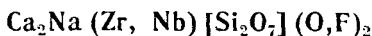
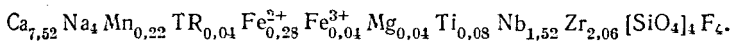


Р. П. ШИБАЕВА, академик Н. В. БЕЛОВ

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВЕЛЕРИТА



В минералогических справочниках (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) велерит вместе с ловенитом составляют целую группу цирконо(титано)силикатов. Госснер и Краус уже в 1933 г. (<sup>3</sup>) установили параметры элементарной ячейки велерита и его пространственную группу: исходя из морфологических соображений, авторы считали более вероятной центросимметричную группу  $P2_1/m$ . Химический анализ велерита (<sup>4</sup>) может быть выражен формулой:



Предметом этого исследования были норвежские образцы кристаллов велерита из Минералогического музея АН СССР.

Экспериментальный рентгенографический материал получен с кристаллов размером  $\sim 0,2 \times 0,2 \times 0,3$  мм<sup>3</sup> на Mo-излучении (рефлексы: 020, 110, 001, 201, 101,  $\bar{2}01$ ,  $\bar{3}01$ , 021 с малыми  $\sin \theta/\lambda$  фиксировались на рентгенограммах, снятых на Cu-излучении). Интенсивности оценивались визуально по обычной ( $\sqrt[4]{2}$ ) шкале почернения. Лауэграммы, рентгенограммы вращения и гониометрические развертки подтвердили моноклинную симметрию минерала и дали параметры его элементарной ячейки:

$$a = 10,80 \text{ \AA}, \quad b = 10,26 \text{ \AA}, \quad c = 7,26 \text{ \AA}, \quad \beta = 108^\circ 57'$$

которые согласуются с (<sup>3</sup>).

Закономерные погасания фиксации фиксировали только винтовую ось  $2_1$  вдоль  $y$ , и потому возможными пространственными группами были  $P2_1$  и  $P2_1/m$ . Положительный результат испытания на пьезоэффект, а также статистика интенсивностей (<sup>5</sup>) заставили принять для велерита нецентросимметричную пространственную группу  $P2_1$ . С самого начала структурного исследования мы предполагали, согласно (<sup>6</sup>), аналогию структурного мотива велерита с ранее установленным мотивом для кюспидина (<sup>7</sup>) и ловенита (<sup>8</sup>), что позволяло рассматривать велерит в первом приближении как центросимметричный. Наличие на патерсоновской проекции  $\rho(xy)$  (вдоль самой короткой оси  $c$ ) сильных пиков на уровнях  $x = 1/2$  и  $y = 1/2$  можно было считать еще одним аргументом в пользу принятой в том же первом приближении для этой проекции плоской группы  $pgg$ , которая характеризует соответствующую проекцию ловенита. Детальный анализ проекции  $\rho(xy)$  в этом аспекте позволил выделить на ней приближенно тройки пиков, характеризующие центросимметричные проекции (<sup>9</sup>). По наружным максимумам (<sup>9</sup>) главной тройки были построены две функции минимализации  $M_2(xy)$ . Используя линию скользящего отражения (в виде которой на  $xy$  проектируется ось  $2_1$ ), мы увеличили ранг  $M$ -функций до четырех, а осуществив минимализацию по двум  $M_4(xy)$ , удалось получить функцию выделения  $M_8(xy)$ , которая дала исходные координаты  $x, y$  плоской модели в центросимметричном варианте. Обычная методика сменяющих друг друга расчетов  $F_{hko}$  и  $\sigma_1^-(xy)$  привела к заключительному центросимметричному варианту проекции электронной плотности  $\sigma_1^-(xy)$  с фактором расходимости, по всем ненулевым  $F_{hko}$ ,  $R = 27\%$ . Попытка использовать центросимметричную проекцию  $xz$  не дала дополнительных сведений о структуре, поскольку на па-

