

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ и И. М. РУМАНОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭПИДОТА $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$

Эпидот возглавляет группу минералов, содержащую, помимо разновидностей эпидота (пушкинит, клиноцоизит), также самостоятельные минералы: цоизит, пумпеллит, ильваит, ортит, пренит. Все эти $\text{Ca} - \text{Al} - \text{Fe}$ -силикаты с достаточно близкими формулами и обликом до последнего времени не были расшифрованы. С микрокристаллографической точки зрения они характеризуются одной зеркальной плоскостью симметрии, перпендикулярно которой проходит двойная винтовая ось. Период повторяемости по нормали к зеркальной плоскости самый короткий в ячейке и близок к $5,6 \text{ \AA}$. Вдоль этого направления кристаллы вытянуты и даже игольчаты (ось b в моноклинных, c в ромбических).

В 1951 г. в Институте кристаллографии расшифрован ⁽¹⁾ входящий в группу эпидота ильваит $\text{CaFe}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$. Эта задача была более проста, поскольку ильваит принадлежит к ромбической голоэдри. Мы предполагали, что ильваит будет ключом к структуре моноклинного эпидота. Одна из основных деталей ильваита, повторение которой вероятно в эпидоте, — это колонки из поставленных на ребро Fe -октаэдров, тянущиеся по нормали к зеркальным плоскостям.

Несмотря на ортосиликатную формулу ильваита ($\text{Si} : \text{O} = 2 : 8 = 1 : 4$), его кремнекислородный радикал оказался диортосиликатным $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. 8-й атом O в формуле ильваита, как и гидроксил, не связан с Si . Необходимость диортосиликатной формулы для эпидота (формально ортосиликата) указана В. С. Соболевым ⁽²⁾. В ильваите атомы Si размещены не в 8-кратных общих положениях, чего можно ожидать из числа их (8) в ячейке, но в частных — в зеркальных плоскостях. В частных положениях — в тех же плоскостях — оказались в ильваите атомы Ca и Fe^{III} . Важная особенность ильваита — расположение всех атомов на 4 уровнях вдоль короткого периода, что проявляется в особенной силе рефлекса (004), и как раз в эпидоте соответствующий (040) наиболее сильный. Ито предложил ⁽³⁾ структуру эпидота, в которой нет Al -октаэдров, но все Al — совместно с атомами Si в тетраэдрах. Несостоятельность такой структуры убедительно показана в двух советских работах ^(4, 5), вскрывших в ней недопустимые межатомные расстояния, а также пренебрежение короткими расстояниями в пользу длинных, по которым проводятся линии связи, например $\text{Al} - \text{O}$. Первая наша диаграмма межатомных векторов не обнаружила ни одного из основных векторов, которые вытекают из японской модели.

В достаточном согласии с прежними работами наши параметры для ячейки эпидота: $a = 8,89 \text{ kX}$; $b = 5,62 \text{ kX}$; $c = 10,23 \text{ kX}$; $\beta = 115^\circ 24'$.

Темнозеленые кристаллики эпидота содержали $\sim 16\%$ Fe_2O_3 , что отвечает формуле $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$. Из уд. веса 3,45 следует, что в ячейке 2 «молекулы» указанного состава.

Эпидот — хорошо известный представитель моноклинной голоэдри $C_{2h} = \frac{2}{m}$. Ряд прежних работ показал отсутствие пьезоэффекта. Формы травления неизменно указывали на зеркальную плоскость, и потому из

двух групп симметрии, вытекавших из погасаний, $C_{2n}^2 = P_{m'}^2$, $C_2^2 = P2_1$, мы остановились на первой, тем более, что только из нее по принципу запретных зон вытекает расположение всех атомов на 4 уровнях.

Диаграммы межатомных векторов прежде всего подтвердили расположение атомов на 4 уровнях вдоль оси *b*. Атомам Са по числу их в ячейке надлежало бы быть в общих положениях, и тогда плоскостью симметрии они сдвигаются для проекции *xz* в один тяжелый атом с порядковым номером 40, и потому пик, отвечающий взаимному расстоянию двух Са₂, должен быть наиболее сильным. На основании самого сильного пика были найдены координаты Са. Построенный по ним первый синтез Фурье давал положения Fe и Al, а из второго синтеза получалась правдоподобная структура, близкая к ильваиту с группами [Si₂O₇] и с колонками из Al-октаэдров. Уточненные синтезы подтверждали эту структуру, но содержали много добавочных пиков и приводили к неправдоподобным расстояниям, и эту модель пришлось отбросить.

