Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. Г. ФЕСЕНКО, И. М. РУМАНОВА и академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦОИЗИТА

Цоизит $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ — третий минерал из группы эпидота ([1], [2]), расшифрованный в Институте кристаллографии АН СССР. С первым из них — ильваитом $CaFe^{\cdot\cdot}_2Fe^{\cdot\cdot\cdot}Si_2O_8(OH)$ — его связывает общая федоровская группа $D^{16}_{2h} = Pbnm = Pnma$; с моноклинным эпидотом $Ca_2Al_2FeSi_3O_{12}(OH)$ — тождественная формула, но с заменой Fe на Al. Для трех минералов характерен один короткий период (5,5—5,9 kX), вдоль которого проходит винтовая ось 2_1, а перпендикулярно ему — зеркальная плоскость. Характерными структурными деталями ильваита и эпидота являются колонки из Fe- или Al-октаэдров, сочлененных общими ребрами, при расположении всех атомов вообще на четырех лишь уровнях вдоль короткой оси; повторения того же можно было ожидать и в цоизите.

В ильваите и в эпидоте, несмотря на ортосиликатные формулы, были обнаружены радикалы $[Si_2O_7]$, предугаданные для минералов группы эпидота В. С. Соболевым ([3]). Если, однако, в ильваите весь Si в диортогруппах $[Si_2O_7]$, то в эпидоте на каждую $[Si_2O_7]$ приходится одна ортосиликатная $[SiO_4]$.

Исходя из представления о цоизите как микросдвойникованном эпидоте, Ито ([4]) вычислил координаты атомов первого из полученной им по методу «проб и ошибок» структуры эпидота. Недостатки последней разобраны критически в ([2]). Для подтверждения правильности координат цоизита Ито ограничивается таблицей сходимости интенсивностей для произвольно отобранных 50 рефлексов *hkl*, среди которых 16 нулевых. Координаты атомов по Ито приводят к недопустимым межатомным расстояниям. Так, некоторые Si — O оказались 1,45 kX, 1,90—1,97 kX и даже 2,10 kX, длины ребер O — O в тетраэдрах 2,39 kX наряду с 3,26 kX и т. п. (ср. ([2])).

Для прозрачных и бесцветных кристаллов цоизита, в которых можно было пренебречь содержанием Fe, мы получили рентгенограммы вращения по *a*, *b* и *c*, развертки трех нулевых, а также слоевых (1, 2, 3) линий вращения по оси *b*.

В согласии с прежними данными: $a = 16{,}20$ kX, $b = 5{,}50$ kX и $c = 10{,}14$ kX, при 4 «молекулах» $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ в ячейке. Федоровская группа $D^{16}_{2h} = Pnma$.

Проекция диаграммы межатомных векторов на *yz* подтвердила расположение атомов только на четырех уровнях вдоль оси *b*, т. е. для определения координат всех атомов можно было ограничиться двумя синтезами: $\int_0^1 \rho dy$ и $\int_0^1 \rho \sin 2\pi y\, dy$ (полная и взвешенная проекции на *xz*). Для каждой нужны независимые исходные данные: для первой — все F_{h0l}, для второй — все F_{h1l}. Большое число (Mo-излучение) ненулевых F_{h0l} (407) и F_{h1l} (277) позволило применить для опре-

деления знаков статистический метод. Опорная группа знаков была получена согласно [5] сопоставлением знаков амплитуд и построением из сопоставленных пар цепей знаков. Сопоставляемые и определяющие пары отбирались среди 30% всех F_{h0l} и F_{h1l}, имевших после введения температурной поправки (B=0,7 kX²) наибольшие единичные значения. Была разработана детальная методика рационального сопоставления. Модус — при 3—4 определяющих парах различие или одинаковость должны быть «достоверными», а при большем числе пар с вероятностью не ниже 0,80 — исключил использование ошибочных связей.