терсоновском синтезе  $\rho(xz)$  резко выступало закономерное расположение пиков по узлам центрированной сетки, что лишало смысла применение к этой проекции суперпозиционных методов (10). При прямом определении знаков единственной centrosимметричной зоны отражений  $h0l$  методом неравенств Харкера — Каспера (11) также отрицательно сказалось расположение атомов в этой проекции по субрешетке — определялись знаки

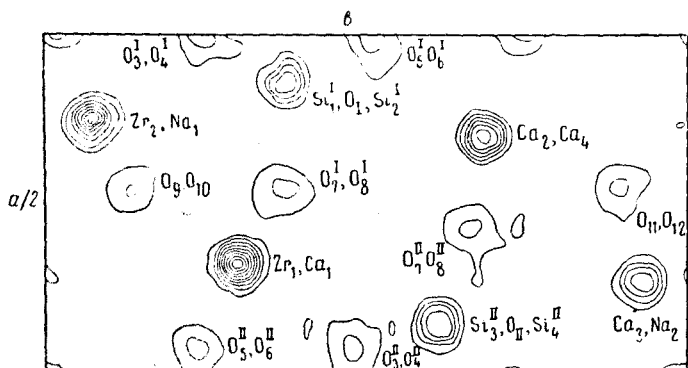


Рис. 1. Велерит. Проекция электронной плотности  $xy$ . Изолинии проведены через 8 эл/Å<sup>2</sup>

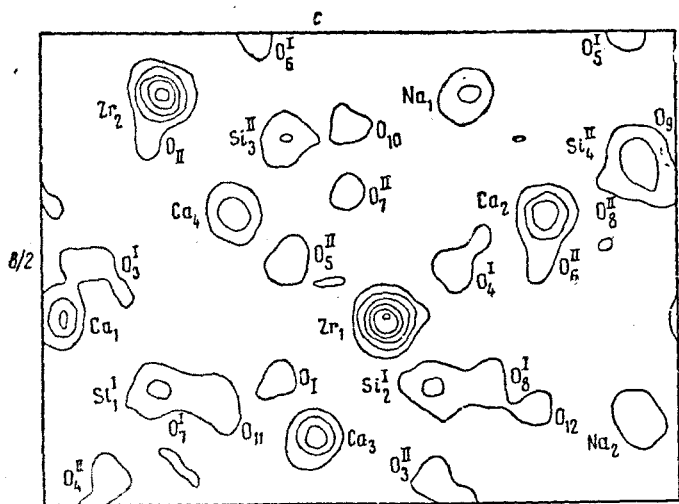


Рис. 2. Велерит. Проекция электронной плотности  $yz$ . Изолинии проведены через 6 эл/Å<sup>2</sup>

$F_{h0l}$  только с  $l = 2n$ . При анализе третьей проекции из функции Патерсона  $\rho(yz)$  по пикам, соответствующим векторам между тремя атомами Zr, два из которых являются базисными, была построена лишняя центра симметрии  $M_3(yz)$ . Линия скользкого отражения позволила удвоить ранг этой функции и получить  $M_6(yz)$ , из которой были взяты первые приближенные координаты атомов  $y, z$ . Наиболее существенным результатом, полученным из  $M_6(yz)$ , было установление основной причины, искажавшей centrosимметричность проекции  $xy$ . Оказалось, что нарушения в первую очередь создаются не несоответствием координат (геометрией), а неодинаковым материальным содержанием связанных псевдоцентром «атомов» (парам соответствующих пиков на  $\sigma(xy)$  отвечают атомы с различными  $Z$ ).

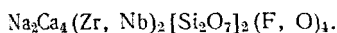
При построении первого приближенного centrosимметричного варианта  $\sigma(xy)$  были использованы координаты из centrosимметричного

Координаты базисных атомов велерита (в группе  $P2_1$  все положения общие, 2-кратные)

