

9. Carman J., Gilbert M. C. Experimental studies on glaucophane stability // Amer. J. Sci. A.—1983.—283, N 5.—P. 414—437.
10. Coleman R. G., Papike J. J. Alkali amphiboles from the blueschist of Cazadero, California // J. Petrol.—1968.—9, N 1.—P. 105—122.
11. Ernst W. G. Stability relations of glaucophane // Amer. J. Sci.—1961.—259, N 8.—P. 735—765.
12. Ernst W. G. Synthesis, stability relations and occurrence of riebeckite and riebeckite-arfvedsonite solid solutions // J. Geol.—1962.—70, N 6.—P. 689—736.
13. Ernst W. G. Polymorphism in alkali amphiboles // Amer. Miner.—1963.—48, N 1/2.—P. 241—260.
14. Himmelberg G. R., Papike J. J. Coexisting amphiboles from blueschist facies metamorphic rocks.— J. Petrol.—1969.—10, N 1.—P. 102—114.
15. Hoffmann C. Natural and synthetic ferroglaucophane // Contrib. Miner. and Petrol.—1972.—34, N 2.—P. 135—149.
16. Koslowski T., Hinricshen Th. Synthesis, properties and upper thermal stability of a glaucophane-riebeckite mixed crystal // News Jahrb. Mineral. Monatsh.—1979.—N 8.—P. 357—362.
17. Maresch W. V. New data on the synthesis and stability relation of glaucophane // Earth and Planet. Sci. Lett.—1973.—20, N 4.—P. 385—390.
18. Maresch W. V. Experimental studies on glaucophane: an analysis of present knowledge // Tectonophysics.—1977.—43, N 1.—2.—P. 109—125.
19. Okay A. J. Sodic amphiboles as oxygen fugacity indicators in metamorphism // J. Geol.—1979.—88, N 2.—P. 225—232.
20. Trzciensky W. E., Carmichael I. D., Helmstaedt H. Zoned sodic amphiboles: petrologic indicator of changing pressure and temperature during tectonism in the Bathurst Area, New Brunswick, Canada // Contrib. Miner. and Petrol.—1984.—85, N 4.—P. 311—320.
21. Wood R. M. Compositional zoning in sodic amphiboles from the blue-schist facies // Miner. Mag.—1980.—43, N 4.—P. 451—452.

Ин-т эксперим. минералогии АН СССР,  
Черноголовка Моск. обл.

Поступила 06.03.85;  
в окончательном варианте 09.01.86

УДК 549.623.55

## Уточнение кристаллической структуры селадонита

С. И. Ципурский, В. А. Дриц

С помощью электронографического метода косых текстур с применением электронметрической регистрации интенсивностей рефлексов проведено структурное уточнение природного селадонита. Фактор  $R=5,1\%$ . Пространственная группа  $C2$ . Установлена высокая степень упорядоченности двух- и трехвалентных катионов по неэквивалентным цис-октаэдрам, составы которых уточнены. Средние длины связей  $T1-O=0,1616$  нм,  $T2-O=0,1618$ ,  $M1-O$ ,  $OH=0,2027$ ,  $M2-O$ ,  $OH=0,2060$   $K-O=0,3103$  нм. Угол разворота крышек тетраэдров  $\alpha=0,54^\circ$ , угол сплющивания цис-октаэдров— $56,6$  и  $56,0^\circ$ , угол разворота крышек цис-октаэдров  $3,9$  и  $1,3^\circ$ . Установлено, что внутри незаполненных транс-октаэдров селадонита содержатся два протона с длиной связи  $O-H$ , равной  $0,08$  нм. Анализируются факторы, влияющие на точность локализации протона в структуре.

Октаэдрические позиции 2:1 слоев селадонита почти поровну заселены трех- и двухвалентными катионами  $Fe^{3+}$  и  $(Mg, Fe^{2+})$  при отсутствии или весьма незначительной степени замещения кремния на алюминий в тетраэдрах. Такая особенность состава этих слюд приводит к тому, что отрицательный заряд локализован в октаэдрических сетках 2:1 слоев. Идеальная кристаллохимическая формула селадонита имеет вид  $K(Fe^{3+}_{1,0}Mg_{1,0})(Si)_{4,0}O_{10}(OH)_2$ . С кристаллохимической и генетической точек зрения важным представляется определение степени порядка—беспорядка в распределении изоморфных октаэдрических катионов. Так как селадонит относится к политипу  $1M$ , то для его структуры наиболее вероятны две модели катионного распределения: одна с пространственной группой  $C2/m$ , в рамках которой возможно лишь равновероятное заселение катионами разного типа цис-октаэдрических

позиций, и другая — с пространственной группой  $C2$ , допускающая определенное тяготение разновалентных катионов к неэквивалентным октаэдрическим позициям.