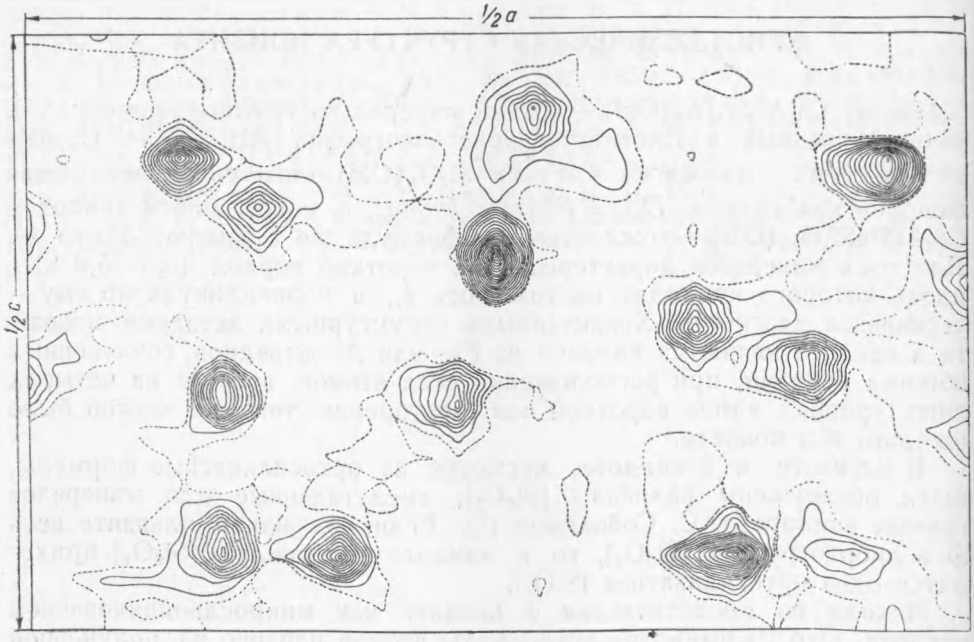


Рис. 1. Проекция электронной плотности на плотность xz ($^1/_4$ ячейки)

Удалось сопоставить 57 пар S_{h0l} и 78 S_{h1l}, которые через общие рефлексы соединились в цепи знаков. В каждую вошли амплитуды одного и того же типа, например: $h = 2n$, $k = 2n$, $l = 2n$; $h = 2n + 1$, $k = 2n$, $l = 2n$ и т. д. Всего, очевидно, 8 таких типов.

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры цоизита

Атомы	100 x/a	100 y/b	100 z/c	Атомы	100 x/a	100 y/b	100 z/c
Al_{I-II} (8)	25,0	0	19,05	O_{III} (8)	37,5	0	24,5
Al_{III}(Fe) (4)	10,7	75	30,0	O_{IV} (4)	22,3	25	30,4
Ca_I (4)	37,2	25	43,6	O_V (4)	22,3	75	30,4
Ca_{II} (4)	45,4	25	11,2	O_{VI} (4)	26,85	75	5,7
Si_I (4)	8,45	25	10,2	O_{VII} (4)	—0,3	25	16,3
Si_{II} (4)	41,2	75	28,1	O_{VIII}(4)	—0,3	75	29,6
Si_{III} (4)	16,2	25	43,5	O_{IX}(4)	43,5	75	43,8
O_I (8)	11,8	0	15,0	OH (4)	26,85	25	7,5
O_{II} (8)	10,1	0	43,1				

По теореме о зависимости знака F_{hkl} от выбора начала в том или ином из 8 центров симметрии примитивной ячейки ([6]) мы произвольно назначили три знака: $S_{h=2m+1,\ k=0,\ l=2n}$, $S_{h=2m+1,\ k=0,\ l=2n+1}$ и $S_{h=2m+1,\ k=1,\ l=2n+1}$, в результате чего из цепей определились знаки 21-й амплитуды F_{h0l} и пяти F_{h1l}.

При помощи этих знаков и соотношения $S_{H+K} = S(\overline{S_H \cdot S_K})$ последовательно были найдены знаки в остальных цепях, знаки всех амплитуд опорной группы и, наконец, знаки прочих амплитуд, а всего 278 S_{h0l} и 218 S_{h1l}. Построенные по ним полная и взвешенная проекции дали в первом приближении координаты всех атомов, за исключением O_{VII} и O_{VIII}. Другой недостаток — непропорциональность пиков атомным номерам — был следствием трудностей статистического метода в отношении знаков амплитуд с малыми индексами, и потому в проекции не участвовали основные гармоники. Знаки соответствующих амплитуд были определены по приближенным координатам. Проекция $^1/_4$ ячейки цоизита на xz в изогипсах приведена на рис. 1. Координаты атомов из полной и взвешенной проекций были настолько близки, что средние значения приняты окончательными для цоизита и сведены в табл. 1.

