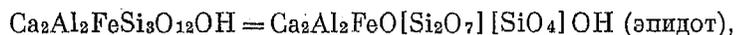
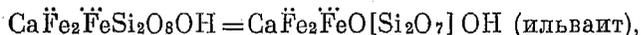


Р. Ф. СМЕРНОВА, И. М. РУМАНОВА и д. чл. П. В. БЕЛОВ

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КУСПИДИНА

Куспидин  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$  в природе встречается на контактах изверженных пород одновременно с волластонитом, диопсидом, иногда с кальциевыми гранатами. В металлургии куспидин характерен для основных электро-сварочных шлаков. Кюстерит, в формуле которого по сравнению с куспидином часть F замещена на  $\text{OH}$ — $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ , по видимому, является лишь разновидностью куспидина.

В формуле куспидина характерна диортогруппа  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , и расшифровка его в рентгеновской лаборатории Института кристаллографии АН СССР явилась продолжением работ по минералам с диортосиликатными группами, которые на протяжении последних четырех лет были последовательно установлены в ильваите, эпидоте, цоизите. Все это также Са-минералы, однако с ортосиликатной формулой, и потому диортосиликатные группы в них были неожиданностью:



Куспидин весьма долго считался метасиликатом, близким к волластониту, и диортосиликатная его химическая формула была установлена Ф. Замбонини (Zambonini, 1935) лишь спустя 40 лет после его открытия.

Рентгенометрических данных по куспидину в литературе нет.

Первыми исследователями (А. Scacchi, 1876; А. Argenti, 1877) дано (гонометрическое) отношение осей  $a:b:c=0.7243:1:1.9342$  при моноклинном угле  $\beta \approx 90^\circ (89^\circ 22')$ .

В нашем распоряжении были бесцветные монокристалльные зерна из окрестностей Везувия эллипсоидальной формы с наибольшим размером 1.2 мм, но совершенно без граней. Их ориентировка была целиком проведена методом М. М. Уманского—С. С. Квитки (1951) по лауэграммам.

Из диаграмм вращения, а также из нулевых разверток мы получили:

$$a=7.53 \text{ kX},$$

$$b=10.41 \text{ kX},$$

$$c=20.30 \text{ kX} \text{ при } \beta=90^\circ, \text{ что дает}$$

$$a:b:c=0.723:1:1.949.$$

На развертках слоевых линий вращения вокруг  $b$ , а также на других развертках отсутствовали рефлексы с нечетной суммой  $h+l$ , т. е. соответствующая моноклинная ячейка характеризуется центрированной гранью  $V=ac$ ; подобные ячейки принято сводить к примитивным с половинным объемом. Оси  $a$  и  $b$  сохраняются, новой же осью  $c$  становится половина диагонали прежнего параллелограмма.

Параметры ячейки, лежащей в основе нашего исследования:  $a=7.53$  кХ,  $b=10.41$  кХ,  $c=10.83$  кХ;  $\beta=69^\circ 56'$ .

На рентгенограммах вращения вокруг оси  $a$  все нечетные слоевые линии весьма слабы, что свидетельствует о псевдопериоде  $a'=\frac{a}{2}=3.77$ , которому подчиняется расположение большинства атомов.

При указанном выборе осей моноклинная федоровская группа определяется как  $C_{2h}^5 = P_{21}^2$ . Это, как известно, одна из наиболее распространенных в органических и неорганических структурах групп; она удобна тем, что в ней центр симметрии устанавливают одни рентгеновские данные, и если не отпадают, то отходят на второй план кристаллофизические поиски (отсутствия) центра симметрии.

Кроме четырех пар центров симметрии, все другие положения в этой группе общие, четырехкратные.

Из удельного веса 2.97—2.99 и объема элементарной ячейки вычисляется содержание в ней 4 «молекул»  $Ca_4Si_2O_7F_2$ , т. е. в элементарной ячейке нужно разместить 16 атомов Ca, 8 Si, 28 O и 8 F.

Экспериментальный материал включал помимо рентгенограмм вращения 9 разверток слоевых линий вращения вокруг оси  $a$ , 9 разверток слоевых линий вокруг  $b$  и нулевую развертку вокруг  $c'$ , все на Mo-излучении как обеспечивающем большее число рефлексов по сравнению с Cu-излучением, что существенно при использовании статистического метода.

По значениям  $F_{hol}^2$  и  $F_{ohk}^2$  были построены проекции диаграмм межатомных векторов (патерсоновские). На них резко проявился псевдопериод  $a'=\frac{a}{2}$ , но при 16 атомах Ca в общих положениях какие-либо другие выводы были трудны, и мы воспользовались патерсоновскими синтезами в дальнейшем лишь для сравнения с результатами, полученными другими способами.

Как обычно при прямых способах определения, модули структурных амплитуд были помножены на температурный фактор (с коэффициентом  $B=0.6^1$ ) и пересчитаны в «единичные амплитуды» с точностью до произвольного множителя.

