

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

1977

ТОМ 237

№ 1



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА

М. А. СИМОНОВ, П. А. САНДОМИРСКИЙ,
Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВИЛЛЕМИТА $Zn_2[SiO_4]$

Объектом исследования были кристаллы Zn-силиката виллемита $Zn_2[SiO_4]$ из классического месторождения Франклин, Нью-Джерси (США), предоставленные минералогическим музеем АН СССР.

Кристаллическая структура виллемита впервые предложена в 1926 г. Брэггом и Захариасеном ⁽¹⁾, исходившими из его аналогии со структурой фенакита $Be_2[SiO_4]$ ⁽²⁾. В 1970 г. выполнено рентгеноструктурное исследование кристаллических структур синтетического виллемита и его Ge-аналога $Zn_2[GeO_4]$ ⁽³⁾.

Прецизионный структурный анализ природного виллемита выполнен в рамках систематического изучения Zn- и Be-силикатов. Предварительная идентификация монокристалльного зерна проведена по дебаеграмме, полученной в камере типа Гондольфи (Cu-излучение). Уточненные на автодифрактометре P1 параметры гексагональной дважды центрированной ячейки: $a=13,971$ (3), $c=9,334$ (1) Å, $V=1578,0$ Å³, $d_{выч}=4,22$ г/см³, $Z=18$, федоровская группа (ф.г.) $C_{3i}^2=R\bar{3}$, согласуются с установленными ранее для синтетического аналога.

Экспериментальный материал — трехмерный набор 1380 независимых ненулевых ($I \geq 3\sigma I$) интенсивностей — получен на том же автодифрактометре (MoK α -излучение, 2 θ : θ -метод, скорость сканирования 4–24 град/мин, $\max \frac{\sin\theta}{\lambda}=0,8$ Å⁻¹). Перевод I в F_{hkl} без учета поглощения ($\max \mu r=1,4$)

и все последующие расчеты проведены на специализированной системе ХТЛ «Синтекс». За исходные взяты координаты из ⁽³⁾ при уточнении структуры методом наименьших квадратов в полноматричном изотропном приближении. Заключительным координатам атомов (табл. 1) и отвечающим им межатомным расстояниям (табл. 2) соответствует $R_{hkl}=8,2\%$.

Таблица 1

Виллемит $Zn_2[SiO_4]$. Координаты базисных атомов и индивидуальные температурные факторы

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Zn ₁	0,1916 (1)	0,2087 (1)	0,5844 (1)	0,66 (3)
Zn ₂	0,1921 (1)	0,2155 (1)	0,9185 (1)	0,72 (3)
Si	0,1963 (3)	0,2118 (3)	0,2510 (4)	0,71 (5)
O ₁	0,1267 (7)	0,2085 (8)	0,1082 (9)	0,85 (15)
O ₂	0,1295 (7)	0,2059 (7)	0,3955 (9)	0,77 (14)
O ₃	0,1100 (8)	0,2175 (8)	0,7496 (9)	0,80 (14)
O ₄	0,3165 (7)	0,3215 (8)	0,2493 (9)	0,99 (15)

Полученные координаты близки к соответствующим для синтетического аналога ⁽³⁾, но в межатомных расстояниях существенно меньший разброс.

В учебных коллекциях деревянных кристаллографических моделей класс с единственной шестерной зеркальной осью (плюс центр симмет-

рии) иллюстрируется диоптазом и виллемитом-фенакитом. Указанная симметрия сразу обнаруживается, но модели кажутся мало похожими: стройные диоптазы и призматические фенакиты-виллемиты. Обратившись к параметрам гексагональных ячеек, констатируем, что они более остры для виллемита-фенакита, чем для диоптаза. Причину несходства внешнего облика можно увидеть в том, что у диоптаза в его структуре шестерные кольца дискретные, тогда как в виллемите-фенаките кольца объединены в трехмерный каркас, но прежде всего в бесконечные сетки.

