

POČÍTANÉ PRÁŠKOVÉ DIFRAKČNÉ ZÁZNAMY  
PRE MERWINIT A AKERMANIT

JÁN MAJLING, DALMA GYEPESOVÁ, FRANTIŠEK HANIC

Ústav anorganické chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta

Došlo dňa 6. 9. 1973

*Na základe výsledkov štruktúrnych analýz merwinitu a akermanitu sú pre tieto zlúčeniny vypočítané ich práškové difrakčné záznamy. Záznamy sú prezentované v tabelárnej aj grafickej podobe.*

ÚVOD

V trojzložkovej sústave CaO—MgO—SiO<sub>2</sub> jestvujú štyri ternárne zlúčeniny: monticellit (CaMgSiO<sub>4</sub>), diopsid (CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), merwinit (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) a akermanit (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Práškové difrakčné záznamy monticellitu a diopsidu boli vypočítané [1] na základe ich známych kryštálových štruktúr [2, 3]. Štruktúra merwinitu bola vyriešená až v poslednom čase [4]. Štruktúra melilitu je známa [5], avšak pre čistý akermanit, jeden z koncových členov melilitového radu tuhých roztokov bola vypresnená tiež len nedávno [6].

V tejto práci sa použili výsledky štruktúrnych analýz merwinitu a akermanitu a postupom analogickým postupu Borgovej a Smitha [1] sa vypočítali ich práškové difrakčné záznamy.

VÝPOČET

Tabuľka I

Mriežkové parametre pre merwinit a akermanit.

Merwinit Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Moore, Araki [4]	Akermanit Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Gyepesová [6]
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
<i>a</i> = 13,254 (21) Å	<i>a</i> = 7,836 (1) Å
<i>b</i> = 5,293 (9)	<i>c</i> = 5,009 (1)
<i>c</i> = 9,328 (17)	
$\beta$ = 91,90 (15)°	

K výpočtu sa použili hodnoty mriežkových parametrov (Tab. I) a polôh atómov tak, ako ich pre merwinit a akermanit určili Moore a Araki [4] a Gyepesová [6]. Výpočet sa uskutočnil pomocou programu, ktorý napísal Weiss [7].

*Tabulka II*

MERWINIT, (MOORE—ARAKI 1972)

