атомов Al и Si в тетраэдрическом каркасе.

Вышеприведенное описание высоких плагиоклазов можно закончить следующим выводом: для этих структур известны лишь очень немногие данные, полученные с точностью, сравнимой с точностью анализа некоторых низкотемпературных полевых шпатов. Поэтому все возможные интерпретации известных к настоящему времени структурных данных должны носить лишь предварительный характер.

Низкотемпературные плагиоклазы. Рассмотрение этой группы полевошпатовых минералов удобнее всего начать с составов от Ab_{100} до $Ab_{75}An_{25}$, а затем перейти к составам от An_{100} до $An_{25}Ab_{75}$. Граница, проходящая по составу An_{25}, приблизительна и весьма условна и ни в коей мере не подразумевает наличия какого-либо разрыва в серии твердых растворов.

a. Интервал составов от Ab_{100} до $Ab_{75}An_{25}$. Учитывая постепенное замещение Na на Ca и Si на Al, можно ожидать, что структура низкого альбита останется стабильной в широком интервале составов. Однако в действительности этого не наблюдается. Так, низкие плагиоклазы состава от $Ab_{95}An_5$ до $Ab_{83}An_{17}$ дают дифракционные картины, соответствующие наличию в них двух фаз, одна из которых по размерам элементарной ячейки идентична низкому альбиту, а другая обладает элементарной ячейкой, отвечающей слегка искаженному олигоклазу приблизительного состава $Ab_{75}An_{25}$ (Laves, 1954, 1951; Gay, Smith, 1955; Brown, 1960). Изучен переход этих двух фаз в одну фазу при нагревании (Schneider, 1957), а также поразительный эффект опалесценции, связанный с этими несмешивающимися перистеритами (Schneider, 1957; Rubbe, 1960).

Рефлексы типа $\{0kl\}$ от наблюдаемых двух фаз на дифрактограммах совпадают; кроме того, неизвестны какие-либо примеры макроскопического разделения этих двух фаз. Таким образом, прорастание двух фаз является достаточно тесным и может рассматриваться как следствие определенной сегрегации катионов Na, Ca и Al, Si в пределах тетраэдрического каркаса, остающегося в основном непрерывным для обеих фаз. Характер получаемых дифракционных картин затрудняет непосредственный структурный анализ двух фаз. Однако можно предположить, что богатая Ab фаза обладает структурой низкого альбита, а богатая An фаза перистеритов, как это будет показано ниже, характеризуется, по всей вероятности, расположением атомов, присущим олигоклазу. Взаимное влияние друг на друга двух сосуществующих структур должно отразиться в незначительных искажениях обеих структур. Тем не менее этот эффект даже для олигоклаза проявляется лишь в незначительной степени и почти совсем незаметен для низкого альбита.

О л и г о к л а з. Уорринг (Warring, 1961) провел полное структурное исследование низкотемпературного олигоклаза состава $Ab_{74}An_{22}Or_4$, результаты которого представлены в табл. 19.

Размеры тетраэдров соответствуют (фиг. 204) следующим концентрациям Al в тетраэдрических положениях: T_1 (0) 0,52; T_1 (*m*) 0,18; T_2 (0) 0,16; T_2 (*m*) 0,31; общее содержание Al, равное 1,17, находится в точном соответствии с составом образца. Точность двумерного анализа вполне достаточна для надежного определения концентрации Al в положениях T_1 (0), однако вопрос о слегка повышенном содержании Al в положении T_2 (*m*) остается открытым; концентрация Al в 0,31 отвечает беспорядочному распределению атомов Al, Si для образца данного состава.

В первом приближении можно считать, что катионы Na и Ca занимают два положения, обозначенные в табл. 19 через 1 и 2, причем бо́льшая рассеивающая способность отвечает положению 2. Дальнейшее уточнение структуры показало, что положение 2 распадается на три различных положения, близких к положению атома Ca (000) в анортите, в то время как положение 1 заменяет три других положения атомов Ca в анортите.

Важность проведения структурного анализа олигоклаза не вызывает сомнения. По характеру распределения атомов Al, Si этот образец близок к низкому альбиту, хотя концентрация Al в T_1 (0) в случае олигоклаза выражена менее ярко. тогда как расщепленные положения для атомов Na, Ca близко соответствуют средней структуре из доменов, обладающих анортитовым типом структуры. Элементарная ячейка подобного олигоклаза, таким образом, очень близка к элементарной ячейке низкого альбита не только по размерам параметров, но также по характеру распределения тетраэдров AlO_4 и SiO_4 в каркасе структуры. В соответствии с этим следует ожидать, что олигоклаз может давать тесные срастания с альбитом, как и в случае перистеритов. С другой стороны, структура отдельного домена, несмотря на сохранение характера замещения Al на Si, присущего элементарной ячейке анортитового типа, существенно отличается от структуры низкого альбита, что и обусловливает перистеритовое несмешивание в области двух фаз.

Структура олигоклаза весьма близка к структуре андезина как по характеру распределения атомов Al, Si, так и в отношении расщепленных положений атомов Na, Ca. И хотя концентрация Al в положениях T_1 (0) более ярко выражена в олигоклазе, подобное близкое соответствие между низкотемпературными и высокотемпературными полевыми шпатами кажется несколько необычным.

б. Интервал составов от An_{100} до $An_{25}Ab_{75}$. Структура примитивного анортита, характерная для An_{100}, сохраняется лишь до определенного предела замещений Ca и Al на Na и Si, после которого дальнейшие замещения приводят к исчезновению рефлексов типа (*c*) и (*d*). Для низкотемпературных битовнитов примерного состава An_{75} — An_{80} характерна структура «объемноцентрированного анортита» с дифракционной картиной, содержащей рефлексы только типа (*a*) и (*b*). При дальнейшем замещении An на Ab вплоть до составов An_{30} — An_{25} наблюдаются более сложные дифракционные картины, характерные для промежуточных плагиоклазов.

Б и т о в н и т (о б ъ е м н о ц е н т р и р о в а н н ы й а н о р т и т). Понимание различий между примитивным и объемноцентрированным анортитом необходимо для уяснения природы всей сложной серии низкотемпературных плагиоклазов. В связи с этим автор благодарит м-ра

С. Г. Флита (Fleet, 1961) за разрешение опубликовать результаты недавно законченного высокоточного трехмерного анализа, завершившего более ранние исследования Чандрасекхара (Chandrasekhar, 1957), проведенные на том же материале. В качестве образца для исследования в обоих случаях использовался битовнит состава $An_{80}Ab_{20}$ с параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 9.

Строгое уточнение структуры битовнита, осуществленное с использованием рефлексов типа (*a*) и (*b*) (других рефлексов дифракционная картина не содержала), позволило получить среднюю структуру битовнита, в которой атомы Na, Ca расщепляются по двум положениям, близким к положениям атомов Ca в анортите, в то время как атомы *T* и O обнаруживают анизотропный эффект, обусловленный скорее расщеплением атома по двум положениям, чем аномальным тепловым колебанием. Следовательно, из довольно большого числа возможных структур необходимо выбрать одну, которая была бы построена из подобных расщепленных полуатомов (*T* и O). Выбранная таким образом структура весьма близка к структуре примитивного анортита. Этот выбор согласуется с идеей о непрерывном структурном изменении, происходящем при замещении Ca, Al на Na, Si по мере перехода от An_{100} к An_{80}. Тот факт, что тетраэдрические группы в подобной структуре почти совершенны по форме (как в примитивном анортите), подтверждает правильность выбора. При этом, конечно, предполагается, что такая истинно примитивная структура может существовать для битовнита только в том случае, когда структурные нарушения благоприятствуют объемноцентрированности, так чтобы рефлексы типа (*c*) и (*d*) в дифракционной картине не наблюдались.

Средние длины тетраэдрических связей в структуре битовнита приведены в табл. 16, а координация атомов Na,Ca представлена в табл. 18.

Тетраэдры структуры распадаются на две группы, одна из которых включает маленькие тетраэдры со средней длиной связи *T* — O, равной 1,617 Å, а другая большие тетраэдры со средней длиной связи *T* — O, равной 1,731 Å, что соответствует (фиг. 204) содержанию в них Al 0,05 и 0,87; общее содержание Al 0,92 хорошо согласуется с содержанием 1,80 Al на четыре тетраэдра для состава An_{80}. Маленькие тетраэдры примитивного анортита остаются маленькими и в битовните. То же справедливо и для больших тетраэдров, так что характер чередования алюминиевых и кремниевых тетраэдров одинаков для обеих структур. В обеих структурах маленькие тетраэдры одинаковы по размеру и почти целиком заселены чистым Si; однако все средние длины связей в больших тетраэдрах в битовните короче, чем в примитивном анортите, в соответствии с повышенной концентрацией атомов Si в этих тетраэдрах битовнита. Интересно отметить, что характер искажений отдельных тетраэдров в битовните в основном такой же, как и в примитивном анортите (см. Chandrasekhar, 1957; Fleet, 1961).

Окружение ионов Na, Ca в битовните в основном сходно с их окружением в примитивном анортите и характеризуется следующей особенностью: в битовните два из четырех положений, а именно (000) и (*zi* 0), обладают шестерной координацией, в то время как положения (0*ic*) и (*z*0*c*) сохраняют семерную координацию. Следовательно, можно считать, что маленькие атомы Na концентрируются в основном в двух первых положениях; это подтверждается формой и высотой пика электронной плотности. Незначительная тенденция к образованию шестерной координации атомами, находящимися в этом положении в примитивном анор-

тите, может быть более или менее существенной для группы, которая в любом случае имеет неправильную форму.

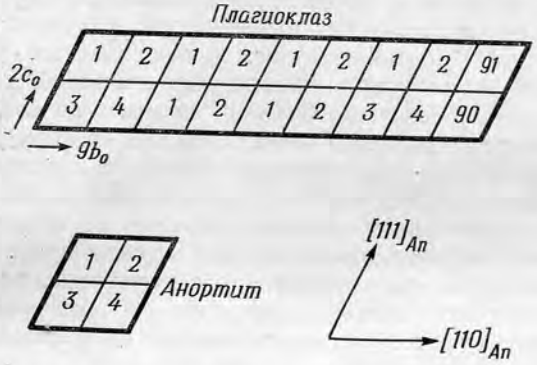
Промежуточные (низкотемпературные) плагиоклазы. Вслед за установлением удвоенной оси *c* в анортите (Taylor, Darbyshire, Strunz, 1934) была открыта еще одна особенность, проявляющаяся на дифракционных картинах низкотемпературных плагиоклазов состава от Ab_{50} An_{50} до $Ab_{30}An_{70}$ (приблизительно), а именно расщепление рефлексов, лежащих на нечетных слоевых линиях, на рентгенограммах качания вокруг оси *c* анортита на пары рефлексов, располагающихся на симметрично смещенных слоевых линиях на аналогичных рентгенограммах, полученных, например, для лабрадора. Простейший пример приведен на фиг. 207, *б*.

В последние годы благодаря главным образом работам Гея и его соавторов (Bown, Gay, 1958) получено большое количество данных о подобных и других особенностях дифракционных картин от «промежуточных плагиоклазов». Проведенные исследования послужили основой для предложенной Мегоу (Megaw, 1960, 1961) модели структуры плагиоклаза, которая позволяет дать вполне удовлетворительное качественное объяснение всем особенностям дифракционных картин с точки зрения ошибок в упаковке в сложной структуре с большой элементарной ячейкой, тесно связанной с элементарной ячейкой анортита. К сожалению, недостаток места не позволяет уделить больше внимания характерным особенностям дифракционных картин и природе предлагаемой структурной модели.

Рефлексы, отмечаемые для (примитивного) анортита, распадаются на четыре группы: (*a*), (*b*), (*c*) и (*d*), в соответствии с их индексами, относящимися к элементарной ячейке с 14 Å-ной осью *c*. Для промежуточных плагиоклазов наблюдаются аномалии интенсивностей для рефлексов двух типов: (*e*) и (*f*). Рефлексы типа (*e*) группируются в пары располагающиеся поблизости от рефлексов (*b*), характерных для анортита, причем средняя интенсивность этих рефлексов сравнима с интенсивностью рефлексов (*b*), которые они заменяют. Иными словами, рефлексы (*e*) представляют собой расщепленные рефлексы (*b*). Для составов от An_{75}, где эти рефлексы впервые появляются вместо рефлексов (*b*), до составов примерно An_{50} эти рефлексы являются довольно четкими; с увеличением содержания альбитового компонента после Ab_{50} они становятся все более размытыми и диффузными. Рефлексы типа (*f*) также наблюдаются в виде пар, которые располагаются вблизи рефлексов типа (*a*); их смещения просто связаны со смещениями рефлексов типа (*e*). Рефлексы типа (*f*) отмечаются только для составов от An_{75} (где они могут быть достаточно четкими) до An_{50}. С возрастанием содержания альбитового компонента они становятся более слабыми, но всегда остаются четкими. Для того же интервала составов (An_{75} — An_{50}) наблюдаются рефлексы типа (*c*), правда, очень размытые, однако рефлексы типа (*d*) полностью отсутствуют. С изменением состава полевого шпата положение рефлексов типа (*e*) и (*f*) меняется постепенно. По мере нагревания образцов полевых шпатов рефлексы (*e*) и (*f*) становятся слабее и исчезают полностью примерно при 950° С, однако диффузные рефлексы (*c*) не изменяются и при более высоких температурах (~1200°); затем и они исчезают, в результате чего на рентгенограммах остаются только рефлексы типа (*a*), обусловленные структурой, основанной на элементарной ячейке альбитового типа с $c \sim 7$ Å.

Модель структуры промежуточного плагиоклаза основывается на элементарной ячейке идеального плагиоклаза, ограниченной ребрами a_0, $9b_0$, $2c_0$, где $a_0 = a$, $b_0 = {}^1/_2\ (a + b)$, $c_0 = {}^3/_2\ a + {}^1/_2\ b + c$, причем a, b и c — обычные оси элементарной ячейки альбита, а a_0, b_0 и c_0 — экви-

валентные оси элементарной ячейки примитивного альбита. На фиг. 209 представлены идеальная элементарная ячейка плагиоклаза и элементарная ячейка анортита; при этом субъячейки, обозначенные для случая анортита через 1, 2 и 3 и 4, приблизительно, но не полностью идентичны. Каждая из них весьма сходна с примитивной элементарной ячейкой альбита с ребрами a_0, b_0, c_0. Особенности наблюдаемых дифракционных картин от промежуточных плагиоклазов могут быть объяснены на основе элементарной ячейки идеального плагиоклаза с дополнительным учетом



Фиг. 209. Сравнение элементарной ячейки структуры плагиоклаза и элементарной ячейки структуры анортита.

ошибок в упаковке, имеющих место в направлениях, параллельных плоскости $(100)_0$, $(001)_0$ и $(010)_0$ и характеризующихся специфическим вектором расщепления. Вероятность существования этих ошибок упаковки может быть связана определенным образом с изменениями в составе полевого шпата. Анализ фиг. 209 показывает, что структура идеального плагиоклаза очень близка к структуре анортита в отношении 16 из составляющих ее 18 субъячеек. Остальные 2 субъячейки, обозначенные через 90 и 91, играют роль «связующих ячеек» и отличаются от ячеек типа 1, 2, 3 и 4 тем, что они совершенно не содержат групп AlO_4 и имеют только группы SiO_4. Состав, отвечающий подобной элементарной ячейке идеального плагиоклаза с осями a_0, $9b_0$, $2c_0$, равен $Ab_{22}\,An_{78}$, что соответствует несколько неопределенному составу, при котором на смену рефлексам типа (*b*) появляются рефлексы типа (*e*).

На основе подобной дефектной структуры довольно трудно осуществлять математическую трактовку наблюдаемых дифракционных картин. Однако теория, предложенная Мегоу (Megaw, 1960, 1961), дает вполне удовлетворительное качественное объяснение положениям, интенсивностям и ширине всех наблюдаемых рефлексов при их изменении в зависимости от состава в пределах составов от An_{80} до An_{25} и в результате эффектов, обусловленных температурной обработкой.

Таким образом, нами дана достаточно ясная интерпретация последовательности сложных структур, характерных для серии низкого плагиоклаза. Примитивный анортит представляет собой полностью упорядоченную структуру, характеризующуюся расположением атомов Ca в определенных позициях и полностью упорядоченным распределением атомов Al, Si. Можно считать, что она построена из четырех субъячеек, каждая из которых близка к элементарной ячейке альбита, причем все субъячейки близки друг к другу, но не полностью идентичны. Рефлексы

типа (*a*) соответствуют средней альбитоподобной структуре, в то время как рефлексы типов (*b*), (*c*) и (*d*) выявляют различия, отличающие одну субъячейку от другой. По мере того как Si и Na в битовнитах замещают Al и Ca, вышеописанная примитивная структура слегка изменяется по своим размерам и переходит в другую, очень сходную с первоначальной примитивную структуру, никогда не наблюдавшуюся в чистом виде и построенную из дефектных доменов. Подобная структура характеризуется дифракционной картиной, отвечающей объемноцентрированной элементарной ячейке. Эта структура, будучи дефектной, должна характеризоваться понижением напряжений, возникающих при замещениях различных атомов в структуре, стабильной для состава чистого $CaAl_2Si_2O_8$. Если такие замещения продолжаются далеко за пределы состава An_{75}, то данный тип структуры на определенном этапе внезапно становится неустойчивым и заменяется на иную структуру с элементарной ячейкой идеального плагиоклаза. Образующаяся структура содержит 16 субъячеек альбитового типа и две связующие ячейки; и в этом случае структура проявляется в виде той или иной дефектной разновидности, причем природа дефектов определяется степенью замещения Ca, Al на Na, Si в пределах составов от An_{75} до An_{25} (приблизительно). Подобная структура в свою очередь становится неустойчивой при содержании анортитового компонента, соответствующем An_{25}, после чего в перистеритовой двухфазовой области впервые возникает новая структура низкого альбита. Эта структура отличается от структуры идеального плагиоклаза как параметрами элементарной ячейки, так и доменами, в которых атомы натрия занимают несколько иные положения, чем в анортите, а также схемой Al, Si-упорядочения, существенно отличающейся от схемы, характерной для анортита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вышеприведенный обзор этой группы структур позволяет выявить внутри них определенные неизученные области, требующие особого внимания. Так, в случае калиевых полевых шпатов нельзя сказать ничего определенного о структуре адуляра, так как для типичного образца этого полевого шпата еще не проведено полного структурного исследования. Опубликовано (Laves, 1950, 1952) огромное количество качественных данных по структурам полевых шпатов, а также сведений об особенностях, отличающих одну полевошпатовую структуру от другой. В настоящее время ученые с нетерпением ожидают опубликования результатов высокоточного трехмерного анализа низкого альбита. Было бы весьма интересно получить фактические данные, сравнимые по точности с данными анализа низкого альбита, о структуре моноклинного высокого альбита, которая уже упоминалась нами ранее (Brown, 1960). Следует ожидать, что уточнение структуры высокотемпературного плагиоклаза—андезина (с Линозы) прольет свет на природу взаимосвязи всех высокотемпературных плагиоклазов с высоким альбитом и переходным анортитом. Остается открытым вопрос о том, можно ли провести детальный анализ структуры высокого альбита на основе четких рефлексов (*a*) и (*b*) и диффузных рефлексов (*c*). Систематическое исследование калий-бариевых структур, проводящееся в настоящее время, может привести к весьма интересным выводам относительно структур этой серии.

Очень мало было сказано относительно фазовой диаграммы полевошпатовой системы, однако структурные и термодинамические иссле-

дования позволяют установить многие основные особенности этой диаграммы и дать им определенное объяснение.

В заключение следует указать, что точные структурные исследования полевых шпатов позволили решить некоторые более широкие вопросы. Были развиты новые представления о природе порядка и беспорядка в структурах, существенно отличающиеся от представлений, обычно берущихся за основу при изучении структур простых сплавов. Проведенные исследования выявили значение дефектов в структурах полевых шпатов, а также природу и особенности доменного строения, лежащего в основе этих минералов. Несомненно, расшифровка дифракционных картин от разнообразных минералов будет в последующем все чаще требовать применения представлений, развитых впервые в процессе анализа структур полевых шпатов.

ДОПОЛНЕНИЕ (ЯНВАРЬ 1963)

Санидин. Дальнейшее уточнение этой структуры (Риббе, частное сообщение) показало необходимость лишь очень незначительных изменений в положениях атомов и межатомных расстояний, что не отразилось на описании структуры, приведенном в тексте.

Альбит. Законченный к настоящему времени трехмерный анализ низкого и высокого альбита (Ferguson, Ribbe, Traill, Taylor, в печати) обнаружил небольшие изменения в положениях атомов T и O, которые привели к приведенным ниже новым значениям для средних длин связей T — O и для содержания алюминия в положениях T (ср. табл. 12 и стр. 313, 314, 316). Важность полученных этими авторами результатов будет обсуждена в дальнейших публикациях.

		T_1 (0)	T_1 (m)	T_2 (0)	T_2 (m)
Низкий альбит	Средняя длина связи T—O (Å)	1,744	1,611	1,614	1,613
	Содержание Al	0,96	0,00	0,03	0,02 всего 1,01 Al
Высокий альбит	Средняя длина связи T—O (Å)	1,650	1,648	1,638	1,641
	Содержание Al	0,29	0,27	0,20	0,22 всего 0,98 Al

Подсчет содержания Al проводился на основании кривой фиг. 204. Использовался тот же самый образец, что и в исследовании Фергюсона с соавторами (Ferguson, Traill, Taylor, 1958); измерения осуществлялись при комнатной температуре.

Трехмерный анализ включал полное исследование характера распределения атома Na с последующей проверкой и уточнением эффективных удлинений этого атома в обоих образцах.

Так, для низкого альбита [ср. табл. 14, низкий альбит (1, *б*)]

> атом Na может быть расщеплен на две половинки по положениям, разрешенным на 0,36 Å вдоль направления удлинения, расположенного под углом 80° к a, 35° к b и 130° к c, причем каждая половина атома характеризуется $B \sim 1{,}4$ Å^2 (изотропное);

и для высокого альбита [ср. табл. 14, высокий альбит (1)]

> положения Na′ и Na″ разрешены на 0,61 Å в направлении удлинения, расположенного под углом 70° к a, 40° к b и 135° к c; $B \sim 2{,}0$ Å^2 для каждой половины атома.

Наблюдаются лишь незначительные изменения в координационном окружении атомов Na как в низком, так и в высоком альбите (ср. табл. 13; общий характер координационного окружения остался, конечно, неизменным).