Как показано Э. В. Звонковой и Г. С. Ждановым (1952), но в особенности И. М. Румановой (1954а, 1954б) и Е. Г. Фесенко (Фесенко, Руманова, Белов, 1955), этого вполне достаточно для чисто статистического метода, если он не комбинируется с методом неравенств. К шкале, пропорциональной единичным структурным амплитудам, были приведены все 2500 рефлексов.

Две предыдущие расшифровки рентгеновской лаборатории Института кристаллографии АН СССР (эпидот и цизит) были выполнены без «проб и ошибок» при помощи тех способов прямого определения знаков, которые предложены за последние годы.

В обеих расшифровках основная масса знаков структурных амплитуд определялась статистическим методом, чему, однако, предшествовала стадия установления группы «опорных» знаков, которая в одном случае была выделена, исходя из неравенств Харкера—Каспера, в другом же — через операцию сопоставления, которой подвергались по очереди различные пары из опорной группы. Последний метод дважды излагался в печати в двух статьях И. М. Румановой (1954а, 1954б) и особенно подробно в диссертации Е. Г. Фесенко (1954).

<sup>1</sup> Т. е. значительно меньшим единицы, рекомендуемой В. К. Вайнштейном (1954), и 0.7—0.8, использованных в других работах (Ито, 1952; Фесенко, Руманова и Белов, 1955).

Ег  
мой па  
рых со  
одинак  
фиксир  
что в  
структ  
димые  
1951):

Согл  
подобн  
турах (с  
между  
внутри

В по  
из как о  
псевдоп  
четными  
чение д

Из 24  
ципу на  
чество то  
туд на  
вались в  
вичных а  
соответст  
шение.

Всего  
Модуль  
пости зна  
числе оп  
отдельны  
Все вклю  
творяли  
В резу  
связались

<sup>1</sup> Нап

Из 13  
една (4.15)  
«сопоставл

Его основанием является возможность для отобранной сопоставляемой пары выписать целый ряд статистических равенств, каждое из которых содержит в правой части произведения амплитуд с соответственно одинаковыми абсолютными значениями  $hkl$ , но сами амплитуды при фиксации индексов становятся либо равными, либо противоположными, что в свою очередь определяется симметрией (федоровской группой) структуры. Для группы  $C_{2h}^5$  соответствующие зависимости, легко выводимые из развернутого выражения структурного фактора (Белов, 1951):

$$\left. \begin{aligned} F_{hkl} &= F_{\bar{h}\bar{k}l} = F_{\bar{h}k\bar{l}} = F_{h\bar{k}\bar{l}} \\ F_{\bar{h}\bar{k}l} &= F_{h\bar{k}\bar{l}} \neq F_{hkl} \end{aligned} \right\} \text{при } k+l=2n.$$

$$\left. \begin{aligned} F_{hkl} &= -F_{\bar{h}\bar{k}l} = -F_{\bar{h}k\bar{l}} = F_{h\bar{k}\bar{l}} \\ F_{\bar{h}\bar{k}l} &= -F_{h\bar{k}\bar{l}} \neq F_{hkl} \end{aligned} \right\} \text{при } k+l=2n+1.$$

Согласно детально разработанной (Руманова, 1954а, 1954б) теории подобного определения знаков опорных амплитуд, в моноклинных структурах (с особым направлением по оси  $y$ ), наибольшее число зависимостей между знаками на основании симметрии группы возможно получить внутри группы амплитуд  $0kl$  или  $hk0$ , но не  $h0l$ .

В первую очередь мы обратились к проекции электронной плотности  $yz$  как отвечающей самому короткому периоду ( $a$ ) и в два раза меньшему псевдопериоду; кроме того, в построении ее не участвуют рефлексy с нечетными  $h$ , слабость которых (псевдопериод  $a/2$ ) весьма снижала их значение для статистического метода.

Из 244 рефлексов  $0kl$  в группу опорных было отобрано 30% по принципу наибольших «единичных» амплитуд. По тому же принципу, но в качестве только определяющих было выделено по 25% от единичных амплитуд на каждой четной слоевой линии, и еще 15% рефлексов использовались в качестве вспомогательных, т. е. при меньшей величине их единичных амплитуд мы придавали меньшее значение тем случаям, когда соответствующие определяющие пары давали противоположное решение.

Всего определяющими послужили  $70+336=406$  рефлексов.

Модус вероятности, принятый нами при установлении тождественности знаков сопоставляемых амплитуд из опорной группы, был 1 при числе определяющих пар, меньшем 5, и  $\geq 0.75$  при большем числе. (Для отдельных сопоставляемых пар число определяющих достигало 20).<sup>1</sup> Все включенные в опорную группу 70 единичных амплитуд  $0kl$  удовлетворяли этому условию.

