

И. В. ОСТРОВСКАЯ

О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ
САХАИТА И ХАРКЕРИТА

Сахаит и харкерит — скарновые минералы, сходные по своей конституции. Детальное минералогическое описание их приведено в работах Тилли (Tilley, 1951) и И. В. Островской и других (1965). Сингония обоих минералов кубическая: у сахаита $a_0 = 14,64 \text{ \AA}$, у харкерита — $29,53 \text{ \AA}$ с псевдопериодом $a_0^* = a_0/2$. Возможные пространственные группы сахаита (по погасаниям): $O_h^5 - Fm\bar{3}m$; $O^3 - F432$; $T^4 - F\bar{4}3m$; $T_h^3 - Fm\bar{3}$; $T^2 - F23$. Удельный вес сахаита 2,81 (вычисленный 2,79), харкерита — 2,94 (вычисленный 2,94);

И. В. Островской и другими (1965) при помощи метода инфракрасной спектроскопии удалось показать, что и сахаит, и харкерит содержат в своей структуре бор в тройной координации и что кремний в харкерите находится в виде изолированных групп SiO_4 . Это позволило вывести структурные формулы обоих минералов и представить содержание элементарной ячейки сахаита, и, соответственно, псевдоячейки харкерита в следующем виде: сахаит $Ca_{48}Mg_{16}(CO_3)_{16}(BO_3)_{28}Cl_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$; харкерит $Ca_{48}Mg_{16}Al_3(CO_3)_{18}(BO_3)_{15}(SiO_4)_{12}Cl_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$.

Модель структуры сахаита была построена при помощи геометрического анализа с учетом содержания различных атомов в элементарной ячейке и условий симметрии. В основу были положены данные, полученные из линейных разрезов Паттерсона — Харкера.

Структурные факторы F_{hkl}^2 были вычислены из интенсивностей интерференций порошкограммы, как это было предложено Н. В. Беловым и В. П. Бутузовым (1947; см. таблицу). Построено три линейных разреза Паттерсона — Харкера. Направления разрезов выбраны вдоль координатной оси по диагонали грани элементарной ячейки и вдоль ее телесной диагонали. На всех разрезах наиболее интенсивные пики, отражающие расстояния между самыми тяжелыми атомами, оказались расположенными в точках 0 , $1/4$, $1/2$, и $3/4$. Это позволило разбить элементарную ячейку на восемь октантов и каждый октант — на восемь субоктантов, вершины или большая часть вершин которых образованы тяжелыми атомами. Длина ребра субоктанта равна $1/4 a_0$, т. е. $3,66 \text{ \AA}$. На разрезах по диагонали грани и по телесной диагонали на половине расстояния между наиболее интенсивными пиками расположены максимумы с меньшей интенсивностью, т. е. существуют межатомные расстояния, в два раза меньшие. Иначе говоря, менее тяжелые атомы располагаются в центрах граней субоктантов и в их центрах тяжести. При размещении атомов в ячейке принимались во внимание соотношение числа имеющихся позиций и количество атомов, условия симметрии, размер атомов и их координационное число и т. д. Сопоставление измеренных интенсивностей отражений с вычисленными для построенной модели структуры показало, что за небольшими

