

МИНЕРАЛОГИЯ

Х. С. МАМЕДОВ и академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВОЛЛАСТОНИТА

Нами была опубликована ^(1,2) расшифровка структуры ксонотлита, одного из минералов группы волластонита CaSiO_3 , а именно гидратированной разновидности $6\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$, и была высказана уверенность, что эта структура будет ключом к расшифровке самого волластонита, широко распространенного минерала на контактах изверженных пород с известняками. Вся группа этих минералов характеризуется тонкой волокнистостью («горная шерсть»), в наиболее благоприятных случаях тонкой игольчатостью, а между тем в 1936 г. была предложена ⁽³⁾ для структуры волластонита модель с тройными кремнекислородными кольцами $[\text{Si}_3\text{O}_9]$. Отсутствие прямых рентгенометрических доказательств не помешало проникновению этой модели в некоторые минералогические руководства и справочники. Открытие в ксонотлите бесконечного цепочечного радикала $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$ положило конец указанному недоразумению и заставило ожидать подобных цепочек в волластоните, с которым у ксонотлита очень много общего (все сильные линии) в порошковых рентгенограммах и в параллельно расположенные волокнистые агрегаты которого превращаются тонкие волокна ксонотлита при $\sim 900^\circ$.

Как ксонотлит, так и волластонит в природе обычно встречаются в виде параллельно сросшихся весьма тонких волокон, сохраняющих свою спайность и при разделении на еще более тонкие субиндивиды с различной симметрией, не делающей их значительно различающимися в оптическом отношении: за триклинной модификацией утвердилось имя собственно волластонита, моноклинную стали называть параволластонитом. Более или менее однородные по симметрии агрегаты встречаются лишь в определенных геологических условиях (см. ⁽²⁾). В отношении рентгенограмм обе модификации характеризуются совершенно тождественными сильными рефлексами, отвечающими четным значениям индекса k (точнее удовлетворяющими условию $2h + k = 4n$, см. ⁽¹⁻³⁾), и различие основывается лишь на слабых рефлексах с нечетными k .

От хорошо образованных иголок волластонита с поперечным сечением $\sim 0,2 \times 0,03$ мм мы имели на Мо-излучении рентгенограммы вращения вокруг оси вытянутости (y) с весьма слабыми нечетными слоевыми линиями, откуда следовал истинный период $b = 7,27\text{kX}$, равный двум псевдопериодам $b' = 3,64\text{kX}$, как то характерно для почти всех минералов группы волластонита. Были засняты развертки всех четных слоевых линий: нечетных разверток, которые можно было бы проиндцировать, получить не удавалось (ср. ⁽²⁾). Все четные слоевые можно было проиндцировать как в рамках моноклинной группы $P2_1/a$ ($P2/a$), так и в рамках триклинной $P\bar{1}$ с параметрами:

Триклинная
 $a = 7,88$; $b = 7,27$; $c = 7,07\text{kX}$;
 $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 95^\circ 16'$; $\gamma = 103^\circ 22'$;
 $z = 6\text{ CaSiO}_3$

Моноклинная
 $a = 15,33$; $b = 7,27$;
 $c = 7,07\text{kX}$;
 $\beta = 95^\circ 24'$; $z = 12\text{ CaSiO}_3$

в согласии с прежними данными ⁽³⁾.

По 204 нетождественным рефлексам $h0l$ была построена патерсоновская проекция xz , которая сразу же на основании предложенной нами теоремы ⁽⁴⁾ подтвердила наличие в волластоните центра симметрии, но не позволяла сделать другие выводы, и мы перешли к прямому методу расшифровки, первой стадией которого, как и в случае ксонотлита, было установление знаков структурных амплитуд у более сильных (по единичной амплитуде) рефлексов при помощи неравенств Харкера — Каспера. Переход к абсолютной шкале и здесь был без труда осуществлен по Вильсону ⁽⁵⁾.

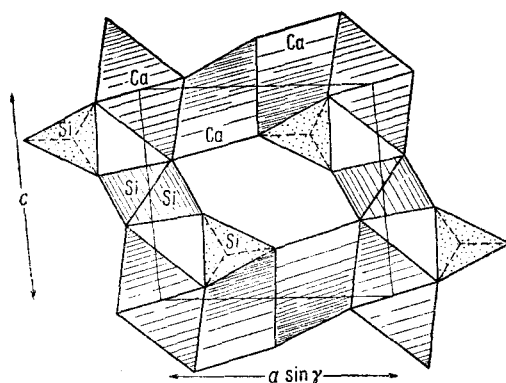


Рис. 1. План (проекция xz) структуры волластонита как аналога ксонотлита

Прежде всего были установлены знаки рефлексов с «ромбической симметрией» ($S_{h0l} = S_{h0\bar{l}}$), о которых можно было думать, что они главным образом зависят от тяжелых атомов. Во второй стадии мы считали более

достоверными лишь результаты сопоставления рефлексов с большими $\sin \theta/\lambda$, для которых вклад легких атомов незначителен.