В результате 106 сопоставлений все 70 рефлексов в отношении знаков связались в цепи, в каждой из которых знак выражался одной условной

<sup>1</sup> Например, для пары  $(0.13.4) \div (0.17.4)$  мы имеем:

0.15.1	0.2.8	4.15.6	4.2.10
0.15.7	0.2.11	4.15.9	4.2.13
0.15.11	0.2.7	4.15.13	4.2.17
0.15.11	0.2.15	6.15.7	6.2.11
2.15.5	2.2.9	6.15.17	6.2.13
2.15.15	2.2.19	6.15.17	6.2.21
4.15.13	4.2.9	8.15.11	8.2.15

Из 13 определяющих пар получаем соотношение  $S_{0.13.4} = -S_{0.17.4}$ , и лишь одна  $(4.15.6) \div (4.2.10)$  дает противоположное решение, т. е. вероятность того, что знаки сопоставляемых пар различны, равна 93%.

буквой. Чтобы уменьшить число целей (с семи до четырех), мы обратились к основной статистической формуле  $S_{H+K} = S \frac{S_H \cdot S_K}{S_{HK}}$  и получили первые 25 соотношений между условными буквами. Все они оказались не противоречащими друг другу и приводили к зависимостям:

$$A = -x = -y = -z \quad p = q \quad a = p\bar{x}.$$

Буква  $A$  давала знаки в той цепочке, которая была составлена рефлексами с обоими четными индексами, и определилась конкретно как минус, тогда как остальные буквы выразились через два значения, которые по теореме о зависимости знаков структурных амплитуд от выбора начала в том или ином из 8 центров симметрии в примитивной ячейке (Zachariasen, 1952) мы могли задать произвольно. Было выбрано  $x = +$  и  $p = -$ . Знаки всех (70) опорных амплитуд еще раз были проверены чисто статистическим методом, что не привело к уменьшению числа опорных знаков, и мы приступили к определению знаков всех прочих амплитуд также статистическим методом на основании опорных с модусом вероятности  $\geq 0.70$ . Удовлетворительного ответа не получилось в отношении знаков 54 амплитуд из общего числа 244.

По 190 снабженных знаками амплитудам была построена проекция  $yz$  структуры куспидина, на которой выступило почти в два раза меньшее число пиков по сравнению с числом атомов в согласии с псевдопериодом  $a' = a/2$  (т. е. атомам с координатами  $x, y, z$  соответствуют такие же с  $x + \frac{1}{2}, y, z$ ), подобно тому, что было обнаружено в недавно расшифрованной в Институте кристаллографии АН СССР (Вайнштейн, 1952) структуре  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также в структуре тиллеита  $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$  (Smith, 1953), минералогически близкого к куспидину. Все межатомные расстояния в проекции  $yz$  хорошо согласовались по величине и направлению с диаграммой межатомных векторов в той же проекции.

По координатам, которые следовали из синтеза для двоянных атомов, были вычислены структурные амплитуды для всех  $0kl$ . Не совпали с определенными статистически знаки 6 рефлексов с малыми единичными амплитудами. Синтез по амплитудам с рассчитанными знаками и со включением тех 54 амплитуд, знаки которых не определились статистически, привел к почти не изменившейся проекции диаграммы электронной плотности, показанной в изогипсах на рис. 1.

Сравнение знаков, рассчитанных по окончательным координатам, с определенными статистически показало различие в двух случаях, а не в шести, как то выявилось после первого синтеза.

Коэффициент достоверности, рассчитанный по окончательным координатам, составил 22.4% для всех 244 ненулевых рефлексов и 24.3%, учитывая 26 нулевых, т. е. всего для 270 рефлексов.

Для установления координат  $x$ , а также для более точной фиксации координат  $y$  и  $z$  перекрывавшихся атомов необходимы были другие проекции. Первой была построена  $xz$ . Из 211 рефлексов нулевой развертки вращения вокруг  $b$  86 имели нечетные  $h$ . В моноклинной системе с особым направлением  $b$ , хотя  $F_{h0i} = F_{\bar{h}0\bar{i}}$ , но  $|F_{h0i}| \neq |F_{\bar{h}0i}|$  и также  $|F_{h0i}| \neq |F_{\bar{h}0\bar{i}}|$ . Поэтому нет возможности, выбрав какую-либо сопоставляемую пару  $h_A 0 l_A$  и  $h_B 0 l_B$ , найти для нее определяющие, связанные элементами симметрии (кроме одной). Знаки всех  $F_{h0i}$  могут определяться лишь по основной статистической формуле из рефлексов общего типа  $hkl$ .

Опорная группа рефлексов  $hkl$  могла быть отобрана из разверток вокруг любой оси, и мы обратились в первую очередь к четным разверткам вращения вокруг  $a$ , которые использовались при построении проекции  $yz$ .