Определение структурных факторов

d	I	θ	f_{θ}	hkl	F_{hkl}^2	d	I	θ	f_{θ}	hkl	F_{hkl}^2
8,4	9	5°15'	230	111	0,040	1,557	4	29°37'	5,9	664	0,678
5,16	22	8 36	83	220	0,265	1,491	12	31 05	5,3	844	2,264
4,21	5	10 34	57	222	0,088	1,468	2	31 38	5,1	933; 771; 755	0,392
3,65	3	12 13	41,5	400	0,072	1,412	2	33 02	4,7	773; 951	0,426
3,35	11	13 19	35	331	0,314	1,404	2,5	33 14	4,6	666;1022	0,543
2,98	3	15 00	27	422	0,111	1,290	9	36 37	3,8	880	2,368
2,81	13	15 53	23,5	333; 511	0,553	1,276	2,5	37 06	3,7	955;971;	0,676
2,58	100	17 21	20	440	5,000					11.3.1	
2,44	6	18 25	17,5	600; 442	0,342	1,252	2	37 56	3,6	866; 10.6.0	0,556
2,31	8	19 27	15,5	620	0,516	1,239	1	38 24	3,5	973; 11.3.3	0,286
2,23	3	20 14	14,1	533	0,213	1,234	2	38 35	3,5	10.6.2	0,286
2,20	5	20 28	13,8	622	0,362	1,218	4	39 11	3,4	12.0.0	1,176
2,108	56	21 25	12,5	444	4,480	1,166	1	41 18	3,1	975; 11.5.3	0,322
2,044	10	22 07	11,8	711; 551	0,847	1,155	4	41 47	3,0	12.4.0	1,333
1,951	14	23 14	10,3	642	1,359	1,144	2,5	42 16	3,0	991	0,833
1,902	5	23 52	9,6	553; 731	0,521	1,127	1	43 04	2,95	10.8.2	0,339
1,827	40	24 55	8,8	800	4,545	1,117	1	43 35	2,90	11.5.5;11.7,	0,345
1,722	6	26 33	7,6	822; 660	0,789					1; 13.1.1	
1,686	5	27 10	7,2	555; 751	0,694	1,100	4	44 23	2,83	12.4.4	1,413
1,676	4	27 20	7,1	662	0,563	1,089	1,5	44 57	2,82	12.6.0	0,532
1,633	6	28 07	6,7	840	0,896	1,077	1,5	45 28	2,80	12.6.2	0,536
1,603	1	28 42	6,3	753; 911	0,159	1,055	4	46 51	2,73	888	1,425

исключениями сильные отражения соответствуют сильным, слабые — слабым. Точное определение координат атомов будет возможным только после того как будет найден материал, пригодный для монокристалльной съемки.

Предлагаемая здесь структура сахаита может быть описана следующим образом. В узлах гранецентрированной ячейки с $a_0 = 14,64 \text{ \AA}$ находятся атомы хлора, атомы кальция двух сортов: Ca_I располагается на серединах ребер октантов элементарной ячейки, Ca_{II} — в центрах их граней. Середины ребер элементарной ячейки остаются незанятыми. Тем самым каждый октант разбивается в свою очередь на восемь субоктантов с кальцием, хлором и пустыми позициями в вершинах. Из 64 субоктантов 16 заселены атомами магния, 32 — группами VO_3 и 16 — группами CO_3 . Магний располагается в центрах субоктантов, плоские группы VO_3 и CO_3 — перпендикулярно осям третьего порядка. Атомы кислорода, принадлежащие группам VO_3 , входят одновременно в октаэдрическую координационную сферу магния и находятся вблизи центров граней субоктантов, но сдвинуты несколько в сторону бора.

Октанты двух сортов; четыре из них, расположенные по тетраэдру, содержат магний и V_I , четыре другие — кальций и V_{II} . В каждом Mg-V_I -октанте четыре октаэдра MgO_6 расположены по тетраэдру и соединяются четырьмя группами $(\text{V}_I)\text{O}_3$ через общие атомы кислорода. V_{II} таким же способом соединяет группы $\text{Mg}_4(\text{V}_{II})_4\text{O}_{24}$ соседних октантов, в результате чего образуется бесконечный боро-магниево-кислородный каркас, состоящий из MgO_6 -октаэдров и треугольных групп VO_3 .

Группы CO_3 помещаются в C-V_{II} -октантах, в центрах тяжести четырех субоктантов, расположенных по тетраэдру; их плоскости перпендикулярны осям третьего порядка, они полностью вписаны в субоктанты и распола-

гаются каждая между тремя атомами Са_I и тремя атомами Са_{II}, образуя блоки кальцитовой структуры. Вокруг каждого атома Са размещается десять атомов кислорода: шесть из них принадлежат группам ВО₃, четыре — группам СО₃. В координационную сферу Са_I, кроме того, входит хлор. Атомы бора частично замещены протонами (о многочисленных примерах замещения высокоразрядных катионов на протоны см. McConnell, 1963).

Характерной особенностью описанной структуры является наличие пустот диаметром около 6,5 Å, которые находятся в центрах бороуглеродных октантов и ограничены атомами Са_{II}, расположенными по октаэдру, и плоскостями треугольников СО₃ и ВО₃. На элементарную ячейку приходится четыре таких пустоты.