ЛИТЕРАТУРА

Bailey S. W., 1954. Ph. D. Thesis, Cambridge.
Bailey S. W., Taylor W. H., 1955. Acta Cryst., 8, 621.
Bown M. G., Gay P., 1958. Zeits. Krist., **111**, 1.
Bragg W. L., 1937. Atomic Structure of Minerals, Cornell University Press.
Brown B. E., Bailey S. W., 1961. Abstract of paper presented to Geol. Soc. Am. Nov. 1961; *Bailey S. W.*, 1961, priv. comm.
Brown W. L., 1960. Zeits. Krist., **113**, 297.
Chandrasekhar S., 1957. Ph. D. Thesis, Cambridge.
Chao S. H., Smare D. L., Taylor W. H., 1939. Mineral. Mag., **25**, 338.
Chao S. H., Hargreaves A., Taylor W. H., 1940. Mineral. Mag., **25**, 498.
Chao S. H., Taylor W. H., 1940. Proc. Roy. Soc., Ser. A, **174**, 57.
Chao S. H., Taylor W. H., 1940. Proc. Roy. Soc., Ser. A, **176**, 76.
Clark J. R., Appleman D. E., 1960. Science, **132**, 1837.
Cole W. F., Sörum H., Kennard O., 1949. Acta Cryst., **2**, 280.
Cole W. F., Sörum H., Taylor W. H., 1951. Acta Cryst., **4**, 20.
De Vore G. V., 1956. Journ. Geol. Chicago, **64**, 31.
Donnay G., Donnay J. D. H., 1952. Am. Journ. Sci., Bowen vol., 115.
Ferguson R. B., Traill R. J., Taylor W. H., 1958. Acta Cryst., **11**, 331.
Fleet S. G., 1961. Ph. D. Thesis, Cambridge.
Gay P., Smith J. V., 1955. Acta Cryst., 8, 64.
Gay P., 1956. Acta Cryst., **9**, 474.
Goldsmith J. R., Laves F., 1954. Geochimica Acta, **6**, 100.
Hadding A., 1921. Lunds Univ. Arsskr., **17**, 1.
Hewlett C. G., 1959. Bull. Geol. Soc. Am., **70**, 511.
Jones J. B., Taylor W. H., 1961. Acta Cryst., **14**, 443.
Kempster C. J. E., 1957. Ph. D. Thesis, Cambridge.
Kôzu S., Suzuki M., 1921. Sci. Rep. Tohoku, **1**, 19.
Laves F., 1950. Journ. Geol., Chicago, 58, 548.
Laves F., 1951. A. C. A. Meeting, Washington (Abstract).
Laves F., 1951. Journ. Geol., Chicago, 59, 510.
Laves F., 1952. Journ. Geol., Chicago, **60**, 549.
Laves F., 1954. Journ. Geol., Chicago, **62**, 409.
Gay P., Smith J. V., 1955. Acta Cryst., 8, 64.
Machatschki F., 1928. Centr. Min., No. 3, 97.
MacKenzie W. S., 1954. Mineral. Mag., **30**, 354.
MacKenzie W. S., Smith J. V., 1956. Am. Mineral., **41**, 405.
Megaw H. D., 1956. Acta Cryst., **9**, 56.
Megaw H. D., 1959. Mineral. Mag., **32**, 226.
Megaw H. D., 1960. Proc. Roy. Soc., Ser. A, **259**, 59; 1960, **259**, 159; 1960, **259**, 184.
Megaw H. D., 1961. Cursillos y Conferencias, 8, 143.
Megaw H. D., Kempster C. J. E., Radoslovich E. W., 1962. Acta Cryst., **15**, 1017.
Newnham R. E., Megaw H. D., 1960. Acta Cryst., **13**, 303.
Ribbe P. H., Частное сообщение.
Ribbe P. H., 1960. Am. Mineral., 45, 626.
Schneider T. R., 1957. Zeits. Krist., **109**, 245.
Smith J. V., 1954. Acta Cryst., **7**, 479.
Smith J. V., MacKenzie W. S., 1954. Acta Cryst., **7**, 380.
Smith J. V., MacKenzie W. S., 1955. Am. Mineral., **40**, 733.
Smith J. V., 1961. Am. Mineral., **46**, 1489.
Spencer E., 1930. Mineral. Mag., **22**, 291.
Spencer E., 1937. Mineral. Mag., **24**, 453.
Taylor W. H., 1933. Zeits. Krist., 85, 425.
Taylor W. H., Darbyshire J. A., Strunz H., 1934. Zeits. Krist., **87**, 464.
Taylor W. H., Chao S. H., 1940. Proc. Roy. Soc., Ser. A, **176**, 76.
Waring J. R. S., 1961. Ph. D. Thesis, Cambridge.
Williams P. P., 1961. Ph. D. Thesis, Cambridge.

ГЛАВА 15

Каркасные силикаты: цеолиты и другие минералы

В настоящей главе рассматриваются структуры, построенные из тетраэдрических групп, состоящих из атомов кислорода, окружающих атомы кремния и алюминия. Все тетраэдрические группы имеют общие вершины. Таким образом, каркас характеризуется составом $(Si, Al)O_2$. К этому типу относятся и полевые шпаты, однако благодаря их большому значению они рассматриваются в отдельной главе. Структуры, описанные здесь, более открыты, чем структуры полевых шпатов. Самыми важными представителями этого класса являются цеолиты. Для цеолитов характерно наличие слабо связанной воды, которая удаляется при нагревании кристаллов и вновь появляется при их увлажнении. После удаления воды ее место может быть занято другими группами молекул, например атмосферными газами, аммиаком или спиртом. Сродство дегидратированной структуры к воде или к другим соединениям находит выражение в значительном выделении тепла, сопровождающем их абсорбцию.

Природа структур цеолитов объясняет их характерные свойства. Губчатый каркас содержит большие пустоты, связанные друг с другом отверстиями, или «окнами», которые обеспечивают переход молекул воды или других групп из одной полости в другую. Например, отверстие общего типа окружено восьмичленным кольцом из тетраэдров. Как будет видно из последующего детального описания структур, существует тесная связь между размером группы, которая может диффундировать через структуру, и размером отверстий, или «бутылочных горлышек», через которые группы проталкиваются при перемещении из одной полости в другую. Важно также, как связаны между собой полости. Описанные свойства кристаллов цеолитов невозможно полностью объяснить присутствием параллельных, не связанных один с другим каналов, так как подобная система неэффективна вследствие блокировки какими-либо несовершенствами в структуре. Диффузия становится возможной при связи полостей в слои или по всем трем направлениям, поскольку в этом случае можно найти несколько путей в обход блокирующего дефекта. Свойство цеолитов пропускать через структуру группы, размеры которых меньше некоторого предела, и задерживать группы большего размера позволило назвать их молекулярными ситами.

Полости структуры содержат положительные ионы, главным образом щелочные ионы и ион кальция, заряд которых, как и в полевых шпатах, нейтрализует отрицательный заряд каркаса. Другая характерная особенность многих структур — легкость, с которой происходит обмен основными катионами. Натрий, например, может замещаться кальцием, и наоборот. Примером такого процесса служит хорошо известная операция смягчения воды путем пермутирования. Натрий в анальциме может быть замещен серебром. Минерал эдингтонит содержит барий, который

замещается таллием, серебром или натрием, если кристалл поместить в раствор, содержащий эти ионы. Размер способного к обмену катиона зависит также от размеров каналов в структуре. Баррер и Мейер (Barrer, Meier, 1958) приводят следующий список ионов, способных заместить натрий:

Минерал	Ионы, замещающие Na	Ионы, не замещающие Na
Ультрамарин	K	Cs
Анальцим	Rb	Cs
Основной канкринит	Rb	Cs
Шабазит	Cs	$N(CH_3)_4$
Фоязит	$N(CH_3)_4$	$N(C_2H_5)_4$

Тетраэдрический каркас обычно бывает столь жестким, что при обмене отдельный кристалл сохраняет свою форму. Однако поведение цеолитов зависит от обратимой гидратации. Наблюдается полная серия переходов от структур, в которых отсутствуют значительные разрушения (шабазит), до существенно нарушенных структур (стильбит и ломонтит). Симметрия цеолитов, как и полевых шпатов, определяется степенью упорядоченности Si и Al в каркасе.

Структуры цеолитов можно сравнить с трехмерными кружевными рисунками, составленными из четырех-, пяти-, шести- восьми- и двенадцатичленных колец тетраэдров. Структуры можно разделить на группы, различающиеся способом сочленения этих колец.

Анальцим и родственные структуры
Группа шабазита
Группа натролита
Группа гармотома — филлипсита
Группа морденита

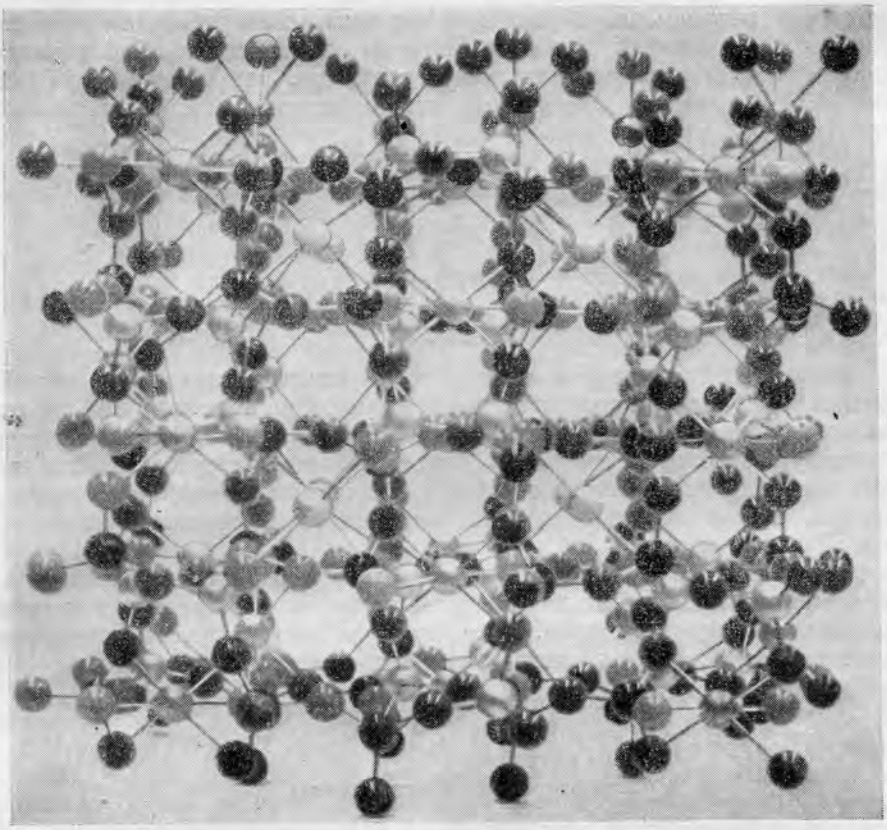
Кроме цеолитов, содержащих воду, существуют и другие структуры с тетраэдрическими каркасами, которые удобно рассматривать вместе с цеолитами, а именно ультрамарин, содалит и нозеан. Присутствующие в них пустоты содержат такие группы, как Cl_2, SO_4, S_2, связанные с катионами.

I. ЦЕОЛИТЫ

АНАЛЬЦИМ И ДРУГИЕ КУБИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ

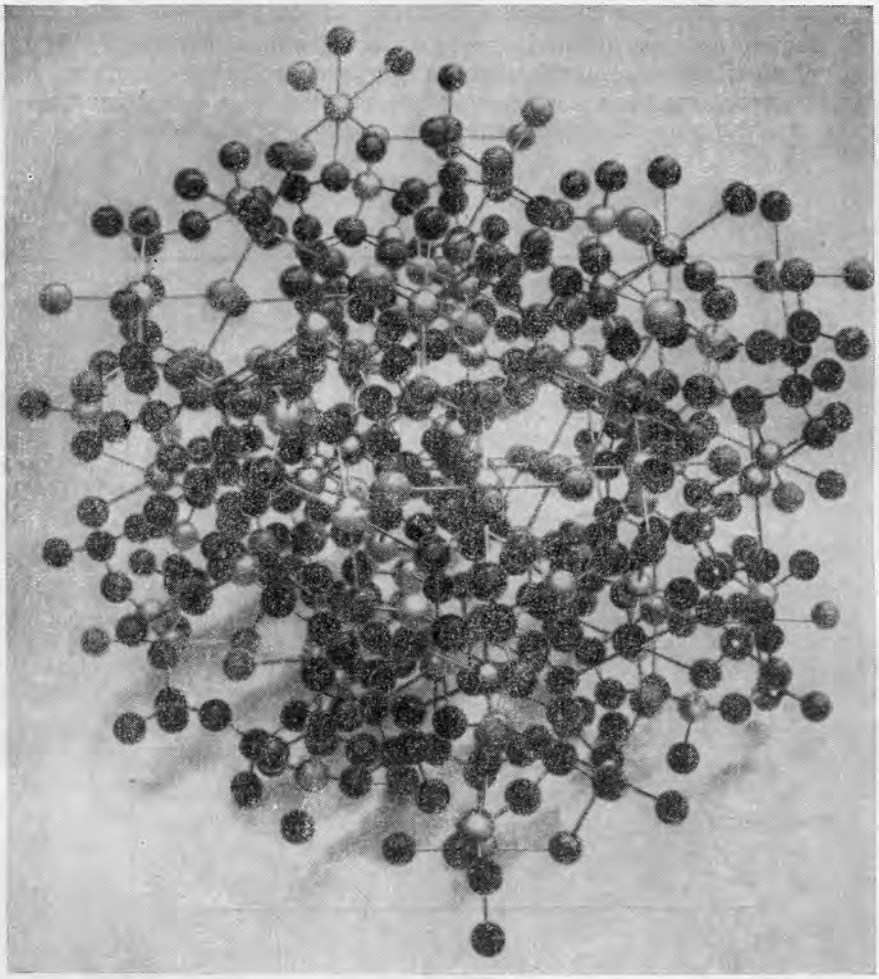
Анальцим, $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$. Структура анальцима впервые была определена Тейлором (Taylor, 1930). При изучении структуры были выявлены некоторые новые интересные особенности, характерные, как это было установлено впоследствии, для многих силикатных структур. Кристаллы обладают видимой голоэдрической кубической симметрией, однако существование в большинстве случаев слабого двупреломления свидетельствует о полисинтетическом двойниковании структуры с более низкой симметрией, хотя и очень близкой к кубической симметрии, установленной первоначально Тейлором.

Анальцим, $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ — Кубический
$O_h^{10} = Ia3d$ — a 13,7 Å
$Z = 16$



Фиг. 210. Структура анальцима, наблюдаемая вдоль [100].
На четверных инверсионных осях в четырех каналах по вершинам квадрата можно видеть атомы натрия (наиболее темные шары).

Вследствие большого числа элементов симметрии кубической пространственной группы, которые, например, размножают один характеристичный атом кислорода на 96 атомов элементарной ячейки, довольно трудно изобразить структуру анальцима на рисунке. Представление о сложности структуры можно получить при анализе фиг. 210 и 211. На фиг. 212 представлена схематическая структура анальцима. На рисунке изображена верхняя половина элементарного куба; нижняя половина связана с верхней центром симметрии, находящимся в центре элементарного куба. Для ясности не показаны атомы кислорода, а атомы (Si, Al) соединены отрезками прямых линий. Атомы кислорода, по четыре окружающие каждый тетраэдр (Si, Al), находятся приблизительно в средних точках этих отрезков. Хорошо видно, что структура представляет собой систему четырехчленных и шестичленных тетраэдров, связанных друг с другом в трехмерный каркас. В каркасе встречаются также и восьмичленные кольца; одно из них отмечено белыми точками на фиг. 211. Четырехчленные кольца располагаются вокруг четверных инверсионных осей, изображенных на рисунке. Тройные оси не пересекаются, как в пирите (фиг. 47). Таким образом, в каждом кубе со стороной $a/2$ имеется только одна подобная ось. Тройные оси проходят через шестичленные кольца.



Фиг. 211. Структура анальцима, наблюдаемая вдоль [111], показывает расположение каналов вдоль тройных осей.

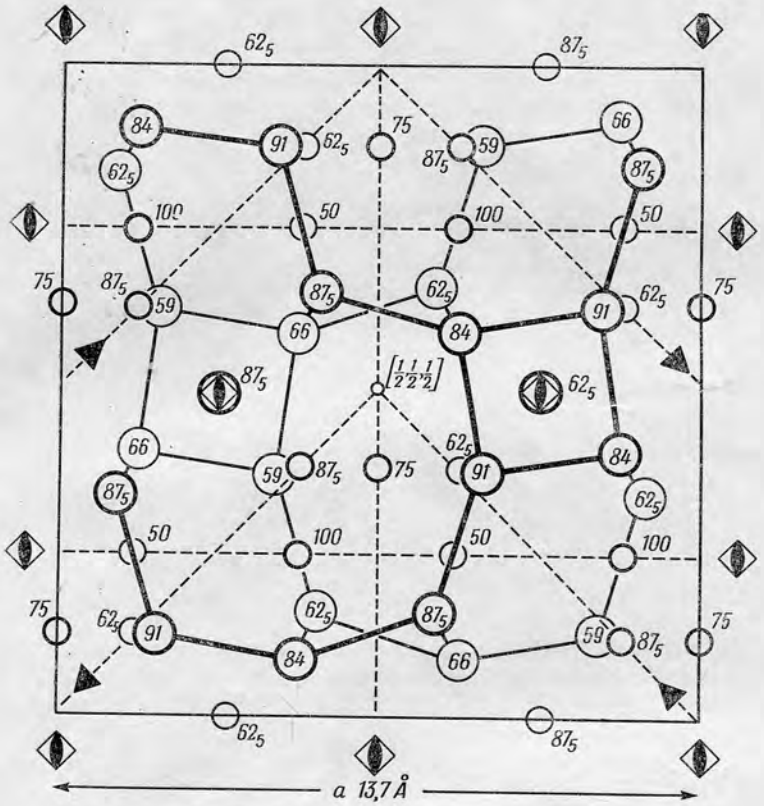
Видны три канала: два слева, один над другим; каждый канал содержит по две молекулы воды. В канале справа в центре находится пять таких молекул. Кольцо из восьми тетраэдров внизу с правой стороны помечено белыми точками.

На фиг. 213 изображено центральное кольцо из шести звеньев. Оно выделено для демонстрации способа связи четырехчленных колец с шестичленными.

На фиг. 214 показана тройная ось, проходящая от одной вершины элементарного куба к другой вдоль канала, окруженного шестичленными кольцами. Преимущественно вдоль таких каналов и происходит дегидратация и обмен основаниями.

Атомы натрия расположены в специальных положениях (на высотах 50, 75 и 100) на четверных инверсионных осях, где они окружены четырьмя атомами кислорода и двумя молекулами воды. Молекулы воды находятся в специальных положениях (на высотах 12,5; 37,5; 62,5; 87,5) на тройных осях в каналах (фиг. 212). На фиг. 211, где дано изображение структуры вдоль [111], можно видеть три таких канала, содержащих по 2, 2

и 5 молекул воды соответственно. 48 атомов Si,Al расположены в элементарной ячейке на каждой из 48 двойных осей, параллельных [110], [1$\bar{1}$0] и т. д. Таким образом, вся сложная структура определяется только четырьмя параметрами: тремя для атомов кислорода в общих положениях и одним для атомов Si, Al на двойных осях.

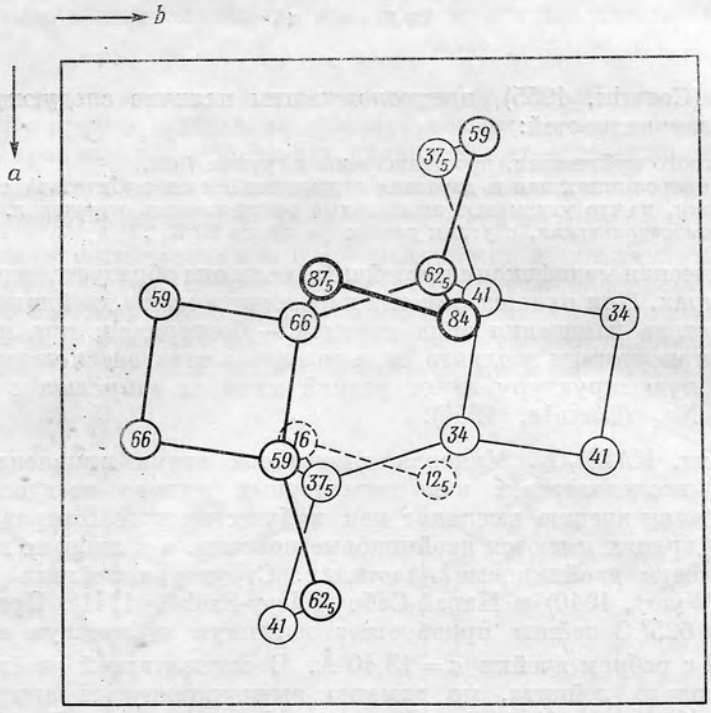


Ф и г. 212. Структура анальцима, $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$.

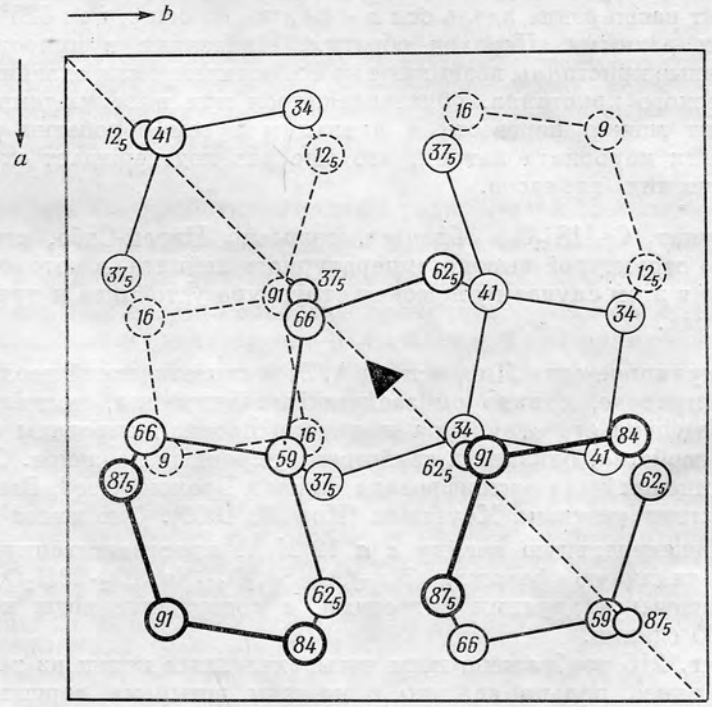
Изображена только верхняя половина элементарной ячейки, спроектированная на (001). Большие кружки — (Si, Al), маленькие на высотах 50, 100 — Na, такие же кружки с цифрами 62_5, 87_5 — вода; другие атомы кислорода не изображены. Положения тройной и четверной инверсионных осей указаны пунктиром; двойные оси на рисунке не указаны.

Анальцим — первый пример структуры, в которой атомы кремния и алюминия следует рассматривать как идентичные с точки зрения выполнения требования симметрии, так как 32 атома кремния и 16 атомов алюминия занимают 48-кратное положение в пространственной группе. Тейлор показал, что 16 атомов Na не занимают ни одного из специальных 16-кратных положений, а находятся в 24-кратном положении. Это подтверждается замещением Na на Ag. Наилучшее совпадение с экспериментальными интенсивностями получается при распределении $^2/_3$ Na на каждое из этих положений. Таким образом, 16 атомов Na статистически распределены по 24 положениям.

Тейлор указывал, что подобная структура несовместима с истинной кубической симметрией. Впоследствии псевдосимметрия была изучена



Ф и г. 213. Часть структуры анальцима, изображающая способ присоединения четырехчленных колец к каждой стороне шестичленного кольца. Атомы кислорода не изображены.



Ф и г. 214. Изображение структуры анальцима, дающее представление о способе образования шестичленными кольцами канала вокруг оси [111].

В канале расположены молекулы воды. Кислороды (Si, Al)— О-каркаса на рисунке не показаны.

Кумбсом (Coombs, 1955), предположившим наличие следующих структурных разновидностей:

1. Строго кубическая, пространственная группа $Ia3d$.
2. Двупреломляющая и двуосная с отклонением от кубической симметрии, на что указывают аномальные рентгеновские отражения.
3. Ромбоэдрическая, с углом ромбоэдра около 90°30′.

Кубическая модификация устойчива, если она образуется при высоких температурах. При охлаждении она переходит в массу двойников, вероятно, вследствие изменения типа порядок — беспорядок; при нагревании до 250° в присутствии водяного пара она вновь становится изотропной.

Подобную структуру имеет редкий минерал *вайракит* с Ca, замещающим Na_2 (Coombs, 1955).

Лейцит, $KAlSi_2O_6$. Минерал длительное время привлекал к себе внимание исследователей как характерный пример псевдосимметрии. Его кристаллы внешне выглядят как кубические икосайтетраэдры {211}, однако на гранях имеются двойниковые полоски, а в шлифах видны двупреломляющие двойниковые пластинки. Структура лейцита изучалась Виаром (Wyart, 1940) и Нарай-Сабо (Náray-Szabó, 1941). При нагревании выше 625° С лейцит приобретает истинную кубическую симметрию $O_h^{10} = Ia3d$ с ребром ячейки $a = 13{,}40$ Å. В элементарной ячейке высокотемпературного лейцита, по мнению вышеупомянутых авторов, присутствует 48 атомов (Al, Si) и 96 атомов O , как и в ячейке анальцима (фиг. 212).

Согласно Виару, при комнатной температуре лейцит имеет тетрагональную симметрию $C_{4h}^6 = I4_1/a$, a 12,95, c 13,65 Å. При нагревании происходит расширение вдоль оси a и сжатие по оси c; при 625° С обе оси становятся равными. Переход обратим. Найденные в природе псевдосимметричные кристаллы возникают из полисинтетически сдвойникованного кубического кристалла, образовавшегося при высоких температурах.

Лейцит можно перевести в анальцим путем обработки раствором хлорида или карбоната натрия, что еще раз подтверждает сходство их тетраэдрических каркасов.