№№	Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$	№№	Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$
1	(Zr, Nb) <sub>1</sub>	0,345	0,306	0,548	17	O <sub>5</sub> <sup>I</sup>	0,665	0,512	0,086
2	(Zr, Nb) <sub>2</sub>	0,428	0,065	0,493					
3	Ca <sub>1</sub>	0,345	0,306	0,031	18	O <sub>6</sub> <sup>I</sup>	0,600	0,512	0,650
4	Ca <sub>2</sub>	0,152	0,696	0,200					
5	Ca <sub>3</sub>	0,369	0,931	0,363	19	O <sub>7</sub> <sup>I</sup>	0,233	0,385	0,250
6	Ca <sub>4</sub>	0,152	0,696	0,690					
7	Na <sub>1</sub>	0,128	0,065	0,682	20	O <sub>8</sub> <sup>I</sup>	0,227	0,383	0,696
8	Na <sub>2</sub>	0,369	0,925	0,055					
9	Si <sub>1</sub> <sup>I</sup>	0,063	0,384	0,185	21	O <sub>3</sub> <sup>II</sup>	0,461	0,480	0,625
10	Si <sub>2</sub> <sup>I</sup>	0,083	0,375	0,630	22	O <sub>4</sub> <sup>II</sup>	0,460	0,480	0,117
11	Si <sub>3</sub> <sup>II</sup>	0,433	0,618	0,645	23	O <sub>5</sub> <sup>II</sup>	0,460	0,244	0,392
12	Si <sub>4</sub> <sup>II</sup>	0,433	0,639	0,059	24	O <sub>6</sub> <sup>II</sup>	0,457	0,240	0,796
13	O <sub>1</sub> <sup>I</sup>	0,033	0,377	0,386	25	O <sub>7</sub> <sup>II</sup>	0,290	0,667	0,509
14	O <sub>2</sub> <sup>II</sup>	0,433	0,624	0,848	26	O <sub>8</sub> <sup>II</sup>	0,280	0,667	0,043
15	O <sub>3</sub> <sup>I</sup>	0,005	0,252	0,089	27	O <sub>9</sub>	0,225	0,150	0,975
16	O <sub>4</sub> <sup>I</sup>	0,001	0,257	0,645	28	O <sub>10</sub>	0,250	0,100	0,467
					29	O <sub>11</sub>	0,223	0,894	0,721
					30	O <sub>12</sub>	0,229	0,894	0,241

списка согласно  $\sigma_1^-(xy)$  и учтено нецентросимметричное распределение весов, пропорциональное высотам соответствующих пиков двух сортов (A и B). Уточнение нецентросимметричных проекций  $\sigma(xy)$  и  $\sigma(yz)$  (плоская группа  $pg$ ) осуществлялось обычным методом с циклами сменяющихся друг друга последовательных вычислений  $F_{hko}^A$ ,  $F_{hko}^B$ ,  $\sigma(xy)$  и  $F_{okl}^A$ ,  $F_{okl}^B$ ,  $\sigma(yz)$ .

Заключительным синтезам электронной плотности  $\sigma(xy)$  (рис. 1) и  $\sigma(yz)$  (рис. 2) соответствуют факторы расходимости  $R_{hko} = 15,9\%$  по всем 175 ненулевым рефлексам ( $\max \sin \theta/\lambda = 0,87$ ) и  $R_{okl} = 20,5\%$  по 147 рефлексам ( $\max \sin \theta/\lambda = 0,96$ ). (Введены усредненные температурные поправки с  $B_{hko} = 1,21 \text{ \AA}^2$  и  $B_{okl} = 0,60 \text{ \AA}^2$ .) В элементарной ячейке велерита нужно считать две формульных единицы состава (с округленными индексами):



При 30 атомах в независимой части 1 ячейки структура определяется  $30 \times 3 = 90$  параметрами. Координаты базисных атомов велерита приведены в табл. 1. (По высотам пиков на проекциях электронной плотности в велерите нельзя различить катионы Zr и Nb, стоящие рядом в менделеевской таблице —  $Z = 40$  и 41.)

Структурный мотив велерита по геометрии действительно близок к структуре куспидина — ловенита (<sup>7,8</sup>), т. е. для него характерны бесконечные вдоль  $c$  колонки из октаэдров (рис. 3). По четыре таких колонки сцеплены в широкие ленты. На рис. 4 показана проекция структуры велерита  $xy$  в паулинговских полиэдрах, причем отчетливо выступает нецентросимметричный характер заселения октаэдров катионами в отличие от того, что имеет место в структурах куспидина и ловенита.