THETA	D	H	K	L	IREL	IPK	THETA	D	H	K	L	IREL	IPK
4.74	9.323	0	0	1	3	2	26.11	1.751	1	1	-5	1	2
6.68	6.623	2	0	0	4	3	26.28	1.740	1	2	-4	1	1
8.07	5.486	2	0	-1	1	0	26.31	1.738	4	2	-3	1	1
9.63	4.603	0	1	1	3	2	26.46	1.728	1	2	4	1	3
10.15	4.370	1	1	-1	2	2	26.46	1.728	6	1	-3	2	3
10.26	4.326	1	1	1	3	2	26.60	1.720	1	3	-1	1	1
11.47	3.873	2	0	-2	5	4	26.65	1.718	1	3	1	2	2
11.85	3.751	2	1	1	2	1	27.02	1.695	6	2	0	3	2
12.72	3.498	0	1	2	1	0	27.28	1.681	6	1	3	2	2
13.08	3.403	1	1	-2	1	1	27.30	1.680	2	3	-1	1	2
13.45	3.312	4	0	0	9	8	27.39	1.675	2	3	1	1	1
13.87	3.213	3	1	-1	1	1	27.72	1.656	8	0	0	4	3
14.10	3.161	3	1	1	7	7	28.01	1.640	3	2	-4	1	1
14.14	3.154	4	0	-1	1	4	28.37	1.621	8	0	1	1	2
14.27	3.126	2	1	-2	1	1	28.38	1.621	5	2	-3	1	2
14.44	3.089	4	0	1	1	1	28.45	1.617	3	3	-1	2	3
14.57	3.062	2	1	2	2	2	28.46	1.617	3	1	5	1	3
15.68	2.850	2	0	-3	1	1	28.53	1.612	3	2	4	2	3
15.92	2.807	4	1	0	2	2	28.58	1.610	3	3	1	2	3
16.31	2.743	4	0	-2	30	29	28.65	1.606	6	2	-2	5	5
16.52	2.709	4	1	-1	9	12	29.17	1.580	6	2	2	1	1
16.70	2.680	0	1	3	100	100	29.30	1.574	4	1	-5	9	8
16.78	2.668	4	1	1	48	58	29.44	1.567	7	1	-3	1	5
16.92	2.647	0	2	0	42	43	29.46	1.566	8	1	-1	6	6
17.27	2.595	1	2	0	1	1	29.63	1.558	6	1	-4	1	2
17.97	2.496	1	2	1	1	1	29.72	1.554	0	0	6	7	7
18.25	2.460	2	1	3	4	4	29.80	1.550	8	1	1	1	2
18.27	2.458	2	2	0	1	3	29.92	1.544	8	0	2	6	6
18.85	2.384	2	2	-1	1	1	30.02	1.540	3	3	2	1	3
18.97	2.369	5	1	0	1	1	30.02	1.540	4	3	-1	1	3
19.30	2.331	0	0	4	1	1	30.13	1.534	0	3	3	10	13
19.39	2.321	3	1	-3	3	4	30.18	1.532	4	3	1	10	20
19.46	2.313	5	1	-1	9	10	30.21	1.531	4	2	4	13	20
19.53	2.305	4	0	-3	1	8	30.29	1.527	1	3	-3	1	3
19.55	2.301	0	2	2	11	11	30.33	1.525	7	1	3	1	3
19.74	2.280	5	1	1	8	8	30.36	1.524	2	0	-6	1	2
19.80	2.274	1	2	-2	1	3	30.42	1.521	1	3	3	1	1
19.90	2.262	3	1	3	1	5	30.64	1.511	8	1	-2	2	2
19.92	2.261	1	2	2	5	6	30.86	1.502	2	0	6	1	1
20.28	2.222	2	0	-4	9	9	30.89	1.500	2	3	-3	2	2
20.42	2.208	6	0	0	18	17	31.27	1.484	4	3	-2	1	1
20.64	2.185	2	2	-2	1	2	31.44	1.477	2	2	5	1	2
20.73	2.176	2	0	4	10	10	31.44	1.477	5	2	-4	1	2
20.85	2.165	6	0	-1	1	9	31.54	1.473	6	2	3	1	1
20.86	2.163	2	2	2	10	10	31.97	1.55	5	3	-1	1	1
21.17	2.133	0	1	4	2	2	32.08	1.450	7	2	2	2	2
21.35	2.116	1	1	-4	1	1	32.13	1.448	6	0	-5	1	1
22.02	2.055	3	2	-2	11	10	32.17	1.447	5	3	1	1	1
22.09	2.049	2	1	-4	1	2	32.25	1.443	5	2	4	1	1
22.21	2.038	6	1	0	1	1	32.67	1.427	8	1	-3	5	5
22.33	2.027	3	2	2	8	9	32.68	1.426	3	1	-6	1	4
22.33	2.027	4	2	-1	1	9	33.28	1.404	8	2	0	2	2
22.40	2.021	6	0	-2	6	7	33.35	1.401	4	3	-3	2	2
22.50	2.013	2	1	4	1	2	33.46	1.397	6	1	-5	3	3