Поскольку селадонит представляет собой тонкодисперсное образование, то его структурное изучение проводилось только электронографическим методом. Первая работа в этом направлении выполнена Б. Б. Звягиным еще в 1957 г. [4]. В ней впервые рассмотрены основные

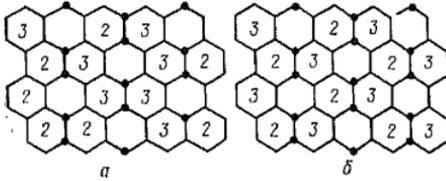


Рис. 1. Схема статистического (а) и упорядоченного (б) размещения двух- и трехвалентных катионов в октаэдрической сетке.

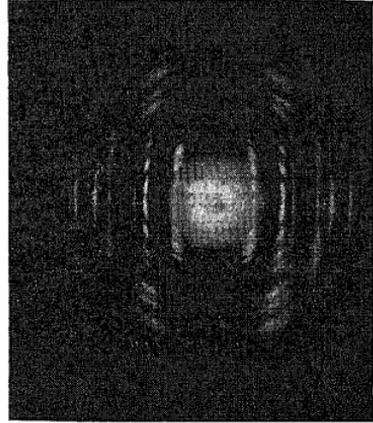


Рис. 2. Электронограмма косой текстуры селадонита.

структурные особенности селадонита и, в частности, показано, что высота октаэдрической сетки значительно превышает аналогичные параметры у других диоктаэдрических слюд. Позднее А. П. Жухлистов с соавторами [3] при использовании высоковольтного электронографа более детально исследовали селадонит из Криворожского железорудного бассейна. Они установили, что для минерала характерна пространственная группа  $C2/m$ , т. е. в его структуре реализуется полностью неупорядоченное распределение изоморфных катионов по доступным цис-октаэдрическим позициям. С точки зрения локального баланса зарядов этот результат не вполне ясен. Действительно, при статистическом размещении двух- и трехвалентных катионов в октаэдрической сетке неизбежно возникнут области с относительным избытком и дефицитом положительного заряда. Упорядоченность в размещении разновалентных катионов по двум неэквивалентным цис-октаэдрам, при которой каждый трехвалентный катион в качестве ближайших соседей имеет двухвалентные катионы и наоборот, приводит к более однородному распределению зарядов в октаэдрических сетках и в большей степени удовлетворяет требованию локального баланса заряда (рис. 1).

С другой стороны, установление правильной симметрии структуры во многом зависит от точности измерения интенсивности отражений. В данной работе проведено повторное электронографическое уточнение структуры селадонита на основе использования более прецизионного электронометрического способа регистрации интенсивности отражений  $I(hkl)$ . Исследованный минерал характеризуется исключительно высокой однородностью состава и строения слагающих его частиц, прекрасной их окристаллизованностью, о чем свидетельствуют его рентгеновские и электронографические дифракционные картины (рис. 2). Геолого-минералогическая характеристика исследованного селадонита дана в работе [5].

Из кристаллохимической формулы селадонита  $K_{0,89}Ca_{0,10}(Al_{0,05}Fe_{0,90}^{3+} \times Mg_{0,73}Fe_{0,32}^{2+})(Si_{3,96}Al_{0,04})O_{10}(OH)_2$  видно, что его состав близок к идеальному. Параметры элементарной ячейки минерала:  $a = 0,5223$  нм,  $b = 0,9047$ ,  $c = 1,0197$  нм,  $\beta = 100,43^\circ$ .

В результате эксперимента, проводимого по методике, описанной в работах [6, 8], измерены интенсивности 112 сильных и средних отражений, а интенсивности 94 слабых и очень слабых рефлексов оценивались визуально с помощью электронограмм косых текстур, снятых с кратными экспозициями. Переход от интенсивности к структурным факторам осуществлялся по формуле, выведенной в рамках кинематического приближения [1].

Уточнение проводилось по программе «X-RAY-72» [10] на ЭВМ ЕС-1022. В качестве исходных использовались две модели с пространственными группами  $C2/m$  и  $C2$ , координаты атомов для которых определялись методом структурного моделирования на основе данных о составе и размерах ячейки селадонита [2]. Модель  $C2/m$  получалась в результате усреднения координат соответствующих атомов, рассчитанных для модели  $C2$ .