Геометрической основой структуры виллемита можно считать бесконечные строго гексагональные трубы, полые, ничем не заселенные. Каж-

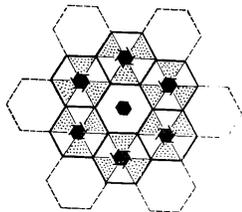


Рис. 1. Геометрическая схема структурного типа виллемита-фенакита

дая окружена шестеркой труб того же диаметра, но заселенных (рис. 1), а именно тремя метагерманатного типа цепочками с общими О на центральной (в трубе) тройной оси, но не поворотной, а винтовой за счет того, что в каждой метаципочке чередуются два Zn-тетраэдра и один Si-тетраэдр (рис. 2) и в тройке цепочек внутри одной половины труб Si-тетраэдры распределяются по правому вилу (Z_1), а в другой по левому (Z_2). При значительной разнице в размерах Si- и Zn-тетраэдров: $Si-O=1,62$,

Таблица 2

Виллемит $Zn_2[SiO_4]$. Межатомные расстояния, А

Zn ₁ -тетраэдр	Zn ₂ -тетраэдр	Si-тетраэдр
Zn ₁ -O ₂ 1,96 (1)	Zn ₂ -O ₁ 1,97 (1)	Si-O ₁ 1,64 (1)
O ₂ 1,97 (1)	O ₁ 2,01 (1)	O ₂ 1,62 (4)
O ₃ 1,96 (1)	O ₃ 1,96 (1)	O ₃ 1,63 (1)
O ₄ 1,95 (1)	O ₄ 1,97 (1)	O ₄ 1,61 (1)
Среднее 1,96	1,98	1,62
O ₂ -O ₂ 3,19 (2)	O ₁ -O ₁ 3,25 (2)	O ₁ -O ₂ 2,68 (1)
O ₃ 3,33 (2)	O ₃ 3,36 (2)	O ₃ 2,67 (2)
O ₄ 3,45 (2)	O ₄ 3,47 (2)	O ₄ 2,66 (1)
O ₂ -O ₃ 3,19 (2)	O ₁ -O ₃ 3,14 (2)	O ₂ -O ₃ 2,63 (2)
O ₄ 3,06 (2)	O ₄ 3,26 (2)	O ₄ 2,66 (1)
O ₃ -O ₄ 3,25 (2)	O ₃ -O ₄ 3,18 (2)	O ₃ -O ₄ 2,59 (2)
Среднее 3,20	3,23	2,65

$Zn-O=1,97$ А (!) удобно увидеть их геометрически независимыми и далее наделить их кристаллохимически связанными, но разными ролями. Без Si-тетраэдров одни Zn-тетраэдры образуют тройную винтовую ось — бацистового типа, т. е. со звеньями из двух тетраэдров; в одной половине труб оси правые Z_1 , в другой левые Z_2 , $Z_1=Z_2$. Их звенья из двух тетраэдров заходят одно за другое (рис. 3) и потому размерный период повторяемо-

сти вдоль гексагональной оси не 6, а всего лишь $3 \times 2 \cdot 0,5 = 3$ ребра тетраэдра. Цинковые части трех метагерманатных цепочек сейчас объединятся в единую трехзаходную винтовую ось, которую Si-ортотетраэдры инкрустируют, выполняя тем самым неоднократно подчеркивавшуюся (*) их роль как укрепителей более сложных образований — цепочек из «слабых» тетраэдров вокруг двувалентных катионов, и прежде всего Be и Zn.

Каждая пустая труба окружена шестью заселенными, и хотя последних в два раза больше («корундовый» мотив 2:1), но каждый заселенный участвует в окружении трех пустых одной из своих трех метагерманатных цепочек. Тем самым каждая пустая труба «набивается» собственными шестичленными обручами из Zn- и Si-тетраэдров в отношении 2:1. При отмеченном значительном объемном различии Zn- и Si-тетраэдров и неодинаковой кристаллохимической роли распределение их не может быть статистическим, а подчиняется шестерной зеркальной оси, т. е. тройной поворотной плюс центр инверсии, чему соответствует единственный вариант: один обруч-кольцо чисто цинковый и два антипараллельных с чередующимися (ось 3) Zn- и Si-тетраэдрами. Центросимметричным может быть только чисто Zn-обруч, и, следовательно Zn-обручи должны находиться в начале ячейки, что и показано на рис. 3 для утроенной (по объему) гексагональной ячейки с Zn-обручами на концах большой диагонали и антипараллельными Zn-, Si-обручами посередине. Распределяют их по разным этажам ячейки именно заселенные трубы с винтовыми осями. В первых работах Брэгга и Захарясаена (^{1, 2}) ячейка виллемита-фенакита была дана в ромбоэдрическом аспекте, и на рис. 4 она воспроизведена в полиэдрическом виде,