Если в аналогии с ильваитом отказаться от атомов Са в общих положениях и все же придерживаться колонок из Al-октаэдров, то исходными сильными атомами становятся два сдвоенных зеркальной плоскостью «тяжелых» атома Al₂. Один из них обязательно оказывается по паттерсоновскому синтезу в начале координат, и тем самым часть пиков этого синтеза становится пиками соответствующего синтеза Фурье. В частности, это относится к атомам Са и Fe. Построенные по этим данным синтезы Фурье приводили к вероятной структуре, несколько более отличной от ильваита, но также с группами [Si₂O₇]. Снова мешали добавочные пики с величиной не меньшей величины тех пиков, которые соответствовали атомам O. Не сходилась и часть межатомных расстояний. В этой стадии работы мы познакомились с книгой того же Ито (6) с близким вариантом структуры эпидота и также с неправдоподобными расстояниями (Si — O > 2 кX). Синтез Фурье по координатам Ито не устранил добавочных пиков и не дал приемлемых расстояний.

Имея 350 рефлексов зоны *h0l* (у Ито указано только 126), мы обратились к прямому определению знаков структурных амплитуд по методам, опубликованным за последние 4 года. Для некоторых рефлексов имелись абсолютные интенсивности, на основании которых были превращены в абсолютные интенсивности остальные. Расчет знаков единичных амплитуд по методу приближенных равенств, указанных в (7), не дал результатов, ибо приводил исключительно к положительным амплитудам, т. е. к совпадению синтеза Паттерсона с синтезом Фурье, что невозможно на основании предыдущего анализа. Но строгий метод неравенства Харкера — Каспера (8) привел к установлению знаков у 125 амплитуд. Некоторое число знаков было определено непосредственно, наиболь-

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры эпидота

Атомы	100 <i>x/a</i>	100 <i>y/b</i>	100 <i>z/c</i>	Атомы	100 <i>x/a</i>	100 <i>y/b</i>	100 <i>z/c</i>
Al _I (2)	0	0	0	O _{II} (4)	30,9	0	35,8
Al _{II} (2)	0	0	0	O _{III} (4)	80,0	0	33,6
Fe (2)	29,6	25	22,6	O _{IV} (2)	4,6	25	13,1
Ca _I (2)	76,0	75	15,0	O _V (2)	3,5	75	14,2
Ca _{II} (2)	60,5	75	42,2	O _{VI} (2)	7,0	75	41,5
Si _I (2)	33,8	75	4,8	O _{VII} (2)	51,5	75	18,5
Si _{II} (2)	68,5	25	27,8	O _{VIII} (2)	53,5	25	31,0
Si _{III} (2)	18,5	75	31,8	O _{IX} (2)	62,8	25	10,0
O _I (4)	23,3	0	4,2	OH (2)	7,0	25	41,5

шее же число удалось выразить через 3 взаимно не связанные буквы. Амплитуды с условием $h = 2m, l = 2n$ были либо положительны, либо со знаком r . Условию $h = 2m + 1, l = 2n$ отвечали амплитуды со знаком p либо pr , а условию $h = 2m, l = 2n + 1$ — амплитуды со знаками q и qr , наконец, для амплитуд с $h = 2m + 1, l = 2n + 1$ мы имеем знаки pq и pqr . Нетрудно показать, что знаки p и q можно принять плюсами. Это допущение эквивалентно выбору начала ячейки в одном определенном центре симметрии из 4 возможных