Все  
не для  
60 (пр  
щих па  
щихся  
опорно  
пользу  
с  $h=2n$



Рис. 1. Ку

Трудно  
казался  
знаков ли  
знаков с  
выражен  
знаков ду  
букву В с  
привести

Всего было сопоставлено 999 пар  $hkl$ . Количество определяющих было не для всех одинаково: для рефлексов с  $k_1 \neq k_2$ ,  $l_1 = l_2$ ,  $h_1 = h_2$  оно достигало 60 (при модуле вероятности  $\geq 70\%$ ), для рефлексов с  $k_1 = k_2$  определяющих пар было значительно меньше — 4, 3 и даже 1. На основании имеющихся соотношений были составлены цепи и определены знаки рефлексов опорной группы  $hkl$  с  $h=2n$ , в которую вошло всего 622 рефлекса. Используя эту группу рефлексов, легко было определить знаки  $F_{h0l}$  с  $h=2n$  при большом количестве определяющих произведений (до 48).

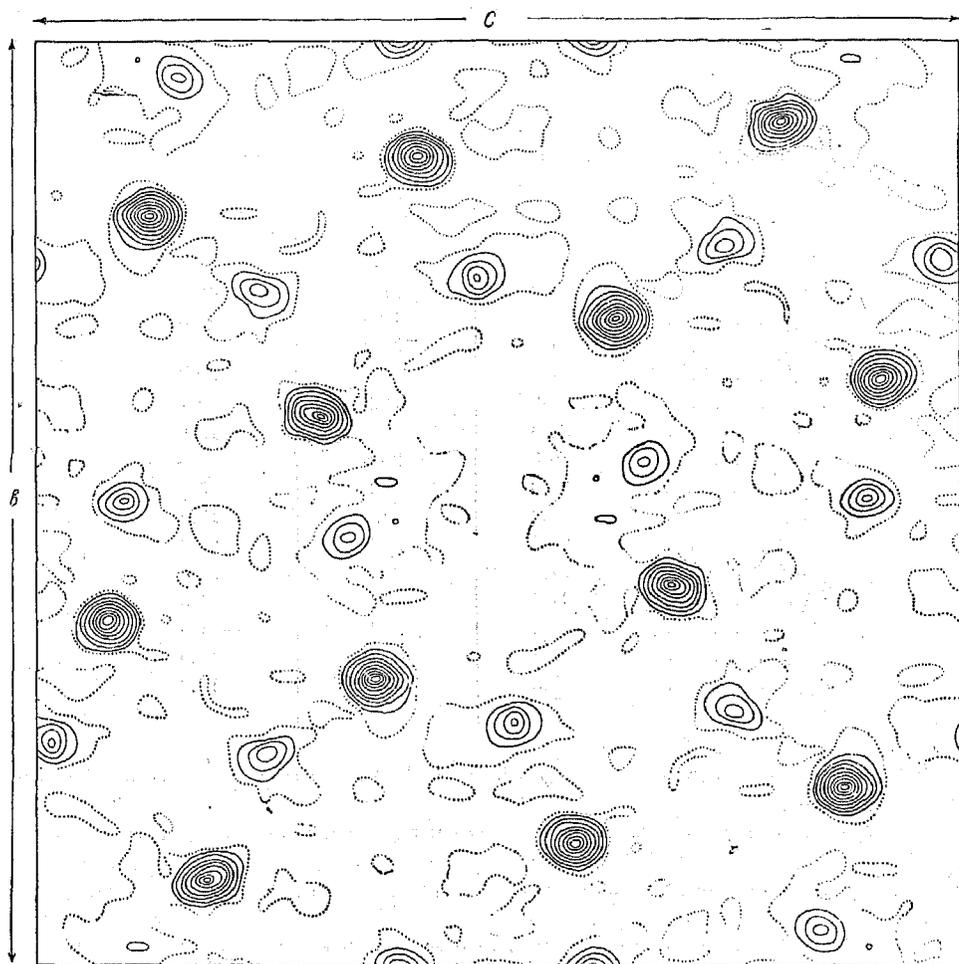


Рис. 1. Куспидин. Проекция  $uz$  диаграммы электронной плотности в изогипсах.

Трудности со знаками рефлексов из опорной группы  $hkl$  с нечетными  $h$  оказались настолько велики, что пришлось ограничиться определением знаков лишь для рефлексов с нечетными  $h$  из зоны  $h0l$ . Тем не менее 19 рефлексов с  $h=2n+1$  быстро сомкнулись в одну цепь, все звенья которой выразились через букву  $B$ . Поскольку ранее при произвольном задании знаков двух амплитуд нечетные  $h$  не фигурировали, то мы имели право букву  $B$  считать плюсом и тем самым полностью использовать возможности произвольного назначения трех знаков.