Структуру сахаита можно описать также, пользуясь представлением о плотнейших шаровых упаковках: ее можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку из атомов кислорода и кальция, в которой отсутствует $\frac{1}{4}$ часть кальция и $\frac{1}{4}$ часть кислорода и, кроме того, из оставшихся $\frac{3}{4}$ кислорода $\frac{1}{4}$ смещена со своих позиций. Иначе говоря, структуру сахаита можно считать производной от более простой структуры типа перовскита СаTiO₃. Как известно, в структурах этого типа все пространство оказывается выложенным нацело из октаэдров и кубических кубооктаэдров с вершинами в центрах тяжести атомов кислорода. В перовските кубооктаэдры заселены Са, октаэдры — Ti.

Целая серия производных структур получается при различном характере заселения октаэдрических пустот. Например, тип К₂PtCl₆ ($\frac{1}{2}$ октаэдров пустует); Cs₃As₂Cl₉ ($\frac{1}{3}$ октаэдров пустует); (NH₄)₃FeF₆ ($\frac{1}{2}$ часть октаэдров заселена Fe, $\frac{1}{2}$ часть — NH₄). Но возможны случаи, когда остаются пустыми позиции, соответствующие шарам плотнейшей упаковки. Так, в структурах типа ReO₃ или Te (OH)₆ пустуют все кубооктаэдры, т. е. отсутствует $\frac{1}{4}$ часть атомов, образующих плотнейшую упаковку (Белов, 1947).

В описываемой здесь структуре сахаита также отсутствует $\frac{1}{4}$ всех шаров плотнейшей упаковки, но дефицит образуется не за счет выпадения всех крупных катионов из кубооктаэдров, как в предыдущем случае, а исчезает лишь четверть таких катионов и одна четвертая часть атомов кислорода; в результате появляется возможность замещения части октаэдров на плоские группы ВО₃ и СО₃, но большая часть кубооктаэдров при этом деформируется. В сахаите кальций находится в искаженных кубооктаэдрах, превратившихся в десятивершинники и одиннадцативершинники, магний размещается в правильных октаэдрах, бор центрирует треугольные грани правильных полых кубооктаэдров, углерод располагается в центре треугольных граней полых кубооктаэдров, хотя и искаженных, но сохранивших все 12 вершин. Имеются четыре типа слоев полинговских полиэдров, состоящих из октаэдров и половинок кубооктаэдров и параллельных слоям плотнейшей упаковки. В первом слое $\frac{3}{4}$ всех октаэдрических пустот заселены магнием, на месте $\frac{1}{4}$ расположены группы СО₃. При этом ряды октаэдров, полностью заселенных магнием, чередуются с рядами, в которых MgO₆-октаэдры перемежаются с группами СО₃. В днищах правильных кубооктаэдров располагаются В_I и В_{II}. Второй слой заселен исключительно атомами В_I, расположенными в наклонных стенках половинок правильных кубооктаэдров. В третьем слое $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот занята магнием, на месте $\frac{3}{4}$ находятся группы СО₃. В четвертом слое размещаются только атомы В_{II}, центрирующие наклонные стенки половинок правильных кубооктаэдров.

В литературе описаны структуры минералов нортупита и тихита, имеющие много общих черт с описанной здесь структурой сахаита (Shiba, Watanabé, 1931; Gossner, 1931). Если сравнить пространственное расположение атомов в структуре нортупита с их расположением в сахаите, то окажется, что в нортупите Na₄₈Mg₁₆(CO₃)₃₂Cl₁₆ роль кальция играет натрий; магний, как и в сахаите, занимает $\frac{1}{4}$ часть позиций в центрах субоктантов, остальные $\frac{3}{4}$ субоктантов заняты 16 атомами Cl и 32 атомами СО₃. Про-

странственная группа нортунита $Fd\bar{3}$ предусматривает наличие центров симметрии внутри $1/2$ части субоктантов. Именно они заполняются магнием и хлором. Группы CO_3 здесь имеют общие атомы кислорода с MgO_6 -октаэдрами и кристаллохимически аналогичны группам VO_3 сахаита. Крупные атомы Cl, «втискиваясь» внутри субоктантов, как бы раздвигают атомы натрия, и они вследствие этого имеют координату 0,225, а не 0,250, как кальций в сахаите. Позиции в узлах гранецентрированной ячейки, в центрах октантов, на серединах ребер элементарной ячейки и в ее центре пустуют. Атомы кислорода несколько сдвинуты с положений в центрах граней субоктантов: $a_0 = 14,16 \text{ \AA}$.

