Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

МИНЕРАЛОГИЯ

Х. С. МАМЕДОВ и академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КСОНОТЛИТА

Ксонотлит является слегка гидратированным волластонитом. Количество H_2O не устанавливается точно, и наряду с формулой $Ca_3Si_3O_8(OH)_2 = 3CaSiO_3 \cdot H_2O$ мы встречаем $5CaSiO_3 \cdot H_2O$. У ксонотлита, подобно другим минералам, близким к волластониту, сильно проявляются свойства «горной шерсти» — тонкая волокнистость, и хорошие рентгенограммы мы получали лишь при вращении вокруг оси иголочки.

Структура минералов группы волластонита не расшифрована. Предположенная Барником в 1936 г. ([1]) модель параволластонита с тройными кольцами $[Si_3O_9]$ встречает возражения у минералогов (А. Г. Бетехтин) и у кристаллохимиков (Тило, Дорнбергер), как не отражающая характерной волокнистости минералов этой группы, но, главное, кольцевая модель была предложена без прямых рентгенометрических доказательств.

С кристаллографической точки зрения волокнистые разности минералов группы волластонита (10 в сводке ([2]) характеризуются близостью параметров и прежде всего параметра вдоль оси иголочек $\approx 2 \times 3{,}65 = 7{,}30$ Å. Двойка в левой части подчеркивает обычно резко выраженный псевдопериод вдоль этой оси.

Для ксонотлита нами получена (Mo-) рентгенограмма вращения вокруг оси иголочки, из которой определилось $b = 3{,}66$ кХ, и 4 развертки слоевых линий. При большей экспозиции обнаружены промежуточные (очень слабые) слоевые линии, т. е. истинный период $b = 7{,}32$ кХ, а 3 развертки являются четными: $h2l$, $h4l$ и $h6l$. Нечетных разверток получить не удалось (см. далее). Все развертки были проиндицированы при помощи прямоугольной ячейки: $a = 16{,}50$, $b = 7{,}32$, $c = 7{,}03$ кХ.

При лауэвском классе $C_{2h} = 2/m$ ячейка ксонотлита моноклинная, псевдоромбическая с углом β, очень близким к 90°. Из $\delta = 2{,}7$ вытекало содержание в ней 4-х «молекул» $Ca_3Si_3O_8(OH)_2$. На развертках присутствовали лишь рефлексы с $2h + k = 4n$ и отсутствовали с $2h + k = 4n + 2$. Эта особенность отмечена для параволластонита еще Барником. При $k = 0$ имеем $h = 2n$, условие, делающее плоскость xz скользящей (a). Указанные погасания на прочих (четных) слоевых объясняются (боко) центрированностью псевдоячейки ксонотлита ($b' = b/2$) по грани C, что и приводит к такому условию для всех рефлексов ($h' + k' = 2n$).

На основании 202 ненулевых (по интенсивности) рефлексов $h0l$, по соответствующим $|F_{h0l}|^2$ была построена проекция xz диаграммы межатомных векторов (патерсоновская). Выводы из нее затруднены, и мы перешли к составлению соответственной проекции электронной плотности, для чего нужны были знаки F_{h0l}. Мы предполагали, что ксонотлит, подобно другим модификациям волластонита, центросимметричен и использовали метод неравенств ([3]). Переход к абсолютным амплитудам был произведен по Вильсону ([4]). Последующее сравнение «статистических» абсолютных значений с вычисленными по координатам показало лишь незначительное различие.

Неравенства удалось составить для $\sim 30\%$ значительных единичных амплитуд, т. е. для того их числа, которое выделялось в опорную груп-

пу в прежних расшифровках ([3,5-7]). Знаки прочих F_{h0l} определялись по опорным при помощи статистического равенства Захариасена. Количество определяющих произведений было велико и достигало иногда 22. Модусом вероятности принималась 1 при трех определяющих произведениях, 0,75 при четырех и $\geqslant 0{,}66$ при большем числе. Не определилось 20%, и оказались неверными — в результате последующей проверки — 10% знаков.

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры ксонотлита

Атомы и их число	$\frac{100\,x}{a}$	$\frac{100\,y}{b}$	$\frac{100\,z}{c}$
Ca I (2)	(25)*	37,5	(0)
Ca II (2)	(25)	87,5	(0)
Ca III (4)	6,9	12,5	16,0
Ca IV (4)	6,9	62,5	16,0
Si I (4)	39,2	17,0	27,1
Si II (4)	39,2	58,0	27,1
Si III (4)	15,8	87,5	44,3
O I (2)	(25)	87,5	(50)
O II (4)	39,2	37,5	31,2
O III (4)	32,5	62,5	11,6
O IV (4)	32,5	12,5	11,6
O V (4)	38,5	5,2	46,0
O VI (4)	38,5	69,8	46,0
O VII (4)	47,8	62,5	17,1
O VIII (4)	47,8	12,5	17,1
O IX (4)	14,6	87,5	22,3
OH (4)	14,6	37,5	22,3

* Непараметрические координаты взяты в скобки.