Первые же циклы уточнения показали предпочтительность модели с пространственной группой  $C2$ , для которой получен меньший фактор  $R$  (7,5 % по сравнению с 8,9 % для модели с пространственной группой  $C2/m$ ) и более низкие значения стандартных отклонений координат атомов. Дальнейшее уточнение проводилось в рамках пространственной группы  $C2$  в анизотропном приближении. Окончательное значение  $R$ -фактора — 5,1 %, стандартные отклонения координат атомов — не более 0,0009 нм. Уточненные координаты атомов и структурные параметры селадонита приведены в табл. 1, 2. Проекция структуры селадонита, полученные на основе уточненных в анизотропном приближении координат атомов, представлены на рис. 3.

**Структурные особенности исследованного селадонита.** В структуре селадонита реализуется относительно высокая степень упорядоченности двух- и трехвалентных катионов по неэквивалентным цис-октаэдрам. Уточнение рассеивающих способностей октаэдрических катионов

Таблица 1. Координаты атомов и анизотропные температурные параметры в структуре селадонита

Атом	$a/x$	$b/y$	$z/c$
K	0,5	0,0	0,5
M1	0,5	0,16614 (51)	0,0
M2	0,5	0,83228 (49)	0,0
T1	0,41432 (69)	0,33287 (54)	0,27331 (50)
T2	0,41281 (65)	0,66758 (57)	0,27267 (52)
O1	0,18659 (96)	0,25098 (62)	0,33323 (59)
O2	0,44305 (114)	0,50052 (74)	0,33074 (61)
O3	0,68887 (93)	0,25503 (63)	0,33407 (58)
O4	0,39645 (95)	0,00156 (79)	0,11257 (62)
O5	0,37812 (84)	0,33172 (65)	0,11294 (48)
O6	0,85604 (91)	0,17902 (71)	0,11419 (57)
H	0,247	0,002	0,093

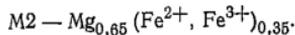
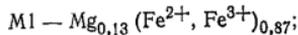
  

Атом	$u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{12}$	$u_{13}$	$u_{23}$
K	0,0537	0,0509	0,0458	0,0	0,0054	0,0
M1	0,0478	0,0116	0,0482	0,0	0,0087	0,0
M2	0,0306	0,0103	0,0612	0,0	0,0231	0,0
T1	0,0563	0,0483	0,0485	-0,0002	0,0214	0,0121
T2	0,0628	0,0287	0,0488	0,0059	0,0193	0,0071
O1	0,0838	0,0493	0,0298	0,0039	0,0193	0,0187
O2	0,0530	0,0424	0,0608	-0,0029	0,0101	0,0047
O3	0,0576	0,0451	0,0637	0,0004	0,0238	-0,0039
O4	0,0463	0,0713	0,0516	0,0061	0,0186	0,0192
O5	0,0710	0,0485	0,0488	0,0027	0,0235	0,0095
O6	0,0699	0,0445	0,0490	0,0090	0,0130	0,0026

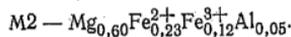
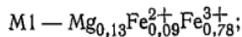
Таблица 2. Межатомные расстояния в структуре селадонита, нм