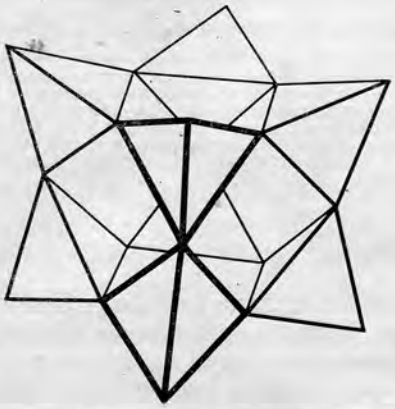
Поллуцит, $CsAlSi_2O_6$, обладает, согласно Нарай-Сабо, структурой, сходной со структурой высокотемпературного лейцита, в которой K замещен на Cs; в этом случае кубическая структура устойчива и при обычных температурах.

Молекулярное сито Линда типа А. Этот синтетический цеолит не был найден в природе, однако он заслуживает внимания, поскольку была точно определена его структура и широко проанализированы его ионнообменные свойства, близкие к свойствам природных цеолитов. Структура этого соединения была расшифрована Ридом и Броком (Reed, Breck, 1956), а впоследствии уточнена Хоуэллом (Howell, 1960). Оно имеет псевдокубическую элементарную ячейку с a 12,27 Å, пространственную группу $Pm3m$ и типичную формулу $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{24})NaAlO_2 \cdot 29H_2O$. Натрий может замещаться другими катионами, а содержание воды колеблется от 20 до 30 единиц.

На фиг. 215 изображена пара четырехчленных колец из тетраэдров, причем верхнее кольцо связано с нижним четырьмя вершинами, что является характерной особенностью данной структуры; таким образом, получается компактная группа кубической формы из восьми тетраэдров.

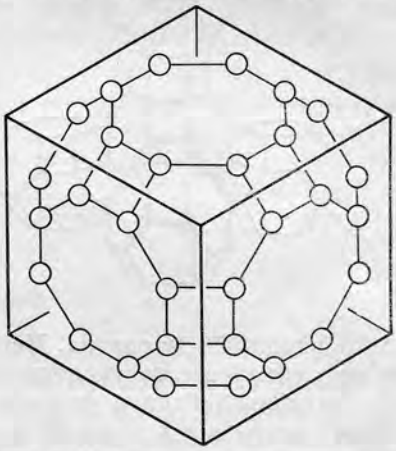
Подобные группы находятся в серединах ребер элементарного куба и связаны друг с другом вершинами, образуя восьмичленные кольца из тетраэдров на гранях куба. Через эти кольца может осуществляться доступ к очень большим пустотам с поперечником в 11,4 Å в центре куба (фиг. 216). Ширина «окна» равна 4,2 Å. В вершинах куба находятся пустоты меньшего размера с поперечником 6,6 Å с «окнами» из шестичленных колец.

Баррер и Мейер (Barrer, Meier, 1958) провели обширное исследование ионнообменных реакций. Они пришли к выводу, что группа $NaAlO_2$ расположена в меньших полостях в углах куба. Осуществлялся обмен ионами Li^+, K^+, Tl^+, NH_4^+, Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2}, Mg^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2}, Ni^{+2} и Co^{+2}.



Фиг. 215. Сочленение вершинами восьми кремнекислородных тетраэдров с образованием куба.

Подобная группа тетраэдров найдена в синтетическом цеолите, известном под названием «молекулярное сито Линда типа А».



Фиг. 216. Расположение каркаса тетраэдров в псевдокубической элементарной ячейке молекулярного сита Линда типа А.

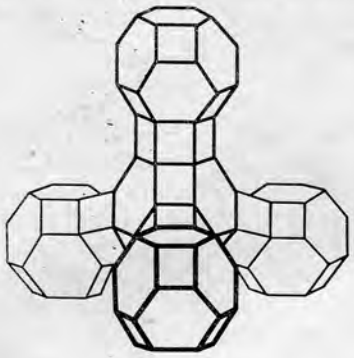
Видны восьми-, шести- и четырехчленные кольца. Атомы кислорода не изображены.

Оказалось, что ион триметиламмония с радиусом в 2,25 Å способен к обмену, а ион тетраметиламмония (радиус 2,4 Å) не способен к обмену. Таким образом, критическим оказался диаметр в 4,5 Å, немного превышающий ширину окна (4,2 Å). Способностью проходить через окна обладают даже столь протяженные единицы, как ионы нонил- и гептиламмония. Интересно, что не более 12 ионов Na могут заместиться Tl, в то время как 13 ионов Na замещаются Ag. По-видимому, Ag, а не Tl может вступать в обменные реакции с Na, находящимся в меньших пустотах. Он проникает в структуру через шестичленные кольца.

Фоязит, приблизительная формула $Na_2CaAl_4Si_{10}O_{28}\cdot 20H_2O$. Этот цеолит очень интересен как пример в высшей степени открытой структуры. Строение тетраэдрического каркаса фоязита изучалось Бергерхоффом, Коямой и Новаки (Bergerhoff, Koyama, Nowacki, 1956), а поглощение различных комплексов исследовали Баррер, Балтитьюд и Сазерленд (Barrer, Bultitude, Sutherland, 1957).

Фоязит обладает кубической элементарной ячейкой; его пространственная группа $O_h^7 = Fd3m$. По данным Баррера, $a = 24{,}6$ Å у естественного фоязита и 24,9 Å у синтетического кристалла с несколько иным

отношением Al к Si. Элементарная ячейка содержит 192 связанных друг с другом тетраэдра. Согласно Новаки, в элементарной ячейке заключено 28,6 Na; 14,8 Ca; 57,6 Al; 134,4 Si; 384 O; 262,3 H_2O. Несмотря на большие размеры элементарной ячейки, структурная схема достаточно проста. На фиг. 217 жирной линией очерчен кубооктаэдр из связанных тетраэдров, который характеризует основу структуры ультрамарина, а в нарушенном виде найден в содалите (фиг. 233). На каждой из шести граней куба расположено по четырехчленному кольцу; в общей сложности в эти



Фиг. 217. Структура каркаса в фоязите.

Кубооктаэдры, образованные тетраэдрами (Si,Al) — O, соединены смежными кислородами шестичленных колец и располагаются в пространстве аналогично атомам углерода в алмазе. Атомы Si, Al находятся в вершинах, а кислороды — в серединах ребер (Barrer, Bultitude, Sutherland, 1957).

кольца входят 24 тетраэдра. Между собой эти кольца связаны таким образом, что образуют шестичленные кольца вокруг вершин куба. Кубооктаэдры подобного типа в фоязите накладываются друг на друга подобно атомам углерода в алмазе. Каждая кубооктаэдрическая единица окружена тетраэдрически четырьмя другими, с которыми она связана четырьмя шестичленными кольцами у чередующихся вершин куба, имеющими общие атомы кислорода с расположенными напротив кольцами. Как ясно видно на фиг. 217, в создании этих связей участвуют все кислороды. На рисунке схематически показан способ стыка кубооктаэдра с четырьмя соседними кубооктаэдрами; при этом расстояние между центрами групп равно 10,8 Å. На элементарный куб фоязита приходится восемь кубооктаэдров ($8 \times 24 = 192$), что соответствует восьми атомам углерода в элементарном кубе алмаза (фиг. 19). Структура фоязита, хотя она и очень открыта, чрезвычайно устойчива и при нагревании до 500° C не разрушается.

В структуре алмаза атомами углерода заняты четыре из восьми маленьких кубов, на которые разбивается элементарная ячейка; остальные четыре остаются пустыми. Соответственно этому в структуре фоязита в этих пустых кубах имеются очень крупные пустоты, или клетки, со свободным диаметром 12—13 Å. Связь между ними осуществляется с помощью «окон», образованных двенадцатичленными кольцами со свободным диаметром от 8 до 9 Å. Фактически, как указывает Баррер, около половины объема кристалла остается пустым. Такая губчатая структура может содержать до 256 молекул воды на элементарную ячейку, или 32 молекулы на одну полость, что соответствует полностью гидратированному кристаллу. Большие молекулы типа бензола, толуола или циклопентана свободно абсорбируются дегидратированной структурой. Сорбированные молекулы ведут себя как жидкость, попадающая в губчатую структуру под действием капиллярных сил, но при этом на расположение молекул сильно влияет упорядоченный характер каркаса.

ГРУППА ШАБАЗИТА

Цеолиты этой группы характеризуются гексагональными кольцами $(Si, Al)O_4$ из тетраэдров, подобными гексагональным кольцам в берилле (фиг. 150). Кольца могут быть простыми, как в берилле, или сдвоенными, образованными наложением двух простых колец, связанных атомами кислорода. В боковых направлениях кольца соединяются через другие атомы кислорода в трехмерный каркас. Эта общая черта структуры отражается на формулах минералов, их гексагональной, ромбоэдрической или тригональной симметрии, а также на размерах элементарных ячеек, если они приведены к гексагональным осям, что и сделано в нижеследующей таблице, составленной Баррером и Керром (Barrer, Kerr, 1959). В каждом случае кольца параллельны плоскости a, а способ их соединения определяет длину оси a.

Группа шабазита	Пространственная группа	a, Å	c, Å
Шабазит, $(Ca, Na_2)Al_2Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$	$R\bar{3}m$	13,7	14,9
Гмелинит, $(Na_2, Ca)Al_2Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$	?	13,7	10,0
Левин, $CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$	$R\bar{3}m$	13,3	22,5
Оффретит (эрионит), $(Ca, Mg, Na_2, K_2)Al_2Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$	$P6_3/mmc$	13,3	15,1

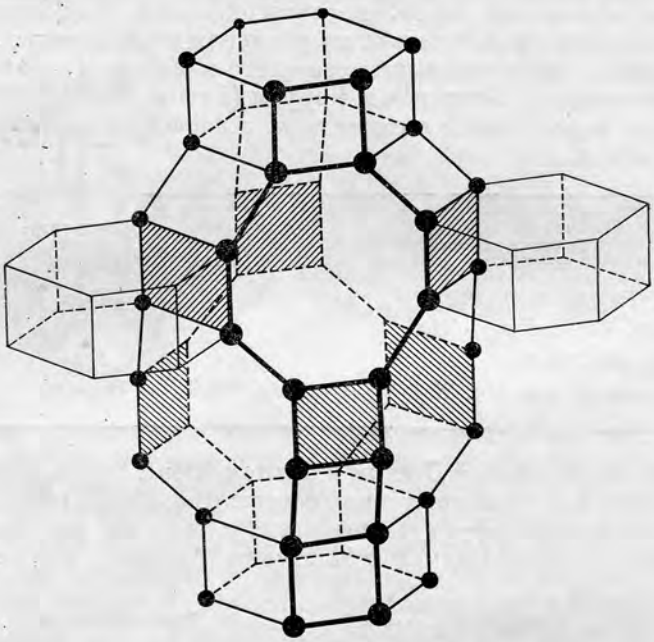
Шабазит исследовался Дентом и Смитом (Dent, Smith, 1958); при этом изученный материал имел следующий состав: $(Ca_{0,90}Na_{0,15})(Si_{4,05}Al_{0,95})O_{12}\times$ $\times 6H_2O$. Независимо структура шабазита с теми же результатами была расшифрована Новаки, Коямой и Младеком (Nowacki, Koyama, Mladeck, 1958).

Шабазит, $(Ca, Na_2)Al_2Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$	Ромбоэдрический	
	Ромбоэдрическая ячейка	Гексагональная ячейка
$D_{3d}^5 = R\bar{3}m$	a 9,40 Å	a 13,7 Å
$Z=2$	α 94°15′	c 14,9 Å

Схематично структура изображена на фиг. 218, где указаны лишь положения атомов кремния и алюминия; атомы же кислорода располагаются примерно посередине между ними. Структурная единица — двойное гексагональное кольцо, изображенное как гексагональная призма на схеме; одна такая единица располагается вокруг каждой вершины ромбоэдрической ячейки. Для наглядности на рисунке представлены структурные единицы лишь в верхней и нижней частях элементарной ячейки, а также в двух боковых вершинах; остальные присоединяются в тех местах, где расположены заштрихованные прямоугольники. Положения катионов и молекул воды не определялись.

Гмелинит, левин и оффретит (эрионит). Соотношение между структурами этих цеолитов и структурой шабазита показано на фиг. 219, где структуры изображены таким же образом, как и на фиг. 218. На фиг. 220 даны схемы связи шестичленных колец трех структур. В гмелините (фиг. 220, *а*) третий слой из двойных гексагональных колец располагается над первым слоем, тогда как в шабазите (фиг. 220, *в*) над первым слоем лежит четвертый слой. Соотношение между этими двумя фазами наложе-

ния колец подобно соотношению между гексагональной и кубической плотнейшими упаковками, так что размер оси *c* гмелинита равен двум третям от оси *c* шабазита. В ромбоэдрическом левине (фиг. 220, *б*) вокруг тройной оси чередуются двойные и одинарные кольца. В структуре гексагонального минерала оффретита (эрионита), расшифрованной Стаплесом и Гардом (Staples, Gard, 1959), осуществляется иной способ чередования одинарных и двойных колец (фиг. 221).



Фиг. 218. Структурная схема шабазита.
Дополнительные двойные гексагональные кольца присоединены к большой полости по заштрихованным поверхностям (Dent, Smith, 1958).

Баррер и Керр, а также Дент и Смит провели интересные наблюдения над абсорбцией атомов и молекул в рассматриваемых цеолитах после дегидратации. Фиг. 221 показывает, что в структурах имеются большие пустоты, связанные «окнами» из четырехчленных, шестичленных или восьмичленных колец. Четырехчленные кольца чересчур малы для прохождения через них каких бы то ни было атомов. Диаметр шестичленных колец равен 2,2—2,7 Å с учетом периферии атомов кислорода. Такой размер достаточен для прохождения только атома водорода. Диаметр восьмичленного кольца составляет 4,3 Å, если оно симметрично. При нарушении симметрии минимальное сечение меньше этой величины. Возможность прохождения атомов и молекул через структуру определяется восьмичленными кольцами.

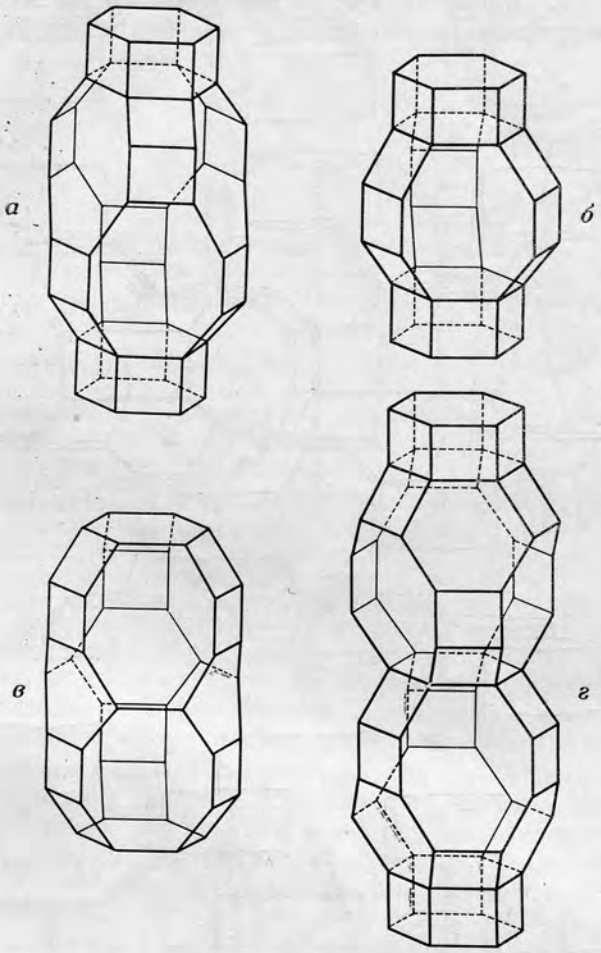
Баррер и Керр установили следующие условия абсорбции:

а. После удаления воды структура должна сохранять свою стехиометрическую конфигурацию; это условие, как правило, выполняется.

б. Количество катионов должно быть таково, чтобы они не блокировали каналов. Например, в некоторых искусственных алюминиевых

шабазитах число атомов натрия настолько велико, что диффузия, обычно характерная для шабазита, не осуществляется.

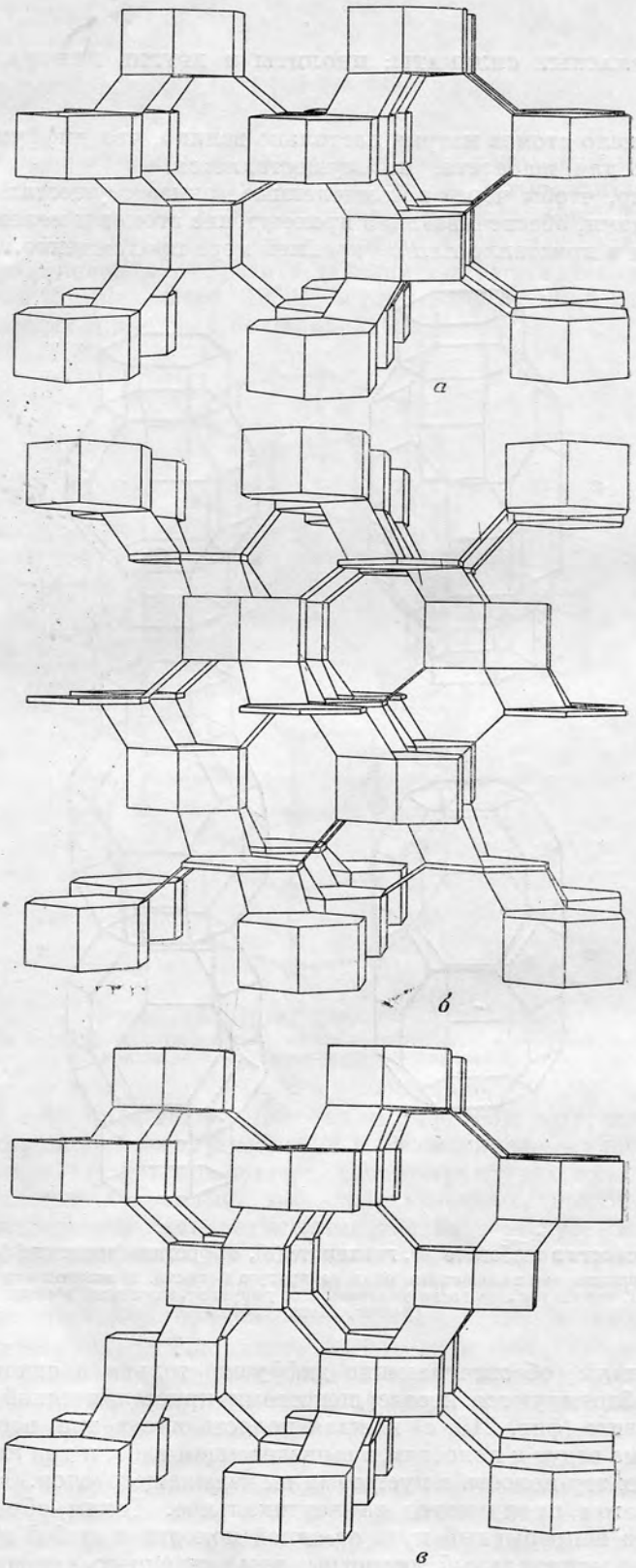
в. Важно, чтобы через восьмичленные «окна» осуществлялась связь между каналами, обеспечивающая прохождение атомов и молекул в любом направлении в кристалле или по крайней мере прохождение в двух изме-



Ф и г. 219. Полости в шабазите (*а*), гмелините (*б*), оффретите (эрионите) (*в*) и левине (*г*). Для левина показаны две наложенные одна на другую полости. В каждой вершине находятся атомы Al или Si, атомы кислорода не указаны. Все рисунки выполнены в одинаковом масштабе (Barrer, Kerr, 1959).

рениях. Каналы, обеспечивающие диффузию только в одном направлении, легко блокируются несовершенствами кристаллической структуры.

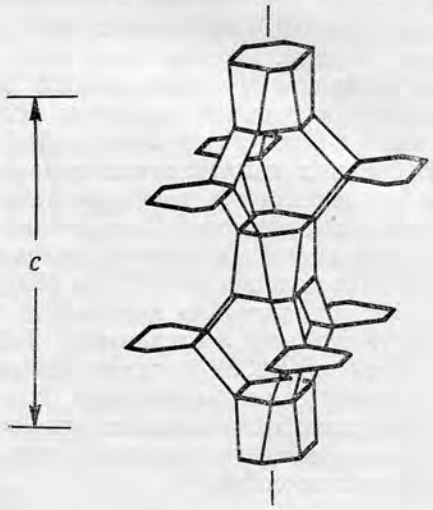
В шабазите (фиг. 219, *а*) каждая полость имеет три восьмичленных окна, которые ведут к полостям в вышележащем слое, и три нижних окна, соединяющих эту полость с пустотами нижележащего слоя. Направление оси *с* при этом принимается за вертикальное. Таким образом, всегда можно найти непрерывный путь от одной полости к любой другой. Максимальный и минимальный диаметры восьмичленных колец составляют



Ф и г. 220. Структурные схемы гмелинита (*а*), левина (*б*) и шабазита (*в*).
Глубокие и мелкие гексагональные призмы изображают двойные и одиночные шестерные кольца из тетраэдров (Si, Al) — O, атомы кислорода не указаны (Barrer, Kerr. 1959).

4,1 и 3,7 Å соответственно. По данным Дента и Смита, легко абсорбируются аргон (диаметр 3,84 Å) и метан (4,25 Å); пропан (4,9 Å) абсорбируется медленно, а изобутан (5,6 Å) вообще не поглощается. По всей видимости, термические колебания способствуют прохождению молекул, несколько больших, чем точный размер отверстий.

В гмелините параллельно оси *c* располагаются широкие каналы, ограниченные двенадцатичленными кольцами с внутренним диаметром



Ф и г. 221. Структурная схема оффретита (эрионита), изображающая расположение одиночных и двойных шестерных колец из (Si, Al) — O-тетраэдров относительно шестерной инверсионной оси (Staples, Gard, 1959).

6,4 Å. Каналы связаны в боковом направлении восьмичленными кольцами. Однако по своим абсорбционным свойствам гмелинит более инертен, чем шабазит, что объясняется неэффективностью широких параллельных каналов благодаря несовершенствам структуры, а также, до некоторой степени, меньшим минимальным диаметром восьмичленного кольца (3,4 Å) по сравнению с диаметром этого кольца (3,7 Å) в шабазите.

Оффретит (эрионит) сходен с шабазитом по наличию восьмичленных колец, способствующих диффузии в полостях последовательных слоев. Таким образом, диффузия осуществляется во всех направлениях. В эту структуру легко диффундируют атмосферные газы.

В левине возможны каналы для всех направлений в плоскости *a*, в то время как вдоль оси *c* диффузия блокируется. На фиг. 219, *г* видны две наложенные друг на друга полости, разделенные шестичленным кольцом, через которое невозможна диффузия. У каждой полости имеется три восьмичленных окна. Окна верхней полости, а также окна в том же слое, перпендикулярном оси *c*, обращены вниз. Следующий слой состоит из полостей, подобных полостям, изображенным на нижней половине рисунка, где окна обращены кверху. Таким образом, каналы могут проходить вверх и вниз в пределах данных двух слоев, однако они не могут проходить между каждой данной парой слоев и другими парами слоев, находящимися выше или ниже. Левин абсорбирует кислород (2,8 Å) и азот (3,0 Å), но практически не поглощает аргон (3,8 Å).

Таким образом, структуры ведут себя как молекулярные «сита», пропускающие только группы, размер которых ниже определенного предела.

ГРУППА НАТРОЛИТА

Между цеолитами натролитом, гоннардитом, мезолитом, сколецитом, томсонитом и эдингтонитом существует структурная связь. Обычно эти минералы присутствуют в форме иголок или волокнистых агрегатов.

Паулинг (Pauling, 1930) впервые высказал предположение о наличии в натролите цепочек связанных тетраэдров $(Si, Al)O_4$. Работы Тейлора (Taylor, 1930) и его сотрудников показали, что подобные цепочки характерны для всего этого семейства минералов. Цепочки расположены параллельно оси *c*, совпадающей с удлинением волокон или иголок, характеризующих группу. Элементарное звено повторяется через каждые 6,6 Å, и это расстояние в каждом данном случае отражает длину оси *c*. Такая элементарная единица содержит пять связанных тетраэдров; отсюда появление в формуле группы $(Al_2Si_3O_{10})$ или $(Al_5Si_5O_{20})$.

В боковых направлениях цепочки связываются атомами кислорода. Связь осуществляется тремя различными способами, характеризующими соответственно томсонит, эдингтонит и остальные члены группы.

У натролита, гоннардита, мезолита и сколецита спайность проходит по (110), у томсонита по (010) и (100), у эдингтонита по (110). В каждом случае она параллельна цепочкам.