Построенная проекция дала ряд резких пиков, хорошо согласовавшихся (расстояния между ними) с патерсоновской проекцией. Сокращенная (за счет плоскости a) проекция xz заключала в себе 2 частицы $Ca_3Si_3O_8(OH)_2$. При расшифровке в соответствии с псевдопериодом $b' = b/2$ мы учитывали недавний опыт нашей лаборатории по также «цементному» Ca-силикату — куспидину ([6]) с периодом 7,53 и полупериодом 3,77 кХ, где на проекции перекрывались все Ca, все Si и большинство O ([6]). Поэтому три наиболее мощных пика мы сочли сдвоенными Ca, два следующих пика сдвоенными Si и третью по величине пару пиков, согласно формуле, одиночными Si. Прочие пики отождествились как O(OH). Повторный синтез по рефлексам со знаками на основе координат из первой проекции, т. е. со включением 20% рефлексов, не определившихся «прямыми» методами, и с переменой знака у 10% не изменил положений, но сравнял пики (одинаковых) атомов и ликвидировал «привидения».

Мы не получили рентгенограмм вращения вокруг осей a и c, но короткий полупериод $b' = 3{,}66$ кХ (= ребро Ca-октаэдра) и аналогия ксонотлита с куспидином и тиллеитом позволили в рамках группы $C_{2h}^4 = P\,2/a$ построить модель, которая давала правильные межатомные расстояния и последовательно уточнялась. Критерием правильности были графики сходимости экспериментальных F_{hkl} и расчетных для разверток $h0l$, $h2l$, $h4l$. Хорошее подтверждение вертикальных (но также и горизонтальных) координат дала условная проекция $\int_0^1 \rho \sin 2\pi y\, b dy$, в которой сдвоенные Ca I — II $\left(y = \frac{3}{8}\right)$ дали высокие пики, тогда как Ca III—IV $\left(y = \frac{1}{8}\right)$ столь же глубокие провалы. Таким же образом связаны Si I—II и Si III, а также часть O. Необходимые для условной проекции знаки $F_{h,l}$ были получены расчетом по проекции xz и вертикальным координатам, вытекавшим из модели. Самостоятельное статистическое определение знаков рефлексов с ненулевых линий было излишне ввиду весьма хороших коэффициентов достоверности: для 234 рефлексов $h0l$ (из них 30 нулевых) он был 0,21; для 225 рефлексов $h2l$ 0,214 и для 169 рефлексов $h4l$ 0,224.

Координаты атомов структуры ксонотлита сведены в табл. 1. CaI,

CaII и OI в частных положениях на осях 2, прочие атомы в общих положениях. Структура описывается 45 параметрами.

Подобно куспидину $Ca_4[Si_2O_7]F_2$, также тиллеиту $Ca_5[Si_2O_7](CO_3)_2$ [6] основу структуры ксонотлита составляют колонки из кислородных октаэдров вокруг катионов Ca. За счет значительного радиуса Ca эти октаэдры крупные, и период вдоль оси колонки, равный двум ребрам октаэдра, составляет $7{,}3 = 2 \times 3{,}65$ кX. 3,65кX — характерный (полу)-период, указываемый в сводке Бернала для 10 минералов группы волластонита, есть ребро кислородного октаэдра вокруг Ca.

Колонки сцеплены в ленты. В куспидине ленты широкие из четырех колонок, в тиллеите узкие из двух колонок. В обеих структурах параллельно колонкам из октаэдров располагаются соединительные островные группы $[Si_2O_7]$ с углом $Si-O-Si \approx 180°$, т. е. высоты двух тетраэдров продолжают одна другую и в сумме почти равны ребру Ca-октаэдра, с которым группа $[Si_2O_7]$ сцеплена. В ксонотлите лишь треть катионов Ca в октаэдрах, две трети Ca-катионов также имеют к. ч. 6, однако их полиэдры не октаэдры, но тригональные призмы (ср. апатит) с такими же ребрами $\sim 3{,}65$ кX. Призмы «лежат» на продольных ребрах, которыми они связаны в колонки, параллельные колонкам из октаэдров. Колонки двух сортов соединены в бесконечно широкие ленты или стенки, параллельные (001).