T1-тетраэдр		T2-тетраэдр		Крышки октаэдров			
T1—O1	0,1612 (7)	T2—O1	0,1635 (6)	O5—O6	0,2851 (8)	O5—O6	0,3059 (8)
T1—O2	0,1623 (9)	T2—O2	0,1620 (8)	O5—O4	0,2989 (9)	O5—O4	0,2947 (9)
T1—O3	0,1617 (7)	T2—O3	0,1628 (8)	O6—O4	0,2885 (9)	O6—O4	0,2927 (9)
T1—O5	0,1610 (7)	T2—O6	0,1591 (8)	(O—O) <sub>ср</sub>	0,2908 (5)	(O—O) <sub>ср</sub>	0,2978 (5)
(T1—O) <sub>рр</sub>	0,1616 (4)	(T2—O) <sub>ср</sub>	0,1618 (4)	Боковые ребра октаэдров (неподеленные)			
O1—O3	0,2622 (8)	O1—O2	0,2601 (8)	O5—O5	0,2824 (9)	O6—O6	0,2992 (8)
O1—O2	0,2627 (9)	O1—O3	0,2596 (9)	O5—O4	0,2985 (9)	O6—O4	0,2924 (9)
O2—O3	0,2562 (8)	O2—O3	0,2661 (8)	O4—O5	0,2985 (9)	O4—O6	0,2924 (9)
(O—O) <sub>ср</sub>	0,2604 (5)	(O—O) <sub>ср</sub>	0,2619 (5)	(O—O) <sub>ср</sub>	0,2931 (5)	(O—O) <sub>ср</sub>	0,2946 (5)
O1—O5	0,2716 (7)	O1—O6	0,2644 (7)	Боковые ребра октаэдров (поделенные)			
O2—O5	0,2666 (8)	O2—O6	0,2705 (8)	O5—O6	0,2781 (8)		
O3—O5	0,2621 (8)	O3—O6	0,2638 (8)	O6—O5	0,2781 (8)		
(O—O) <sub>ср</sub>	0,2688 (4)	(O—O) <sub>ср</sub>	0,2662 (4)	O4—O4	0,2707 (9)		
				(O—O) <sub>ср</sub>	0,2756 (5)		
M1-октаэдр		M2-октаэдр		Межслоевой промежуток			
M1—O4	0,2012 (6)	M2—O4	0,2043 (6)	K—O1	0,3115 (6)	K—O1	0,3089 (6)
M1—O5	0,2058 (7)	M2—O5	0,2098 (7)	K—O2	0,3128 (7)	K—O2	0,3099 (7)
M1—O6	0,2010 (6)	M2—O6	0,2039 (6)	K—O3	0,3067 (6)	K—O3	0,3126 (6)
(M1—O) <sub>ср</sub>	0,2027 (4)	(M2—O) <sub>ср</sub>	0,2060 (4)	(K—O) <sub>ср</sub>	0,3103 (4)	(K—O) <sub>ср</sub>	0,3104 (4)

позволило установить состав неэквивалентных октаэдров:



Эти данные с учетом величин средней длины связи Mg-, Fe<sup>2+</sup>-, Fe<sup>3+</sup>-, Al-октаэдров [2] и практически одинаковой рассеивающей способности магния и алюминия, позволяют оценить содержание двух- и трехвалентных катионов в интересующих нас октаэдрах:



Расчитанные расстояния M1—(O, OH) и M2—(O, OH) — соответственно 0,202 и 0,206 нм и согласуются с установленными экспериментально (табл. 2).

Высокая степень упорядоченности двух- и трехвалентных катионов в октаэдрических сетках 2:1 слоев селадонита находит свое отражение и в ИК-спектре этого минерала. На рис. 4 видно, что в области валентных колебаний гидроксильных групп фиксируются две четкие полосы поглощения с волновыми числами 3550 и 3530 см<sup>-1</sup>, соответствующие двум катионным конфигурациям Fe<sup>3+</sup>—OH—Mg и Fe<sup>3+</sup>—OH—Fe<sup>2+</sup>.

Особенности катионного состава октаэдрических сеток находят свое отражение в особенностях их строения. Действительно, высокое содержание двухвалентных катионов (R<sup>2+</sup>:R<sup>3+</sup>=1:1) и более крупные ионные размеры Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> по сравнению с Al<sup>3+</sup> значительно уменьшают (по сравнению с мусковитом) эффект электростатического катионного взаимодействия. Соответственно уменьшается экранирование этого взаимодействия анионами и, как следствие, — разворот верхних и нижних краешек октаэдров, приводящий к сокращению ребер, общих у октаэдров, заселенных катионами. Поэтому углы  $\xi$  разворотов крышек M1- и M2-октаэдров равны лишь 3,9 и 1,3°, а длина

поделенных ребер (среднее 0,2756 нм) почти на 0,03 нм превышает аналогичные межатомные расстояния в слюдах мусковит-фенгитового состава. При этом следует подчеркнуть, что вакантные транс-октаэдры формально обеспечивали свободу перемещения соответствующих анионов в плоскости. Ослабленное по сравнению со слюдами мусковит-фенгитового состава катионное отталкивание привело также к тому, что ребра крышек октаэдров ( $t_{h1}=0,2908$ ;  $t_{h2}=0,2978$  нм) в среднем