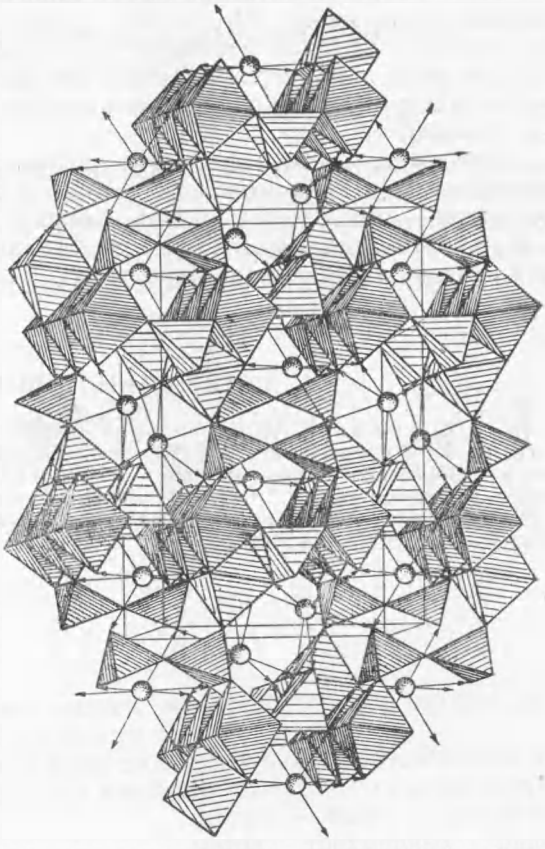


Рис. 2. Структура цоизита в координационных полиэдрах

Сравнение $F_{эксп}$ с $F_{выч}$ привело к коэффициенту достоверности 0,21 без нулевых амплитуд и 0,22 с их учетом. Вероятная ошибка координат, по Б. К. Вайнштейну ([7]), для тяжелых атомов 0,01 kX и для кислорода 0,03 kX.

Как и в эпидоте, за исключением $Al_{I,\ II}$, все катионы в частных (4-кратных) положениях — в зеркальных плоскостях на высотах $^1/_4$ и $^3/_4$. Это относится не только к атомам Al_{III} соответственно их числу (4) в ячейке, но также к Ca и Si при числе их, обеспечивающем размещение в общих (8-кратных) положениях. Поэтому в табл. 1 — два кристаллографически независимых сорта атомов Ca_I и Ca_{II} и три сорта Si_I, Si_{II} и Si_{III}. В частных же положениях (зеркальных плоскостях) размещается половина атомов O и группы OH.

Основу структуры цоизита (см. рис. 2), как и эпидота, составляют одинарные колонки из Al-октаэдров, тянущиеся вдоль оси b. В эпидоте они двух кристаллографически различных сортов, и каждый Al_I, Al_{II} находится в центре симметрии; в цоизите Al_I, Al_{II} уже не в центрах симметрии, но зато оба сорта Al кристаллографически тождественны ($Al_{I,\ II}$), будучи связаны проходящими через них плос-

костями скольжения. К колонкам из $Al_{I, II}$-октаэдров примыкают одиночные Al_{III}-октаэдры, эквивалентные Fe-октаэдрам в эпидоте. Колонки из Al-октаэдров соединены ортогруппами $[SiO_4]$, диортогруппами $[Si_2O_7]$ и Ca-полиэдрами. Цоизит оказался смешанным силикатом с формулой $Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$.

Расстояния Si — O все в пределах 1,53—1,70 kX, при ребрах Si-тетраэдров (O — O) 2,52—2,82 kX. Расстояния Al — O в основных колонках 1,93—2,02 kX, а в одиночных октаэдрах 1,79—2,08 kX. Валентный угол Si — O — Si диортогруппы 161°.

Одно ребро Al-октаэдра имеет длину 2,44 kX, что говорит о водородной связи между O_{IV} и OH, причем для O_{IV} баланс валентностей по второму правилу наименее удовлетворительный (1,5). Атомы Ca в характерных семивершинниках: комбинация треугольной призмы с полуоктаэдром. Ca_{II}-полиэдр «поставлен» на треугольное основание, а Ca_I-полиэдр «лежит» на ребре.

Структура цоизита является первой расшифровкой, выполненной исключительно методом статистических равенств, в первой стадии которого — определении знаков опорной группы рефлексов — широко и систематически («метод сопоставления») использована микросимметрия (федоровская группа) кристалла.

Поступило
17 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. В. Белов, В. И. Мокеева, ДАН, **81**, № 5, 825 (1951). [2] Н. В. Белов, И. М. Руманова, ДАН, **89**, № 5, 853 (1953). [3] В. С. Соболев, Введение в минералогию силикатов, 1949. [4] T. Ito, X-ray Studies on Polymorphism, Tokyo, Marusem, 1950. [5] И. М. Руманова, ДАН, **98**, № 3, 399 (1954). [6] W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **5**, № 1, 68 (1952). [7] Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, **27**, № 1 (7), 44 (1954).