

Л. П. СОЛОВЬЕВА, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХОЧКИНСОНИТА
 $Zn_2Mn[SiO_4](OH)_2$

Хочкинсониту с указанной формулой в минералогических справочниках^(1, 2) отводится место рядом с норбергитом $Mg_3[SiO_4](OH)_2$, исходя из внешнего подобия формул и приближенного сходства параметров решетки (табл. 1). Кроме того, основным для обоих минералов остается известное

Таблица 1

Минерал	a, Å	b, Å	c, Å	β	Z	Федор. группа	Уд. вес
Хочкинсонит $Zn_2Mn[SiO_4](OH)_2$	8,13	5,34	11,71	95°35'	4	<i>P 2₁/a</i>	3,91
Норбергит $Mg_3Mg[SiO_4](OH)_2$	8,74	4,71	10,22		4	<i>P mcn</i>	3,14
Клиноэдрит $CaZn[SiO_4] \cdot H_2O$						<i>Cc</i>	3,33

месторождение Франклин, Нью-Джерси, США. Тем самым ожидалось, что атомы Zn и Mn подобно атомам Mg в норбергите будут занимать и в хочкинсоните половину октаэдрических пустот гексагональной плотнейшей упаковки из атомов O (зигзаги из заселенных октаэдров чередуются с аналогичными зигзагами из пустых октаэдров; те и другие связаны «черно-белой» трансляцией вдоль одной оси и «черно-белой» плоскостью (анти)симметрии, нормальной к другой оси⁽³⁾). Это предположение не оправдалось. Как и в ряде других соединений, Zn в хочкинсоните имеет четко выраженную 4-ную тетраэдрическую координацию, и по структуре хочкинсонит оказался ближе к еще одному Zn-силикату из того же месторождения, а именно к клиноэдриту $CaZn[SiO_4] \cdot H_2O$ ⁽⁴⁾.

Хотя хочкинсонит впервые был найден Хочкинсоном и описан Пэлачем и Шаллером еще в 1913 г.^(5, 6), его параметры даны лишь в 1958 г. Ренциперисом⁽⁷⁾. Объектом нашего структурного анализа были образцы из Франклина, любезно предоставленные проф. К.Фронделем (Гарвард). Экспериментальный материал составили рентгенограммы вращения вокруг осей *y* и *x*; вейсенбергограммы 0 — 4-й слоевых линий вращения вокруг *y* и нулевой — вращения вокруг *x* (*0kl*) — все на Mo-излучении. Определенные по этим снимкам параметры решетки и centrosимметричная федоровская группа приведены в табл. 1. Они близки к данным Ренципериса и Робертса-Кводлинга⁽⁸⁾. Интенсивности оценивались по шкале почернения с шагом $\sqrt{2}$, и из них обычными приемами после исключения угловых факторов получен набор $|F_{hkl}|$. Анализ был начат с проекции *xz*, как отвечающей самому короткому периоду ($b = 5,34$ Å) и потому обещающей наименьшее число перекрытий.

На развертке *h0l* зарегистрировано 171 независимых и не равных нулю рефлексов. Для нахождения знаков структурных амплитуд использован метод неравенств Харкера — Каспера⁽⁹⁾ после приведения набора амплитуд к абсолютной шкале по Вильсону⁽¹⁰⁾ и Вайнштейну⁽¹¹⁾ (с совпадаю-

щими результатами). При вычислении единичных структурных амплитуд учитывался температурный фактор $B = 0,5$, определенный по Вильсону.

11 амплитуд с $U \geq 0,5$ и еще 17 с $U \geq 0,4$ обеспечивали эффективность метода неравенств. Решение последних выполнялось на большой вычислительной машине по программе А. Ф. Скорицкой⁽¹²⁾. Из 185 полученных знаковых связей можно было установить знаки или символы («буквы») 95 амплитуд. После фиксации начала координат произвольным заданием двух знаков⁽¹³⁾ оставался неопределенным один символ (буква), и мы таким образом получили два возможных структурных варианта.

Уверенности в результатах прямого определения знаков чрезвычайно способствуют «минусовые» связи⁽¹⁴⁾. В данном случае было установлено 5 соотношений типа $S_{H+K} = -S_{H-K}$ и 6 типа $S_H \cdot S_K = -S_{H+K} = -S_{H-K}$, что дало для 8 амплитуд чистые «минусы». При определении знаков вручную обычно соответствующие соотношения ускользают с увеличившимся числом возможных вариантов.