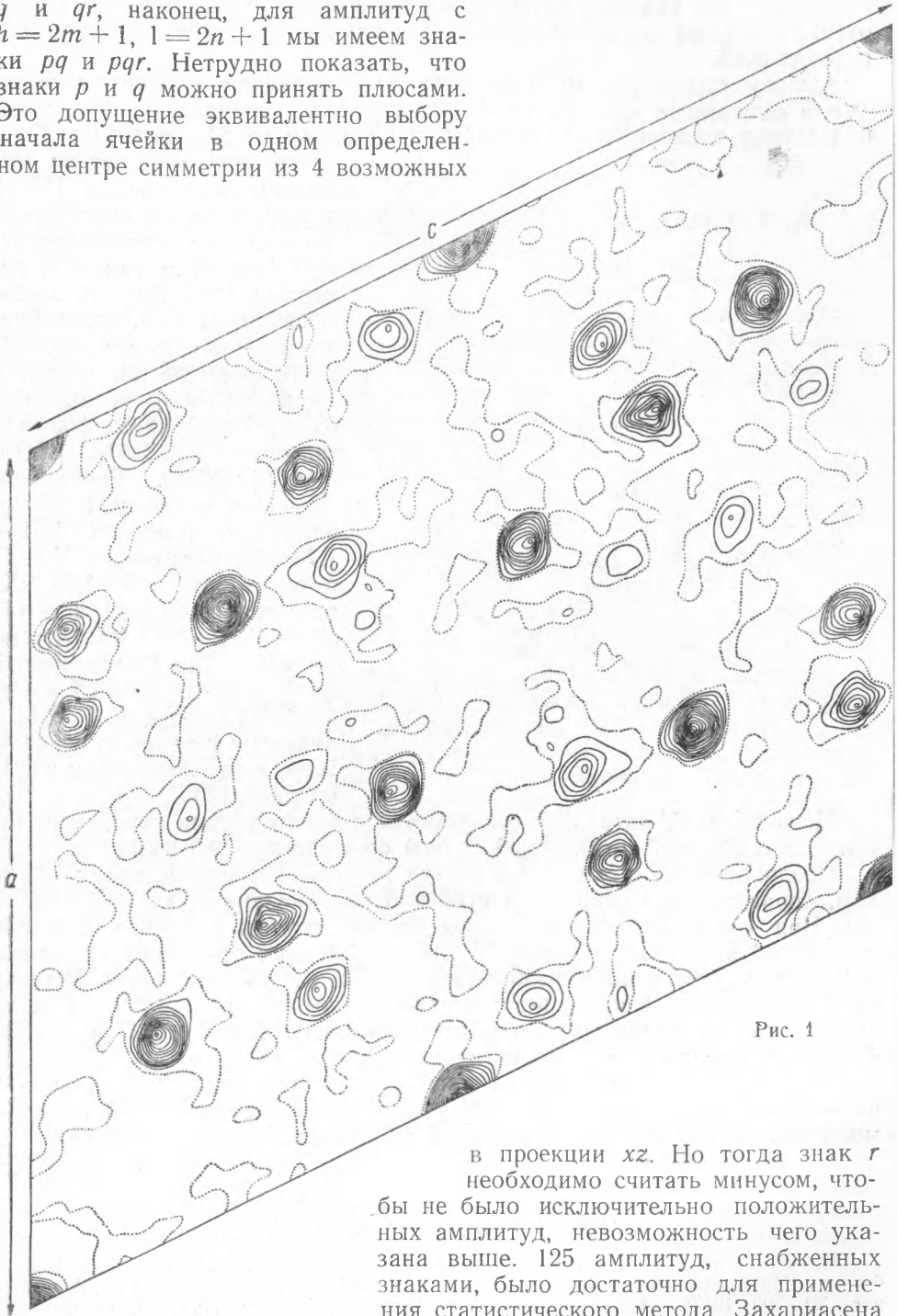


Рис. 1

в проекции xz . Но тогда знак r необходимо считать минусом, чтобы не было исключительно положительных амплитуд, невозможность чего указана выше. 125 амплитуд, снабженных знаками, было достаточно для применения статистического метода Захариасена (7), приведшего к установлению знаков еще 170 амплитуд. Суммарное

их количество (295 и 350) со знаками было использовано для построения синтеза Фурье (рис. 1), на котором с исключительной четкостью вы-

ступили все нужные пики при весьма малой величине паразитных пиков. Получившаяся структура сходна с вариантом II, а также со структурой Ито, но отличается от последней резким поворотом Si-тетраэдров и Al-октаэдров. Различия в координатах не могли быть высоки для катионов, поскольку, как указано, катионные пики синтеза Фурье совпадают с соответствующими паттерсоновскими. Для анионов различие достигало 0,11 в долях осей.