Pokračovanie tabuľky II

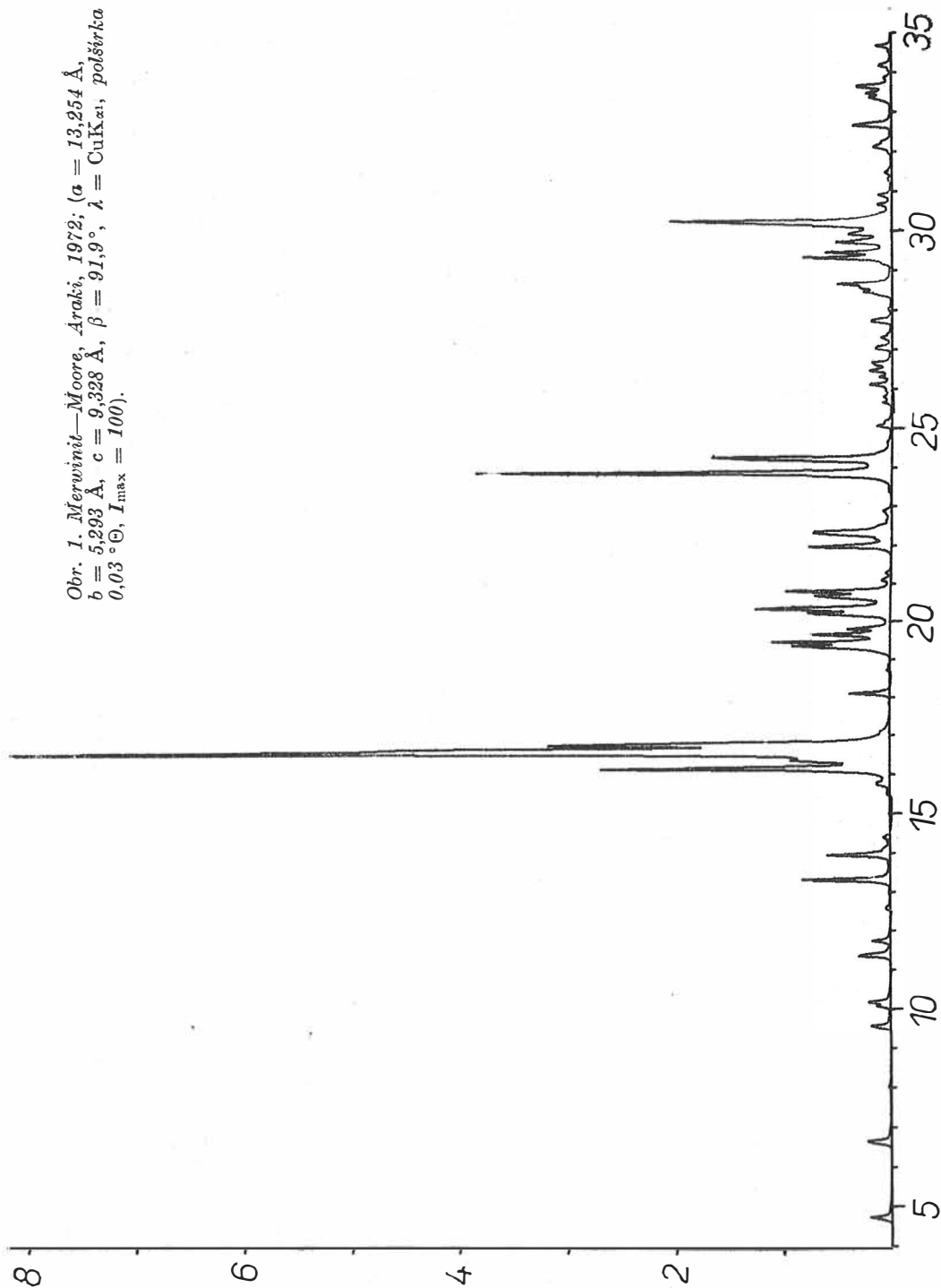
THETA	D	H	K	L	IREL	IPK	THETA	D	H	K	L	IREL	IPK
22.54	2.010	4	2	1	1	1	33.63	1.391	8	1	3	6	5
22.67	1.998	1	2	-3	1	1	33.71	1.388	6	2	-4	1	1
22.82	1.986	1	2	3	1	1	33.83	1.384	4	3	3	1	1
22.92	1.978	6	1	1	1	1	33.86	1.382	8	2	1	1	1
23.40	1.939	2	2	-3	1	1	34.04	1.376	4	1	-6	1	1
23.86	1.905	4	2	-2	42	39	34.17	1.372	8	0	-4	2	2
24.07	1.888	6	1	-2	1	2	34.51	1.359	6	3	1	1	1
24.23	1.877	4	0	4	26	25	34.65	1.355	6	2	4	1	2
24.25	1.876	4	2	2	1	18	34.65	1.355	8	2	-2	1	2
24.40	1.865	0	0	5	1	1	35.09	1.340	0	2	6	13	12
24.63	1.848	3	2	-3	1	1	35.27	1.334	8	2	2	6	6
25.06	1.819	4	1	-4	2	2	35.41	1.329	1	2	6	1	3
25.18	1.811	2	0	-5	1	1	35.41	1.329	8	0	4	2	3
25.65	1.779	2	0	5	1	1	35.60	1.323	0	4	0	3	3
25.76	1.772	6	0	3	1	1	35.68	1.321	2	2	-6	4	4
25.81	1.769	4	1	4	1	1	35.80	1.317	1	4	0	3	3
25.95	1.760	7	1	-1	1	1	35.88	1.314	2	0	-7	1	1
26.09	1.752	5	2	-2	2	2	36.14	1.306	2	2	6	1	1