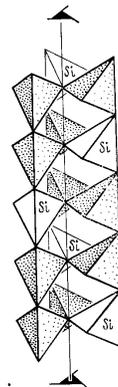


Рис. 2. Виллемит. Тройка цепочек метагерманатного типа из Zn- и Be-тетраэдров в отношении 2:1

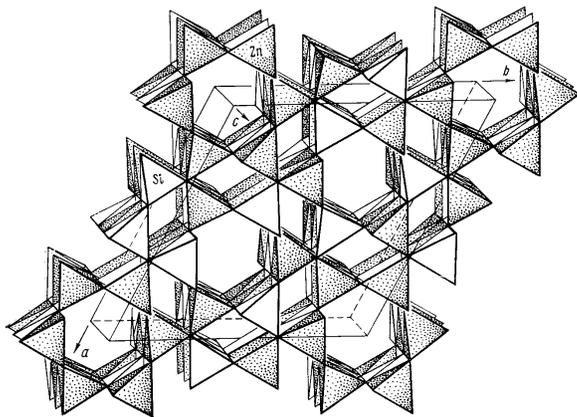


Рис. 3. Структура виллемита в дважды центрированной гексагональной ячейке

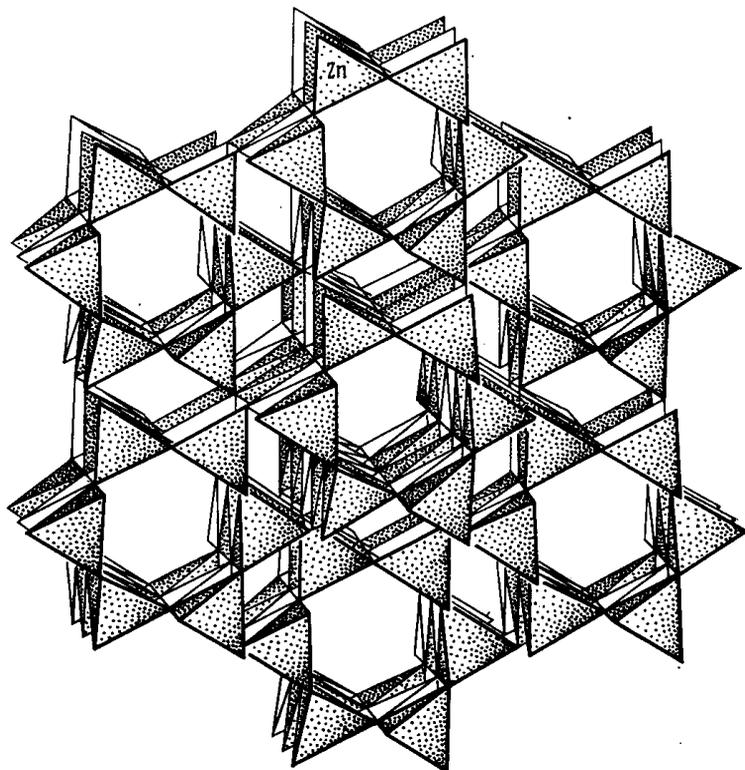


Рис. 4. Структура виллемита в ромбоэдрическом аспекте

который отчасти позволяет объяснить указанные вначале внешние особенности деревянных учебных моделей фенакита-виллемита. На ромбоэдрической модели все обручи должны быть «вершинами», т. е. центросимметричными с одними Zn-тетраэдрами, что можно считать недостатком такого изображения на рис. 4.

Авторы благодарят за помощь в получении экспериментального материала Е. П. Железина и в проведении расчетов Е. Л. Белоконеву.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. L. Bragg, W. H. Zachariasen, Proc. Roy. Soc., v. A113 (1926). ² В. Х. Захарьясен, Кристаллография, т. 16, 6, 1161 (1971). ³ Чинь-Хан, М. А. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 15, 3, 457 (1970). ⁴ Н. В. Белов, Очерки по структурной минералогии, М., «Недра», 1976.