Основу структуры эпидота (рис. 2) составляют тянущиеся вдоль оси *b* одинарные колонки из Al-октаэдров. К колонкам из Al_I тесно примыкают одиночные Fe-октаэдры, к колонкам из Al_{II} полиэдры Ca₁₋₁.

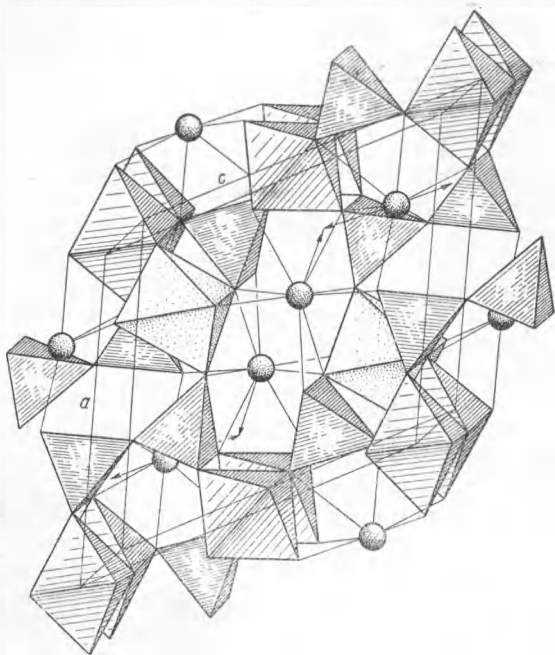


Рис. 2

Al-колонки двух сортов соединены одиночными [SiO₄]-тетраэдрами и спаренными тетраэдрами (диортогруппами) [Si₂O₇], а также полиэдрами Ca₁. Эпидот, таким образом, силикат смешанного типа: из трех атомов Si в его формуле два входят в группу [Si₂O₇], а один в [SiO₄]. Развернутая формула эпидота Ca₂FeAl₂O(OH) · [Si₂O₇] [SiO₄]. Расстояния Si—O в тетраэдрах заключаются в пределах 1,51—1,73 кХ; расстояние Al—O в октаэдрах 1,85—1,95 кХ; расстояния Fe—O в октаэдрах 1,92—2,22 кХ. Атомы Ca имеют по 6 расстояний до O, меньших 2,65 кХ и еще 2—3 больших (до 3 кХ), в аналогии с тем, что обнаружено в диопсиде (9) и в афвиллите (10).

Цепочки из Al-октаэдров согласуются с вытянутостью кристаллов по оси *b* и с обычной штриховкой граней соответствующей зоны.

Предположение о сходстве структур эпидота и ильвайта, таким образом, оправдалось в отношении особенностей, указанных в начале работы. При 4-кратных общих положениях для группы C_{2h} содержащиеся в ячейке 4 атома Ca, 4 Al и 6 Si тем не менее все размещаются только в 2-кратных положениях, разбиваясь для Ca и Al на две, а для Si даже на 3 кристаллографически независимых группы Si_I, Si_{II}, Si_{III}, и т. п. В частных же положениях разместились Fe, OH и часть O в общих 4-кратных положениях лишь остальные O.

Структура эпидота является первой советской расшифровкой неизвестной сложной структуры (с 35 параметрами), выполненной по прямому методу без «проб» и связанных с ними «ошибок».

Поступило
24 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов, В. И. Мокеева, ДАН, 81, №№ 2, 4, 5 (1951). ² В. С. Соболев, Минералог. сборн. Львовск. геол. об-ва, № 1, 22 (1947). ³ Т. Ито, Am. Miner., 32, 309 (1947). ⁴ В. С. Соболев, Минералог. сборн. Львовск. геол. об-ва, № 3, 219 (1949). ⁵ Н. В. Белов, там же, № 5, 30 (1951). ⁶ Т. Ито, X-ray Studies on Polymorphism, Tokyo Marusem, 1950. ⁷ W. Zachariasen, Acta Crystallogr., 5, 68, (1952). ⁸ D. Harker, J. S. Kasper, *ibid.*, 1, 70 (1948). ⁹ В. Warren, W. L. Bragg, Z. Krist., 69, 168 (1928). ¹⁰ Н. Megaw, Acta Crystallogr., 5, 477 (1952).