На основе опорной группы с включением этих рефлексов удалось статистическим методом определить знаки еще 30 амплитуд  $h0l$  с нечетными  $h$ . Всего же для проекции  $xz$  определились знаки 49 рефлексов с нечетными  $h$  при общем числе определившихся  $F_{h0l}$ , равном 144. Синтез Фурье по этим рефлексам выявил атомы Ca, Si и часть O, но одновременно в нем были «привидения», мешавшие точной локализации атомов O, и синтез был повторен трижды с полным каждый раз пересчетом знаков структурных амплитуд, пока коэффициент достоверности для 211 рефлексов (без нулевых) не достиг 23.8%.<sup>1</sup>

В проекции  $xz$  мы имели перекрытие  $O_{IV}$  с  $O_V$  и  $O_I$  с F. Не полностью отрывались от атомов Si атомы  $O_{II}$  и  $O_{III}$ . Все эти атомы перекрываются и в проекции  $yz$ , и нужна была еще одна проекция.

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры куспидина

Атомы	100 $x/a$	100 $y/b$	100 $z/c$
Ca <sub>I</sub> . . . . .	17.2	13.3	42.0
Ca <sub>II</sub> . . . . .	66.3	12.9	42.0
Ca <sub>III</sub> . . . . .	47.3	41.2	31.2
Ca <sub>IV</sub> . . . . .	— 3.5	40.8	30.8
Si <sub>I</sub> . . . . .	27.3	19.2	12.7
Si <sub>II</sub> . . . . .	84.8	19.2	12.3
O <sub>I</sub> . . . . .	6.5	20.8	12.5
O <sub>II</sub> . . . . .	30.3	4.2	15.5
O <sub>III</sub> . . . . .	81.3	4.2	15.5
O <sub>IV</sub> . . . . .	28.0	28.0	24.6
O <sub>V</sub> . . . . .	72.0	28.0	24.6
O <sub>VI</sub> . . . . .	41.5	24.0	— 1.5
O <sub>VII</sub> . . . . .	—14.5	24.0	— 1.5
F <sub>I</sub> . . . . .	57.5	51.0	10.0
F <sub>II</sub> . . . . .	7.5	51.0	10.0

Та же группа опорных рефлексов  $hkl$  позволила установить знаки амплитуд  $hk0$ .

В проекции  $xy$  не было тех систематических перекрытий, которые имели место в проекции  $0kl$  и более случайных перекрытий, как в проекции  $h0l$ . Здесь статистический метод дал знаки 120 рефлексов из общего числа 151.

Синтез с использованием вычисленных знаков повторил первоначальный при полной почти ликвидации невысоких «привидений» и показан на рис. 2 в изогипсах.

Коэффициент достоверности проекции  $hk0$  для 145 (вместе с 25 нулевыми) рефлексов равен 23.5 и 21.5% без нулевых.

В табл. 1 приведены координаты базисных атомов, усредненные по трем проекциям. Поскольку все атомы в четырехкратных общих положениях, то при 15 базисных атомах всего мы имеем 45 параметров.

<sup>1</sup> В цитате он был 0.22; в одной из лучших английских работ по Ca-силикатам (Megaw, 1952) 0.245. В далее цитируемой работе по тилландиту (Smith, 1953) фигурирует 0.19 без указания на то, что там было принято во внимание лишь значительно менее половины рефлексов, а именно до  $\text{Sine}/\lambda = 0.48$  против 1.0 — предельного в нашей работе.



Вычисленная по Б. К. Вайнштейну (1954) вероятная ошибка в найденных на проекциях положениях атомов составила для Ca 0.008 кХ, для Si 0.012 кХ, для О и F 0.025 кХ. Это, как известно, пределы ошибок, связанных с неточностью определения интенсивностей. Малая разрешающая способность принятого у нас деления элементарного параллелограмма на  $48^2$  частей увеличивает ошибку в  $1\frac{1}{2}$ —2 раза.

На рис. 3 изображена проекция структуры кюспидина при луче зрения  $\parallel$  оси  $x$ . Все атомы показаны кружками разного диаметра. Ось  $z$  составляет с  $a$  угол  $\approx 70^\circ$  и при совершенно ясном направлении Ca-цепочек, а также осей диортогрупп вдоль оси  $x$ , плоскость  $yz$  неудобна как начало отсчета, поэтому мы в этой проекции использовали минералогическую, т. е. псевдоромбическую ячейку с углом  $\beta \approx 90^\circ$ , которая центрирована

