

А. А. КАШАЕВ

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ КИМРИТА

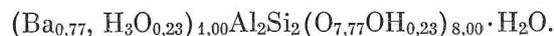
(Представлено академиком Н. В. Беловым 17 II 1966)

Кимрит как новый минерал был установлен в 1949 г. <sup>(1)</sup>. На основании результатов химического анализа навески 7 мг с учетом размеров элементарной ячейки была предложена формула  $BaAlSi_3O_8(OH)$ .

В Советском Союзе кимрит был найден только в Прибайкалье А. М. Пауллер (Иркутское геологическое управление) и исследован автором. Параметры ячейки минерала оказались близки к приведенным в <sup>(1)</sup>,  $a = 5,324 \pm 0,005$ ,  $c = 7,662 \pm 0,005$  Å, дифракционная симметрия  $R\bar{6}/m\bar{3}m$ . Структура не имеет центра симметрии, так как кристаллы обнаруживают отчетливый пьезоэффект. На рентгенограммах наблюдаются слабые рефлексы, соответствующие периоду  $8a = 42,6$  Å, что ранее тоже отмечалось <sup>(1)</sup>. Рефлексы располагаются на плоскостях обратной решетки, перпендикулярных оси  $c$ , и имеют индексы:  $8n$ ,  $8n \pm 1$ ,  $l$ ;  $8n \pm 1,8n$ ,  $l$ ;  $8n \pm 1,8n - 1$ ,  $l$ ;  $8n - 1,8n + 1$ ,  $l$ .

По разверткам нулевых слоевых линий были построены проекции функции межатомных расстояний. Проекция вдоль оси  $a$  представлена на рис. 1. На основании анализа расположения пиков на проекциях была предположена модель структуры кимрита из непрерывных сдвоенных алюмокремнекислородных тетраэдров с расположением атомов бария в межслоевом пространстве против центров шестерных колец подобно расположению атомов калия в слюдах. Такой мотив был установлен для  $\alpha$ -цельзиана <sup>(2)</sup> и позднее уточнен <sup>(3)</sup>. Рассчитанные структурные факторы для такого слоя, формула которого  $Ba(Al, Si)_4O_8$ , оказались в хорошем согласии с экспериментальными. Однако оставалось неясным положение OH и было непонятно, за счет чего появляется пьезоэффект, так как структура слоя центросимметрична.

В это время в печати появилась статья <sup>(4)</sup>, в которой предлагалась следующая химическая формула:  $2BaO \cdot 2,5Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 3,65H_2O$  (формула выведена по результатам анализа навески 700 мг). Эта формула не соответствует данным рентгеноструктурного анализа. Поэтому нами был произведен перерасчет на основе  $Al + Si = 4$ , что дало следующее выражение:



В этой формуле существенным отличием от прежней <sup>(1)</sup> является присутствие молекулы воды вместо гидроксила.

На проекции Патерсона  $P(yz)$  оставался не расшифрованным пик с координатами 0.0.0,429 (рис. 1). Этот пик и был приписан группе  $H_2O$ . Высота его примерно в два раза меньше высот пиков соответствующих атомам кислорода, так как последние удвоены вследствие центросимметричного расположения. Такое положение воды (см. рис. 2 и 3) в какой-то мере объясняет наличие пьезоэффекта. Учет воды при расчете структур-

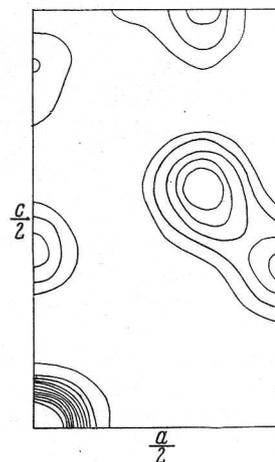


Рис. 1. Проекция функции Патерсона вдоль оси  $a$

ных факторов уменьшил  $R_{0kl}$  с 0,173 до 0,159 и  $R_{hko}$  с 0,180 до 0,160. Координаты атомов и межатомные расстояния (Å) приведены в табл. 1 и 2,  $B = 1,50$ ,  $\sin \theta / \lambda < 0,8$ .

Прокаленные при  $700^\circ$  в течение 2—3 час. кристаллы кимрита не меняют своей формы и дают хорошие рентгенограммы. Параметры элементарной ячейки прокаленного кимрита близки к параметрам  $\alpha$ -цельзиана  $a = 5,28$  и  $c = 7,78$  Å. Вид рентгенограммы несколько меняется: спутники исчезают и появляются

сильные полосы непрерывного рассеяния на лауэраммах, рефлексы вытягиваются. Это свидетельствует о том, что в структуре возникли нарушения упорядоченности.