Знаки остальных F_{hol} определялись по получившимся «опорным»⁽¹⁵⁾ с помощью статистического равенства Сэйра — Захарисена⁽¹⁶⁾. На построенных по найденным знакам двух вариантов карты электронной плотности xz ($h0l$) в независимой части проекции нужно было разместить $2Zn$, $1Mn$, $1Si$ и $6O$. Коэффициент расходимости, подсчитанный по тяжелым атомам, оказался равным 28% для одного из вариантов, который и лег в основу дальнейшего анализа. По фиксированным из него координатам x, z атомов $Zn I, Zn II, Mn$ были рассчитаны знаки всех F_{hol} , и на вновь построенной проекции xz четко выделились (рис. 1) пики, соответствующие трем атомам O . Положения трех остальных O были установлены лишь после построения проекции yz ($0kl$), поскольку в проекции xz эти O перекрываются.

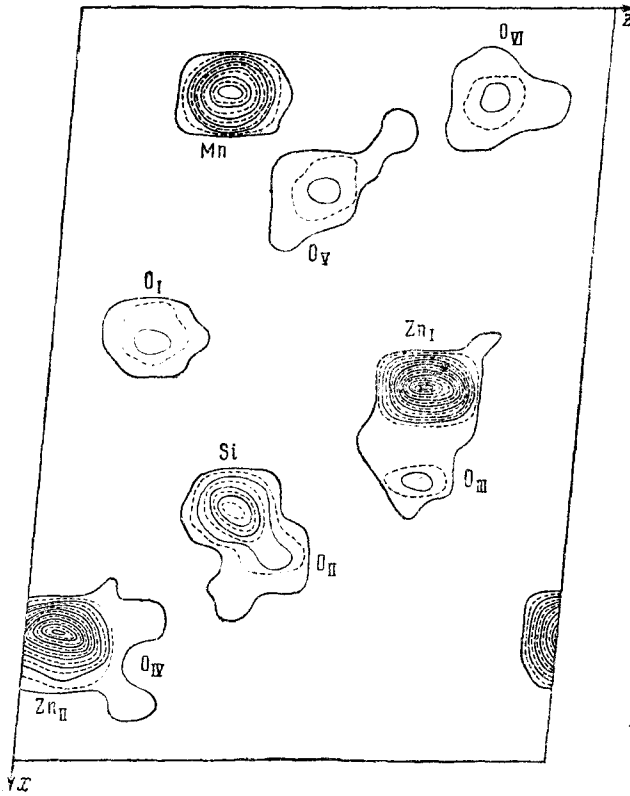


Рис. 1. Хочкинсонит. Проекция электронной плотности xz

статистического равенства Сэйра — Захарисена⁽¹⁶⁾. На построенных по найденным знакам двух вариантов карты электронной плотности xz ($h0l$) в независимой части проекции нужно было разместить $2Zn$, $1Mn$, $1Si$ и $6O$. Коэффициент расходимости, подсчитанный по тяжелым атомам, оказался равным 28% для одного из вариантов, который и лег в основу дальнейшего анализа. По фиксированным из него координатам x, z атомов $Zn I, Zn II, Mn$ были рассчитаны знаки всех F_{hol} , и на вновь построенной проекции xz четко выделились (рис. 1) пики, соответствующие трем атомам O . Положения трех остальных O были установлены лишь после построения проекции yz ($0kl$), поскольку в проекции xz эти O перекрываются.

Таблица 2

Хочкинсонит. Координаты базисных атомов

	100 x/a	100 y/b	100 z/c	Сумма валентных усилий		100 x/a	100 y/b	100 z/c	Сумма валентных усилий
Mn	4,8	25,0	39,3		O ₂	36,1	14,2	46,5	2
Zn I	25,1	56,1	10,7		O ₃	30,8	93,2	10,7	2
Zn II	42,2	93,4	27,3		O ₄	43,3	56,8	31,6	2
Si	33,0	43,8	43,2		O ₅	11,3	92,0	49,8	1 ¹ / ₆
O ₁	20,2	45,0	33,2	1 ⁵ / ₆	O ₆	5,7	9,6	15,4	1

ся более тяжелыми Si, Zn I, Zn II. Для проекции yz определение знаков методом неравенств не дало результатов, как оказалось далее, из-за завышенного коэффициента перехода F_{0kl} к абсолютным значениям, что в свою очередь было связано с недостаточной малостью параметра $a = 8,13 \text{ \AA}$. Координаты y тяжелых атомов были получены из трехмерной функции Патерсона. При известных z найденных значений y оказалось достаточно для расчета F_{0kl} и построения $\sigma(y, z)$, на которой выявились все атомы O, и получились точные указания на координаты x тех трех O, которые перекрывались на $\sigma(xz)$. Коэффициенты расходимости по всем ненулевым рефлексам составили: $R_{hol} = 15,7\%$ ($\sin \theta / \lambda \leq 0,960$); $R_{okl} = 17\%$ ($\sin \theta / \lambda \leq 0,940$). Координаты 10 базисных атомов (30 параметров) приведены в табл. 2.