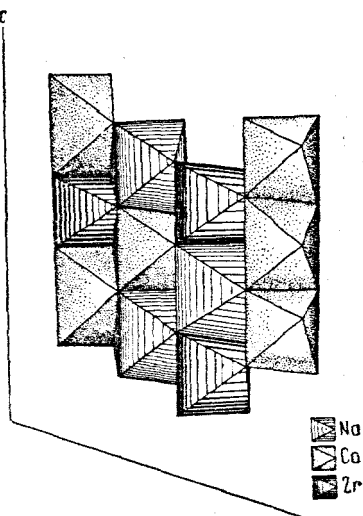
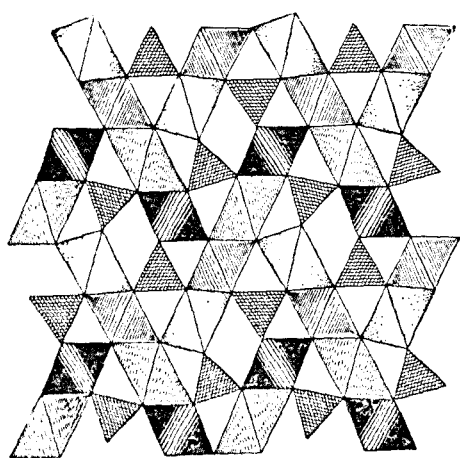


Рис. 3. Распределение катионов в основном мотиве из октаэдров

Нужно отметить, что существенно различный химический состав куспидина  $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$  и ловенита  $\text{CaNa}(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$  не нарушил их одинаковой симметрии (голоэдрическая пространственная группа  $P2_1/a$ ) и геометрии структурного мотива. В велерите удается сохранить общие черты структурного мотива куспидина ценой частичной потери симметрии: по сравнению с куспидином в велерите отпадает плоскость скользящего отражения и центр симметрии; федоровской группой велерита становится энантиоморфная  $P2_1$ . Очевидная причина сводится к тому, что в куспидине все катионы одинаково крупные Ca, в ловените отношение числа крупных (A) катионов к средним (B) <sup>(12)</sup> равно 2 : 2, в велерите же A : B составляет 3 : 1, что и делает невозможным увеличение симметрии велерита хотя бы до моноклинной голоэдрики.



◆ Zr+Ca  
 ○ Ca+Na  
 ○ Zr+Na  
 ○ Ca+Ca

Рис. 4. Структура велерита в паулинговских полиэдрах (проекция  $xy$ )

Вся схема использования М-функций, в особенности этих функций в нецентросимметричном случае, принадлежит В. И. Симонову, принявшему деятель-

ное участие и в расшифровке истинного состояния «атомов», связанных псевдоцентром.

Институт кристаллографии  
 Академии наук СССР

Поступило  
 26 VI 1962

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. <sup>2</sup> Н. Strunz, Mineralogische Tabellen, 3. Aufl., 1957. <sup>3</sup> В. Gossner, O. Kraus, Zs. f. Kristal. (A), 86, 308 (1933). <sup>4</sup> W. C. Brögger, Groth's Zs., 16, 360 (1890). <sup>5</sup> E. R. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, Acta Cryst., 3, 216 (1950). <sup>6</sup> Х. С. Мамедов, В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 126, № 2 (1959). <sup>7</sup> Р. Ф. Смирнова, И. М. Руманова, Н. В. Белов, Зап. Всесоюз. минералогич. общ., 84, 159 (1955). <sup>8</sup> В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 130, № 6, 1333 (1960); V. I. Simonov, Silikattechnik, 11, 8 (1960). <sup>9</sup> Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 106, 462 (1956). <sup>10</sup> М. Бюргер, Структура кристаллов и векторное пространство, ИЛ, 1961. <sup>11</sup> D. Harker, J. S. Casper, Acta Cryst., 1, 70 (1948). <sup>12</sup> Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961.