Tabuľka III

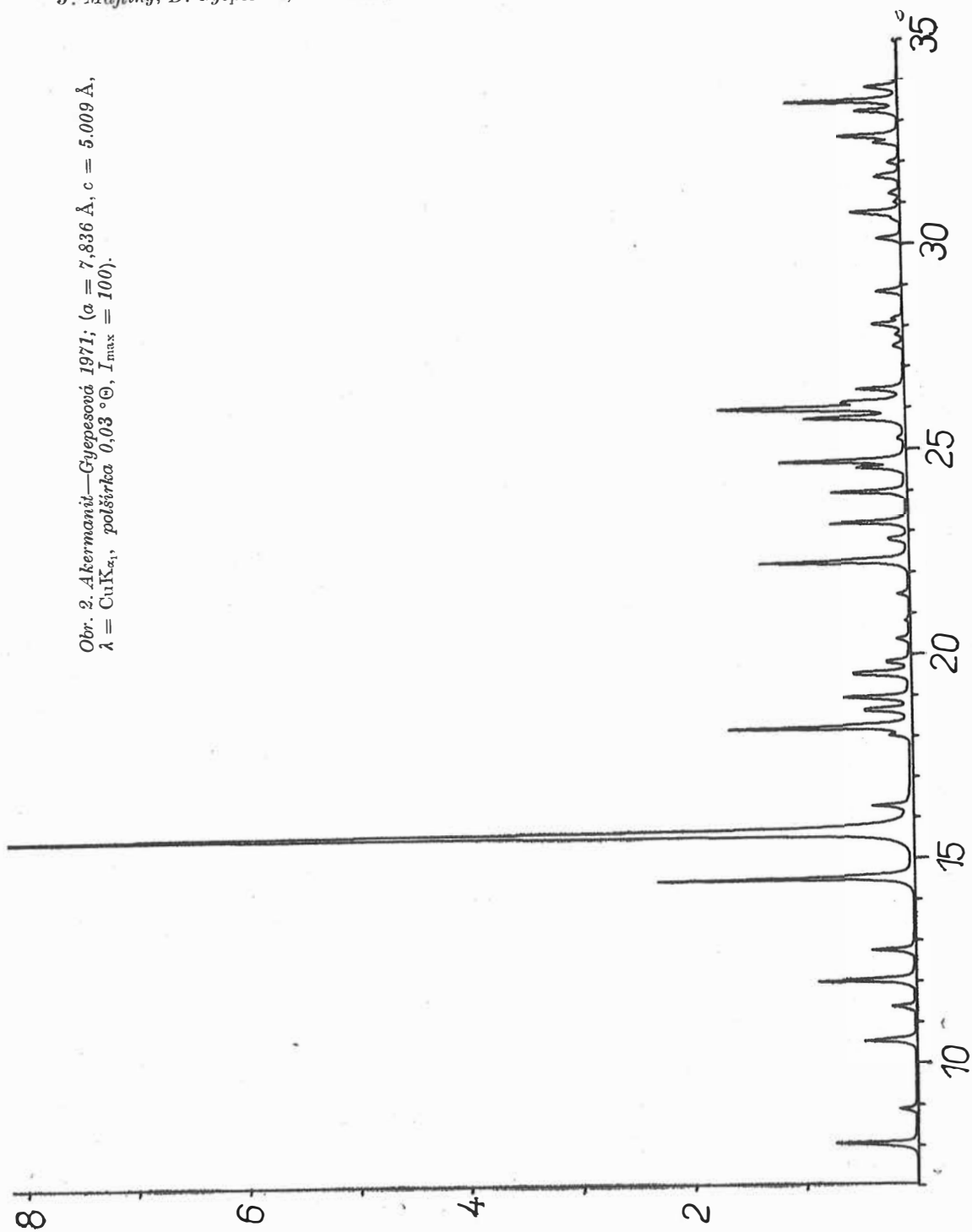
AKERMANIT (GYEPESOVA — 1971)