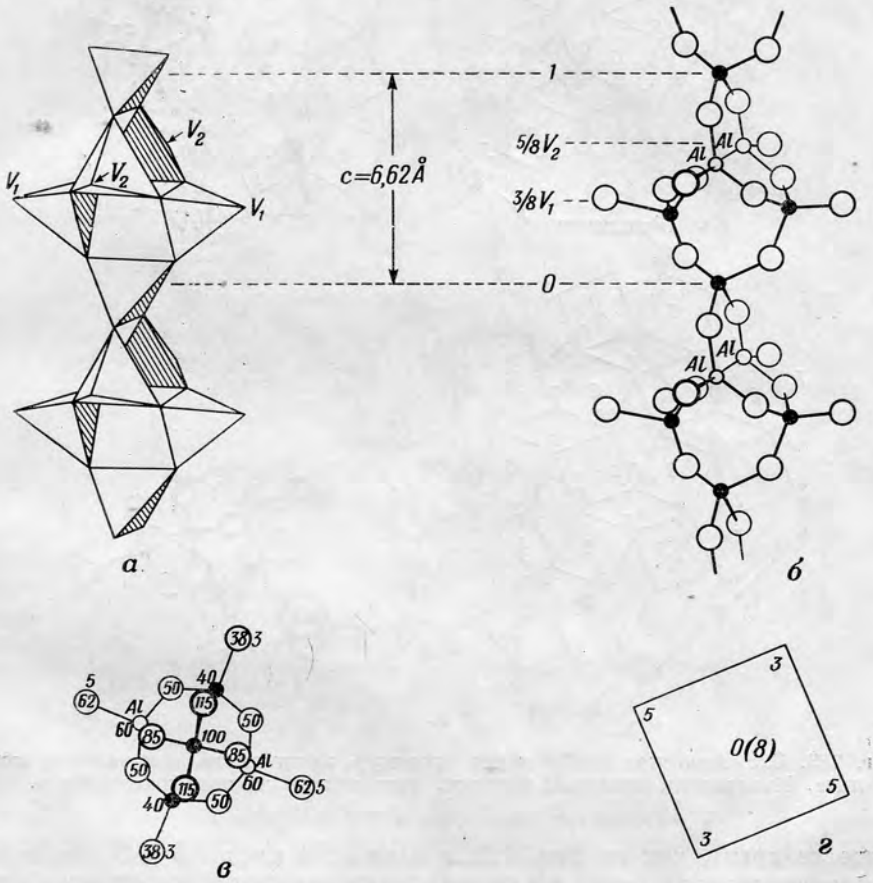
Рентгеновские исследования Тейлора, Мика и Джексона (Taylor, Meek, Jackson, 1933), а также одновременные химические и оптические исследования Гея и Баннистера (Hey, Bannister, 1932) позволили ликвидировать разнобой в мнениях относительно цеолитов группы натролита.

Ниже приведены размеры элементарных ячеек и пространственные группы этих цеолитов.

Натролит, $Na_2(Al_2Si_3O_{10})\cdot 2H_2O$		Ромбический
$C_{2v}^{19} = Fdd2$		*a* 18,3 Å
Z = 8		*b* 18,6 Å
		c 6,57 Å
Гоннардит, приблизительная формула $Na_2Ca(Al_4Si_6O_{20})\cdot 7H_2O$		Ромбический
?		*a* 13,35 Å
Z = 2		*b* 13,35 Å
		c 6,65 Å
Мезолит, $Na_2Ca_2(Al_6Si_9O_{30})\cdot 8H_2O$		Моноклинный (псевдоромбический)
	Моноклинная ячейка	Ромбическая ячейка
$C_2^3 = C2 (C_{2v}^{19} = Fdd2)$	*a* 56,7 Å	*a* 18,25 Å
Z = 8 (Z = 8)	*b* 6,54 Å	*b* 18,50 Å
	c 18,44 Å	*c* 6,57 Å
	β 90°	
Сколецит, $Ca(Al_2Si_3O_{10})\cdot 3H_2O$		Моноклинный
$C_s^4 = Cc$		*a* 18,48 Å
Z = 8		*b* 18,95 Å
		c 6,54 Å
		β 90°39′
Томсонит, $NaCa_2(Al_5Si_5O_{20})\cdot 6H_2O$		Ромбический
$C_{2v}^{10} = P2nn$		*a* 13,0 Å
Z = 4		*b* 13,0 Å
		c 13,2 Å

Эдингтонит, $Ba(Al_2Si_3O_{10})\cdot 4H_2O$	Псевдотетрагональный (возможно, ромбический)	
	Тетрагональная ячейка	Ромбическая ячейка
$D^3_{2d} = P\bar{4}2_1m$ (?)	a 9,59 Å	a 9,56 Å
$Z = 2$ $(Z = 2)$	c 6,53 Å	b 9,68 Å
		c 6,53 Å

Форма цепочек представлена на фиг. 222. Фиг. 222, *а* взята из работы Паулинга по натролиту. Четыре тетраэдра образуют кольцо с вершинами,

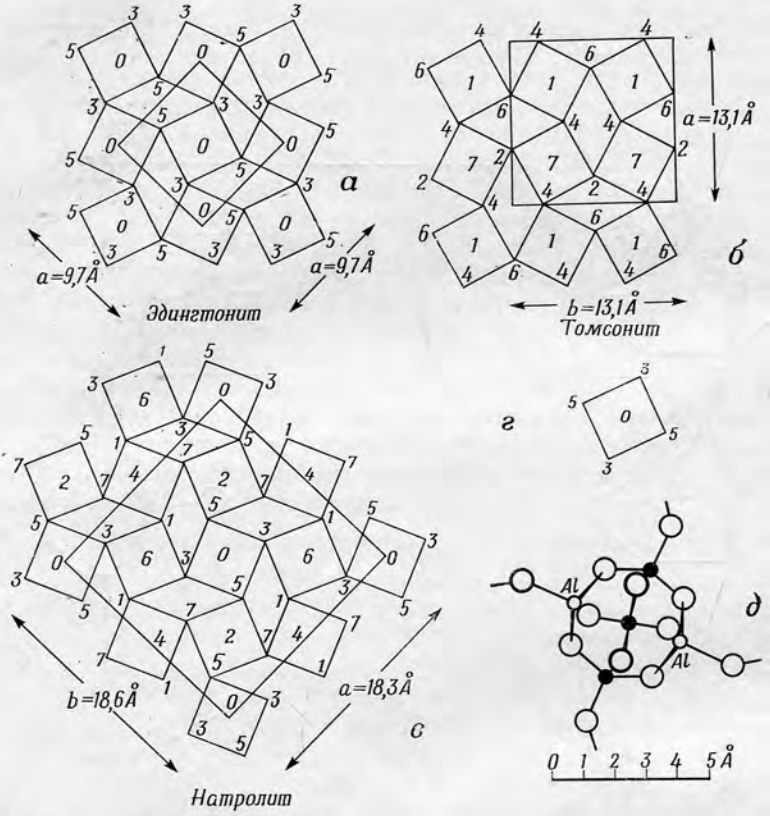


Ф и г. 222. Структурные особенности, общие для всех волокнистых цеолитов.

а — цепочка из связанных тетраэдров по Паулингу. Она прикрепляется к соседним цепочкам вершинами V_1, V_2; *б* — та же цепочка, показывающая расположение атомов кремния и кислорода. Вершины V_1, V_2 находятся на высотах $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$ в повторяющемся звене; *в* — цепочка в проекции вдоль ее длины; *г* — схематическое изображение цепочки, цифры 3 и 5 обозначают высоты, на которых находятся атомы кислорода, общие для двух соседних цепочек. Следует отметить, что, хотя здесь говорилось о цепочках, их связь осуществляется таким образом, что цепочки образуют непрерывный каркас из тетраэдров.

указывающими попеременно вверх и вниз. Две верхние вершины связаны пятым тетраэдром. Этот же тетраэдр при смещении на 6,6 Å книзу связывает два нижних тетраэдра. В виде связанных друг с другом атомов структура показана на фиг. 222, *б*. Вершины V_1 и V_2 осуществляют связь

с соседними цепочками. Проекция цепочки на плоскость, перпендикулярную оси c, изображена на фиг. 222, *в*. Если разделить ось c на восемь частей, то связующие атомы V_1 будут находиться на высоте $3c/8$ над атомом кремния, положение которого выбрано как нулевое на фиг. 222, *b*, а атомы V_2 будут располагаться на высоте $5c/8$. Цепочку можно изобразить



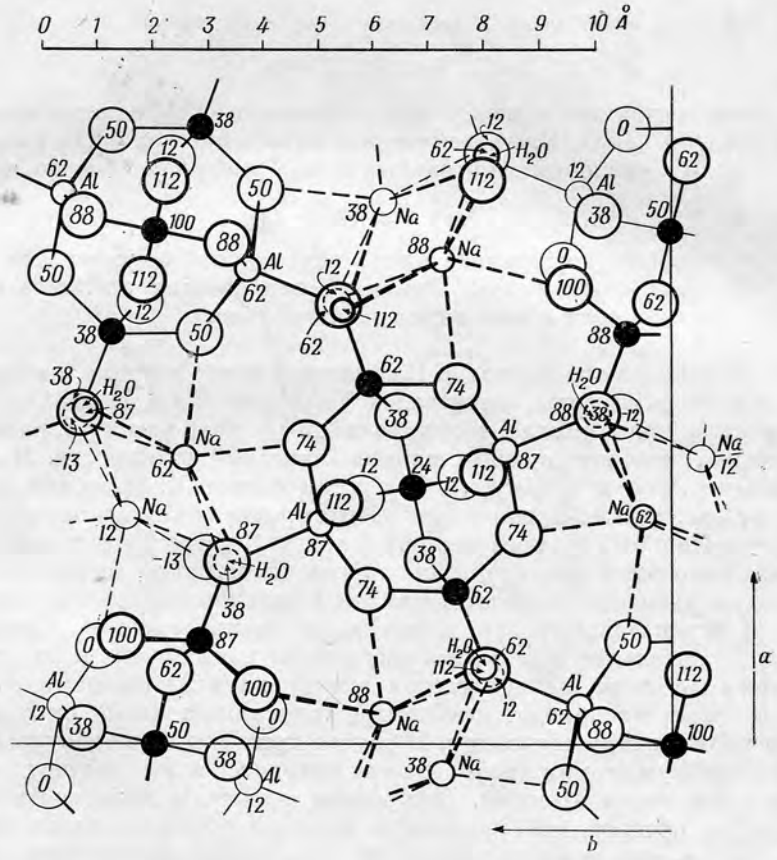
Ф и г. 223. Схематическое изображение структур эдингтонита, томсонита и натролита. Квадратами показаны цепочки, приведенные на последней фигуре.

в виде квадрата, как на фиг. 222, *г*. При этом цифры 3 и 5 обозначают уровни вершин вдоль оси c, на которых данная цепочка соединяется с другими цепочками. Этот удобный метод изображения, предложенный Паулингом, дает возможность сравнивать различные структуры цеолитов в пределах группы.

На фиг. 223 изображены три структурные схемы. Наиболее проста структура эдингтонита. На рисунке выделена элементарная ячейка с размерами $9{,}7 \times 9{,}7 \times 6{,}6$ Å^3, содержащая две группы $(Al_2Si_3O_{10})$. В томсоните ячейка $13{,}1 \times 13{,}1 \times 6{,}6$ Å^3 содержит четыре такие группы. Оси при соответствующей ориентировке структуры располагаются под углом 45° к осям в эдингтоните и вследствие этого длиннее в $\sqrt{2}$ раз. В элементарной ячейке натролита размером $18{,}3 \times 18{,}6 \times 6{,}6$ Å^3 содержится восемь групп $(Al_2Si_3O_{10})$. Для удобства элемент цепочки структуры

еще раз представлен схематически на фиг. 223,*г* , а в деталях в увеличенном масштабе — на фиг. 223, *д*.

Часть структуры натролита изображена на фиг. 224. Следует отметить, что каждая группа из пяти тетраэдров содержит три атома Si и два атома Al.



Ф и г. 224. Часть структуры натролита.

Проекции цепочек находятся в вершинах и центре квадрата, изображающего одну четверть элементарной ячейки. Каждый элемент цепочки содержит 3Si и 2Al. Некоторые атомы кислорода и молекулы воды несколько смещены, чтобы можно было видеть совпадающие в проекции атомы.

Расположение катионов. Цеолиты обладают очень открытым каркасом с большим количеством пустот для катионов. Однако в большинстве случаев эти пустоты целиком не заполнены в противоположность полевым шпатам, где каждая полость занята катионом. В натролите, так же как и в анальциме, каждый ион натрия окружен четырьмя атомами кислорода и двумя молекулами воды на расстоянии около 2,5 Å. Кальций в сколеците окружен четырьмя атомами кислорода и тремя молекулами воды на расстоянии 2,5 Å. Половина атомов кальция в томсоните имеет подобную семерную координацию, остальные в числе ближайших соседей содержат шесть атомов кислорода и две молекулы воды. Барий в эдингтоните окру-

жен шестью атомами кислорода и двумя молекулами воды на расстояниях от 2,8 до 3 Å.

Работы Тейлора по структурам, а Гея и Виара по составу доказали, что существует два типа изоморфизма. Первый тип аналогичен изоморфизму в полевых шпатах

$$KSi \rightleftharpoons BaAl, \quad NaSi \rightleftharpoons CaAl.$$

При втором типе замещения изменяется число катионов

$$Ba \rightleftharpoons K_2, \quad Ca \rightleftharpoons Na_2.$$

В томсоните, например, обычное число катионов определяется формулой $NaCa_2(Al_5Si_5O_{20})\cdot 6H_2O$. Однако возможно замещение половины Ca на Na_2; при этом общее число положительных ионов увеличивается до четырех:

$$NaCa_2 \rightleftharpoons Na_3Ca.$$

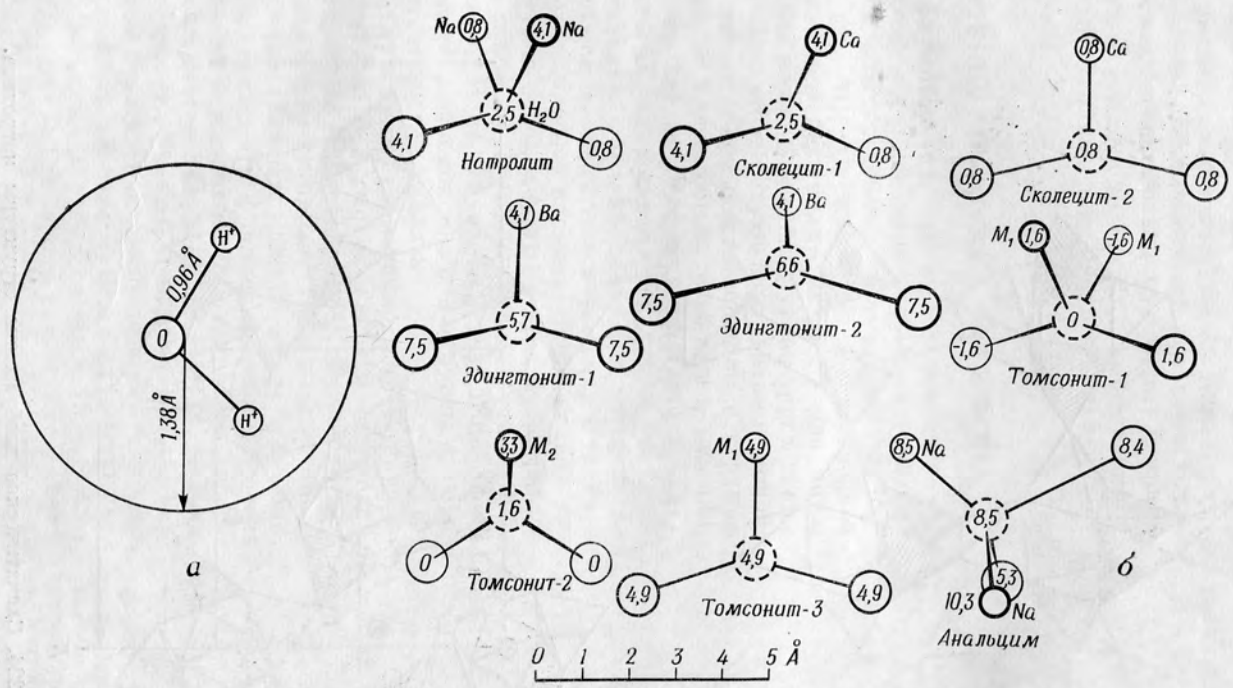
Структура содержит достаточное число подходящих полостей для размещения дополнительных ионов. При изучении состава цеолитов следует помнить о возможности обоих типов изоморфизма.

Расположение молекул воды. Интересный обзор данных, касающихся положений молекул воды, произведен Тейлором (Taylor, 1934).

Молекулы воды всегда тесно связаны с катионами и размещены в положениях, соответствующих их электрической полярности. Молекула присоединена либо к одному, либо к двум катионам, лежащим по одну сторону от нее. Можно предположить, что против этих катионов расположены отрицательные полюса молекул воды. С другой стороны каждой молекулы находятся два атома кислорода из каркаса тетраэдров [1]. Во многих случаях можно показать, что эти атомы кислорода имеют результирующий отрицательный заряд благодаря их притяжению к атомам Si и Al и положительные полюса молекул воды направлены в их сторону. Если молекула воды располагается между двумя катионами и двумя такими атомами кислорода, эти четыре ближайших атома окружают ее по почти правильному тетраэдру. В случае притяжения молекулы к одному катиону и двум атомам кислорода она находится в центре треугольника, образованного этими атомами. Положение молекулы воды соответствует структуре, в которой два протона и кислородное ядро взаимосвязаны таким образом, как это изображено на фиг. 225. Протоны обеспечивают положительную полярность в двух точках молекулы, которые находятся перед двумя атомами кислорода каркаса. Общий отрицательный заряд с другой стороны молекулы располагается либо перед одним, либо перед двумя катионами. Типичные примеры расположения молекул воды приведены на фиг. 225, *б*. Их характерные особенности прекрасно согласуются со схемой ионной гидратации в теории структуры воды, предложенной Берналом и Фаулером (Bernal, Fowler, 1933).

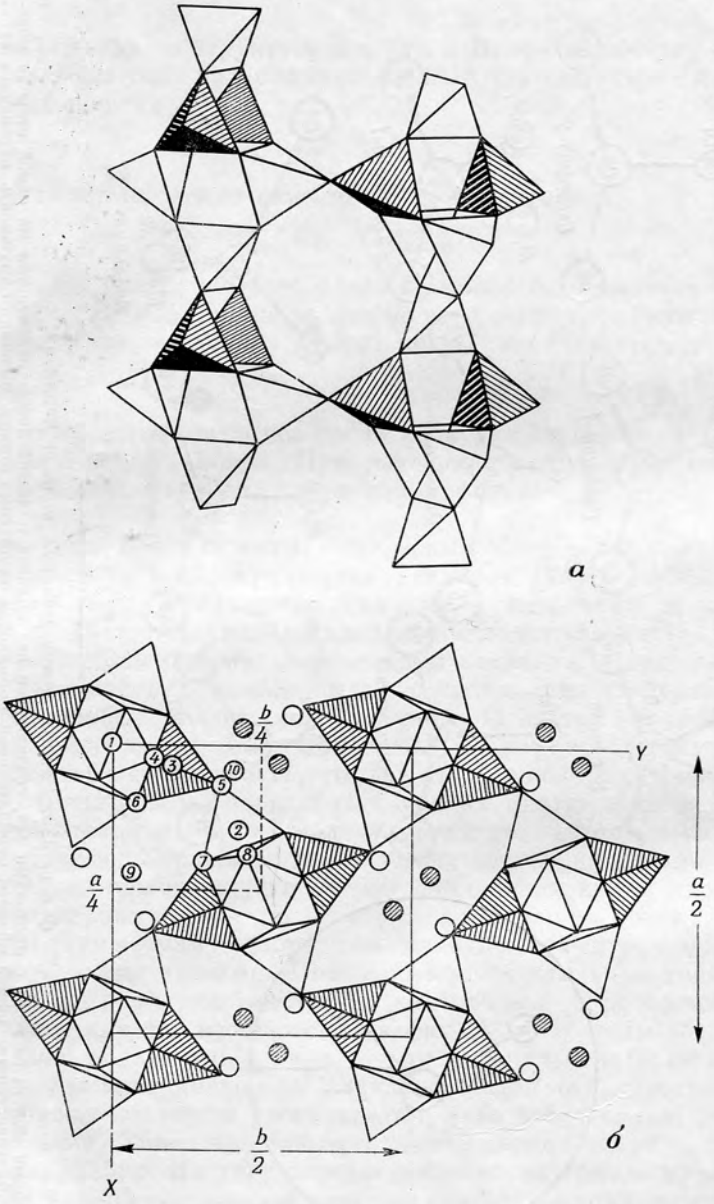
Согласно Тейлору и другим авторам, диффузия ионов происходит вдоль каналов, параллельных оси *c*. Однако Мейер (Meier, 1960), предпринявший дальнейшее исследование структуры натролита и подтвердивший структуру, предложенную Тейлором, показал, что в структуре существуют более широкие каналы, образующие сетку, перпендикулярную оси *c* (фиг. 226). Каналы, параллельные оси *c* (фиг. 226, *б*), окружены восьми-

[1] В анальциме на месте кислородов расположены молекулы воды.



Ф и г. 225. Расположение молекул воды в цеолитах.

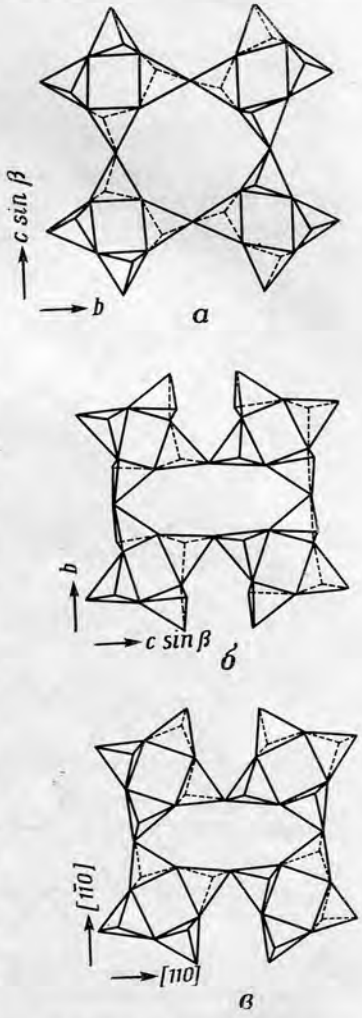
а — форма молекулы воды с протонами H+, создающими две области положительной валентности на одной стороне молекулы, противостоящие общей области отрицательной полярности на другой стороне. Внешняя окружность обозначает «упаковочный размер» молекулы; *б* — примеры расположения молекул воды. Каждая молекула находится между двумя атомами кислорода или двумя молекулами воды и одним или двумя катионами. Цифры обозначают высоты в ангстремах над плоскостью проекции.



Ф и г. 226. Схематическое изображение структуры натролита.

а — фрагмент силикатного каркаса, наблюдаемого перпендикулярно вертикальной оси *с*; показаны относительно правильные восьмичленные кольца; *б* — изображение структуры, наблюдаемое вдоль оси *с*; показаны уплощенные шестичленные кольца (Meier, 1960).

членными кольцами, допускающими диффузию в других цеолитах, однако в данном случае кольца значительно уплощены и их минимальный свободный диаметр составляет 2,08 Å. Каналы, перпендикулярные оси *c*, также ограничены восьмичленными кольцами, которые имеют более правильную форму и минимальный диаметр 2,60 Å. Все вышеизложенное справедливо для томсонита и эдингтонита.



Ф и г. 227. Сравнение алюмосиликатного каркаса в гармотоме (*а*), санидине (*б*) и парацельзиане (*в*) (Sadanaga, Marumo, Takéuchi, 1961).

ГРУППА ГАРМОТОМА — ФИЛЛИПСИТА

Гармотом, филлипсит и жисмондин относятся к группе цеолитов, характеризующейся четырехчленными кольцами из тетраэдров (Si, Al) — O; при этом два тетраэдра направлены вершинами вверх, а два вниз. Кольца накладываются друг на друга таким способом, что образуют параллельные колонки, имеющие две общие вершины с верхним кольцом и две общие вершины с нижним, так же как и в полевых шпатах(фиг. 227). Аналогия распространяется также на горизонтальную связь колонок, при которой образуются восьмичленные кольца. Однако в полевых шпатах восьмичленные кольца вытянуты в одном и сжаты в другом направлении таким образом, что дают очень узкие каналы. В то же время в гармотоме, филлипсите и жисмондине они округлы и образуют открытые каналы.