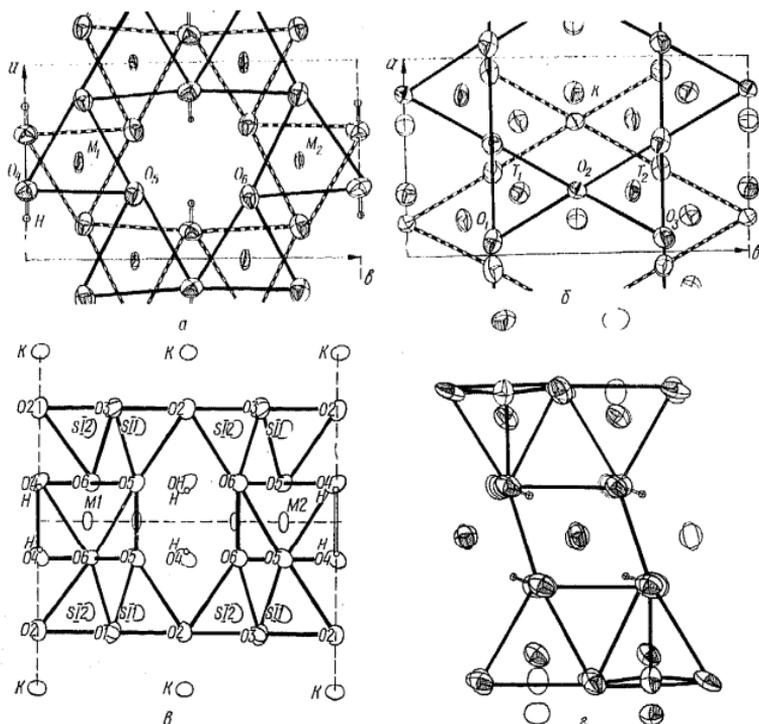


Рис. 3. Проекция структуры селадонита: а — октаэдрической сетки на плоскости  $ab$ ; б — верхней и нижней тетраэдрических сеток на плоскости  $ab$ ; в — 2:1 слоя на плоскости  $bc$ ; г — 2:1 слоя на плоскости  $ac$ .

оказались очень близкими к длине ребер, общих для цис- и транс-октаэдров ( $t_{m1}=0,2891$  и  $t_{m2}=0,2987$  нм). Соответственно для селадонита уменьшилась разница в длине поделенных и неподеленных ребер цис-октаэдров (0,2757 и 0,2939 нм) по сравнению, например, с 1М фенгитом (0,248 и 0,293 нм) [7].

Роль другого фактора, обеспечивающего экранирование катионно-взаимодействия и связанного со сплющиванием октаэдров, проявляется в селадоните в такой же степени, как и в диоктаэдрических слюдах другого состава. Свидетельством этого являются углы  $\psi_1=56,6^\circ$  и  $\psi_2=56,0^\circ$ , характеризующие степень сплюснутости октаэдров, значения которых близки к установленным в диоктаэдрических слюдах мусковит-фенгитового состава [2]. Естественно, что при этом высота октаэдрических сеток селадонита (0,227 нм) заметно превышает соответствующую толщину октаэдров в структурах Al-, Mg-содержащих диоктаэдрических слюд.

Как и в 1М фенгите [7], в селадоните поделенные ребра, образованные ОН-группами (0,2707 нм), значительно короче двух остальных (0,2781 нм). Очевидно, это связано с большей степенью свободы смещений ОН-групп по сравнению с остальными октаэдрическими анио-

нами. По-видимому, дополнительная экранировка катионного взаимодействия за счет сближения пар ОН-групп, образующих поделенные ребра, объясняет более короткие (по сравнению со средними 0,2027 и 0,2060 нм) длины связей М1—ОН=0,2012 нм и М2—ОН=0,2043 нм.

Отсутствие изоморфных замещений в тетраэдрических сетках селадонита обусловили их относительно небольшие латеральные размеры, кроме того оказавшиеся уменьшенными за счет вытянутости тетраэдров вдоль оси  $c^*$  (ребра оснований двух симметрически независимых тетраэдров 0,2604 и 0,2619 нм короче боковых 0,2668 и 0,2662 нм). Поэтому сочленение относительно крупной октаэдрической сетки с тетраэдрическими достигается при практическом отсутствии разворотов тетраэдров вокруг нормали к их основаниям (угол  $\alpha_{cp}=0,54^\circ$ ). С другой

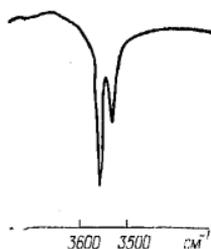


Рис. 4. ИК-спектр селадонита.

