

МИНЕРАЛОГИЯ

К. К. АБРАШЕВ и академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БАРИЛИТА $BaBe_2Si_2O_7$

Первоначальным материалом анализа послужили мелкие сростки кристаллов барилита, любезно предоставленные в наше распоряжение проф. К. Фронделем (Гарвардский университет), и лишь в 1960 г. кристаллы этого минерала были получены от А. Г. Жабина, который совместно с Ю. П. Диковым впервые в СССР нашел барилит в Вишневых горах (1).

В известном справочнике Штрунца (2) барилит $BaO \cdot 2BeO \cdot 2SiO_2 = BaBe_2Si_2O_7$ отнесен к группе островных силикатов («соросиликатов»). Лауэграммы и вейсенбергограммы слоевых линий вращения вокруг осей c и a подтвердили указывающуюся ранее (3, 4) ромбическую симметрию барилита; в частности, систематические погасания определили рентгеновскую группу $Pn2_1a$. Наличие сильного пьезоэффекта (превышающего эффект у кварца) и приведший к нецентросимметричному распределению в проекции xy статистический анализ (5) структурных факторов не позволили согласиться с ранее предположенной (3, 6) голоэдрической группой $D_{2h}^{16} = Pnma$. В качестве более вероятной принята гемиморфная федоровская группа $C_{2v}^9 = Pn2_1a$.

Полученные нами параметры ячейки: $a = 9,8 \text{ \AA}$; $b = 11,65 \text{ \AA}$; $c = 4,63 \text{ \AA}$ согласуются с прежними данными*. Из величины удельного веса 4,02 следует, что в ячейке содержится $Z = 4$ формульных единицы указанного состава.

Структура расшифрована методом тяжелого атома. Из патерсоновских проекций xy и yz определились атомы Ba , $2Si$ и O_4 ; положения остальных найдены из проекций электронной плотности, рассчитанной по координатам фиксированных атомов. Разностный патерсоновский синтез (проекция xy), в котором должны были остаться лишь максимумы $Ba - Ba$, $Ba - Be$ и $Be - Be$, позволили установить координаты двух сортов атомов Be . Уточнение достигнуто из серии последовательных синтезов электронной плотности нецентросимметричных проекций xy и yz **.

В группе $Pn2_1a$ нет частных положений, и структура определяется 36 параметрами. Коэффициенты расходимости: $R_{hko} = 11,4\%$ (по 121 ненулевой рефлекс), $R_{0kl} = 11,7\%$ (по 102 ненулевым рефлексам). Те же коэффициенты без учета тяжелого Ba : $R_{hko} = 18,4\%$, $R_{0kl} = 18,25\%$. Коэффициенты R , рассчитанные по центросимметричному варианту для тех же проекций, равны 28,2 и 27,6%, т. е. значительно больше, чем при нецентросимметричном распределении, несмотря на близость мотива к центросимметричному.

Вытекающая из синтезов и представленная (в паулинговских полидрамах на рис. 1 и 2 структура отличается от намеченной в 1942 г. Югбергом (4)***. Si-тетраэдры соединены в дискретные диортогруппы Si_2O_7 , вытянутые

* Мы приняли установку Югберга (4), соответствующую обычному «кристаллографическому» аспекту группы $D_{2h}^{16} = Pnma$, с осью $c = 4,63 \text{ \AA}$ по оси метацепочек $[BeO_3]_{\infty}$. В первоначальной установке Аминова (3) оси a и c переставлены ($D_{2h}^{16} = Pnbn$), т. е. соблюдена «инстинктивная» тенденция классической минералогии выбирать ось a нормальной к плоскостям плотнейшей упаковки. Следует отметить, что в аминовской установке даны минералогические описания барилита (спайность и пр.) (2, 7).

** Синтезы осуществлены на «Стреле» в Вычислительном центре Московского университета.

*** Без каких-либо доказательств, как отмечается в (3).

по оси $a = 9,82 \text{ \AA}$, как предположено Югбергом, а вдоль самой длинной $b = 11,65 \text{ \AA}$. Атомы Be расположены в кислородных тетраэдрах, которые наизаны в дискретные цепочки винтовыми осями 2_1 , параллельными ко-

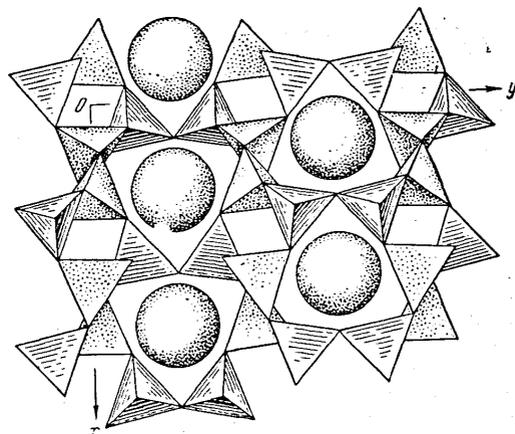


Рис. 1. Кристаллическая структура барилита. Проекция xy . Si-тетраэдры (в диортогруппах Si_2O_7) заштрихованы. Точками выделены Be-тетраэдры (в цепочках $[BeO_3]_{\infty}$, нормальных к плоскости чертежа). Крупные шары — катионы Ba на двух уровнях

роткой оси $c = 4,63 \text{ \AA}$. На период приходится 2 тетраэдра, и брутто-формула цепочки имеет вид $[Be_2O_6] = [BeO_3]_{\infty}$, т. е. аналогична формуле пироксеновых цепочек, но период короче пироксенового (4,63 против 5,1 \AA), на причинах чего мы останавливаемся далее.