Структура гармотома была изучена Саданагой, Марумо и Такеути (Sadanaga, Marumo and Takéuchi, 1961), филлипсита — Стейнфинком (Steinfink, 1962) и гармотома — Фишером (Fischer, 1963). Вначале будут описаны гармотом и филлипсит, имеющие очень близкие алюмосиликатные каркасы.

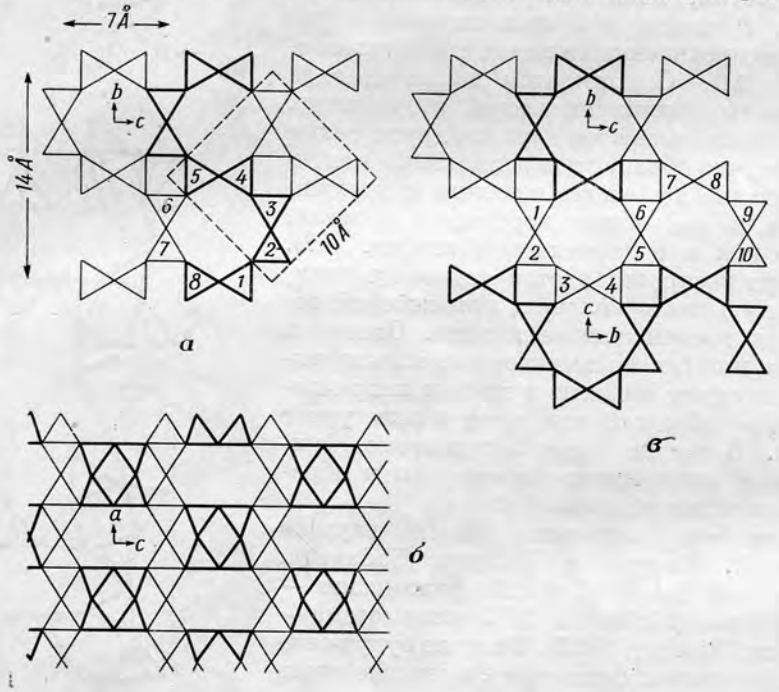
Гармотом, $Ba_2Al_4Si_{12}O_{32}\cdot 4H_2O$, и филлипсит, $(K, Na, Ca)_5Al_5Si_{11}O_{32}\cdot 10H_2O$. Гармотом относится к моноклинной сингонии. Филлипсит вначале также был описан как моноклинный (Wyart, Chatelain, 1938; Strunz, 1937), однако Стейнфинк нашел, что филлипсит из осадков Тихого океана, структуру которого он определил, имеет ромбическую симметрию. Ниже приведены размеры элементарных ячеек этих минералов.

Природу силикатного каркаса, по-видимому, легче понять, пользуясь идеализированными схемами (фиг. 228) структуры филлипсита. Основная силикатная единица из двух (Si, Al) — O-тетраэдров, связанных общим кислородом, имеет высоту 4,5 Å и изображена в плане на фиг.228 как треугольник. Десять таких двойных тетраэдров соединяются общими вершинами и образуют *S*-образную единицу приблизительного размера

	a, Å	b, Å	c, Å	β	Пространственная группа
Филлипсит, $(K,Na,Ca)_5Al_5Si_{11}O_{32}\cdot 10H_2O$	9,96	14,25	14,25		$C_{2v}^{16} = B2mb$
	9,97	14,28	8,64	125°40′ *	
Гармотом, $Ba_2Al_4Si_{12}O_{32}\cdot 4H_2O$	9,87	14,14	8,72	124°50′	$C_2^2 = P2_1$

* Эквивалентная моноклинная ячейка.

14 Å × 7 Å. Другие S-образные единицы с такой же ориентировкой, но на иных уровнях связаны с первой единицей атомами кислорода из верхнего и нижнего оснований двойного тетраэдра, образуя трехмерную

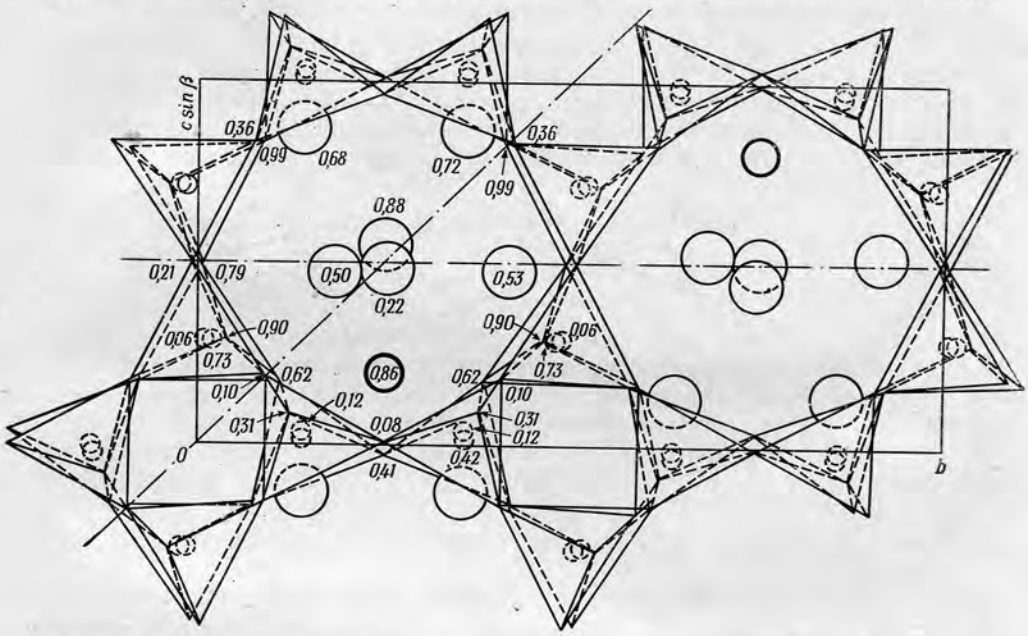


Ф и г. 228. Схематическое изображение алюмосиликатного каркаса структуры филлипсита, спроектированного на плоскость (100) (*а*) и на плоскость (010) (*б*); *в* — схема соотношения между двумя элементами двойника [(*а* и *b*) по Штейнфинку (Steinfink, 1962)].

сетку, изображенную в плане на фиг. 228, *а* и сбоку на фиг. 228, *б*. Высота двух наложенных S-единиц равна примерно 9 Å, а занимаемая ими площадь в плоскости (100) 14 Å × 14 Å. Величина параметра элементарной ячейки параллельно длине двойного тетраэдра (*а* 9,97 Å в филлипсите, 9,87 Å в гармотоме) показывает, что имеется некоторое искажение идеальной структуры, связанное с отклонением угла связи Si — O — Si от 180°. В идеализированной структуре атомы кислорода, общие для двух тетраэдров, располагаются в плоскости симметрии, параллельной (100); в реальной же структуре эта плоскость симметрии отсутствует. Степень отклонения от идеальной структуры для гармотома видна на фиг. 229.

В структуре гармотома присутствуют два вида тетраэдров; одни тетраэдры имеют с атомом бария один общий атом кислорода, а другие — два общих атома кислорода. Это позволило авторам предположить, что первый вид тетраэдров занят Si^{+4}, а второй $^1/_2$ (Si^{+4} + Al^{+3}). В филлипсите не было найдено следов такой упорядоченности, поэтому предполагается, что Si^{+4} и Al^{+3} статистически распределены в его структуре по всем возможным положениям.

Каналы в каркасе расположены параллельно осям *a* и *b*. В первом случае каналы восьмигранные (фиг. 228, *а*) с поперечным сечением около



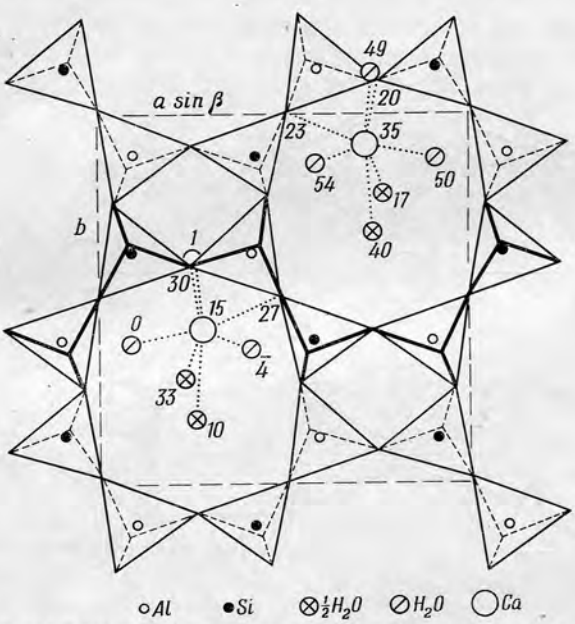
Ф и г. 229. Кристаллическая структура гармотома, $Ba_2Al_4Si_{12}O_{32}\cdot 12H_2O$, спроектированная вдоль оси *a*.

Изображены тетраэдры из атомов кислорода, окружающих Si, Al (самые маленькие кружки); самые большие кружки — вода, средние — барий (Sadanaga, Marumo, Takeuchi, 1961).

12 Å, во втором (фиг. 228, *б*) они прямоугольны с несколько меньшим поперечным сечением. Таким образом, можно ожидать, что молекулы с площадью поперечного сечения около 12 Å или меньше должны абсорбироваться, в то время как молекулы с бóльшим диаметром поглощаться не будут. На пересечении двух серий каналов расположены большие полости, в которых размещаются катионы и молекулы воды. Атомы бария в гармотоме окружены шестью атомами кислорода и четырьмя молекулами воды (фиг. 229). Атомы натрия и калия и молекулы воды в филлипсите не могут быть локализованы в определенных положениях в полостях; предполагают, что они статистически распределяются по всем полостям.

И гармотом, и филлипсит обычно сложно сдвойникованы, что легко объяснить характером из кристаллической структуры. Например, в сдвойникованных фрагментах филлипсита обнаруживается тетрагональная симметрия при тех же размерах элементарной ячейки, как и у несдвойникованного кристалла. Способ перераспределения силикатного каркаса для получения тетрагональной симметрии при двойниковании изображен

на фиг. 228, *в*. Во время образования *S*-единицы (слева на рисунке) часть двух двойных тетраэдров (3,4), вместо того чтобы, как обычно, присоединиться слева от тетраэдров (1, 2), присоединяется справа, как это показано на рисунке. Таким образом, происходит поворот всей структуры как целого на 90° и *S*-единица располагается теперь горизонтально, а не вертикально, как раньше. Такая горизонтальная единица обозначена цифрами от 1 до 10. Двойные тетраэдры, обозначенные цифрами 1, 2, 7, 8, 9, 10, принадлежат одновременно и горизонтальным, и вертикальным *S*-единицам.



Ф и г. 230. Схема структуры жисмондина, $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$, спроектированная вдоль [001] и изображающая координацию кальция.
Показана только нижняя половина ячейки, высоты измерены от плоскости (001).

В результате сравнения порошковых рентгенограмм (обработанных щелочами) гармотома и филлипсита с порошковыми рентгенограммами синтетических цеолитов Баррер, Балтитьюд и Керр (Barrer, Bultitude, Kerr, 1958) установили, что эти минералы имеют иной силикатный каркас, основанный на объемноцентрированной кубической решетке с *a* 10 Å. На фиг. 228, *а* показано соотношение этой структуры с описанной выше. В структуре Баррера тетраэдры 1, 2, 5, 6, окружающие вершины кубической ячейки (пунктирная линия) с ребром 10 Å, направлены вниз, а тетраэдры 3, 4, 7, 8 — вверх, тогда как в структуре синтетических цеолитов тетраэдры 8, 1, 2, 3, 4, 5 направлены своими вершинами вниз, а тетраэдры 6 и 7 — вверх. Хотя структура, исследованная Баррером, не относится к природным гармотому и филлипситу, она может оказаться справедливой для их синтетических аналогов.

Жисмондин, $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$. В жисмондине расположение тетраэдров в силикатном каркасе сходно с их расположением в гармотоме и филлипсите; здесь также наименьшие кольца из тетраэдров четырехчленные; в проекции вдоль [001] или [100] два тетраэдра смотрят вверх, а два

вниз. Кроме того, проекция вдоль [001], представленная на фиг. 230, очень сходна с соответствующей проекцией гармотома (фиг. 229) с характерными восьмичленными кольцами. Однако при сравнении рисунков обнаруживается и различие между ними: шесть тетраэдров одного кольца в гармотоме или филлипсите обращены своими вершинами вверх, а два вниз, в то время как в жисмондине четыре тетраэдра смотрят вверх, а четыре вниз. В результате каналы расположены по-разному. Параллельно [001] и [100] проходят до некоторой степени эллиптические, окруженные восьмичленными кольцами каналы, в то время как параллельно [010] располагаются только четырехчленные кольца. Открытые диаметры эллиптических каналов равны примерно 3 Å × 4 Å. В полостях, образующихся на пересечении каналов, находятся атомы кальция в семерной координации. Они связаны с тремя молекулами воды, двумя «половинами» молекул воды (т. е. одной молекулой воды, распределенной статистически по двум положениям) и двумя атомами кислорода из силикатного каркаса (фиг. 230).

Жисмондин, $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$	Моноклинный	
$C_{2h}^5 = P2_1/c$	a 10,02 Å	
Z = 4	b 10,62 Å	β 92°25′
	c 9,84 Å	

Влияние дегидратации на структуру до сих пор не изучено. Однако, имея в виду, что в координации с кальцием преимущественно находятся молекулы воды, следует ожидать значительного изменения при дегидратации положения Ca и, возможно, атомов силикатного каркаса.

ГРУППА МОРДЕНИТА

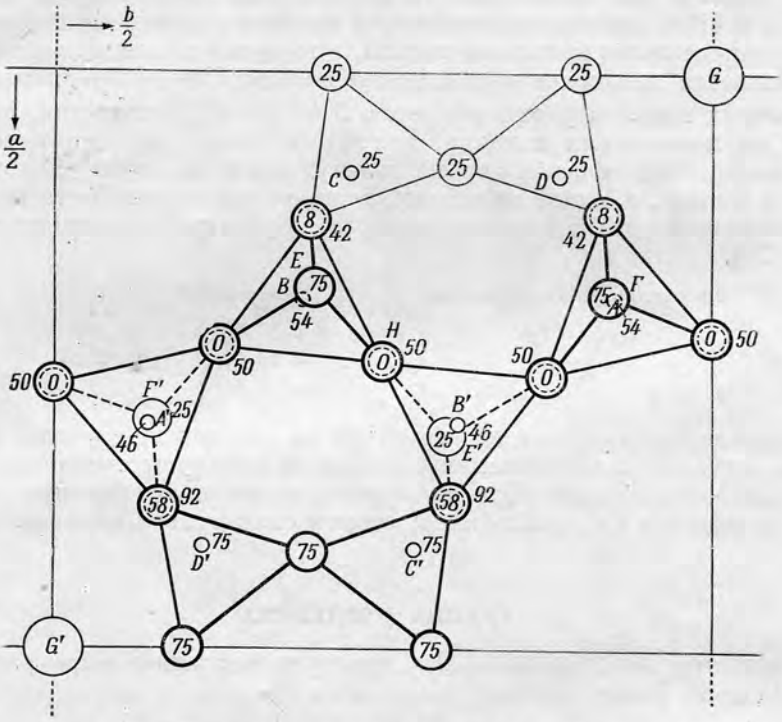
Морденит, $NaAlSi_5O_{12} \cdot 3H_2O$. Структура морденита была расшифрована Мейером (Meier, 1961).

Морденит, $NaAlSi_5O_{12} \cdot 3H_2O$	Ромбический
$D_{2h}^{17} = Cmcm$	a 18,13 Å
Z = 8	b 20,49 Å
	c 7,52 Å

Алюмосиликатный каркас морденита характеризуется кольцами из пяти тетраэдров. На фиг. 231 дана (по Мейеру) проекция одной четвертой части элементарной ячейки на плоскость (001). Указано положение плоскостей симметрии m, перпендикулярных a, и плоскостей скользящего отражения, перпендикулярных b; центр симметрии в атоме кислорода обозначен через H. Применив эти операции симметрии, легко представить себе связи структуры во всех направлениях.

Атомы кремния, обозначенные через C и D, находятся на плоскости симметрии на высоте $^1/_4$ c; соответствующие им тетраэдры симметричны относительно этой плоскости. После их отражения в плоскости m, перпендикулярной a, они образуют четырехчленное кольцо. Центр симметрии переводит это кольцо в сходное четырехчленное кольцо с атомами кремния C' и D' на высоте $^3/_4$ c. Четырехчленные кольца связаны вместе цепочкой тетраэдров, располагающихся вокруг атомов кремния A, B', B, A'; вершины этих тетраэдров направлены попеременно вверх и вниз. Атомы кислорода E и F лежат в плоскости симметрии на высоте $^3/_4$ c и связаны

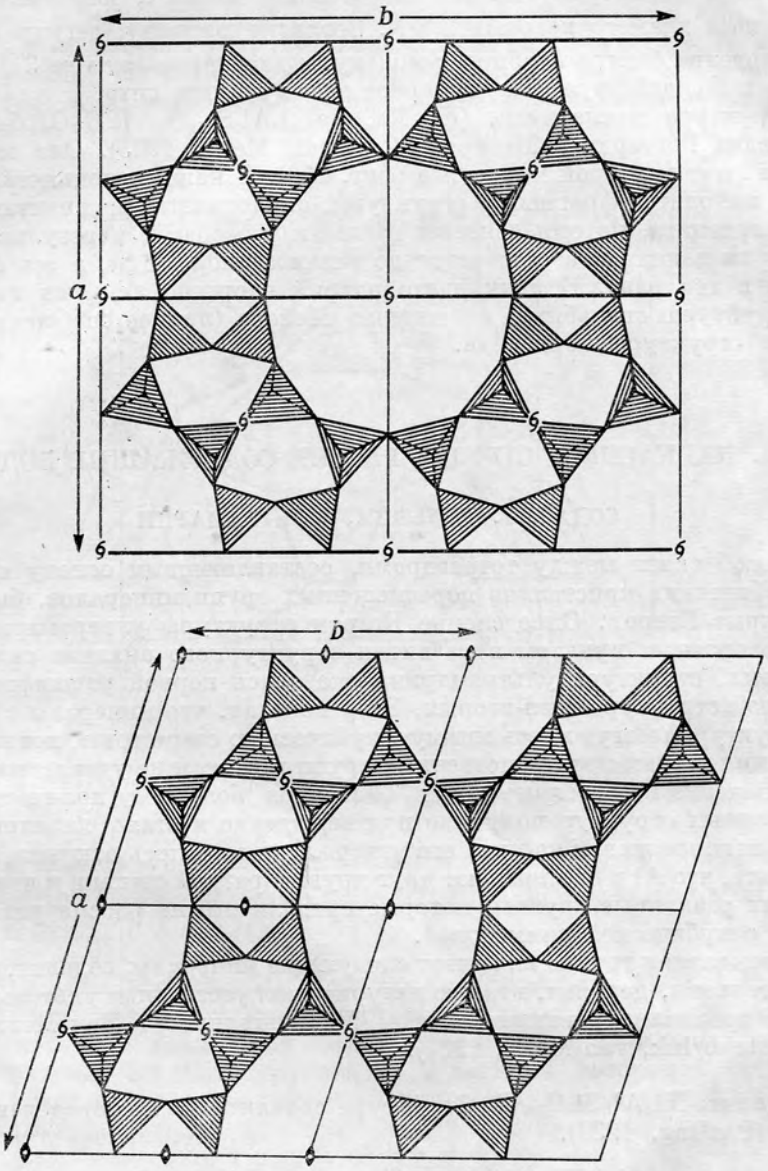
с отраженными тетраэдрами, находящимися над ними, а соответствующие вершины E' и F' расположены в плоскости на высоте $^1/_4$ c и присоединены к тетраэдрам под ними. Структура силикатного каркаса в полной элементарной ячейке изображена на фиг. 232; здесь же для сравнения приведена структура дакиардита (см. ниже). Волокнистый минерал птилолит является структурным аналогом морденита.



Ф и г. 231. Структура морденита, $NaAlSi_5O_{12}\cdot 3H_2O$.

Изображена четверть ячейки. Плоскости симметрии, дополнительные к плоскостям, перпендикулярным a, находятся на высотах 25, 75 перпендикулярно c. Объяснение буквенных обозначений A, B, C и т. д. см. стр. 363 (Meier, 1961).

Химический анализ минерала дает постоянное соотношение Al : Si, равное 1: 5. По мнению Мейера, это свидетельствует об упорядоченном замещении кремния на алюминий в структуре. Маловероятно, что замещение локализовано в положениях C и D на фиг. 231, так как в этом случае в структуре имелись бы соседние группы AlO_4, разделяющие общий атом кислорода. Более вероятно замещение алюминием половины кремния, обозначенного через A, или половины кремния B. Мейер пришел к выводу, что четыре из восьми атомов натрия в элементарной ячейке находятся в положениях, обозначенных G, G' при 0 и $^1/_2$ c; это свидетельствует о вероятном размещении Al в положении A, так как при этом он оказывается вблизи атома натрия, способствуя лучшему балансу зарядов. Положение остальных атомов натрия и молекул воды не было точно определено. Подобная структура с чередующимися атомами кремния и алюминия в положениях A, B снижает симметрию до $Cmc2_1$; таким образом, центросимметричную группу $Cmcm$ следует рассматривать как группу псевдосимметрии.



Фиг. 232. Сравнение алюмосиликатного каркаса морденита (сверху) и дакиардита (внизу) (Gottardi, Meier, 1963).

Большие каналы, параллельные c, показаны на фиг. 232; они имеют внутренний диаметр 6,6 Å. Их пересекают каналы, параллельные b, внутренний диаметр которых 2,8 Å. Согласно Барреру, дегидратированный морденит быстро сорбирует молекулы диаметром меньше 3 Å, такие, как N_2 и O_2, действуя как двумерное молекулярное сито.

Структура дакиардита, $(K, Na, Ca_{1/2})_5Al_5Si_{19}O_{48} \cdot 12H_2O$, была расшифрована Готтарди и Мейером (Gottardi, Meier, 1963). Она оказалась сходной со структурой морденита (фиг. 232). В каждой подъячейке дакиардита находятся фрагменты структуры, аналогичные фрагментам структуры морденита, но они связаны разными способами, в результате чего симметрия дакиардита снижается до моноклинной $B2/m$, а ось b уменьшается в два раза. В дакиардите натрий частично замещен кальцием.

Структура стильбита, по мнению Мейера (личное сообщение), родственна структуре морденита.

II. КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ ВОДЫ

СОДАЛИТ, ГЕЛЬВИН, УЛЬТРАМАРИН

Способ связи между тетраэдрами, составляющими основу структур всех кубических кристаллов перечисленных групп минералов, был впервые открыт Егером. Определение Егером структуры ультрамарина явилось поворотным пунктом в развитии структурного анализа силикатов. Во-первых, структура ультрамарина оказалась первой расшифрованной каркасной структурой; во-вторых, Егер показал, что минералы с каркасной структурой могут иметь мнимую кубическую симметрию, хотя строгие требования теории пространственных групп при этом не удовлетворяются. Это положение в настоящее время благодаря большому количеству расшифрованных структур получило подтверждение и стало общепринятым. Однако важным шагом на пути его утверждения явилось открытие Егером того факта, что Al и Si замещают друг друга в разной степени и что каркас содержит различные группы, которые вряд ли можно рассматривать как группы с кубической симметрией.

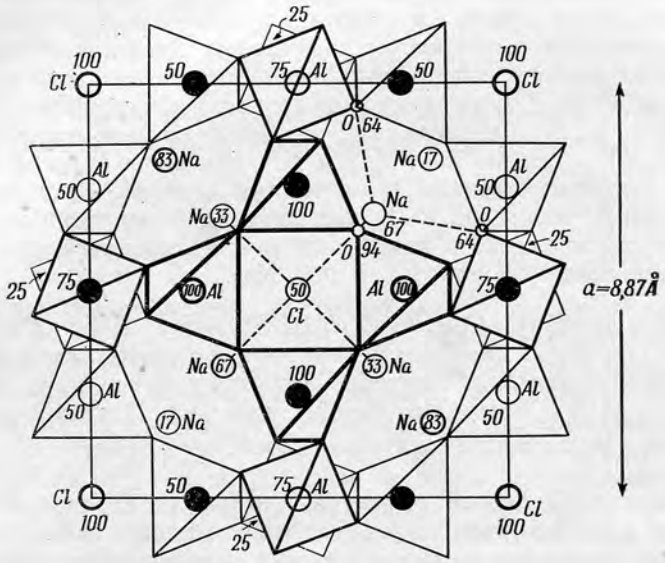
Описываемая группа включает следующие минералы: содалит, нозеан, гаюин, гельвин, даналит, а также лазурит и искусственные ультрамарины, впервые проанализированные Егером, Вестенбринком и Ван Мелле (Jaeger, Westenbrink, van Melle, 1927).