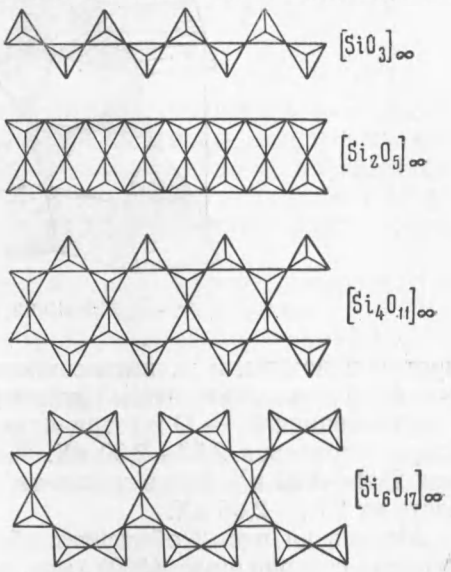


Рис. 1. Цепочки (ленты) из Si-тетраэдров

В отличие от куспидина в ксонотлите соединительные группы $[Si_2O_7]$ не островные, но по две такие параллельные группы соединены сверху и снизу горизонтальными $[Si_2O_7]$. 4 группы $[Si_2O_7]$ (2 вертикальные и 2 горизонтальные) образуют кольцо-звено бесконечной ленты из Si-тетраэдров, которая параллельна колонкам из Ca-октаэдров. Колонки из Ca-полиэдров, переложенные лентами из Si-тетраэдров, определяют характерную волокнистость ксонотлита и, очевидно, прочих силикатов группы волластонита. В кольце верхняя горизонтальная группа $[Si_2O_7]$ трансляционно идентична нижней, и повторяющимся элементом в кремнекислородной цепочке будет группа не из 8, но из 6 тетраэдров: $[Si_6O_{17}]^{10-}$. Новый тип (цепочечного) кремнекислородного радикала (рис. 1) является естественным очередным членом в ряду:

пироксеновый радикал $[SiO_3]_\infty$
силлиманитовый » $2[(Si, Al)O_3] - O = [(Si, Al)_2O_5]_\infty$
амфиболовый » $4[SiO_3] - O = [Si_4O_{11}]_\infty$
волластонитовый » $6[SiO_3] - O = [Si_6O_{17}]_\infty$

Для балансирования 12 зарядов у 6 Ca- катионов, входящих в «молекулу» ксонотлита (по отношению $Ca : Si = 1 : 1$), нужны две группы OH. Соответственная формула $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ несколько беднее водой, чем прежняя: $6CaSiO_3 \cdot H_2O$. На рис. 2 показана (в координационных полиэдрах) проекция *xz* структуры ксонотлита.

Подсчет амплитуд для нечетных *k* показал значительно меньшую их величину по сравнению с амплитудами четных *k*, но не настолько малую, чтобы объяснить неудачу получения нечетных разверток. Эти особенности

рентгенограмм от минералов группы волластонита уже привлекали внимание ([8], [9]) и находят простое объяснение при рассмотрении модели (рис. 2). Группы $[Si_2O_7]$ вокруг колонки из Ca-октаэдров связаны двойной поворотной осью. Если вокруг отдельных Ca-колонок они располагаются по закону оси 2_1, т. е. на уровнях с различием в $b/2$, то мы получим сросток из параллельно расположенных монокристальных индивидов, иллюстрирующий один из «гипотетических случаев», рассматриваемых в известных работах Ландау-Лифшица ([10]) и аналогичных Вильсона ([11]) по частично неупорядоченным структурам. Рефлексы с четными k согласно по фазе у обоих индивидов, но фазы рефлексов с нечетными k почти

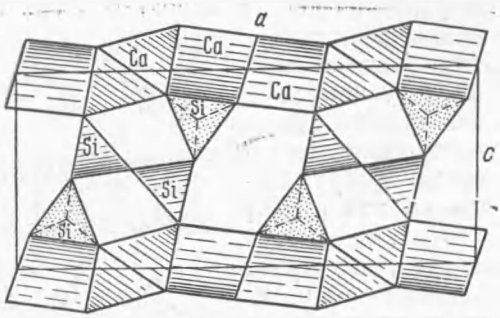


Рис. 2. Проекция структуры ксонотлита

противоположны, и их интенсивности будут очень ослабленными, что характерно для ксонотлита и группы волластонита.

Расстояния Si — O в тетраэдрах колеблются в пределах 1,54—1,63 кХ, ребра тетраэдров 2,52—2,60 кХ. Расстояния Ca — O в октаэдрах и призмах 2,34—2,60 кХ, как в ильваите, эпидоте, цоизите, куспидине; бо́льшая часть их 2,34—2,36 кХ.

Модель на рис. 2 объясняет обе спайности минералов группы волластонита: совершенную (100) между кремнекислородными цепочками и менее совершенную (001), которая параллельна стенкам из Ca-полиэдров.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
2 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. A. W. Barnick, Mitteil. K. Wilhelm Inst. f. Silikatforschung, № 172 (1936). [2] J. D. Bernal, III Intern. Symposium on the Chem. of Cement, № 9 (1952). [3] Н. В. Белов, И. М. Руманова, Тр. Инст. кристалл. в. 9, 103 (1954). [4] A. J. C. Wilson, Nature, 150, 152 (1942). [5] Е. Г. Фесенко и др., ДАН, 102, № 2 (1955). [6] Р. Ф. Смирнова и др., Зап. Мин. общ., 84, № 2 (1955). [7] Н. И. Головастиков и др., Зап. Мин. общ., 84, № 4 (1955). [8] J. W. Jeffery, Acta Cryst., 6, 821 (1953). [9] K. Dornberger-Schiff, F. Liebau, E. Thilo, Naturwiss., 41, 551 (1954). [10] И. М. Лифшиц, Sow. Phys., 12, 623 (1937); ЖЭТФ, 9, 500 (1939). [11] А. Вильсон, Оптика рентгеновских лучей, М., 1951