Методом неравенств удалось определить знаки $\sim 30\%$ всех рефлексов, которые составили опорную группу для статистического определения знаков прочих рефлексов в аналогии с тем, как это делалось в ряде последних работ нашей лаборатории ^(1, 2, 6).

Построенная на основе F_{h0l} с определившимися знаками проекция электронной плотности xz содержала ряд резких пиков, хорошо согласовавшихся с патерсоновской проекцией. При идентификации пиков в соответствии с псевдопериодом $b' = \frac{1}{2}b$ мы учитывали опыт предыдущих расшифровок (куспидин, ксонотлит), в которых перекрывались все атомы Ca и большинство Si и O ^(1, 2, 6).

Установленные координаты x, z и близость волластонита к ксонотлиту позволили построить модель первого в рамках группы $C_{2h}^5 = P2_1/a$, которая

давала правильные межатомные расстояния. Коэффициент достоверности по 224 рефлексам (включая 20 нулевых) был 0,24.

Как то подробно разобрано для ксонотлита, рефлексy с $k=2n$ приводят к структуре волластонита, которая одинаково хорошо описывается как в моноклинной ячейке, так и в триклинной. В табл. 1 даны координаты для обоих описаний. На рис. 1 дан план структуры, т. е. проекция xz , с ячейкой, одинаковой в обоих случаях, на рис. 2 — фронтальная проекция $xу$, на которой выделены и триклинная ячейка (сплошными линиями) и моно-

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры волластонита

Моноклинная ячейка				Триклинная ячейка		
100 x/a	100 y/b	100 z/c		100 x/a	100 y/b	100 z/c
25,0	37,5	0	Ca I	0	25,0	0
60,2	37,5	26,3	Ca II	70,3	—7,4	26,3
60,2	87,5	26,3	Ca II'	70,3	42,6	26,3
40,6	8,0	23,2	Si I	31,3	3,3	23,2
40,6	67,0	23,2	Si I'	31,3	62,3	23,2
30,0	37,5	44,3	Si II	9,9	27,5	44,3
29,7	37,5	66,7	O I	9,4	27,4	66,7
29,7	87,5	66,7	O I'	9,4	77,4	66,7
34,5	12,5	4,7	O II	19,0	5,0	4,7
34,5	62,5	4,7	O II'	19,0	55,0	4,7
50,7	12,5	22,9	O III	51,5	12,9	22,9
50,7	62,5	22,9	O III'	51,5	62,9	22,9
36,2	19,8	40,6	O IV	22,4	12,9	40,6
36,2	55,2	40,6	O IV'	22,4	48,3	40,6
40,6	87,5	23,2	O V	31,3	82,8	23,2

клинная (пунктирными). Разные начала соответствуют тому, что имело место в ксонотлите. Для сравнения на рис. 3 дана фронтальная проекция структуры ксонотлита.

В волластоните, как и в ксонотлите, резко выделяется структурная единица — блок (левая или правая половина моноклинных ячеек на рис. 2 и 3), т. е. группировка атомов, тождественная в моноклинной и триклинной модификациях, но в различных модификациях сдвигающаяся (на $b/4$) по-разному (подробно см. (2)).

И в ксонотлите и в волластоните этот узкий бесконечный блок составлен колонкой из Са-октаэдров, к которой с обеих сторон примыкает по колонке из Са-призм. В ксонотлите (рис. 3) параллельно тройной ленте из Са-полиэдров тянутся две цепочки из Si-тетраэдров, связанные зеркальной плоскостью в одну двойную цепочку с формулой $6\text{SiO}_3\text{—O}=[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$; в волластоните (рис. 2) цепочки остаются несвязанными и, чтобы не мешать друг другу, опускаются одна относительно другой на $b/2$, оставаясь кристаллографически связанными плоскостью скольжения (в проекции, в объемной модели осью $2i_1$). Разрыв двойной цепочки оставляет в соответствующих Si-тетраэдрах свободные вершины O, тетраэдры поворачиваются, чтобы дать возможность этим вершинам сцепиться с теми вершинами Са-октаэдров, которые в ксонотлите заняты группами OH.