Содалит, $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$. Структура содалита была определена Полингом (Pauling, 1930).

Содалит, $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$	Кубический
$T_4^d = P\bar{4}3n$	a 8,87 Å
Z = 2	

Структура, изображенная на фиг. 233, выводится из идеального каркаса ультрамарина (фиг. 120) путем разворота тетраэдров, что приводит к уменьшению размера элементарного куба. Это простейший из тетраэдрических каркасов. Кольца из четырех тетраэдров на каждой из граней куба соединяются вместе таким образом, что образуют вокруг вершин куба шестичленные кольца. Если бы атомы Al и Si были идентичны, струк-

тура обладала бы объемноцентрированной решеткой с идентичными вершинами и центрами кубов. Паулинг наблюдал едва заметные рентгеновские отражения с нечетными $h + k + l$, которые должны были бы возникнуть в результате некоторого упорядочения Al и Si, приводящего к примитивной кубической решетке. В структуре, изображенной на фиг. 233, тетраэдры вокруг Si и Al чередуются. Атомы хлора расположены в вершинах



Ф и г. 233. Каркас из тетраэдров в содалите, $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$.
Для понимания схемы необходимо помнить, что на каждой грани элементарной ячейки располагается по кольцу из четырех тетраэдров, а вокруг каждой вершины находится кольцо из шести тетраэдров.

и центрах элементарной ячейки, а ближайшее окружение атома натрия составляют три атома кислорода на расстоянии 2,36 Å и один атом хлора на расстоянии 2,70 Å.

Нозеан, $Na_8Al_6Si_6O_{24}\cdot SO_4$, и гаюин, $(Na, Ca)_{4-8}Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_{1-2}$. Содалит можно превратить в нозеан при нагревании в расплавленном сульфате натрия, а гаюин — в содалит при нагревании в расплавленном хлориде натрия. Введение группы SO_4^{-2}, размеры которой больше, чем иона Cl^-, расширяет тетраэдрический каркас; при этом предел расширения соответствует a 9,4 Å.

Гаюин	a 9,11 Å
Нозеан	a 9,03 Å
Содалит	a 8,89 Å

Каркас в гаюине и нозеане несколько нарушен, хотя и не до такой степени, как в содалите.

Работа Барта (Barth, 1932) пролила свет на многие неясные вопросы относительно состава нозеана и гаюина. Иногда нозеану приписывалась формула $Na_{10}Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_2$, как если бы каждый атом хлора содалита был замещен группой $[NaSO_4]^-$. По мнению Барта, идеальная формула нозеана, $Na_8Al\,Si_6O_{24}\cdot SO_4$, предполагает замещение группы Cl_2 на группу SO_4^{-2}, на-

пример, в центрах куба, в то время как вершины куба остаются вакантными. Гаюину Барт приписывает формулу $(Na, Ca)_{4-8}Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_{1-2}$. Размер свободного пространства достаточен для двух SO_4^{-2} на элементарную ячейку. В предложенной формуле нозеана Ca^{+2} может замещать два Na^+, если остается одна группа SO_4^{-2} на элементарную ячейку. С другой стороны, если два Ca^{+2} заместили два Na^+, для баланса дополнительного положительного заряда требуется две группы SO_4^{-2} на элементарную ячейку. В этом случае будут заняты все вершины и центры кубов. Полное замещение, по-видимому, не имеет места, но анализы показывают, что содержание SO_4^{-2} часто больше содержания, соответствующего одной группе на элементарную ячейку. Так как общий заряд на элементарную ячейку каркаса может быть сбалансирован взаимным замещением Si^{+4} и Al^{+3}, а SO_4^{-2}, CO_3^{-2}, Cl^-, так же как Na^+ и K^+, способны к взаимной замене, то понятны широкие пределы в колебании состава. Последние работы Заалфельда (Saalfeld, 1959, 1961) подтвердили более раннюю структуру и доказали существование в некоторых гаюинах сверхструктур, связанных с распределением ионов SO_4 и (Ca, Na).

Гельвин — даналит, $(Mn, Fe, Zn)_8Be_6Si_6O_{24}S_2$. Барт (Barth, 1926) показал, что рентгеновские снимки гельвина и содалита сходны. Паулинг (Pauling, 1930) подтвердил подобие структур этих двух минералов. Al замещается на Be, Na на (Mn, Fe, Zn), а Cl на S. Паулинг для гельвина с отношением 9Mn : Fe получил $a = 8{,}25$ Å.

Ультрамарин. В основе структур природных соединений с цветом ляпис-лазури и искусственных ультрамаринов лежат такие же каркасы, как и в основе структур содалита и нозеана. Все эти минералы дают сходные порошковые рентгенограммы. Описание состава многих разновидностей приведено в работе Егера (Jaeger, 1930). Ультрамарины характеризуются, вообще говоря, замещением Cl^- или SO_4^{-2}, присутствующих в содалите и нозеане соответственно, серой, которая, по всей видимости, придает минералам их цвет. Хотя часть серы может находиться в форме групп SO_4^{-2}, она присутствует и как S^{-2} или S_2. По мнению Егера, элементарная ячейка некоторых из этих соединений отличается более повышенным содержанием натрия (Na_{10} по сравнению с Na_8), однако, судя по данным работы Барта, более вероятно, что максимальным числом является восемь катионов на элементарную ячейку. В промышленности различаются два типа ультрамаринов: бедные кремнеземом с отношением Al : Si, равным 1 : 1, и богатые кремнеземом с соответствующим отношением 1 : 1,5. Егер установил зависимость цвета ультрамаринов от их состава. По его данным, с увеличением содержания серы цвет становится глубже и интенсивней. Литиевые и таллиевые ультрамарины темнее и обладают теплым фиолетовым оттенком. Кальциевые и цинковые ультрамарины почти бесцветны. Ультрамарины, содержащие серебро, отличаются желтым или сероватым цветом. Богатые кремнеземом ультрамарины имеют более теплые тона, чем ультрамарины, бедные кремнеземом. При замещении серы селеном окраска становится кроваво-красной; теллур придает ультрамарину желтый цвет.

Следовательно, окраска обусловлена группами, содержащимися в каркасе, а не самим каркасом, хотя каркас может оказывать большое влияние на свойства групп.

Егер, обсуждая проблему ультрамаринов, пришел к заключению, что некоторые ионы или группы «блуждают» по структуре. Они не имеют

фиксированных положений, а перемещаются или колеблются внутри открытого каркаса. Легкость, с которой осуществляется обмен, подтверждает идею о способности ионов передвигаться с места на место. Однако аналогия с цеолитами типа анальцима, структура которых была расшифрована Тейлором, свидетельствует, что ионы занимают фиксированные положения и лишь изредка перескакивают из одного положения в другое.

ГРУППА СКАПОЛИТА

Скаполиты — тетрагональные минералы переменного состава. Типичными представителями этой группы являются

	a, Å	c, Å
Мариалит, $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$	12,06	7,51
Мейонит, $Ca_4Al_6Si_6O_{24}(SO_4,CO_3,Cl_2)$	12,17	7,65

Как и в полевых шпатах, в группе скаполита осуществляется замещение $NaSi \rightleftharpoons CaAl$, а группы SO_4 и CO_3 взаимозамещаются с хлором.

Структура, предложенная для этой группы Паулингом (Pauling, 1930), согласуется с элементарной ячейкой и симметрией. Каркас из тетраэдров показан на фиг. 234 и 235. Структура несколько напоминает структуру волокнистых цеолитов, но способ связи между тетраэдрами иной. Кольца из четырех тетраэдров, вершины которых смотрят попеременно то вверх, то вниз, сведены в колонку, параллельную оси c кристалла. На фиг. 234 колонка обозначена заштрихованными тетраэдрами. Колонки связываются с помощью других четырехчленных колец, в которых одно ребро каждого тетраэдра параллельно оси c. Отдельные тетраэдры, принадлежащие этим кольцам, изображены на рисунке незаштрихованными. Одно такое четырехчленное кольцо необходимо для каждой пары четырехчленных колец в цепочках. Следовательно, повторяющаяся часть каркаса содержит двенадцать тетраэдров. Состав изменяется от $(Al_3Si_9O_{24})$ до $(Al_6Si_6O_{24})$. На фиг. 235 изображена проекция тетраэдрического каркаса на плоскость (001). Полости для катионов Na^+ и Ca^{+2} находятся внутри каркаса, так же как две большие полости для радикалов SO_4^{-2}, Cl^- или CO_3^{-2}.

Спайность проходит параллельно цепочкам по (100) и (110).

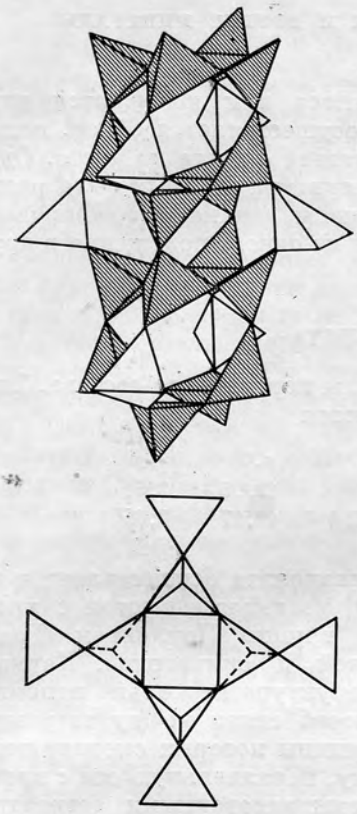
Структура не изучалась детально, однако отражения (001) подтверждают схему Паулинга.

НЕФЕЛИН

Структура, изученная Ханом и Бюргером (Hahn, Buerger, 1955), представляет интерес в нескольких отношениях.

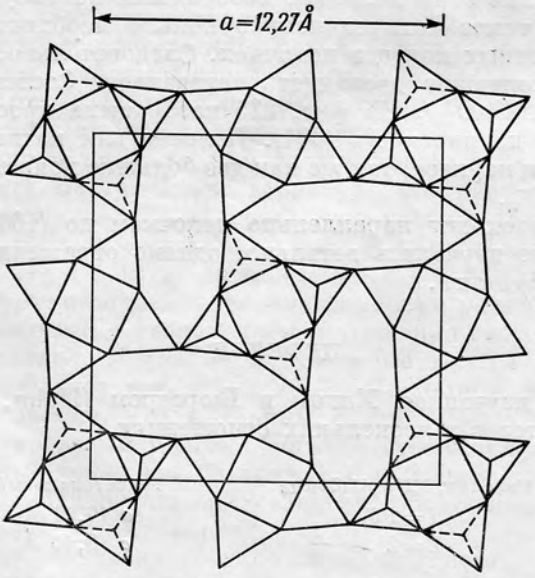
Нефелин, $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$	Гексагональный
$C_6^6 = P6_3$	a 10,01 Å
$Z = 2$	c 8,40 Å

Структура нефелина выводится из структуры высокотемпературного тридимита, представленной на фиг. 65. В идеализированном виде она приведена на фиг. 236, где тетраэдры располагаются симметрично, как в β-тридимите. Чередующиеся тетраэдры направлены вверх и вниз, а



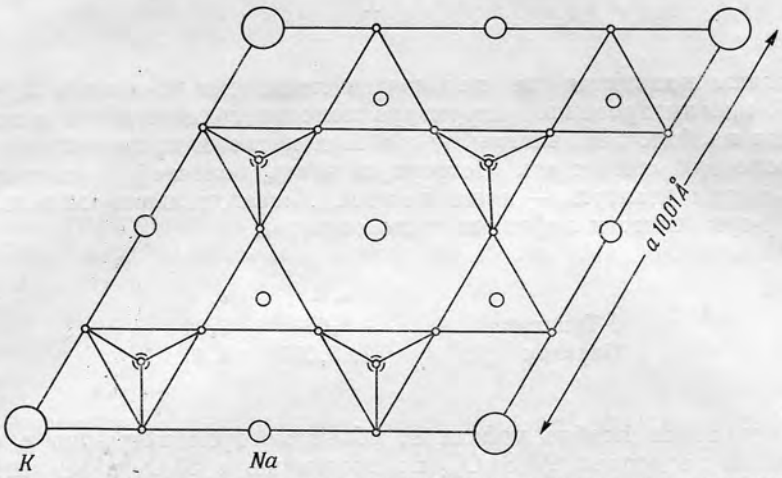
Ф и г. 234. Сочленение тетраэдрических групп в скаполитах.

Колонка из четырехчленных колец похожа на колонки в волокнистых цеолитах, но в скаполитах колонки связаны между собой не непосредственно, а через дополнительные незаштрихованные тетраэдры.

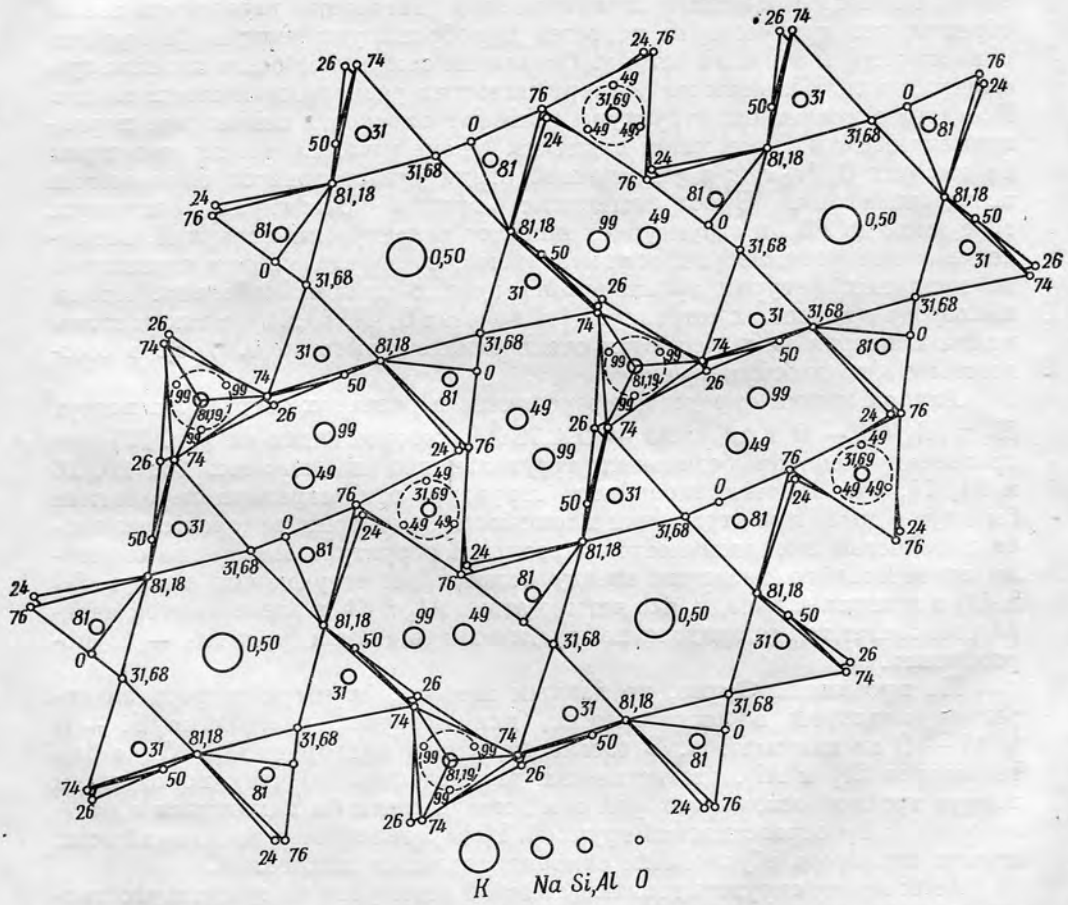


Ф и г. 235. Структурная схема скаполитов.

Тетраэдры с указанными на рисунке вершинами соответствуют колонкам из четырехчленных колец, изображенным на фиг. 234. У остальных тетраэдров одно ребро параллельно направлению проектирования, и поэтому они имеют вид треугольников. Эти тетраэдры соединяют колонки в каркас.



Ф и г. 236. Идеализированная структура нефелина в проекции на плоскость (0001) (Hahn, Buerger, 1955).



Ф и г. 237. Структура нефелина, $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$, спроектированная на плоскость (0001). Налагающиеся тетраэдры Si и Al помечены пунктирными окружностями, указывающими неопределенные положения общих кислородов (O_1) (Hahn, Buerger, 1955).

их вершины находятся на плоскостях симметрии на высоте 0, $^1/_2\,c$, c. В такой идеализированной структуре полости тридимитовой сетки, как это видно на фиг. 236, заняты щелочными катионами, лежащими на тех же плоскостях симметрии. Четвертую часть полостей занимают ионы калия, а три четверти — ионы натрия. Гексагональные элементарные ячейки β-тридимита и нефелина тесно связаны.

	a, Å	c, Å
β-Тридимит	5,05	8,24
Нефелин	2×5,005	8,40

Элементарная ячейка нефелина, объем которой примерно в четыре раза больше, содержит $Al_8Si_8O_{32}$ по сравнению с Si_4O_8 в элементарной ячейке тридимита.

На фиг. 237 представлена структура нефелина в искаженном по сравнению с идеализированным варианте виде. Тетраэдры развернуты таким образом, что три четверти полостей приобрели удлиненную форму; эти полости заняты атомами натрия. Остальные сохраняют более правильную форму; в этих бо́льших по размеру полостях размещаются атомы калия. Вследствие искажения структуры исчезают плоскости симметрии, параллельные оси c в упрощенном варианте. Кроме того, плоскости симметрии на высотах 0, $^1/_2\,c$, c в упрощенной структуре становятся плоскостями псевдосимметрии. Пространственная группа симметрии снижается с $P6_3/mmc$ до $P6_3$, и структура становится нецентросимметричной. Отклонение от центросимметричности небольшое, но определенное и отражается на полярных фигурах травления на гранях призмы нефелина. Атомы кислорода в вершинах тетраэдров (на высотах 0, 49, 50, 99), а также атомы калия и натрия располагаются очень близко к высотам 0, $^1/_2\,c$,c в соответствии с псевдосимметрией.

Авторы нашли определенное различие в размерах тетраэдров вокруг Si_1 и Al_1 (Si — O 1,64 Å; Al — O 1,78 Å), которое видно на фиг. 237 при сравнении размеров базальных треугольников на высотах 26, 26, 26 и 74, 74, 74. В идеализированной структуре эти тетраэдры переходили бы друг в друга при отражении в плоскости симметрии, которая становится плоскостью псевдосимметрии в реальной структуре. Авторы не отметили значительного различия между остальными тетраэдрами вокруг Si_2 и Al_2 и пришли к выводу, что четыре атома Al_1 и Si_1 в элементарной ячейке располагаются упорядоченно, а двенадцать атомов Si_2 и Al_2 — неупорядоченно.

На проекциях Фурье, по данным авторов, атомы кислорода значительно вытянуты в направлениях, для которых расстояния Si — O и Al — O не изменяются. В частности, атомы кислорода O_1, общие для тетраэдров Si_1 и Al_1, статистически распределены по трем положениям вокруг тройной оси, на которой они должны были бы находиться в соответствии с пространственной группой. Неопределенность положений этих атомов кислорода обусловлена сильным тепловым движением.

Атом калия окружен девятью атомами кислорода на среднем расстоянии 2,9 Å, а атом натрия — восьмью атомами кислорода на среднем расстоянии 2,65 Å. Число атомов калия и натрия на элементарную ячейку несколько меньше, чем указано в идеальной формуле $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$, и соответствует отношению, превышающему единицу.

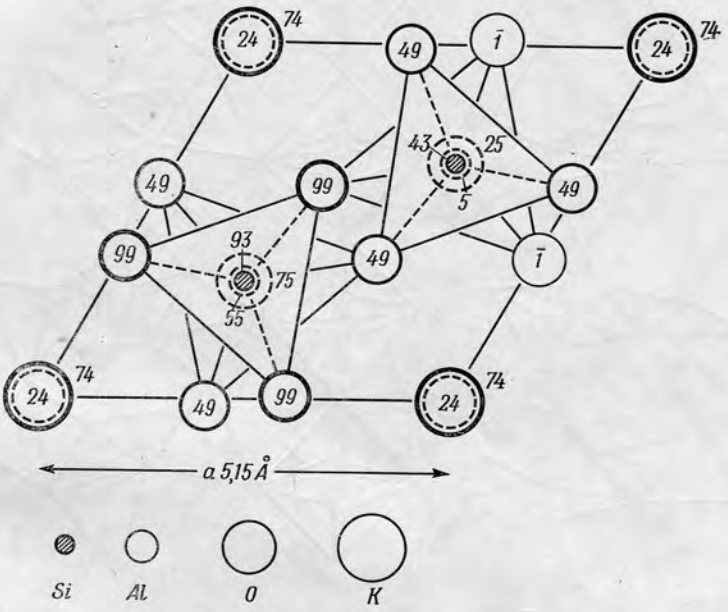
КАЛСИЛИТ И КАЛИОФИЛЛИТ

Калсилит и калиофиллит представляют собой природные соединения с формулой $KAlSiO_4$.

Калсилит. Структура калсилита также основана на каркасе β-тридимитового типа (Claringbull, Bannister, 1948). Она уточнена Перрота и Смитом (Perrota, Smith, 1963).

Калсилит, $KAlSiO_4$	Гексагональный
$C_6^6 = P6_3$	a 5,15 Å
$Z = 2$	c 8,67 Å

Уточненные структурные данные показывают, что алюмосиликатный каркас упорядочен и содержит тетраэдры, попеременно заселенные атомами алюминия и кремния (фиг. 238). В результате ось c приобретает полярность, а симметрия уменьшается от тридимитовой $P6_3/mmc$ до $P6_3$.



Фиг. 238. Структура калсилита, $KAlSiO_4$, спроектированная на (0001).

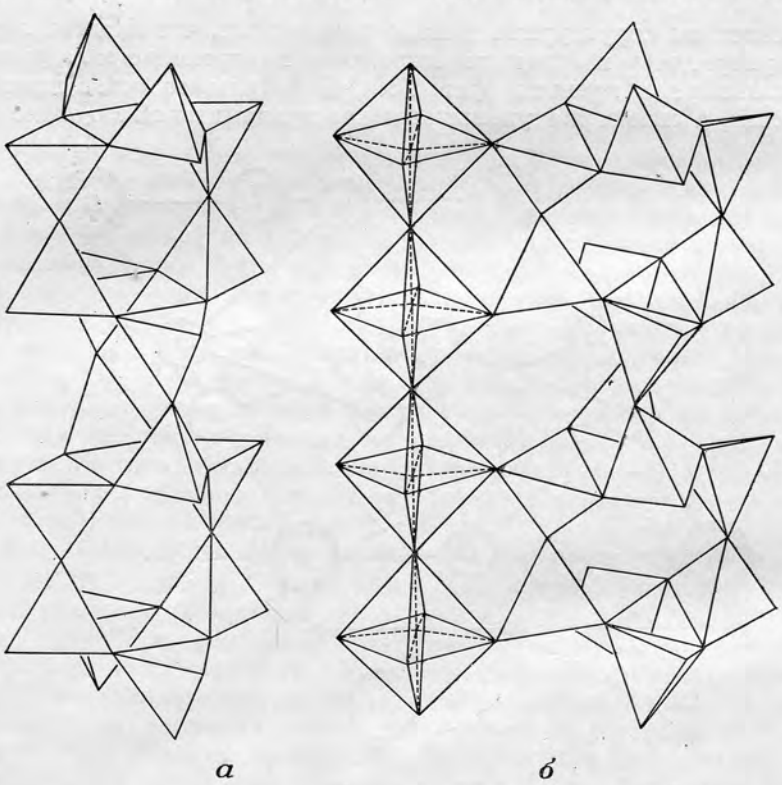
Тетраэдры развернуты один по отношению к другому вокруг оси c. Наилучшая интерпретация структурных данных получается при предположении, что атомы кислорода, связывающие тетраэдры алюминия и кремния, смещены с тройной оси, но подчиняются тройной симметрии, занимая с равной вероятностью каждое из трех возможных положений вокруг оси c. Атомы калия занимают полости в алюмосиликатном каркасе.