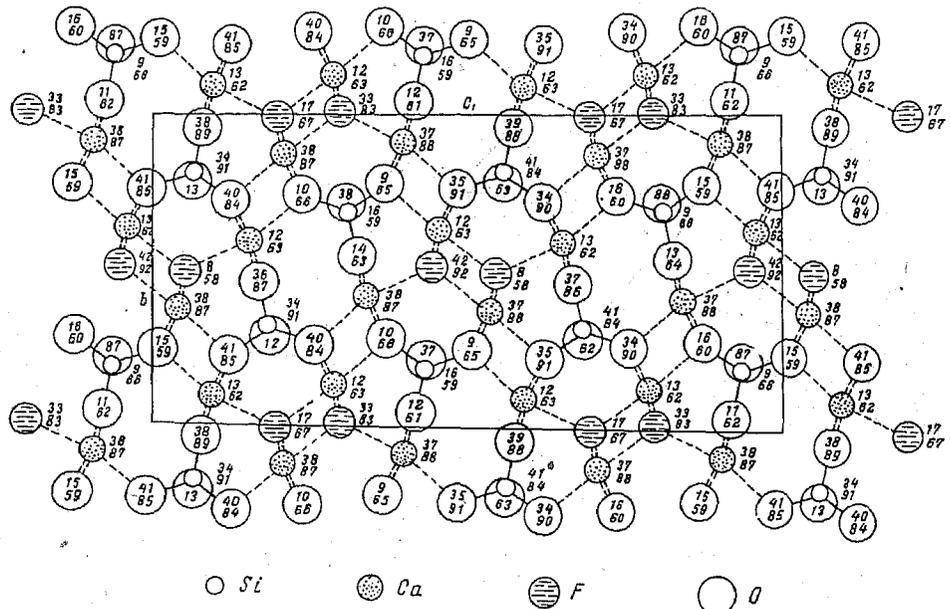


Рис. 3. Проекция  $yz$  структуры кюспидина.

по второму пинакоиду. Федоровская группа  $C_{2h}^5$  принимает вид  $B \frac{2_1}{d}$ , т. е. на проекции с лучом зрения вдоль оси  $x$  каждому атому с координатой  $z$  на высоте  $x$  соответствует (за счет  $B$ -центрированности) атом с координатой  $z + \frac{1}{2}$  и высотой  $x + \frac{1}{2}$ , тогда как перекрываемому атому  $z, x + \frac{1}{2}$  будет соответствовать  $z + \frac{1}{2}, x$ .

Согласно псевдопериоду  $a/2$ , каждый кружок изображает не один, а два (почти точно) перекрывающихся атома во всех случаях, за исключением атома  $O_1$ , который находится между (и немножко в стороне) двумя располагающимися друг под другом атомами кремния. Атомы  $O_1$  связаны только с Si, все прочие атомы О являются одновременно вершинами как Si-тетраэдров, так и Ca-полиэдров. Атомы F служат общими вершинами только для Ca-полиэдров.

Подобно тому, что характерно для ильванта, эпидота и цоизита, так и в кюспидине основу структуры составляют колонки из достаточно правильных октаэдров, сцепленных между собой парой противоположных ребер. Эти колонки тянутся вдоль оси  $x$ , но каждый октаэдр из О и F-атомов имеет большие размеры, чем в указанных структурах, поскольку

в них расположены не Al (Fe), но крупные катионы Ca. По четыре колонки из Ca-октаэдров соединены в широкие ленты, параллельные (012) и (01 $\bar{2}$ ).

Геометрически эти ленты связаны скользящей плоскостью  $c$ . Между лентами располагаются диортосиликатные группы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , причем ось диортогруппы параллельна осям колонок из Ca-октаэдров, т. е. оси  $x$ .

На рис. 4, также при луче зрения по оси  $x$ , выделены и соединены в ленты координационные октаэдры вокруг Ca, между которыми зажаты диортогруппы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . Последние видны сверху, тогда как на рис. 5 диортогруппы показаны сбоку. Ca-октаэдры настолько велики, что их вертикальные ребра равны удвоенной высоте Si-тетраэдров, в результате чего оси последних параллельны ребрам октаэдров, т. е. угол Si—O—Si равен  $\sim 180^\circ$ , в отличие от угла Si—O—Si, равного  $\sim 130^\circ$  в силикатах с цепочками из Al—Fe-октаэдров (эпидот, ильваит).

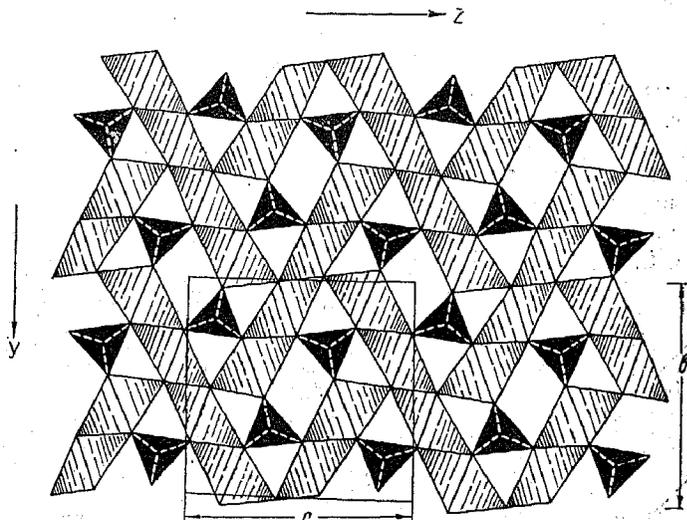


Рис. 4. Проекция  $yz$  структуры кюспидина с выделенными координационными полиэдрами вокруг Ca и Si.