THETA	D	H	K	L	IREL	IPK	THETA	D	H	K	L	IREL	IPK
7.99	5.541	1	1	0	8	8	26.39	1.733	3	3	1	5	5
8.85	5.009	0	0	1	2	2	27.47	1.670	0	0	3	2	2
10.52	4.220	1	0	1	6	6	27.99	1.641	3	2	2	3	3
11.34	3.918	2	0	0	3	3	28.14	1.633	1	0	3	1	1
11.96	3.716	1	1	1	11	11	28.80	1.599	1	1	3	1	1
12.70	3.504	2	1	0	3	3	29.95	1.543	4	0	2	1	1
14.45	3.086	2	0	1	22	22	30.08	1.537	5	1	0	1	3
15.56	2.871	2	1	1	100	100	30.10	1.536	2	0	3	3	3
16.14	2.770	2	2	0	3	3	30.58	1.514	4	1	2	2	2
17.91	2.505	0	0	2	22	22	30.73	1.507	2	1	3	6	6
18.11	2.478	3	1	0	17	17	31.00	1.496	5	0	1	1	2
18.53	2.424	2	2	1	5	5	31.00	1.496	4	3	1	1	2
18.84	2.386	1	0	2	7	7	31.21	1.486	3	3	2	1	1
19.43	2.316	3	0	1	8	8	31.62	1.469	5	1	1	3	3
19.73	2.282	1	1	2	3	3	31.96	1.455	5	2	0	1	1
20.29	2.221	3	1	1	2	2	32.45	1.436	4	2	2	2	2
20.76	2.173	3	2	0	1	1	32.59	1.430	2	2	3	5	5
21.41	2.110	2	0	2	1	1	33.20	1.407	3	0	3	4	4
22.21	2.038	2	1	2	15	15	33.45	1.397	5	2	1	9	9
22.73	1.994	3	2	1	3	3	33.78	1.385	4	4	0	3	3
23.15	1.959	4	0	0	6	6	33.80	1.385	3	1	3	1	2
23.91	1.901	4	1	0	6	6	34.97	1.344	5	3	0	1	1
24.49	1.858	2	2	2	3	3	35.23	1.335	4	4	1	2	2
24.65	1.847	3	3	0	11	11	35.43	1.329	4	3	2	1	2
25.22	1.808	3	0	2	1	1	35.43	1.329	5	0	2	1	2
25.69	1.777	4	1	1	10	10	35.57	1.324	3	2	3	1	1
25.93	1.761	3	1	2	21	21	36.02	1.310	5	1	2	1	1
26.08	1.752	4	2	0	7	8	36.14	1.306	6	0	0	3	3

Obr. 1. Merwinit—Moore, Araki, 1972; ( $a = 13,254 \text{ \AA}$ ,  
 $b = 5,293 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,328 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,9^\circ$ ,  $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ , polštírka  
 $0,03^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{max}} = 100$ ).

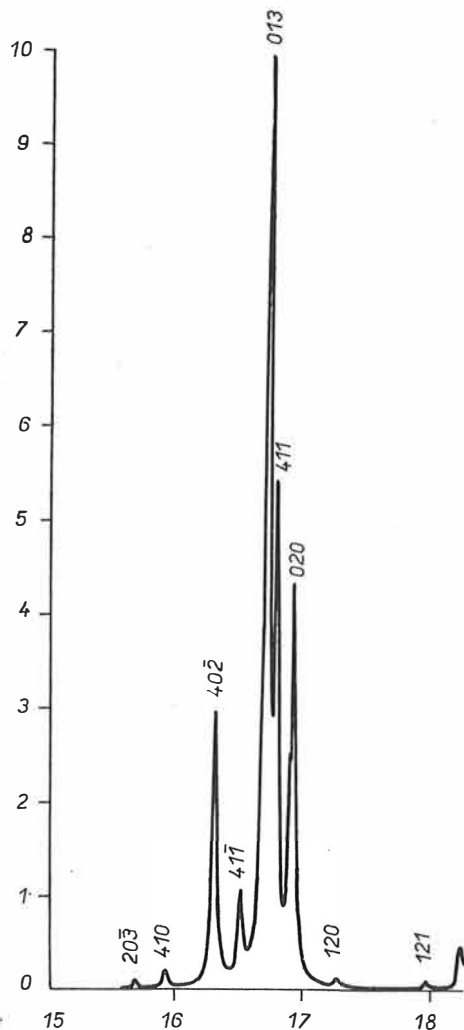


Obr. 2. Akermanit—Gyepesová 1971; ( $a = 7,836 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,009 \text{ \AA}$ ,  
 $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ , polštírka  $0,03^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{max}} = 100$ ).