Структура этого типа впервые была найдена для $KLiSO_4$ с Li и S в тетраэдрической координации (Bradley, 1925). Подобную структуру имеет $BaAl_2O_4$ с алюминием, занимающим все тетраэдры.

Доказано, что, как и в других каркасных структурах, в калсилите изменения в упорядоченности связаны с термальной историей образца (Smith, Sahama, 1957).

	a, Å	c, Å
β-Тридимит, SiO_2	5,05	8,24
$KLiSO_4$	5,13	8,60
$BaAl_2O_4$	5,21	8,76
Калсилит, $KAlSiO_4$	5,15	8,67

Калиофиллит. Структура калиофиллита, по всей вероятности, основана на тридимитовом каркасе, однако до сих пор она полностью не проанализирована. Элементарная ячейка очень велика: a 26,94, c 8,55 Å, пространственная группа $P6_322$ (Lukesh, Buerger, 1942). Однако выше было показано, что дифракционные эффекты, указывающие на очень



Фиг. 239.

а — идеализированная форма трубки Si — O, обнаруженная в нарсарсуките; *б* — часть структуры, изображающая цепочку из октаэдров титана, прикрепленную к искаженной трубке Si_4O_{10} в нарсарсуките (Peacor, Buerger, 1962).

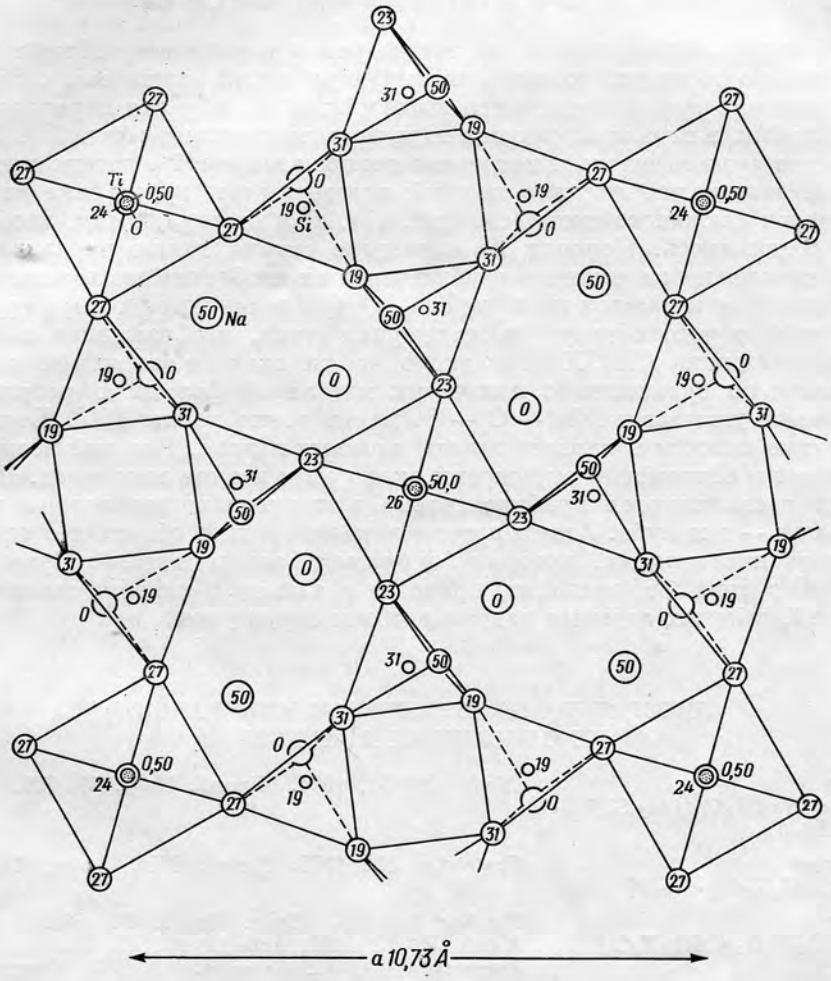
большую элементарную ячейку, могут быть обусловлены полисинтетическим двойникованием; возможно, сходное явление наблюдается и в случае калиофиллита.

ДЕВИН И КАНКРИНИТ

Согласно Госснеру и Массгнугу (Gossner, Mussgnug, 1930), эти гексагональные минералы имеют следующие размеры элементарной ячейки: a 12,80; c 5,35 Å и a 12,60, c 5,18 Å соответственно. Простран-

ственная группа $D^4_{6h} = P6_3/mmc$. Элементарная ячейка девина содержит $2[(Na, Ca)_4Al_3Si_3O_{12}(CO_3, SO_4, Cl)]$.

Паулинг (Pauling, 1930) предложил для структуры рассматриваемых минералов каркас, построенный из колец с шестью тетраэдрами, который



Ф и г. 240. Схема структуры нарсарсукита, $NaTiOSi_4O_{10}$, в проекции на (001). Изображена только нижняя половина элементарной ячейки (Peacor, Buerger, 1962).

удовлетворяет требованию пространственной группы и образует элементарную ячейку с размерами a 12,8 и c 5,4 Å, однако структура полностью еще не расшифрована.

НАРСАРСУКИТ

Редкий минерал нарсарсукит имеет необычное расположение тетраэдров Si — O. Его структура была определена Пятенко и Пудовкиной (1960), а позже изучена Пикором и Бюргером (Peacor, Buerger, 1962).

Она описывается в данном разделе вследствие сходства со структурами некоторых каркасных силикатов.

Нарсарсукит, $Na_2TiOSi_4O_{10}$	Тетрагональный
$C_{4h}^5 = I4/m$	a 10,73 Å
Z=4	c 7,95 Å

Четырехчленные кольца из тетраэдров с вершинами, обращенными попеременно то вверх, то вниз, связываются этими вершинами с такими же кольцами, располагающимися выше и ниже их, образуя параллельные оси c трубки, в идеализированном виде представленные на фиг. 239. Трубки можно рассматривать и как узкие полоски шириной в четыре тетраэдра, вырезанные параллельно длинной диагонали шестиугольника из слоя тетраэдров слюдяного типа (см. фиг. 171, *а*) и свернутые так, чтобы их края соединялись. Цепочки из октаэдров титана, также параллельные оси c, связывают силикатные трубки через их свободные кислороды (фиг. 239); при этом к каждой цепочке Ti — O присоединяются четыре трубки, в результате чего образуется трехмерная сетка, изображенная на фиг. 240 в проекции на (001). Хорошо видно, что силикатные цепочки несколько искажены по сравнению с цепочками идеальной формы. В результате искажения углы связи Si — O — Si почти точно равны 140°. Большие вытянутые полости в каркасе заняты атомами натрия. Каждый атом натрия имеет в ближайшем окружении около семи атомов кислорода. Шесть из них располагаются приблизительно в шести из восьми вершин куба, а седьмой — вне куба. Атомы натрия локализованы в областях с ненасыщенными кислородами, которые окружают атомы титана. Сравнение фиг. 240 с фиг. 235 (скаполит) приводит к выводу о подобии вытянутых полостей, занятых атомами натрия в обеих структурах.

ЛИТЕРАТУРА ПО СТРУКТУРАМ МИНЕРАЛОВ, НЕ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ

Визеит $[Ca_{10}Na_2(H_2O)_{16}(Al_{20}Si_6P_{10}\cdot(H_3)_{12}O_{96}]$	*McConnell D.*, 1964. Mineral. Mag., **33**, 799.
Гейландит $4[CaAl_2Si_7O_{18}\cdot 6H_2O]$	*Ventriglia U.*, 1955. Period. Min. Roma, **24**, 49.
Зуниит $4[Al_{13}Si_5O_{20}(OH)_{16}F_2Cl]$	*Pauling L.*, 1933. Zeits. Krist., **84**, 442. *Kamb W. B.*, 1960. Acta Cryst., **13**, 15. *Загальская Ю. Г., Белов Н. В.*, 1963. Кристаллография, 8, 553.
Кигоуит $[Zn_{5,5}Ca_{2,5}(H_2O)_{32}(Al_{16}P_{16}\cdot(H_3)_{16})O_{96}]$	*McConnell D.*, 1964. Mineral. Mag., **33**, 799.

ЛИТЕРАТУРА

Barrer R. M., Bultitude F. W., Sutherland J. W., 1957. Trans. Faraday Soc., **53**, 1111.
Barrer R. M., Meier W. M., 1958. Trans. Faraday Soc., **54**, 1.
Barrer R. M., Bultitude F. W., Kerr I. S., 1959. Journ. Chem. Soc., 1521.
Barrer R. M., Kerr I. S., 1959. Trans. Faraday Soc., **55**, 1915.
Barth T. F. W., 1926. Norsk Geol. Tidsskrift, **9**, 40.
Barth T. F. W., 1927. Videns. Akad. Skr. Oslo, No. 8.
Barth T. F. W., 1932. Zeits. Krist., **83**, 405.
Bergerhoff G., Koyama H., Nowacki W., 1956. Experientia, **12**, 418.

Bernal J. D., Fowler R. H., 1933. Journ. Chem. Phys., **1**, 515.
Bradley A. J., 1925. Phil. Mag., **49**, 1225.
Coombs D. S., 1955. Mineral. Mag., **30**, 705.
Claringbull G. F., Bannister F. A., 1948. Acta Cryst., **1**, 42.
Dent L. S., Smith J. V., 1958. Nature, **181**, 1794.
Fischer K., 1963. Am. Mineral., **48**, 664.
Gossner B., Mussgnug F., 1930. Zeits. Krist., **73**, 52.
Gottardi G., Meier W. M., 1963. Zeits. Krist., **119**, 53.
Hahn T., Buerger M. J., 1955. Zeits. Krist., **106**, 308.
Hey M. H., Bannister F. A., 1932. Mineral. Mag., **23**, 51, 243.
Howell P. A., 1960. Acta Cryst., **13**, 737.
Jaeger F., Westenbrink H. G. K., Melle F. A., van, 1927. Proc. Acad. Amsterdam, **30**, 249.
Jaeger F., 1930. George Fisher Baker Memorial Lectures, Cornell University, **7**, Part III.
Lukesh J. S., Buerger M. J., 1942. Am. Mineral., **27**, 226.
Meier W. M., 1960. Zeits. Krist., **113**, 430.
Meier W. M., 1961. Zeits. Krist., **115**, 439.
Náray-Szabó, 1941. Mat. Természett. Ért., **60**, 352.
Nowacki W., Koyama H., Mladeck M. D., 1958. Experientia, **14**, 396.
Pauling L., 1930. Proc. Nat. Acad. Sci., **16**, 453.
Pauling L., 1930. Zeits. Krist., **74**, 213.
Peacor D. R., Buerger M. J., 1962. Am. Mineral., **47**, 539.
Perrotta A. J., Smith J. V., 1963. Acta Cryst., **16** (Supplement), A13 and private communication.
Пятенко Ю. И., Пудовкина З. В., 1960. Кристаллография, **5**, 563.
Reed T. B., Breck D. W., 1956. Journ. Am. Chem. Soc., **78**, 5972.
Saalfeld H., 1959. Neues Jahrb. Min. Monatshefte, 38.
Saalfeld H., 1961. Zeits. Krist., **115**, 132.
Sadanaga R., Marumo F., Takéuchi Y., 1961. Acta Cryst., **14**, 1153.
Staples L. M., Gard J. A., 1959. Mineral. Mag., **32**, 261.
Steinfink H., 1962. Acta Cryst., **15**, 644.
Smith J. V., Sahama T. G., 1957. Am. Mineral., **42**, 287.
Strunz H., 1957. Mineralogische Tabellen, Leipzig; Akademische Verlagsgesellschaft.
Taylor W. H., 1930. Zeits. Krist., **74**, 1.
Taylor W. H., 1934. Proc. Roy. Soc., **A145**, 80.
Taylor W. H., Meek C. A., Jackson W. W., 1933. Zeits. Krist., **84**, 373.
Wyart M. J., 1940. Bull. Soc. Franç. Min., **63**, 1.
Wyart J., Chatelain P., 1938. Bull. Soc. Franç. Min., **61**, 121.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В приведенном ниже списке пространственных групп во второй колонке даны их классические обозначения по Шёнфлису, а в третьей — современные международные обозначения, за основу которых взяты символы Германа — Могена.

Список стандартных ориентировок в ромбической и моноклинной системах дополнен другими возможными ориентировками (колонка 4), которые указывают на расположение элементов симметрии при различном выборе элементарной ячейки. В моноклинной системе во всех случаях за главную ось принята ось b.

Более полные сведения о выборе элементарной ячейки можно найти в Международных таблицах по рентгеновской кристаллографии, том I, 1952.

Триклинная система

№	Символ по Шёнфлису	Международный символ
1	C_1^1	$P1$
2	C_i^1	$P\bar{1}$

Моноклинная система

№	Символ по Шёнфлису	Международный символ	Другие ориентировки		
		abc	cba	$\frac{a}{2}\,b\,\frac{c}{2}$	
3	C_s^1	Pm			
4	C_s^2	Pc	Pa	Pn	
5	C_s^3	Cm	Am		
6	C_s^4	Cc	Aa		
7	C_2^1	$P2$			
8	C_2^2	$P2_1$			
9	C_2^3	$C2$	$A2$		
10	C_{2h}^1	$P2/m$			
11	C_{2h}^2	$P2_1/m$			
12	C_{2h}^3	$C2/m$	$A2/m$		
13	C_{2h}^4	$P2/c$	$P2/a$	$P2/n$	
14	C_{2h}^5	$P2_1/c$	$P2_1/a$	$P2_1/n$	
15	C_{2h}^6	$C2/c$	$A2/c$		

Ромбическая система

№	Символ по Шёнфлису	Международный символ	Другие ориентировки				
		abc	*cab*	*bca*	*acb*	*bac*	*cba*
16	C_{2v}^1	*Pmm2*	*P2mm*	*Pm2m*	*Pm2m*	*Pmm2*	*P2mm*
17	C_{2v}^2	*Pmc2*$_1$	*P2*$_1$*ma*	*Pb2*$_1$*m*	*Pm2*$_1$*b*	*Pcm2*$_1$	*P2*$_1$*am*
18	C_{2v}^3	*Pcc2*	*P2aa*	*Pb2b*	*Pb2b*	*Pcc2*	*P2aa*
19	C_{2v}^4	*Pma2*	*P2mb*	*Pc2m*	*Pm2a*	*Pbm2*	*P2cm*
20	C_{2v}^5	*Pca2*$_1$	*P2*$_1$*ab*	*Pc2*$_1$*b*	*Pb2*$_1$*a*	*Pbc2*$_1$	*P2*$_1$*ca*
21	C_{2v}^6	*Pnc2*	*P2na*	*Pb2n*	*Pn2b*	*Pcn2*	*P2an*
22	C_{2v}^7	*Pmn2*$_1$	*P2*$_1$*mn*	*Pn2*$_1$*m*	*Pm2*$_1$*n*	*Pnm2*$_1$	*P2*$_1$*nm*
23	C_{2v}^8	*Pba2*	*P2cb*	*Pc2a*	*Pc2a*	*Pba2*	*P2cb*
24	C_{2v}^9	*Pna2*$_1$	*P2*$_1$*nb*	*Pc2*$_1$*n*	*Pn2*$_1$*a*	*Pbn2*$_1$	*P2*$_1$*cn*
25	C_{2v}^{10}	*Pnn2*	*P2nn*	*Pn2n*	*Pn2n*	*Pnn2*	*P2nn*
26	C_{2v}^{11}	*Cmm2*	*A2mm*	*Bm2m*	*Bm2m*	*Cmm2*	*A2mm*
27	C_{2v}^{12}	*Cmc2*$_1$	*A2*$_1$*ma*	*Bb2*$_1$*m*	*Bm2*$_1$*b*	*Ccm2*$_1$	*A2*$_1$*am*
28	C_{2v}^{13}	*Ccc2*	*A2aa*	*Bb2b*	*Bb2b*	*Ccc2*	*A2aa*
29	C_{2v}^{14}	*Amm2*	*B2mm*	*Cm2m*	*Am2m*	*Bmm2*	*C2mm*
30	C_{2v}^{15}	*Abm2*	*B2cm*	*Cm2a*	*Ac2m*	*Bma2*	*C2mb*
31	C_{2v}^{16}	*Ama2*	*B2mb*	*Cc2m*	*Am2a*	*Bbm2*	*C2cm*
32	C_{2v}^{17}	*Aba2*	*B2cb*	*Cc2a*	*Ac2a*	*Bba2*	*C2cb*
33	C_{2v}^{18}	*Fmm2*	*F2mm*	*Fm2m*	*Fm2m*	*Fmm2*	*F2mm*
34	C_{2v}^{19}	*Fdd2*	*F2dd*	*Fd2d*	*Fd2d*	*Fdd2*	*F2dd*
35	C_{2v}^{20}	*Imm2*	*I2mm*	*Im2m*	*Im2m*	*Imm2*	*I2mm*
35	C_{2v}^{21}	*Iba2*	*I2cb*	*Ic2a*	*Ic2a*	*Iba2*	*I2cb*
37	C_{2v}^{22}	*Ima2*	*I2mb*	*Ic2m*	*Im2a*	*Ibm2*	*I2cm*
38	D_2^1	*P222*	*P222*	*P222*	*P222*	*P222*	*P222*
39	D_2^1	*P222*$_1$	*P2*$_1$*22*	*P22*$_1$*2*	*P22*$_1$*2*	*P222*$_1$	*P2*$_1$*22*
40	D_2^3	*P2*$_1$*2*$_1$*2*	*P22*$_1$*2*$_1$	*P2*$_1$*22*$_1$	*P2*$_1$*22*$_1$	*P2*$_1$*2*$_1$*2*	*P22*$_1$*2*$_1$
41	D_2^4	*P2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*P2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*P2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*P2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*P2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*P2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$
42	D_2^5	*C222*$_1$	*A2*$_1$*22*	*B22*$_1$*2*	*B22*$_1$*2*	*C222*$_1$	*A2*$_1$*22*
43	D_2^6	*C222*	*A222*	*B222*	*B222*	*C222*	*A222*
44	D_2^7	*F222*	*F222*	*F222*	*F222*	*F222*	*F222*
45	D_2^8	*I222*	*I222*	*I222*	*I222*	*I222*	*I222*
46	D_2^9	*I2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*I2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*I2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*I2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*I2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$	*I2*$_1$*2*$_1$*2*$_1$
47	D_{2h}^1	*Pmmm*	*Pmmm*	*Pmmm*	*Pmmm*	*Pmmm*	*Pmmm*
48	D_{2h}^2	*Pnnn*	*Pnnn*	*Pnnn*	*Pnnn*	*Pnnn*	*Pnnn*
49	D_{2h}^3	*Pccm*	*Pmaa*	*Pbmb*	*Pbmb*	*Pccm*	*Pmaa*
50	D_{2h}^4	*Pban*	*Pncb*	*Pcna*	*Pcna*	*Pban*	*Pncb*
51	D_{2h}^5	*Pmma*	*Pbmm*	*Pmcm*	*Pmam*	*Pmmb*	*Pcmm*
52	D_{2h}^6	*Pnna*	*Pbnn*	*Pncn*	*Pnan*	*Pnnb*	*Pcnn*
53	D_{2h}^7	*Pmna*	*Pbmn*	*Pncm*	*Pman*	*Pnmb*	*Pcnm*
54	D_{2h}^8	*Pcca*	*Pbaa*	*Pbcb*	*Pbab*	*Pccb*	*Pcaa*
55	D_{2h}^9	*Pbam*	*Pmcb*	*Pcma*	*Pcma*	*Pbam*	*Pmcb*
56	D_{2h}^{10}	*Pccn*	*Pnaa*	*Pbnb*	*Pbnb*	*Pccn*	*Pnaa*

57	D_{2h}^{11}	*Pbcm*	*Pmca*	*Pbma*	*Pcmb*	*Pcam*	*Pmab*
58	D_{2h}^{12}	*Pnnm*	*Pmnn*	*Pnmn*	*Pnmn*	*Pnnm*	*Pmnn*
59	D_{2h}^{13}	*Pmmn*	*Pnmm*	*Pmnm*	*Pmnm*	*Pmmn*	*Pnmm*
60	D_{2h}^{14}	*Pbcn*	*Pnca*	*Pbna*	*Pcnb*	*Pcan*	*Pnab*
61	D_{2h}^{15}	*Pbca*	*Pbca*	*Pbca*	*Pcab*	*Pcab*	*Pcab*
62	D_{2h}^{16}	*Pnma*	*Pbnm*	*Pmcn*	*Pnam*	*Pmnb*	*Pcmn*
63	D_{2h}^{17}	*Cmcm*	*Amma*	*Bbmm*	*Bmmb*	*Ccmm*	*Amam*
64	D_{2h}^{18}	*Cmca*	*Abma*	*Bbcm*	*Bmab*	*Ccmb*	*Acam*
65	D_{2h}^{19}	*Cmmm*	*Ammm*	*Bmmm*	*Bmmm*	*Cmmm*	*Ammm*
66	D_{2h}^{20}	*Cccm*	*Amaa*	*Bbmb*	*Bbmb*	*Cccm*	*Amaa*
67	D_{2h}^{21}	*Cmma*	*Abmm*	*Bmcm*	*Bmam*	*Cmmb*	*Acmm*
68	D_{2h}^{22}	*Ccca*	*Abaa*	*Bbcb*	*Bbab*	*Cccb*	*Acaa*
69	D_{2h}^{23}	*Fmmm*	*Fmmm*	*Fmmm*	*Fmmm*	*Fmmm*	*Fmmm*
70	D_{2h}^{24}	*Fddd*	*Fddd*	*Fddd*	*Fddd*	*Fddd*	*Fddd*
71	D_{2h}^{25}	*Immm*	*Immm*	*Immm*	*Immm*	*Immm*	*Immm*
72	D_{2h}^{26}	*Ibam*	*Imcb*	*Icma*	*Icma*	*Ibam*	*Imcb*
73	D_{2h}^{27}	*Ibca*	*Ibca*	*Ibca*	*Icab*	*Icab*	*Icab*
74	D_{2h}^{28}	*Imma*	*Ibmm*	*Imcm*	*Imam*	*Immb*	*Icmm*

Тетрагональная система

№	Символ по Шёнфлису	Международный символ	№	Символ по Шёнфлису	Международный символ
75	S_4^1	$P\bar{4}$	80	D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$
76	S_4^2	$I\bar{4}$	81	D_{2d}^5	$P\bar{4}m2$
77	D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$	82	D_{2d}^6	$P\bar{4}c2$
78	D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$	83	D_{2d}^7	$P\bar{4}b2$
79	D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$	84	D_{2d}^8	$P\bar{4}n2$
85	D_{2d}^9	$I\bar{4}m2$	113	D_4^1	$P422$
86	D_{2d}^{10}	$I\bar{4}c2$	114	D_4^2	$P42_12$
87	D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$	115	D_4^3	$P4_122$
88	D_{2d}^{12}	$I\bar{4}2d$	116	D_4^4	$P4_12_12$
89	C_4^1	$P4$	117	D_4^5	$P4_222$
90	C_4^2	$P4_1$	118	D_4^6	$P4_22_12$
91	C_4^3	$P4_2$	119	D_4^7	$P4_322$
92	C_4^4	$P4_3$	120	D_4^8	$P4_32_12$
93	C_4^5	$I4$	121	D_4^9	$I422$
94	C_4^6	$I4_1$	122	D_4^{10}	$I4_122$
95	C_{4h}^1	$P4/m$	123	D_{4h}^1	$P4/mmm$
96	C_{4h}^2	$P4_2/m$	124	D_{4h}^2	$P4/mcc$
97	C_{4h}^3	$P4/n$	125	D_{4h}^3	$P4/nbm$
98	C_{4h}^4	$P4_2/n$	126	D_{4h}^4	$P4/nnc$
99	C_{4h}^5	$I4/m$	127	D_{4h}^5	$P4/mbm$
100	C_{4h}^6	$I4_1/a$	128	D_{4h}^6	$P4/mnc$
101	C_{4v}^1	$P4mm$	129	D_{4h}^7	$P4/nmm$
			130	D_{4h}^8	$P4/ncc$
			131	D_{4h}^9	$P4_2/mmc$