Центральный атом  $\text{O}_T$  в группе  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  не имеет себе подобного на расстоянии  $a/2$ , и расстояние Si—Si внутри группы меньше  $a/2$ , тогда как все Ca-октаэдры отстоят друг от друга по высоте точно на  $a/2$ , что и обуславливает псевдопериод  $a/2$ .

Расстояния Si—O в кремнекислородных тетраэдрах в пределах 1.57—1.64 кX в хорошем согласии со средним значением этих расстояний (1.62 кX) в других силикатах. Ребра O—O у Si-тетраэдров в пределах 2.50—2.70 кX. Еще недавно расстояния 2.50 кX считались малыми в  $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрах. Однако в ряде последних работ с более или менее точными синтезами Фурье мы находили расстояния 2.52 кX, 2.54 кX — в цоизите; 2.49—2.52 кX — в афвиллите (Megaw, 1952) и 2.58—2.59 кX — в близком к кюспидину тиллеите.

Расстояния Ca—O в октаэдрах в пределах 2.22—2.59 кX, т. е. отличаются от суммы ионных радиусов на  $\pm 8\%$ . В цоизите эти расстояния были 2.30—2.80 кX, а в тиллеите 2.17—2.72 кX.

Атомы Ca расположены в октаэдрах подобно тому, как это имеет место в кальците, тиллеите, а также в ларните ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), но что вообще редко в моноклинных структурах, где координация Ca обычно семерная. Если, однако, не ограничиваться расстояниями  $\text{Ca—O} = R_{\text{Ca}} + R_{\text{O}} = 2.40 \text{ кX} \pm 10\%$ ,

то мы найдем у атомов  $\text{Ca}_I$  и  $\text{Ca}_{II}$  по седьмому соседу с расстоянием 2.84—2.85 кХ. От атомов  $\text{Ca}_{III}$  и  $\text{Ca}_{IV}$  седьмой О отстоит значительно дальше, а именно на 3.50 кХ. Замечательно, что седьмой сосед только у половины атомов Са чрезвычайно благоприятно сказывается на балансе валентностей, как то показано в табл. 2.

Таблица 2

## Баланс валентностей в куспидине

Анионы	$O_I$	$O_{II}, O_{III}$	$O_{IV}, O_V$	$O_{VI}, O_{VII}$	$F_I, F_{II}$
Координационное число $\text{Ca}_I$ и $\text{Ca}_{II}$ равно 6 . . .	2	$1\frac{2}{3}$	2	2	$1\frac{1}{3}$
Координационное число $\text{Ca}_I$ и $\text{Ca}_{II}$ равно 7 . . .	2	$2 - \frac{1}{21}$	$2 - \frac{1}{21}$	$2 - \frac{2}{21}$	$1\frac{1}{5}$

В одинаковых природных условиях с куспидином встречается минерал тиллеит, в котором двум одновалентным анионам фтора в куспидине соответствуют два двувалентных анионных радикала ( $\text{CO}_3$ ), в связи с чем появляется добавочный Са-катион:  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$ . Проекция структуры тиллеита в координационных полиэдрах показана на рис. 6.

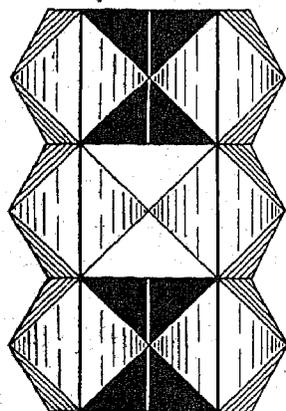


Рис. 5. Сочетание диортогруппы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  с Са-октаэдрами в куспидине.

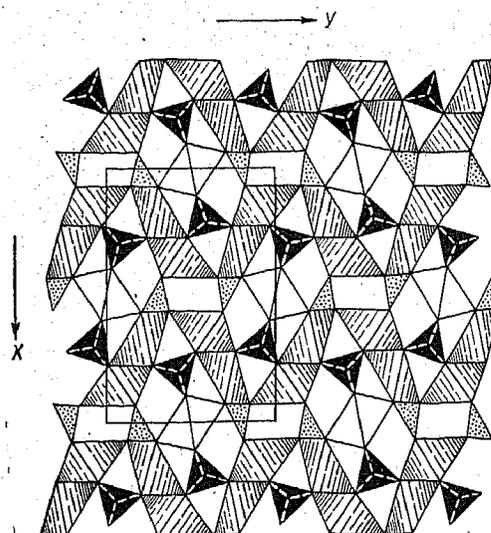


Рис. 6. Проекция структуры тиллеита с выделенными координационными полиэдрами вокруг Са, Si и С.