Экспериментальные и вычисленные значения структурных факторов хорошо согласуются. Введение в расчет молекулы воды уменьшает сходимость,  $R_{0kl}$  возрастает от 0,125 до 0,163,  $R_{hko}$  — от 0,136 до 0,164. Координаты атомов прокаленного кимрита и межатомные расстояния (табл. 3 и 4) не отличаются существенно от координат обычного кимрита. Эти данные говорят о том, что при прокаливании минерала

Таблица 1

Ba	O <sub>I</sub>	O <sub>II</sub>	H <sub>2</sub> O	(Si, Al)
	$\frac{1}{2} 0 \pm 0,190$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$	0,0,0,429	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \pm 0,282$
0. 0. 0.	$0 \frac{1}{2} \pm 0,190$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$		$\frac{2}{3} \frac{1}{3} + 0,282$
	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm 0,190$			

Таблица 2

Ba—O <sub>I</sub>	3,04	O <sub>I</sub> —O <sub>II</sub>	2,83
O <sub>I</sub> —(Al, Si)	1,69	O <sub>II</sub> —O <sub>II</sub>	3,07
O <sub>II</sub> —Al, Si)	1,67	H <sub>2</sub> O—O <sub>I</sub>	3,24
O <sub>I</sub> —O <sub>I</sub>	2,66	H <sub>2</sub> O—O <sub>II</sub>	3,12

Таблица 3

Ba	O <sub>I</sub>	O <sub>II</sub>	(Si, Al)
	$\frac{1}{2} 0 \pm 0,196$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \pm 0,283$
0. 0. 0.	$0 \frac{1}{2} \pm 0,196$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \pm 0,283$
	$-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm 0,196$		

удаляется вода без существенного изменения структуры. Значительное возрастание температурного фактора у прокаленного кимрита,  $B = 4,5$ , вызвано, вероятно, нарушениями в структуре при удалении воды, умень-

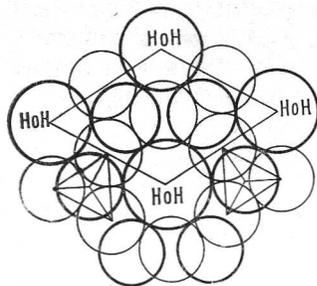


Рис. 2. Расположение атомов в структуре кимрита. Проекция вдоль оси  $c$

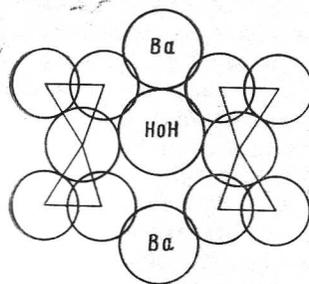


Рис. 3. Расположение атомов в структуре кимрита. Проекция вдоль оси  $a$

шением прочностей связей и, как следствие, возрастанием амплитуд колебаний атомов около своих средних положений.

Полученный нами вывод о наличии воды в кимрите в качестве самостоятельной структурной единицы подтверждается результатами и.к. спектроскопии, приведенными в статье [4]. На спектре отчетливо видна

полоса поглощения при  $1620 \text{ см}^{-1}$ , которая характерна для воды, а не для гидроксила. Кроме того, найденная при помощи структурного анализа координация более характерна для нейтральной группы  $\text{H}_2\text{O}$ , чем для заряженной гидроксильной группы. По этой же причине удаление при прокаливании из структуры гидроксила должно было бы привести к более существенным изменениям в структуре, чем это установлено. Известно, например, что после удаления  $\text{OH}$  из каолинита он становится аморфным, удаление  $\text{OH}$  из каламина превращает его в виллемит с совершенно иной структурой.

Таблица 4

$\text{Ba} - \text{O}_I$	3,05	$\text{O}_I - \text{O}_I$	2,64
$\text{O}_I - \text{Al, Si}$	1,67	$\text{O}_I - \text{O}_{II}$	2,82
$\text{O}_{II} - \text{Al, Si}$	1,69	$\text{O}_{II} - \text{O}_{II}$	3,05

В последнее время появились две работы (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>) по синтезу кимрита и близких ему минералов. В этих статьях авторы дают реакции переходов  $\alpha$ -цельзиана в кимрит и новую фазу  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — калиевый аналог кимрита. Однако авторы используют неверную формулу кимрита  $\text{BaAlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$  и получают сомнительные результаты. Кимрит они рассматривают как конечный член ряда твердых растворов замещения Al на SiOH в  $\alpha$ -цельзиане, между тем как в действительности кимрит продукт гидратации. Переход кимрита в  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$  представлен как замещение Ba на KH (!?), а на самом же деле — это замещение BaAl на KSi, как это имеет место в гиалофанах.

Таким образом, имеющиеся данные позволяют записать формулу кимрита в виде  $(\text{Ba, H}_3\text{O})_{1,00}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{O, OH})_8\text{H}_2\text{O}$ .

Автор пользуется случаем выразить благодарность за помощь в работе акад. Н. В. Белову, В. А. Дрицу и В. В. Бабакину.

Институт геохимии  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
20 I 1966

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. C. Smith, F. A. Bannister, M. H. Hey, Mineral. Mag., 28, 676 (1949).  
<sup>2</sup> T. Ito, X-ray Studies on Polymorphism, Tokyo, Maruzen, 1950. <sup>3</sup> Y. Takéuchi, Mineral. J., 2, 5, 341 (1958). <sup>4</sup> D. Runnells, Am. Min., 49, 1—2, 158 (1964). <sup>5</sup> Y. Seki, G. Kennedy, Am. Min., 49, 9—10, 1407 (1964). <sup>6</sup> Y. Seki, G. Kennedy, Am. Min., 49, 11—12 (1964).