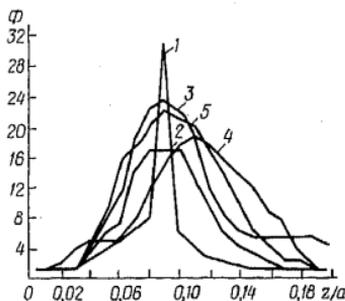


Рис. 5. Результаты теоретического (1—4) и экспериментального (5) разностных синтезов Фурье (см. табл. 3).

стороны, малые углы разворотов крышек октаэдров обусловили сравнительно небольшую разницу в длинах сторон гексагонов, образованных апикальными анионами тетраэдров, определяющую разницей длин ребер пустых (0,317 нм) и заселенных (0,291 и 0,298 нм) октаэдров. Эти особенности строения сеток сопровождаются относительно небольшими наклонами тетраэдров и соответственно менее заметной, чем в случае Al, Mg-содержащих слюд, гофрировкой поверхности базальных анионов. Величина смещения анионов  $O_2$  внутрь слоя составляет всего 0,0017 нм.

Средние длины связей катион—анион в неэквивалентных тетраэдрах не отличаются друг от друга (0,1615 и 0,1618 нм). Длины мостиковых связей (0,160 и 0,159 нм) заметно короче мостиковых (0,162 нм), что, очевидно, связано с локализацией отрицательного заряда в октаэдрах 2 : 1 слоев.

Из-за относительно небольшой разницы в длине ребер крышек пустых и заселенных октаэдров компоненты внутрислоевого смещения центров гексагональных петель тетраэдрических сеток в проекции на плоскость  $ab$  равны (0,0329; 0,000), что весьма незначительно отличается от соответствующих значений (0,333; 0,000) для идеального 2 : 1 слоя. Таким образом, отклонение наблюдаемого значения

$\left| \frac{-c \cdot \cos \beta}{a} \right| = 0,353$  от идеального 0,333 определяется в основном тем, что центры петель смежных тетраэдрических сеток соседних 2 : 1 слоев смещены вдоль оси  $a$  на  $-0,0012$  нм.

Практическое отсутствие дитригонального разворота тетраэдров вокруг нормали к их основаниям приводит к тому, что катионы калия оказываются в центре гексагональной призмы со средней длиной связи (К—O) $_{cp}$  равной 0,310 нм и высотой  $\eta=0,336$  нм.

**Локализация положения протона в структуре селадонита.** Проблема определения положения протонов в структурах слоистых силика-

тов имеет важное значение по многим причинам. В частности, ориентация ОН-связи во многом определяет устойчивость слюд по отношению к внешним физико-химическим воздействиям. Локализация протонов в таких минералах, как хлориты и каолиниты, необходима для уточнения природы химической связи между слоями. Наконец, решение этого вопроса существенно для интерпретации данных, полученных от слоистых силикатов с помощью различных спектроскопических методов.

Электронографический метод позволяет эффективнее, чем рентгеноструктурный анализ, выявлять более легкие атомы в присутствии тяжелых [1]. Однако для минералов со сложными структурами, как, например, в случае со слоистыми силикатами, даже при использовании электронографического метода отсутствовали данные о положении протонов. Связано это в основном с относительно низкой точностью измерения интенсивностей рефлексов. С применением электрометрического способа регистрации повысилась точность оценки интенсивностей, что создало благоприятные условия для локализации протона в структуре селадонита.

После завершения структурного уточнения в анизотропном приближении строился разностный синтез Фурье. При этом из распределения электростатического потенциала «устранялся» вклад всех атомов, за исключением протона. На карте полученного таким образом разностного синтеза анализировалась область вокруг атома кислорода, с которым протон образует гидроксильную связь. В случае изучаемого селадонита в этой области выявилось четыре пика, из которых интенсивность одного в восемь раз превышала интенсивность остальных. Этот наиболее интенсивный, но весьма размытый максимум электростатического потенциала с координатами (0,247; 0,002; 0,093) отождествлен с областью существования протона, точнее с центром тяжести потенциала, вклад в величину которого внесен не только протоном, но и расположенным вблизи него электронным облаком. Протон находится внутри незаселенного транс-октаэдра, причем угол между ОН-связью и нормалью к слою составляет  $76^\circ$ . Расстояние ОН равно 0,08 нм.

Таким образом, внутри каждого транс-октаэдра селадонита содержится два протона, которые можно рассматривать как некий эффективный двухвалентный катион, способствующий компенсации слоевого заряда.