Výsledky výpočtu sú prezentované v Tab. II a III a v ich grafickej podobe na obr. 1, 2 a 3.

Počítané hodnoty uvedené v Tab. II a III zahrňujú polohy difrakcií v  $^{\circ}\Theta$ ,  $d_{hkl}$  — hodnoty, indexy  $hkl$  a hodnoty počítaných intenzít IREL a IPK.



Obr. 3. Charakteristický multiplet merwinitu v oblasti  $15-18^{\circ}\Theta$  ( $\lambda = \text{CuK}\alpha_1$ , polšírka  $0,01^{\circ}\Theta$ ,  $I_{\text{max}} = 100$ ).

Hodnoty IREL sa odvodili z  $(F_c)^2$  hodnôt po ich korekcii na multiplicitu difrakčných línií v práškovom difrakčnom zázname a po ich korekcii na Lorentzov a polarizačný faktor. Hodnoty IREL sú uvedené ako relatívne intenzity, pričom maximálna intenzita v uvažovanom uhlovom obore ( $I_{\text{max}}$ ) sa rovná 100.

Hodnoty IPK predstavujú IREL hodnoty zvýšené o intenzitné príspevky z ostatných difrakcií podľa zákonitosti o ich superpozícii. Predpokladá sa, že difrakčný profil vyhovuje Lorentzovmu vzťahu:

$$y = \frac{a_1}{1 + \left(\frac{x - a_3}{a_2}\right)^2}, \quad (1)$$

$a_1$  — maximálna výška difrakčného profilu,

$a_2$  — polšírka,

$a_3$  — poloha maxima.

Program Weissa [7] numericky nevyhľadáva polohy difrakčných maxím po vzájomnom ovplyvnení difrakcií.

Pre grafické vyhodnotenie záznamov (obr. 1 a 2) sa superpozícia (intenzita) vyhodnocovala s krokom  $0,05^\circ\Theta$ . Pri výpočte sa zvolila polšírka  $0,03^\circ\Theta$ . Atómové rozptylové faktory sa použili pre ionizované atómy Ca, Mg, Si, O podľa Cromera a Wabera [8]. Záznamy sú počítané pre vlnovú dĺžku  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  žiarenia ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ).

V tab. II a III sú zahrnuté len difrakcie s hodnotami intenzít vyššími ako  $0,3\% I_{\text{max}}$ . Relatívne hodnoty intenzít s prvým desatinným miestom väčším ako 3 sa zaokrúhlovali smerom nahor. Vedie to k relatívnemu zvýrazneniu difrakcií nízkych intenzít. Charakteristický multiplet merwinitu v uhlovom obore  $15\text{--}18^\circ\Theta$  je uvedený na osobitnom obrázku. Záznam sa vyhodnocoval v krokoch  $0,01^\circ\Theta$ , s polšírkou  $0,02^\circ\Theta$  a zväčšenou konštantou modulujúcou uhlovú stupnicu. Všetky tieto podmienky sa volili s ohľadom na dostatočnú separáciu difrakčných maxím. Konštantá modulujúca veľkosť intenzitnej stupnice je vo všetkých troch prípadoch (obr. 1, 2 a 3) rovnaká a zvolila sa tak, aby dovoľovala odlíšenie čiar nízkych intenzít od „pozadia“.

Výpočty sa vykonali na samočinnom počítači CDC 3300 vo Výskumnom výpočtovom stredisku OSN v Bratislave. Difrakčné záznamy sa kreslili na zapisovači Calcomp.

Autori si dovoľujú vysloviť poďakovanie dr. Z. Weissovi z VÚÚ, Ostrava-Radvanice, Ing. S. Ďurovičovi, CSc. a Ing. Š. Ranincovi z ÚACH SAV, Bratislava, B. Dubajovi a kolektívu predvádzky počítača VVS OSN, Bratislava za ich cennú pomoc pri práci.