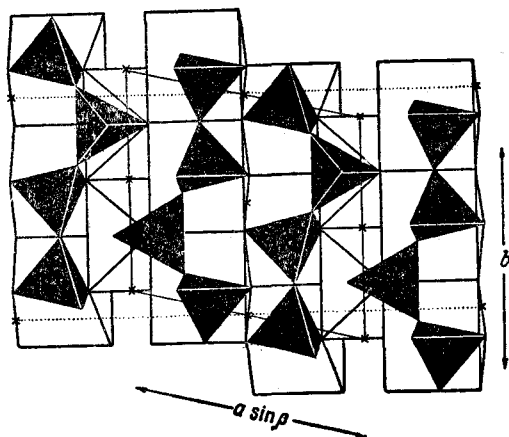


Рис. 2. Фронтальная проекция (ху) структуры волластонита

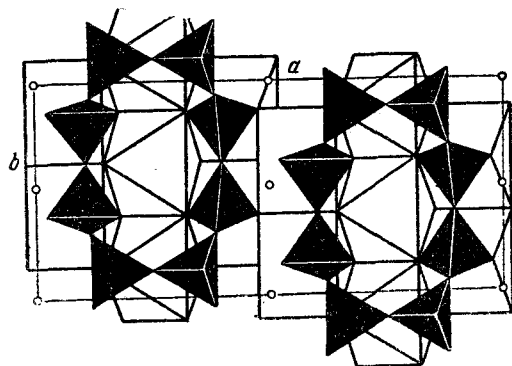


Рис. 3. Проекция ху структуры ксонотлита

Таким образом, в пироксеноиде, волластоните мы действительно имеем цепочки с формулой пироксеновых $[\text{SiO}_3]_\infty$, но отличающиеся геометрически; в пироксеновых цепочках Si-тетраэдры поочередно «смотрят» то в одну сторону от оси, то в другую, в волластонитовой цепочке каждые два Si-тетраэдра, смотрящие в одну сторону от

оси, чередуются с одним тетраэдром, смотрящим в противоположную. Сдвоенные плоскостью симметрии две пироксеновые цепочки дают амфиболовую ленту $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$, две волластонитовые — ксонотлитовую $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$. Разрыв двойной цепочки на одинарные, вовлекающий в Si-тетраэдры те вершины Са-октаэдров, которые не связаны с Si в ксонотлите, поворачивает в волластоните также и Са-октаэдры и Са-призмы и деформирует их. Как видно из рис. 1, одна из O-вершин Са-призмы значительно отходит от Са и, наоборот, к последнему близко подходит общая вершина (одиночного) Si_{II} с Si_I . Если центральные (в лентах) Са-октаэдры только поворачиваются, то Са-призмы претерпевают превращение в октаэдры. Таким образом, в полиэдрическом изображении истинным планом структуры волластонита будет не рис. 1, но рис. 4, в котором все атомы остаются на своих местах и по-иному соединены в полиэдры.

Если в ксонотлите ленты из Са-полиэдров соединяются в «стенки», то в волластоните мы имеем дискретные ленты, каждая из 3 колонок (ср. структуры куспидина и тиллита с 4 и соответственно 2 колонками в лентах⁽⁶⁾).

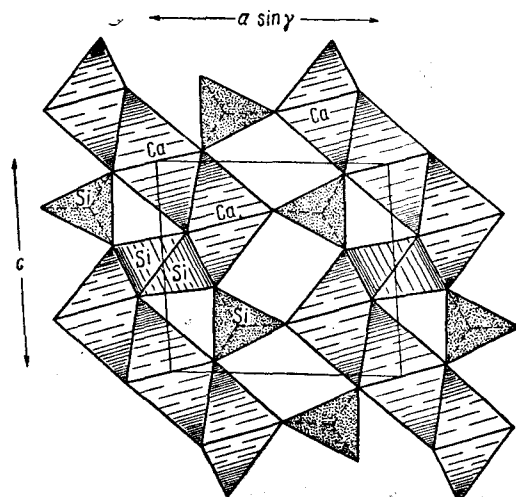


Рис. 4. Исправленный план структуры волластонита

В работе⁽⁷⁾ указывается на близкую структурную аналогию волластонита с полиарсенатом натрия (NaAsO_3)_x. Оба вещества характеризуются теми же параметрами ячейки и дают аналогичные патерсоновские проекции, из которых удалось найти расположение тяжелых атомов мышьяка в виде цепочек, аналогичных цепочкам из Si в волластоните, но не было дано ни атомов О, ни даже тяжелых (сдвоенных) атомов Na, соответствующих Са в волластоните.

Институт химии Академии наук АзССР
и Институт кристаллографии Академии наук СССР

Поступило
27 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 104, № 4 (1955). ² Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, Зап. Мин. общ., 75, № 1, 13 (1956). ³ M. Barnick, Mitteil. K. Wilh. Inst. f. Silikattforsch., № 172 (1936). ⁴ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 106, № 3 (1956). ⁵ A. J. C. Wilson, Nature, 150, 152 (1942). ⁶ Р. Ф. Смирнова и др., Зап. Мин. общ., 74, № 2, 159 (1955). ⁷ K. Dornberger-Schiff, F. Liebau, E. Thilo, Acta Crystal., 8, 752 (1955).