**Ошибки, влияющие на точность локализации протона.** Несмотря на в целом успешное решение задачи по определению позиции протона в структуре селадонита остались не выясненными причины очень низкой точности локализации, т. е. причины, обуславливающие появление на картах разностного синтеза столь размытых максимумов, ответственных за существование протона в структуре минерала.

Для выяснения этого вопроса проделана следующая методическая работа. Рассчитывались теоретические значения структурных амплитуд на основе координат атомов селадонита, полученных после уточнения в анизотропном приближении (табл. 1), к которым добавлялись координаты протона (табл. 3), соответствующие минимуму электростатической энергии [8]. Затем строился разностный синтез Фурье с различными наборами отражений, число которых составляло 49 при ограничении  $\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,3$  и 163 при ограничении  $\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,6$ . Во всех случаях при построении синтеза из структурных амплитуд исключался вклад всех атомов, кроме протона. Использование разного числа отражений при абсолютно точно «измеренных» значениях структурных амплитуд и координат атомов позволяло оценить роль обрыва ряда при устранении ошибок из-за несоответствия истинных и экспериментально измеренных структурных амплитуд.

Таблица 3. Ориентация гидроксильных ОН-связей по исходным (I) и полученным (II) данным из разностных синтезов Фурье для структуры селадонита

I			II			Условия синтеза
О—Н, нм	$\gamma^\circ$	$\varphi^\circ$	О—Н, нм	$\gamma^\circ$	$\varphi^\circ$	
0,097	—14,0	8,0	0,095	—14,5	0,3	$\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,6$
0,097	—14,0	8,0	0,10	—14,8	0,2	$\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,3$
0,097	—14,0	8,0	0,11	—11,7	1,2	$\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,6$
0,10	—15,0	35,0	0,098	—1,0	10,0	$\sigma_\varphi = 0,05$
0,095	5,0	1,0	0,08	—14,0	1,0	$\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,6$
						Экспериментальные данные

Примечания:  $\gamma$  — полярный угол между вектором ОН и плоскостью слоя  $ab$ ;  $\varphi$  — азимутальный угол между проекций вектора ОН на плоскость  $ab$  и осью  $a$ .

Оказалось, что даже при наборе 163 структурных амплитуд координаты атомов протона, определенные по карте разностного синтеза, не соответствуют истинным. При использовании 49 наиболее сильных отражений ошибки увеличиваются, хотя и не очень значительно. В последнем случае заметной становится размытость зафиксированного на карте разностного синтеза максимума и его меньшая относительная интенсивность (рис. 4). В табл. 3 сравниваются параметры, характеризующие ориентацию ОН-связи, полученные из разностного синтеза при разном наборе используемых отражений. Видно, что ошибки, связанные с обрывом ряда, приводят к завышенному значению длины связи О—Н и изменению азимутального угла  $\varphi$ . Влияние обрыва ряда на полярный угол  $\gamma$ , характеризующий отклонение ОН-связи от плоскости  $ab$ , незначительно.

Для выяснения влияния ошибок в оценке экспериментальных структурных амплитуд на точность локализации протона, на значения рассчитанных структурных амплитуд были наложены ошибки, распределенные по случайному закону с дисперсией, соответствующей ошибке ( $\sigma_\varphi = 0,05$ ), установленной экспериментально при уточнении структуры селадонита. Затем строился разностный синтез с набором из 163 отражений. В области, окружающей интересующий нас атом кислорода, в данном случае зарегистрировано пять пиков, из которых один выделялся интенсивностью и имел координаты, близкие к истинным координатам протона. В этом случае область локализации протона на карте синтеза очень размыта (рис. 5, кривая 3). Побочные максимумы имеют в пять раз меньшую интенсивность и расположены на неоправданных с кристаллохимической точки зрения расстояниях от аниона кислорода. Из данных табл. 4 видно, что ошибки в измерении экспериментальных интенсивностей приводят как к завышению длины ОН-связи, так и к изменению углов  $\alpha$  и  $\gamma$ .

Из сравнения полученных данных следует, что снижение точности определения позиции протона происходит в основном из-за волн ошибок, возникающих за счет несоответствия истинных и экспериментально измеренных структурных амплитуд и значительно меньше зависит от отрыва ряда (табл. 3).