На рис. 2 дана проекция xz структуры хочкинсонита с выделенными координационными полиэдрами вокруг двух сортов Zn, Mn, Si. Атомы Si располагаются в изолированных (орто)-тетраэдрах. Атомы Mn в кислородных октаэдрах с помощью центров инверсии в общих ребрах создают вдоль короткой оси b зигзагообразные цепочки из одинаково ориентированных октаэдров. Эти цепочки вырезаны из двуслойной плотнейшей упаковки, плоскости которой простираются параллельно (102). Винтовой осью 2_1 каждый зигзаг сопряжен с аналогичным зигзагом следующего слоя упаковки и т. д. Создается «лестница», показанная на рис. 3.

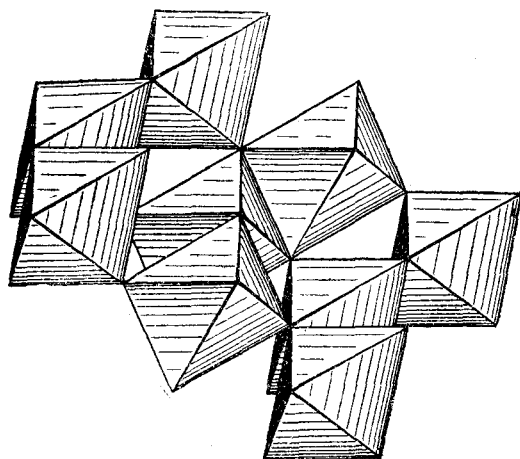


Рис. 3. Стенка из Mn-октаэдров как вырезка из плотнейшей гексагональной упаковки

будучи «поставлена на ребро», она играет в структуре роль стенки, ограничивающей ячейку вдоль координатных плоскостей (001). В широком промежутке между стенками (рис. 2) сосредоточен остальной полиэдрический материал структуры. В тетраэдрах находятся не только атомы Si, но и оба сорта атомов Zn, что исключает предполагавшуюся аналогию хочкинсонита с норбергитом. Таким образом, еще раз подтверждена особенность кристаллохимии цинка, требующая для него тетраэдрической координации, и хочкинсонит занял свое место в ряду недавно расшифрованных Zn-минералов: гопейта⁽¹⁷⁾, фосфобиллита⁽¹⁸⁾, клиноэдрита⁽⁴⁾. Как и в этих структурах, так и в хочкинсоните характерной чертой выступают метацинкатные цепочки из Zn-тетраэдров $[\text{Zn}_2\text{O}_6]_\infty$. Цепочки полярные, т. е. в них все тетраэдры смотрят в одну сторону вдоль оси (2)₁ цепочки. В ячейке две цепочки $[\text{Zn}_2\text{O}_6]_\infty$ связаны

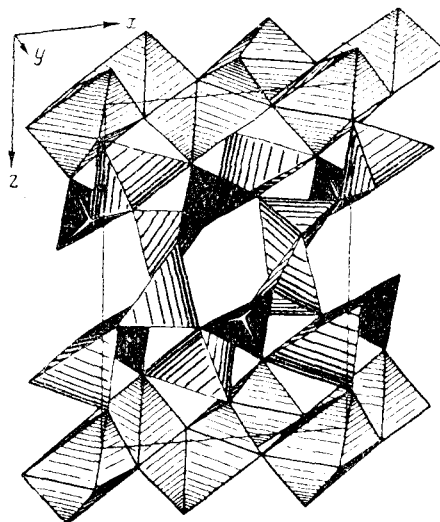


Рис. 2. Хочкинсонит. Проекция структуры при луче зрения вдоль короткой оси b . Выделены кислородные октаэдры вокруг атомов Mn и тетраэдры вокруг Si и двух сортов Zn. В центре проекции торцы двух полярных метацинкатных цепочек $[\text{Zn}_2\text{O}_6]_\infty$

«лестница», показанная на рис. 3. Будучи «поставлена на ребро», она играет в структуре роль стенки, ограничивающей ячейку вдоль координатных плоскостей (001). В широком промежутке между стенками (рис. 2) сосредоточен остальной полиэдрический материал структуры. В тетраэдрах находятся не только атомы Si, но и оба сорта атомов Zn, что исключает предполагавшуюся аналогию хочкинсонита с норбергитом. Таким образом, еще раз подтверждена особенность кристаллохимии цинка,