Структура типа $Na_{48}Mg_{16}(CO_3)_{32}(SO_4)_8$ отличается от структуры нортунита тем, что места хлора в центрах субоктантов пустуют. В восьмикратной позиции в начале координат находится сера, окруженная четырьмя атомами кислорода. Углы двух соседних SO_4 -тетраэдров направлены туда, где в структуре нортунита находится Cl, т. е. один атом хлора как бы замещается двумя атомами кислорода соседних групп SO_4 . Эти атомы кислорода размещаются между тремя атомами натрия каждый, в двух противоположных гранях бывшего октаэдра $ClNa_6$.

Интересно, что структура сахаита сопоставима также с хорошо известной структурой другого борного минерала — борацита $Mg_3B_7O_{10}Cl$ (Ito a. o., 1951; Белов, 1952). Несмотря на разное различие химических формул и разное координационное число бора (равное трем в сахаите и четырем в бораците), относительные положения атомов в обеих структурах очень сходны. На элементарную ячейку борацита приходится 24 атома магния, 24 атома бора в тетраэдрической координации, 32 атома бора внутри треугольных пирамид, составленных атомами кислорода, 8 атомов хлора, 8 атомов кислорода, каждый из которых является общей вершиной 4 пирамид BO_4 , и 96 атомов кислорода тетраэдров VO_4 . Если разбить элементарную ячейку борацита на 8 октантов и 64 субоктанта, как это мы делали при описании структуры сахаита, то окажется, что хлор, как и в сахаите, занимает позиции в вершинах октантов, магний расположен на серединах их ребер (аналогично Ca_I сахаита), атомы бора с четверной координацией — в центрах граней октантов (аналогично Ca_{II} сахаита), атомы кислорода, являющиеся вершинами пирамид, — в центрах октантов. Атомы бора из острых пирамид расположены внутри субоктантов, так же как и бор в сахаите, но несколько выдвинуты из плоскостей кислородных треугольников, а 96 атомов кислорода тетраэдров VO_4 находятся в общих позициях, но в положениях, близких к центрам граней субоктантов. Таким образом, структуру борацита геометрически также можно рассматривать как производную от перовскитовой, в которой 64 кубооктаэдра заселены 24 атомами магния, 24 атомами бора, 8 атомами хлора и 8 атомами кислорода; половина из 64 октаэдров пустует, в другой половине расположены 32 атома бора. Половина атомов кислорода (96) отсутствует, соответственно вторая половина несколько смещена с позиций в центрах граней субоктантов.

Порошкограмма харкерита отличается от порошкограммы сахаита лишь наличием нескольких слабых дополнительных линий; следовательно, структуры обоих минералов, без сомнения, очень близки. Сравнение их формул — $Ca_{48}Mg_{16}(CO_3)_{16}(BO_3)_{28}Cl_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$ (сахаит) и $Ca_{48}Mg_{16}Al_3(CO_3)_{18}(BO_3)_{15}(SiO_4)_{12}Cl_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$ (харкерит) — показывает, что состав харкерита сложнее. При переходе от сахаита к харкериту часть треугольных групп VO_3 частично замещается на тетраэдры SiO_4 ; кроме того, появляются дополнительные атомы алюминия. При этом параметр a_0 удваивается, однако длина ребер ячейки сахаита и псевдоячейки харкерита различается лишь на 0,12 \AA .

Вероятнее всего, дополнительные атомы кислорода и алюминия используются для своего замещения пустоты, расположенные в центрах боро-углеродных октантов. В стенках каждого такого «фонаря» имеется четыре группы VO_3 , расположенные по тетраэдрическому закону. Если каждая из них будет достроена до тетраэдра, то четыре дополнительных атома кислорода в свою очередь составят тетраэдр в центре октанта, который может заселиться алюминием. При замещении $4(BO_3)^{3-}$ на $4(SiO_4)^{4-}$ появляется четыре отрицательных заряда, три из которых компенсируются алюминием, один — за счет частичного замещения групп $(BO_3)^{3-}$ на $(CO_3)^{2-}$ и исчезновения части атомов Cl^{1-} . Таким образом, в харкерите мы предполагаем наличие групп $Al(SiO_4)_4$, состоящих из центрального тетраэдра AlO_4 и соединенных с ним общими вершинами четырех тетраэдров SiO_4 . Такие же группы имеются, по-видимому, в структуре зуньита (Загальская, Белов, 1963).