Наконец, следовало оценить «разрешающую» способность разностного синтеза Фурье при заданном наборе отражений. Важность этого фактора становится понятной, если учесть, что в реальной структуре конкретная ориентация ОН-связей определяется конкретной конфигу-

рацией окружающих гидроксил ближайших катионов. Поэтому естественно, что в зависимости от степени отклонения различных ориентаций ОН-связей от некоторого среднего направления будет меняться степень размытия максимума, ответственного за положение протонов в структуре. Для оценки этого фактора к уточненным координатам атомов селадонита (табл. 1) добавлялись координаты двух протонов с кратностью, равной 0,5, так, что их общий вклад в рассеяние соответствовал одному «усредненному» протону (табл. 3). Затем для этой модели рассчитывался набор  $\Phi(hkl)_{\text{расчет}}$ . На карте разностного синтеза с ограничением массива  $\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,6$  (163 отражения) вблизи интересу-

ющего нас атома кислорода зафиксирован только один широкий максимум (рис. 5, кривая 4), координаты которого при этом не соответствовали точно координатам «центра тяжести» двух исходных протонов, а длина ОН-связи существенно не изменилась (табл. 3).

Если сравнивать результаты разностного синтеза Фурье, построенного для селадонита на основе экспериментального массива структурных амплитуд при ограничении  $\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,6$  (163 отражения) (рис. 5, кривая 5) с аналогичными результатами, полученными из теоретических синтезов, то трудно однозначно ответить на вопрос о степени отклонения конкретных ориентаций ОН-связей от усредненного направления.

Таким образом, проблема, связанная с локализацией протона с помощью электронографического метода, несмотря на значительное увеличение точности при электрометрическом измерении интенсивности, остается более сложной задачей, чем определение позиции более тяжелых атомов.

**SUMMARY.** The crystal structure of natural celadonite has been refined by the oblique texture electron diffraction method with electronometric registration of reflection intensities.  $R=0.051$ , space group —  $C2$ . A high degree of ordering of the bi- and tri-valent cation distribution over non-equivalent *cis*-octahedra is established and their octahedral compositions are refined. Mean bond length are  $T1-O=0.1616$  nm,  $T2-O=0.1618$  nm,  $M1-O$ ,  $OH=0.2027$ ,  $M2-O$ ,  $OH=0.2060$  nm,  $K-O=0.3103$  nm. The tetrahedral rotation angle is  $\alpha=0.54^\circ$ ; the octahedral flattening angles are  $56.6^\circ$  and  $56.0^\circ$ , the octahedral base rotation angles are  $3.9^\circ$  and  $1.3^\circ$ . Two H atoms are established to be located inside the vacant trans-octahedrons, the O—H bond length is 0.08 nm. Factors affecting the accuracy of localization of H atoms in the structure are analyzed.

1. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография.—М.: Изд-во АН СССР, 1956.
2. Дриц В. А. Структурные и кристаллохимические особенности слоистых силикатов // М.: Наука, 1975.—52 с.
3. Жухлисов А. П., Звягин Б. Б., Лазаренко Е. К., Павлович В. И. Уточнение кристаллической структуры селадонита // Кристаллография.—1977.—22.— № 3.— С. 498.
4. Звягин Б. Б. Электронографическое определение структуры селадонита // Там же.—1957.—2, № 3.— С. 367—372.
5. Малкова К. М. О селадоните Побужья // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва.—1956.— № 10.— С. 305—317.
6. Ципурский С. И., Дриц В. А. Эффективность электрометрического способа измерения интенсивностей при проведении электронографических структурных исследований // Изв. АН СССР. Сер. физ.—1977.— № 11.— С. 2263—2271.
7. Ципурский С. И., Дриц В. А. Определение характера распределения тетраэдрических катионов Si и Al в структуре диоктаэдрического минерала модификации 1M // Тр. VII Всесоюз. симпоз. по изоморфизму.—1977.— Ч. II.— С. 81—89.
8. Ципурский С. И., Дриц В. А., Плансон А. Применение методики расчета распределения интенсивностей для электронографического структурного анализа // Изв. АН СССР.—1984.— № 9.— С. 1708—1713.
9. Bookin A. S., Drits V. A., Rozdestvenskaya I. V. et al. Comparison of orientations of OH-bonds in layer silicates by diffraction methods and electrostatic calculations // Clays and Clay Miner.—1982.—30.— P. 409—414.
10. Stewart J. M., Kruger G. J., Ammon H. L. et al. The X-ray system version of June 1972: Tech. Rep. T. R.—Maryland, 1972.—192 p.

Геол. ин-т АН СССР, Москва

Поступила 15.04.85