В тиллеите примерно те же размеры  $b$  и  $a$ , но только в минералогическом и структурном описании ось  $a$  заменена осью  $c$ , причем точно так же имеется псевдопериод  $a/2$  ( $c/2$ ), вызывающийся теми же причинами.

Согласно рис. 6, и в тиллеите колонки из октаэдров также связаны в ленты, но эти ленты в два раза уже, будучи составлены каждая из двух только колонок. Ленты двух ориентаций в тиллеите связаны в зигзагообразные стенки с общим направлением вдоль оси  $b$ . В каждый зигзаг вставлена группа  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  с осью, параллельной оси цепочек из Са-октаэдров. Между собой стенки связаны треугольными группами ( $\text{CO}_3$ ), а также дополнительными (пятыми) Са-октаэдрами.

Толл  
имеют  
имеют  
Пов  
октаэдр  
Если  
чтобы о  
никован  
куспиди  
нами [Si  
деляет д  
Цепоч  
знак ку  
[CO<sub>3</sub>] и  
Стру  
установл  
ков.

Бел  
трип. Тр.  
Вай  
NiCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O  
Вай  
электронн  
Зво  
структурн  
Рум  
пятигуд ст  
Рум  
турных ам  
Ума  
ненных кр  
Фес  
чекская стр  
Агз  
S. 398—39  
I to  
Meg  
Scad  
viani. Re  
Sm  
Zac  
Crystal St  
Zam

Только ионы Са, находящиеся в этих соединительных октаэдрах, имеют координацию 6 (центры симметрии), тогда как все прочие Са имеют координацию 7.

Повидимому, за счет различия в размерах групп  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  и  $[\text{CO}_3]$  все октаэдры в тиллейте сильно изуродованы.

Если ленты из Са-октаэдров куспидина связать друг с другом так, чтобы образовались зигзаги тиллейтового типа, то получится закон двойничения по (001), характерный для полисинтетических образований куспидина. Зеркальная плоскость между соседними, вдоль оси  $x$ , группами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  не нарушает непрерывности колонок из Са-октаэдров и определяет двойники по (100).

Цепочки из Са-октаэдров обуславливают положительный оптический знак куспидина; в тиллейте этот эффект цепочек стирается плоскими  $[\text{CO}_3]$  и положительность выражена вичтсжным образом.

Структура куспидина с ее 45 параметрами разрешена путем прямого установления знаков амплитуд у  $\sim 1500$  из 2500 нетождественных рефлексов.

#### Литература

- Белов Н. В. (1951). Классный метод вывода пространственных групп симметрии. Тр. Инст. кристаллогр., вып. 6, стр. 25—62.
- Вайнштейн Б. К. (1952). Электронографическое определение структуры  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ЖФХ, XXVI, 1774—1784.
- Вайнштейн Б. К. (1954). Количественные соотношения в рядах Фурье электронной плотности кристаллов. ЖЭТФ, 27, стр. 44—61.
- Звонкова З. В. и Г. С. Жданов (1952). Прямой метод определения знаков структурных амплитуд. ДАН СССР, 86, № 3, стр. 529—532.
- Руманова И. М. (1954а). Определение знаков «опорных» структурных амплитуд статистическими равенствами. Тр. Инст. кристаллогр., вып. 10, стр. 59—70.
- Руманова И. М. (1954б). Статистическое определение знаков «опорных» структурных амплитуд. ДАН СССР, 98, № 3, стр. 399—402.
- Уманский М. М. и С. С. Квитка (1951). Рентгеновский анализ неограниченных кристаллов. Изв. АН СССР, сер. физич., XV, стр. 147—156.
- Фесенко Е. Г., И. М. Руманова и Н. В. Белов (1955). Кристаллическая структура дозита. ДАН СССР, 102, № 2.
- Argenti A. (1877). Über zwei neue Mineralien vom Vesuv. Zeit. Krist. Min., I, S. 398—399.
- Ito T. (1952). The Crystal Structure of Realgar. Acta Cryst., 5, p. 477—491.
- Megaw H. D. (1952). The Structure of Awillite. Acta Cryst., 5, p. 477—491.
- Scacchi A. (1876). Della Cuspidina e del Neocrisolito, nuovi minerali Vesuviani. Rend. R. Acc. Napoli.
- Smith J. V. (1953). The Crystal Structure of Tilleyite. Acta Cryst., 6, p. 9—18.
- Zachariasen W. H. (1952). A New Analytical Method for Solving Complex Crystal Structures. Acta Cryst., 5, p. 68—73.
- Zambonini F. (1935). Mineralogia Vesuviana. Napoli, p. 253.