№	Символ по Шёнфлису	Международный символ	№	Символ по Шёнфлису	Международный символ
102	C_{4v}^{2}	$P4bm$	132	D_{4h}^{10}	$P4_2/mcm$
103	C_{4v}^{3}	$P4_2cm$	133	D_{4h}^{11}	$P4_2/nbc$
104	C_{4v}^{4}	$P4_2nm$	134	D_{4h}^{12}	$P4_2/nnm$
105	C_{4v}^{5}	$P4cc$	135	D_{4h}^{13}	$P4_2/mbc$
106	C_{4v}^{6}	$P4nc$	136	D_{4h}^{14}	$P4_2/mnm$
107	C_{4v}^{7}	$P4_2mc$	137	D_{4h}^{15}	$P4_2/nmc$
108	C_{4v}^{8}	$P4_2bc$	138	D_{4h}^{16}	$P4_2/ncm$
109	C_{4v}^{9}	$I4mm$	139	D_{4h}^{17}	$I4/mmm$
110	C_{4v}^{10}	$I4cm$	140	D_{4h}^{18}	$I4/mcm$
111	C_{4v}^{11}	$I4_1md$	141	D_{4h}^{19}	$I4/amd$
112	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	142	D_{4h}^{20}	$I4_1/acd$

Гексагональная, тригональная и ромбоэдрическая системы

№	Символ по Шёнфлису	Международный символ	№	Символ по Шёнфлису	Международный символ
143	C_3^1	$P3$	153	C_{3v}^{5}	$R3m$
144	C_3^2	$P3_1$	154	C_{3v}^{6}	$R3c$
145	C_3^3	$P3_2$			
146	C_3^4	$R3$	155	D_3^1	$P312$
			156	D_3^2	$P321$
147	C_{3i}^{1}	$P\bar{3}$	157	D_3^3	$P3_112$
148	C_{3i}^{2}	$R\bar{3}$	158	D_3^4	$P3_121$
			159	D_3^5	$P3_212$
149	C_{3v}^{1}	$P3m1$	160	D_3^6	$P3_221$
150	C_{3v}^{2}	$P3_1m$	161	D_3^7	$R32$
151	C_{3v}^{3}	$P3c1$	162	D_{3d}^{1}	$P\bar{3}1m$
152	C_{3v}^{4}	$P31c$	163	D_{3d}^{2}	$P\bar{3}1c$
164	D_{3d}^{3}	$P3m1$	179	C_{6h}^{1}	$P6/m$
165	D_{3d}^{4}	$P\bar{3}c1$	180	C_{6h}^{2}	$P6_3/m$
166	D_{3d}^{5}	$R\bar{3}m$	181	C_{6v}^{1}	$P6mm$
167	D_{3d}^{6}	$R\bar{3}c$	182	C_{6v}^{2}	$P6cc$
			183	C_{6v}^{3}	$P6_3cm$
168	C_{3h}^{1}	$P6$	184	C_{6v}^{4}	$P6_3mc$
169	D_{3h}^{1}	$P\bar{6}m2$	185	D_6^1	$P622$
170	D_{3h}^{1}	$P\bar{6}c2$	186	D_6^2	$P6_122$
171	D_{3h}^{3}	$P\bar{6}2m$	187	D_6^3	$P6_522$
172	D_{3h}^{4}	$P\bar{6}2c$	188	D_6^4	$P6_222$
			189	D_6^5	$P6_422$
173	C_6^1	$P6$	190	D_6^6	$P6_322$
174	C_6^2	$P6_1$			
175	C_6^3	$P6_5$	191	D_{6h}^{1}	$P6/mmm$
176	C_6^4	$P6_2$	192	D_{6h}^{2}	$P6/mcc$
177	C_6^5	$P6_4$	193	D_{6h}^{3}	$P6_3/mcm$
178	C_6^6	$P6_3$	194	D_{6h}^{4}	$P6_3/mmc$

Кубическая система

№	Символ по Шёнфлису	Международный символ	№	Символ по Шёнфлису	Международный символ
195	T^1	$P23$	213	O^1	$P432$
196	T^2	$F23$	214	O^2	$P4_232$
197	T^3	$I23$	215	O^3	$F432$
198	T^4	$P2_13$	216	O^4	$F4_132$
199	T^5	$I2_13$	217	O^5	$I432$
200	T_h^1	$Pm3$	218	O^6	$P4_132$
201	T_h^2	$Pn3$	219	O^7	$P4_332$
202	T_h^3	$Fm3$	220	O^8	$I4_132$
203	T_h^4	$Fd3$	221	O_h^1	$Pm3m$
204	T_h^5	$Im3$	222	O_h^2	$Pn3n$
205	T_h^6	$Pa3$	223	O_h^3	$Pm3n$
206	T_h^7	$Ia3$	224	O_h^4	$Pn3m$
207	T_d^1	$P\bar{4}3m$	225	O_h^5	$Fm3m$
208	T_d^2	$F\bar{4}3m$	226	O_h^6	$Fm3c$
209	T_d^3	$I\bar{4}3m$	227	O_h^7	$Fd3m$
210	T_d^4	$P\bar{4}3n$	228	O_h^8	$Fd3c$
211	T_d^5	$F\bar{4}3c$	229	O_h^9	$Im3m$
212	T_d^6	$I43d$	230	O_h^{10}	$Ia3d$

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абернатиит 161
Авгит 223
Авогадрит 144
Адамин 152
Азурит 142
Айканит 88
Акантит 61
Акерманит 201
Аксинит 168, 210
Актинолит 223
Алабандин 67
Алланит 207, 208
Аллевардит 289
Алмаз 47, 346
Алтаит 67
Алунит 161
Альбит 311, 327, 336
— высокотемпературный 305, 315
— низкотемпературный 305, 312
Альбитовый закон двойникования 300
Альмандин 181
Альстонит 135
Алюмосиликаты 190—198
Амблигонит 161
Амезит 253, 289
Амфиболов группа 170, 222, 223, 231—239
— — общий обзор 223
— — состав 237
— — спайность 235
Анальцим 339
Анапаит 161
Анатаз 115
Ангидрит 144
Англезит 144
Андалузит 152, 190
Андезин (высокотемпературный) 305, 328
Андрадит 181
Анортит 319, 327
— низкотемпературный 305
— объемноцентрированный 319
— переходный 320
— примитивный 319, 321
Анортоклаз 326
Антигорит 283
Антимонаты 147
Антимониды 67—78
Антофиллит 223
Апатит 148
Апатита группа 147
Апофиллит 172, 234, 287
Арагонит 114, 135
Арагонит, двойникование 136
— показатели преломления 138
Арагонита группа 135
— — соотношение с группой кальцита 136
Арканит 114
Арсенаты 147
Арсениды 67—78
Арсенопирит 81
Арсеносульванит 91
Артинит 161
Арфведсонит 223
Атакмит 58
Аурипигмент 90
Аутинит 161
Афтиталит 162

Бавенский закон двойникования 300
Бадделеит 119
Баззит 212
Бандилит 58, 216
Баотит 220
Барбосалит 162
Бариевый полевой шпат 317
Барит 144
Барита группа 143
Баритокальцит 162
Баумгадерит 91
Бафертисит 220
Бейерит (синтетич.) 162
Бёмит 127, 128
Бенитоит 168, 208
Бенстонит 162
Берилл 168, 212
Бериллонит 162
Бертьерит 92
Бетехтинит 92
Бикитаит 245
Биксбиит 130
Биотит 247, 259
Бисмит 130
Битовнит 305, 331
Бишофит 58
Блёдит 162
Болеит 58
Бораты 153—161
— с изолированными группами BO_3 или BO_4 155
— со сходными борокислородными группами 156

Борацит 157
Борнит 65
Бравоит 86
Бракебушит 162
Брандтит 162
Браунит 188
Брейслакит 162
Брейтгауптит 74
Бромаргирит 55
Бромеллит 103
Брошантит 162
Брукит 115
Брусит 123, 264
Брушит 162
Брэггит 92
Бунзенит 104
Бура 159
Бурнонит 83, 85
Бустамит 243

Вадеит 210
Вайракит 344
Вайриненит 187
Валентинит 121
Валериит 92
Ванадаты 147
Ванадинит 148
Варвинит 162
Ватерит 162
Ваэсит 80
Веберит 58
Везувиан 204
Вермикулит 248, 253, 268
Вермикулита группа 248, 267—271
Визеит 376
Вилкеит 148
Виллемит 179
Висмут 45
Висмутин 90
Витерит 135
Власовит 245
Волластонит 170, 240
Вольфраматы 152
Вольфрамита группа 152
Вудхаузеит 162
Вульфенит 152
Вьюеллит 162
Вюртцит 71
Вюстит 104, 130

Гадолинит 187, 188
Гайдингерит 162
Галаксит 111
Галенит 67
Галенита группа 67
Галенобисмутит 92
Галит 53
Галита группа 53—55
Галлуазит 248, 273, 277
Галоиды 52—59
Гамбергит 155
Ганит 111
Гардистонит 201
Гармотом 359
Гармотомафиллипсита группа 339, 359
Гауерит 80
Гаюин 366, 367
Геденбергит 223
Гейкилит 105
Гейландит 376
Геленит 201
Гельвин 366
Гематит 105
Гемиморфит 181, 199
Гердерит 187, 188
Герсдорфит 81
Герцинит 111
Гессит 92
Гетерозит 162
Гетероморфия 54
Гётит 127
Гиалит 102
Гиалофан 326
Гиббсит 123
Гидробиотиты 271
Гидроксилапатит 148
Гидроокислы 123—130
Гидроцеруссит 162
Гидроцианит 162
Гиперстен 223, 229
Гипс 146
Гиролит 289
Глаукофан 223
Глинистые минералы (общая характеристика) 277—278
Гмелинит 347
Голландит 117
Гоннардит 352
Гопеит 162
Гранат 168
Граната группа 181—183
Графит 47, 49
Гринокит 73
Гроссуляр 181
Гроутит 127
Гудмундит 81
Гумит 176
Гунтит 162

Дакиардит 364
Даллит 148
Даналит 366, 368
Данбурит 201
Датолит 187
Даттонит 130
Двуокиси металлов 115—121
Девин 374
Делафоссит 130
Джемсонит 92
Джиллеспит 290
Диаболеит 58
Диаспор 117, 125
Диафорит 92
Дигенит 65
Диккит 248, 253, 273
Диопсид 223, 224
Диоптаз 181, 215
Диортосиликаты 199—221
Доломит 135

Долоресит 130
Домейкит 92
Дюрангит 162

Еремеевит 162

Жадеит 223
Жисмондин 362

Закон рациональных индексов 16
Зейбертит 247
Зелигманит 85
Зуниит 376

Идокраз, см. Везувиан
Изоморфные замещения в минералах 35
Икунолит 92
Илезит (синтетич.) 163
Ильваит 245
Ильменит 105, 106
Ильменита группа 105
Индерит 163
Индиалит 214
Иносиликаты 173
Иньоит 154, 163
Итоит 143

Йохансенит 223

Каинит 163
Калаверит 92
Калиевый полевой шпат 304
Калий-бариевые полевые шпаты 326
Калий-натровые полевые шпаты 324
Калиофилит 373, 374
Каллаганит 163
Калсилит 373
Кальциевый полевой шпат 319
Кальциртит 130
Кальцит 133
— показатели преломления 138
Кальцита группа 133
— — соотношение с группой арагонита 136
Канит 163
Канкринит 374
— основной 339
Каолинит 248, 264, 273, 279
Каолинита группа 248, 273—277
Карбонаты 133—143
Карелинит 105
Карлсбадский закон двойникования 298
Карминит 163
Карналлит 56
Касситерит 115, 117
Катаплеит 220
Катьерит 80
Кварц 94
— двойникование 96
— температурное расширение 98
Квинсилит 130
Кернит 163
Кеттнерит 163
Кёхлинит 163
Кианит 190
Кигоуит 376
Кизерит 163
Киноварь 76
Кислородные соединения 133—166
Клаусталит 67
Клейнит 59
Клиногумит 176
Клинохризотил 282
Клиноэнстатит 223, 226
Клодетит 121
Клокманнит 76, 92
Кобальтин 81
Ковеллин 75
Колеманит 156
Колусит 69
Кольцевые силикаты 199—221
Комплексные ионы 32
Конихальцит 163
Координация ионов в неорганических структурах 30
Коппит 130
Кордиерит 213
Коронадит 117
Корунд 105
Корунда группа 105
Корундофиллит 267
Котоит 163
Коусит 100
Коффинит 185
Ксенотим 185
Ксонотлит 243, 245
Кремнекислородные слои 170
Крёнкит 163
Креннерит 92
Криолит 55
Криолитионит 183
Криптомелан 117
Кристобалит 99
Крокоит (синтетич.) 163
Кронстедтит 290
Ксенотлит 245
Кубанит 92
Куммингтонит 223
Куперит 77
Куприт 102
Куспидин 220

Лазулит 163
Лазурит 366
Лампрофиллит 220
Ланаркит 163
Лангбенит 163
Лаурионит 59
Лаутит 92
Левин 347
Лейцит 344
Лёллингит 81
Леонгардит 163
Леонит 163
Лепидокрокит 127

Лепидолит 247
Либетенит 151, 152
Ливингстонит 92
Линарит 163
Линдгренит 163
Линнеит 92
Литаргит 130
Литиофорит 130
Ловенит 188, 220
Ловозерит 220
Ломонтит 339
Лудламит 163
Людвигит 163
Люзонит 92

Магнезиоферрит 111
Магнезит 133
Магнетит 111
Магнетита серия 111
Магнетоплюмбит 130
Малахит 140, 216
Мальдонит 92
Манганит 117, 129
Манганлеонит (синтетич.) 163
Манганозит 104
Манебахский закон двойникования 300
Маргарит 247, 259
Мариалит 369
Марказит 81
Маршит 55
Массикот 130
Матлокит 59
Мезолит 352
Мейерхофферит 154, 164
Мейонит 369
Мелилит 201
Мелонит 92
Мендипит 59
Менегинит 92
Мёрдокит 130
Меркаллит (синтетич.) 164
Метааутинит 164
Металлы 42—46
Метароссит 164
Метаторбернит 164
Метацейнерит 164
Микроклин 309
— максимальный 305, 306, 310
— промежуточный 305, 306, 309
Миларит 216, 217
Миметезит 148
Минкум 130
Молекулярное сито Линда типа А 344
Молекулярные сита 338
Молибдаты 152
Молибденит 83
Монетит (синтетич.) 164
Моносульфиды 67—78
Монтепонит 104
Монтичеллит 174
Монтмориллонит 272
Монтмориллонита группа 271—273
Монтроидит 130
Морденит 363
Морденита группа 339, 363
Моренозит (синтетич.) 164
Муллит 190, 194
Мусковит 247
— симметрия 251
— структура 250
Мышьяк 45

Надорит 164
Наколит 164
Накрит 248, 273
Нантокит 55
Нарсарсукит 375
Натрий-кальциевые полевые шпаты см. Плагиоклазы
Натровый полевой шпат 311
Натролит 352
Натролита группа 339, 352
Натрофиллит 164
Натрохальцит 164
Незосиликаты 173
Нейборит 59
Неметаллы 47—51
Нефелин 369
Никелин 74
Никелина группа 74
Нозеан 339, 366, 367
Ноланит 131
Норбергит 176

Окислы 94—132
— кремния 94—102
— полуметаллов 121
Оксаммит 164
Оксигалоиды 58
Оливенит 151, 152
Оливенита группа 147, 151
Оливин 114, 168, 174
Оливина группа 174
Олигоклаз 305, 331
Опал 102
Ордоньезит (синтетич.) 130
Ортоклаз 305, 306, 308
Ортосиликаты 168
Ортохризотил 282
Ортоферросилит 223
Осумилит 215, 217
Отавит 133
Оффетит 347

Палмиерит 164
Параадамин 152
Параволластонит 240
Парагонит 247, 259
Паратакмит 58
Парахризотил 283
Пектолит 240, 243
Пентландит 71
Периклаз 103, 106
Периклиновый закон двойникования 300
Перистериты 330
Перит 59
Перовскит 109
Перриерит 220

Петалит 290
Петцит 92
Пижонит 223, 226
Пинаколит 164
Пинноит 164
Пираргирит 84
Пирит 78
Пирита группа 80
Пиробелонит 164
Пироксенов группа 222, 223
— — общий обзор 223
— — спайность 235
Пироксены 170
— моноклинные 224—229
— ромбические 229—231
Пироксмангит 170, 244
Пиролюзит 115, 117
Пироморфит 148
Пироп 181, 188
Пирофанит 105
Пирофиллит 247, 262, 272
Пирохроит 123
Пирротин 74
Плагиоклазы 327
— высокотемпературные 327
— низкотемпературные 330
— промежуточные 333
Платтнерит 115, 117
Повеллит 152
Полевые шпаты 291—337
— — двойникование 298
— — морфологические и физические свойства 297
— — структурная классификация 295
— — — схема 292—302
Полианит 115
Полидимит 92
Поллуцит 344
Полуметаллы 42—46
Пренит 290
Принципы Паулинга 33
Пространственная группа 20
— решетка 13, 15, 17
Простые окислы металлов 102—105
Протоамфибол 245
Протоэнстатит 229
Прохлорит 253
Прустит 83, 84
Псевдомалахит 149
Псевдомалахита группа 147
Пухерит 164

Радицит 164
Размеры ионов 27
Ральстонит 59
Раммельсбергит 81
Рамсделлит 117
Ратит 92
Реальгар 88
Резерфордит 164
Рибекит 223
Ридмергнерит 317
Рикардит 92
Риннеит 59
Роговая обманка 223
Родонит 170, 244
Родохрозит 133
Розенбушит 220
Розенит 164
Рубеллит 216
Русселлит 131
Рутил 115
Рутила группа 115

Салезит 164
Санборнит 290
Санидин 292, 305, 306, 336
Сапонит 272
Сарторит 93
Сассолит (синтетич.) 164
Свабит 148
Сванбергит 164
Сваденборгит 165
Сейдозерит 220
Селен 46
Селлаит 115
Сенармонтит 121
Сепиолит 290
Сера 50
Серпентин 279
Серпентиновые минералы 278—287
Сидерит 133
Силикаты, содержащие двойные кольца $Si_{12}O_{30}$ 217—219
— — изолированные группы 174—189
— — кольца Si_3O_9 208—210
— — — Si_4O_{12} 210—212
— — — Si_6O_{18} 212—217
Силлиманит 190
Сильвин 53
Силы связи вандерваальсовские 26
— — ионные 2
— — ковалентные
— — металлические
Символы пространственных групп 22
Симплезит 165
Синхалит 155
Скаполита группа 369
Склодовскит 220
Сколецит 352
Скородит 165
Скуттерудит 83
— никелевый 83
Слоистые силикаты 247—290
Слюд группа 247—253
— — изоморфные замещения 259
Смайтит 93
Смальтин 80, 84
Смитит 93
Смитсонит 133
Содалит 339, 366
Соединения серы с мышьяком, сурьмой и висмутом 88—91
Соросиликаты 173
Сперилит 80
Спессартин 181
Сподумен 223, 225
Спуррит 188
Ставролит 196

Станнин 70
Стибиконит 131
Стибиотанталит 165
Стибнит 90
Стильбит 339
Стишовит 102, 131, 153, 167
Стокезит 245
Стронцианит 135
Структура силикатов 167—173
— — распределение атомов кремния и кислорода 167
— — роль алюминия 173
Структуры с группами Si_2O_7 199—204
— содержащие как группы Si_2O_7, так и группы SiO_4 204—208
Суанит 165
Судоиты 267
Сульванит 93
Сульфаты 143—147
Сульфиды 60—93
Сульфогалит 165
Сурьма 45
Сфалерит 67
Сфен 183
Сферокобальтит 133

Тальк 171, 247, 262, 272
Таумасит 165
Тейнеит 165
Тектосиликаты 173
Теллур 46
Теллурит 131
Тенардит 165
Теннантит 70
Тенорит 104, 142
Термонатрит (синтетич.) 165
Тетрадимит 93
Тетраэдрит 70
Тетраэдрита группа 70
Тефроит 174
Тешемахерит (синтетич.) 165
Тиллеит 220
Тинкальконит 165
Типлеит 165
Тисонит 59
Тоберморит 245
Томсонит 352
Топаз 198
Торианит 121
Торит 185
Тортвейтит 200
Точечная группа симметрии 19
Треворит 111
Тремолит 223, 231
— натровый 223
Тридимит 98
Триппкеит 165
Трифилин 165
Турмалин 216

Уваровит 181
Ульманит 80
Ультрамарин 339, 366, 368
Уранинит 121
Уранофан 220

Фармакосидерит 165
Фаялит 174
Фенакит 168, 179, 215
Ферморит 148
Феррисиклерит 165
Феррокерфолит 245
Ферросилит 223
Ферручит 59
Фермсмит 131
Филлипсит 359
Филлипсита группа 339
Филосиликаты 173
Финнеманит 165
Флогопит 171, 247, 259
Флюоборит 165
Флюорит 52
Форстерит 174, 176
Фосгенит 165
Фосфаты 147
Фосфоферрит 165
Фосфофиллит 165
Фошагит 245
Фоязит 339, 345
Франклинит 111
Фрейеслебенит 93

Халькантит 165
Халькозин 64
Халькоменит (синтетич.) 166
Халькопирит 69
Халькостибит 85
Халькофанит 131
Харлбутит 166
Хеггит 131
Хиолит 59
Хлоантит 80, 84
Хлорапатит 148
Хлораргирит 55
Хлорит 268
Хлорита группа 247, 253—267
Хлоритоид 247
Хлорманганокалит 59
Хондродит 176
Хондродита серия 175—179
Хризоберилл 111, 114
Хризотил 278
Хромит 111
Хромита серия 111
Хрупких слюд группа 247

Целестин 144
Цельзиан 305, 317
Цеолиты 339—366
Цепочечные силикаты 222—246
Церуссит 135
Циклосиликаты 173
Цинкит 103, 181
Цинковая обманка см. Сфалерит 67
Циннвальдит 247
Циркон 168, 184
Цоизит 207, 208

Шабазит 339, 347
Шабазита группа 339, 347

Шафарцикит 131
Шеелит 152
Шеелита группа 152
Шортит 166
Шпинель 111
Шпинели группа 111
— серия 111
Штольцит 152
Штоттит 166
Штромейерит 64
Шультенит 166

Эвкайрит 93
Эвклаз 185
Эвкриптит 188
Эгирин 223
Эглестонит 59
Эдингтонит 338, 352
Элементарная ячейка 13
Элементы 42—51
Эллестадит 148
Эльпазолит 59
Эмплектит 85
Энаргит 73
Энстатит 223, 229
Эосфорит 166
Эпидот 206, 208
Эрионит 347
Эриохальцит 59
Эритросидерит 59
Эсколаит 105

Якобсит 111

β-Сподумен 245

Zn-блёдит (синтетич.) 162

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ПРЕДИСЛОВИЕ	5
	ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ	9
	ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ	9
Глава 1.	ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК	13
Глава 2.	НЕКОТОРЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ	26
Глава 3.	ЭЛЕМЕНТЫ	42
Глава 4.	ГАЛОИДЫ	52
Глава 5.	СУЛЬФИДЫ, АРСЕНИДЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СОЕДИНЕНИЯ	60
Глава 6.	ОКИСЛЫ	94
Глава 7.	КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	133
Глава 8.	СТРУКТУРА СИЛИКАТОВ	167
Глава 9.	СИЛИКАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ИЗОЛИРОВАННЫЕ ГРУППЫ	174
Глава 10.	АЛЮМОСИЛИКАТЫ	190
Глава 11.	ДИОРТОСИЛИКАТЫ И КОЛЬЦЕВЫЕ СИЛИКАТЫ	199
Глава 12.	ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СИЛИКАТЫ	222
Глава 13.	СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ	247
Глава 14.	КАРКАСНЫЕ СИЛИКАТЫ: ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ	291
Глава 15.	КАРКАСНЫЕ СИЛИКАТЫ: ЦЕОЛИТЫ И ДРУГИЕ МИНЕРАЛЫ	338
	ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	383

«НАУКИ О ЗЕМЛЕ»

т. 1

У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ

Редактор *М. Е. Яковенко*
Художник *А. В. Шипов*
Художественный редактор *Н. А. Фильчагина*
Технический редактор *Е. С. Потапенкова*

Сдано в производство 16/XI 1966 г.
Подписано к печати 12/IV 1967 г.
Бумага 70 × 108$^{1}/_{16}$ = 12,25 бум. л.
Усл. 34,3 печ. л.
Уч.-изд. л. 27,89. Изд. № 5/4002
Цена 2 р. 12 к. Зак. 683
Темплан Изд-ва «Мир» пор. № 154

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2
Московская типография № 16
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9