Замещение треугольных анионов на тетраэдрические без существенной перестройки структуры, которое наблюдается при переходе от са-

хаита к харкериту, установлено в структуре гексагональной соли $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)$, ромбическая модификация которой известна в природе под названием бёркита. В этом соединении ионы CO_3 и SO_4 замещают друг друга в широких пределах (от 14 до 50 мол. % Na_2CO_3), причем увеличение содержания $[\text{SO}_4]^{2-}$ вызывает лишь некоторое увеличение параметров элементарной ячейки и появление на порошкограмме слабых дополнительных линий (Хлапова, Буровая, 1957; Хлапова, Ковалева, 1963).

Таким образом, сахаит и харкерит представляют собой минералы, для которых характерен сложный изоморфизм, при котором целый блок из четырех групп $(\text{BO}_3)^{3-}$ замещается на группу $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_4]^{13-}$; при этом баланс валентностей устанавливается за счет изменения содержания хлора, протонов или групп CO_3 . Такого рода изоморфизм оказывается возможным благодаря наличию в структуре сахаита довольно крупных пустот.

Рассмотрение особенностей кристаллической структуры сахаита и харкерита приводит к выводу о том, что максимально возможное количество атомов кремния, которое может приходиться на псевдоячейку харкерита, равно 16. Промежуточные члены должны содержать число атомов, кратное четырем, а количество алюминия должно коррелироваться с содержанием кремния. Однако эта картина неизбежно будет осложняться тем, что в каких-то не очень широких пределах возможно замещение групп BO_3 на CO_3 , бора — на протоны, магния — на алюминий и т. п. Кроме того, зерна харкерита (Tilley, 1951) нередко имеют зональное строение, обусловленное чередованием зон изотропных и со слабым аномальным двупреломлением, что, возможно, связано с различным относительным содержанием бора и кремния в отдельных зонах. Поэтому попытки получить при расчете химических анализов кратные соотношения между атомными количествами отдельных элементов только в редких случаях будут иметь успех.

Расчет анализа необходимо вести по методу Хей с учетом удельного веса и параметра элементарной ячейки. При этом следует иметь в виду, что количество отдельных атомов в ячейке сахаита и тем более в псевдоячейке харкерита может колебаться для различных анализов и даже выражаться дробными числами, но сумма анионных групп $\text{BO}_3 + \text{SiO}_4 + \text{CO}_3 + \text{H}_x\text{O}_x$ должна быть равной 48.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
- Белов Н. В., Бутузов В. П. О непосредственном определении параметров в кристаллических структурах. — Докл. АН СССР, 1947, 57, № 8.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. 14. структура борацита. — Мин. сб. Львовск. геологич. об-ва, 1952, № 6.
- Белов Н. В., Мокеева В. И. Применение методов гармонического анализа для установления параметров кристаллических структур по стандартным порошковым рентгенограммам. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1949, вып. 5.
- Загальская Ю. Г., Белов Н. В. О кристаллической структуре зуньита. — Кристаллография, 1963, 8, вып. 4.
- Островская И. В., Перцев Н. Н., Никитина Н. Б. Сахаит — новый карбонат-борат кальция и магния и его соотношение с харкеритом. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 2.
- Хлапова А. Н., Буровая Э. Е. Рентгенографическое и кристаллооптическое исследование сплавов системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$. — Ж. неорг. химии, 1957, 11, вып. 8.
- Хлапов А. Н., Ковалева Е. С. О гексагональном беркеитовом твердом растворе (γ' -фаза) в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$. Ж. структ. химии, 1963, 4, № 4.
- McConnell D. Hydrogen ion incorporation in crystals. — Science, 1963, 141, N 3576.
- Gossner B., Koch G. Über das Kristallgitter von Langbeinit, Northrupit und Chanksit. — Z. Krist., 1931, N 80.
- Ito T., Morimoto N., Sadanga R. The crystal structure of boracite. — Acta cryst., 1951, 4, N 4.
- Shiba H., Watanabe T. — C. R. Acad. Sci. Paris, 1931, 193, N 26.
- Tilley C. E. The zoned contact skarns of the Broadford area: a study of boron — fluorine metasomatism in dolomites. — Min. Mag. 1951, 29, N 214.