Диортогруппы Si_2O_7 , нормальные к цепочкам $[BeO_3]_{\infty}$, совместно с последними создают трехмерный каркас из тетраэдров (рис. 1), характеризующийся крупными полостями, каждая из которых окружена 12 тетраэдрами: 4 парами Si_2O_7 и 2 парами Be-тетраэдров из двух цепочек $[BeO_3]_{\infty}$. Эти полости напоминают полости в содалите, но последние значительно крупнее, будучи окружены каждая 24 Si-, Al-тетраэдрами. Размерам полостей соответствует и их заполнение: содалитовые заселены анионами Cl ($r = 1,8 \text{ \AA}$) плюс катионы Na , в барилитовых только катионы Ba ($r = 1,38 \text{ \AA}$).

В полость содалита ведут 8 более крупных окон, в барилитовую 4 крупных: 2 вдоль оси a , 2 вдоль c ; и те и другие создают каналы. Как и в содалите, полости располагаются по (псевдо)объемноцентрированному мотиву, но их на ячейку не 2, а 4, так как вдоль средней оси a располагаются 2 полости, связанные плоскостью скольжения $xy = a$. В диортогруппах Si_2O_7 расстояния Si—O не выходят из пределов 1,63—1,70 \AA , длины ребер колеблются от 2,63 до 2,78 \AA , угол Si—O—Si составляет 141° . В Be-тетраэдрах центральные Be—O равны 1,61—1,70 \AA при ребрах O—O—O от 2,59 до 2,70 \AA . Ближайшие 12 расстояний Ba—O остаются в пределах от 2,82 до 3,34 \AA .

В структуре барилита, как и в ряде других расшифрованных бериллиевых минералов (бромелит, хризоберилл, бертрандит) хорошо выражена плотнейшая двуслойная (гексагональная) упаковка, в которую здесь вместе с анионами O входят также крупные Ba . Налицо $(7 + 1) \cdot 4 = 32$ плотнейших упакованных сферы; разбивающиеся на $4 \times 4 \times 2$. Наибольший период b определяется 4 расстояниями O—O, период $a = 9,8 \text{ \AA}$ — это 4 высоты треугольника, короткий $c = 4,63 \text{ \AA}$ — 2 высоты тетраэдра. Коор-

динационные полиэдры вокруг Ва — «гексагональные кубооктаэдры»⁽¹⁾ с к. ч. 12 наслаиваются один на другой в колонки вдоль оси 4,63 Å (рис. 2).

В плотнейшей упаковке пироксенов цепочки тянутся параллельно высотам треугольников, в плоскости из слоев плотнейшей упаковки, в барилите цепочки нор-

мальны к плоскостям упаковки, что придает им несколько необычный вид (рис. 2).

Как хорошо выдержан принцип плотнейшей упаковки, показывает табл. 1, в которой параллельно с найденными координатами указываются и те, которые вытекают из двуслойной плотнейшей упаковки.

Рис. 2. Вытянутые вдоль оси с цепочки из Ве-тетраэдров и колонки из «гексагональных кубооктаэдров» вокруг крупных катионов Ва на двух уровнях

В отличие от каркасов из Si — Al-тетраэдров в барилите на 3 атомах О (из 7), а именно на всех О в цепочках... — О — Ве — О — Ве — О — ... сходится для баланса валентностей не 2, а 3 тетраэдра: 2Ве + 1Si. В компенсации прочих О принимают участие катионы Ва.

Таблица 1
Координаты атомов

	Идеальные (Pnma)			Найденные (Pn2 ₁ a)		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Ba	0,166	0,75	0,25	0,142	0,75	0,25
Si ₁	-0,083	0,875	-0,125	-0,096	0,88	-0,25
Si ₂	-0,083	0,125	0,125	0,10	0,125	+0,25
O ₁	0,083	0,875	0,750	0,073	0,897	0,72
O ₂	-0,083	0,875	0,25	0,087	0,885	0,130
O ₃	0,166	0,00	0,25	0,181	0,03	0,452
O ₄	-0,166	0,75	0,75	-0,13	0,75	0,690
O ₅	-0,083	0,125	0,25	-0,07	0,110	0,210
O ₆	-0,166	0,00	0,75	-0,185	-0,025	0,595
O ₇	0,083	0,125	0,75	0,09	0,115	0,874
Be ₁	0,166	0,00	0,415	0,175	0,001	0,15
Be ₂	-0,166	0,00	0,249	-0,170	0,005	0,25

Колонки из Ва-полиэдров + цепочки из Ве-тетраэдров в том же направлении делают барилит оптически положительным. Спайность (010), параллельная плоскости, в которой лежат оси групп Si₂O₇ и оси цепочек [ВеО₃]_n вполне естественна. Символ другой спайности (210) подтверждает факт, что на период *a* приходится 2 Ва-кубооктаэдра, а не 1.

Выражаем большую благодарность проф. Клиффорду Фронделю и А. Г. Жабину за любезно предоставленные образцы редкого барилита, а также В. В. Илюхину за ценную помощь в расшифровке.

Поступило
22 II 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Жабин, М. Е. Казакова, ДАН, 134, № 2 (1960). ² H. Strunz, Mineralogische Tabellen, 1957. ³ G. Aminoff, Geol. fören. För. Stockholm, 45, 197 (1923). ⁴ E. R. Ygberg, Geol. fören. För. Stockholm, 134, 394 (1941). ⁵ G. A. Sim, Acta crystallogr., II, 123 (1958). ⁶ J. C. Smith, Am. Mineral., 41, 512 (1956). ⁷ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1951. ⁸ Structure Reports, 9, 1953, p. 253. ⁹ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, М., 1947.