центром инверсии и таким образом (рис. 2) ориентированы в противоположных направлениях. Повторяется еще одна особенность ранее расшифрованных Zn-минералов*: метацепочки инкрустированы, т. е. как показывает рис. 4, они «прокладываются» ортотетраэдрами [SiO₄], как в клиноэдрите (в гопците и фосфосиллите прокладывающие тетраэдры [PO₄]). В хочкинсоните, однако, метацинкатные цепочки не полностью изолированы. Инкрустирующие Si-тетраэдры одной вершиной связаны с другой метацинкатной цепочкой, и, кроме того, с обеими цепочками имеют общие вершины

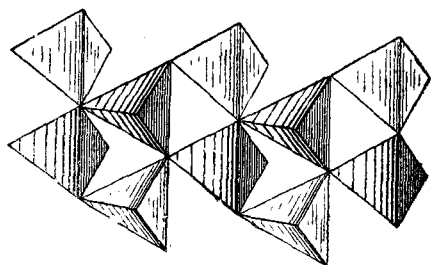


Рис. 4. Метацепочка [Zn₂O₆]_∞, инкрустированная ортотетраэдрами [SiO₄]

Zn-тетраэдры другого сорта. Эти последние вместе с Si-тетраэдрами также объединяются в две полярные метацепочки «смешанного типа» [ZnSiO₆]_∞.

Взаимное переплетение цепочек создает бесконечную в двух измерениях «подушку» из тетраэдров, которая зажата между стенками из Mn-октаэдров. Как подушка, так и стенки — очевидные причины оптического отрицательного знака кристаллов, хотя этому противостоят метацепочки, которые все параллельны оси *b*. Разный

характер стенок и подушки определяет совершенную спайность (001), которая, нужно думать, конкретно проходит по шву между стенками и подушками.

Межатомные расстояния в структуре мало отличаются от обычно приводимых. В Si-тетраэдре: Si — O = 1,58 Å до 1,64 Å при ребрах O — O = 2,59 — 2,77 Å. В Zn-тетраэдрах: Zn — O = 1,80 — 2,10 Å при O — O = 2,89 — 3,40 Å. В Mn-октаэдрах: Mn — O = 2,06 — 2,26 Å, O — O = 2,77 — 3,35 Å.

В связи с тем, что некоторые O на обеих проекциях перекрываются тяжелыми атомами, их положения предполагается уточнить по трехмерным данным методом наименьших квадратов.

Положения двух водородных атомов, приходящихся на независимую часть ячейки, легко устанавливаются по балансу валентных усилий. Гидроксильными нужно считать атомы O₅ (Σ = 1¹/₆) и O₆ (Σ = 1) и это как раз те атомы, которые не участвуют в Si-тетраэдрах. Атом O₅ участвует в ZnI-тетраэдре. Атом O₆ не входит ни в какой тетраэдр.

Авторы приносят благодарность проф. К. Фронделю за предоставление редких образцов хочкинсонита и С. В. Борисову за очень большую помощь в деталях анализа.

Поступило
25 VI 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Strunz, Mineralogische Tabellen, 3, Aufl., 1957. ² А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ³ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, М., 1947. ⁴ А. В. Никитин, Н. В. Белов, ДАН, 148, № 6 (1963). ⁵ C. Palache, W. T. Shaller, J. Wash. Acad. Sci., 4, 153 (1913); Zs. Kristallogr., 53, 639 (1914). ⁶ C. Palache, J. Wash. Acad. Sci., 4, 153 (1914). ⁷ P. J. Rentziperis, Acta crystallogr., 17, 448 (1950). ⁸ W. M. B. Roberts F. M. Quodling, Min. Mag., 33, 343 (1962). ⁹ D. Harker, J. S. Kasper, Acta crystallogr., 1, 70 (1948). ¹⁰ A. J. C. Wilson, Nature, 150, 151 (1942). ¹¹ Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, 27, 44 (1954). ¹² А. Ф. Скорницкая, С. В. Борисов, Л. П. Соловьева, Журн. структурн. химии, 3, № 4 (1962). ¹³ Н. В. Белов, С. В. Борисов, В. П. Головачев, Кристаллография, 3, 269 (1958). ¹⁴ E. Gison, Acta crystallogr., 4, 489 (1951). ¹⁵ Н. В. Белов, И. М. Руманова, Тр. Инст. кристаллогр., 9, 105 (1954). ¹⁶ W. H. Zschariasen, Acta crystallogr., 5, 68 (1952). ¹⁷ Р. С. Гамидов, В. П. Головачев, Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 150, № 2 (1963). ¹⁸ W. Kieber, F. Liebau, E. Piatkowiak, Acta crystallogr., 14, 795 (1951).

* А также Ве-минералов. О (формальном) сходстве кристаллохимии бериллия и цинка см. (4).