#### Literatúra

- [1] Borg I. Y., Smith D. K.: *Calculated X-Ray Powder Patterns for Silicate Minerals*. The Geol. Soc. of America, INC., Boulder, Colorado 80302, 1969.
- [2] Onken H.: *Naturw.* 334 (1964).
- [3] Clark J. R., Appleman D. D., Papike J. J.: *Contrib. Mineral. and Petrol.* 20, 81 (1968a).
- [4] Moore P. B., Araki T.: *Amer. Miner.* 57, 1355 (1972).
- [5] Smith J. V.: *Amer. Miner.* 38, 643 (1953).
- [6] Gyepesová D.: Kandidátska dizertačná práca, Bratislava 1971.
- [7] Weiss Z.: Záverečná správa, Vědecko-výzkumný uhelný ústav, Ostrava-Radvanice 1972.
- [8] Cromer D. T., Waber J. T.: *Acta Cryst.* 18, 104 (1965).

## ВЫЧИСЛЯЕМЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ЗАПИСИ ДЛЯ МЕРВИНИТА И АКЕРМАНИТА

Яан Майлинг, Далма Гьепесова, Франтишек Ганиц

*Институт неорганической химии САН, Братислава*

На основе известных кристаллических структур мервинита и акерманита [4,6] для этих соединений вычислялись их порошковые дифракционные записи. Применялся метод вычисления, аналогичный методу Борговой и Смита [1]. Величины относительных интенсивностей дифракционных линий (IREL) выведены из  $(F_c)^2$  величин после коррекции на фактор Лоренца и поляризации и на мультиплетность.

При оценке суперпозиции дифракционных линий рассматриваемой угловой области предполагалось, что дифракционный профиль соответствует отношению Лоренца (уравнение 1). Графический выступ проводился на координатном самописце Calcomp вычислительной машины CDC 3300.

Опубликование вычисленных порошковых записей облегчает в силу высокой разрешающей способности индексировемых линий идентификацию фаз при рентгеновском фазовом анализе.

*Рис. 1. Мервинит—Мооре, Араки, 1972;*

$(a = 13,254 \text{ \AA}, b = 5,293 \text{ \AA}, c = 9,328 \text{ \AA}, \beta = 91,9^\circ, \lambda = \text{CuK}\alpha_1, \text{ полширина } 0,03^\circ\Theta, I_{\text{max}} = 100).$

*Рис. 2. Акерманит—Гьепесова 1971:*

$(a = 7,836 \text{ \AA}, c = 5,009 \text{ \AA}, \lambda = \text{CuK}\alpha_1, \text{ полширина } 0,03^\circ\Theta, I_{\text{max}} = 100).$

*Рис. 3. Характерный мультиплет мервинита в области 15—18 °Θ (λ = CuK $\alpha_1$ , полширина 0,01 °Θ, I<sub>max</sub> = 100).*

## COMPUTED POWDER DIFFRACTION PATTERNS FOR MERWINITE AND AKERMANITE

Ján Majling, Dalma Gyepesová, František Hanic

*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava*

Powder diffraction patterns of merwinite and akermanite were computed on the basis of their known crystalline structures [4, 6], using a procedure analogous to that of Borg and Smith [1]. The relative intensity values of the diffraction lines (IREL) were derived from  $(F_c)^2$  values after correction for the Lorentz factor, the polarization factor, and for multiplicity.

Superpositions of diffraction lines within the angular region considered were evaluated on the assumption that the diffraction profile complied with the Lorentz equation (Eq. 1). The graphic output was produced by the Calcomp ordinate recorder of the CDC 3300 computer.

The computed powder diffraction patterns obtained will facilitate identification of phases in X-ray phase analysis owing to the high resolution of the indexed lines.

*Fig. 1. Merwinite—Moore, Araki, 1972; ( $a = 13.254 \text{ \AA}, b = 5.293 \text{ \AA}, c = 9.328 \text{ \AA}, \beta = 91.9^\circ, \lambda = \text{CuK}\alpha_1, \text{ half-width } 0.03^\circ\Theta, I_{\text{max}} = 100).$*

*Fig. 2. Akermanite—Gyepesová 1971; ( $a = 7.836 \text{ \AA}, c = 5.009 \text{ \AA}, \lambda = \text{CuK}\alpha_1, \text{ half-width } 0.03^\circ\Theta, I_{\text{max}} = 100).$*

*Fig. 3. Characteristic merwinite multiplet in the 15—18 °Θ range ( $X = \text{CuK}\alpha_1, \text{ half-width } 0.01^\circ\Theta, I_{\text{max}} = 100).$*