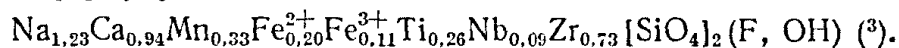


В. И. СИМОНОВ и академик Н. В. БЕЛОВ

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛОВЕНИТА

Ловенит в известных справочных изданиях <sup>(1,2)</sup> относится к группе «незо» (орто)-силикатов сложного состава с общей формулой вида  $A_3B[SiO_4]_2(O, F, OH)$ , где  $A = Ca, Na$  и  $B = Zr, Ti, Nb$ . Объекты нашего исследования — кристаллы ловенита из Ловозерского массива с повышенным содержанием  $Ti$  (титаноловенит) — получены от Е. И. Семенова, который в соответствии с анализом М. Е. Казаковой дает для них развернутую формулу:



Лауэграммы и вейсенбергограммы слоевых линий по осям  $b$  и  $c$  (Мо-излучение) подтвердили моноклинность ловенита с голоэдрической федоровской группой  $C_{2h}^5 = P2_1/a$ , однозначно определяемой по закономерно погасающим рефлексам. Параметры  $a = 10,54^\circ \text{ \AA}$ ,  $b = 9,90 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,14 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108^\circ 12'$  согласуются с прежними данными <sup>(1,2)</sup>, если учесть существенное увеличение количества  $Ti$  в титаноловените. В ячейке содержится  $n \approx 4$  формульных единицы указанного состава. Несмотря на ортосиликатный характер валовой формулы, нами еще ранее <sup>(4,5)</sup> была предположена структурная близость всех минералов группы ловенита — велерита к Са-диортосиликату куспидину  $Ca_4[Si_2O_7]F_2$  <sup>(6)</sup>.

Полная структурная расшифровка ловенита выполнена методом суперпозиции патерсоновских проекций. Анализ  $p(x, y)$  и  $p(x, z)$  исключил возможность размещения катионов в центрах симметрии поэтому с каждым базисным атомом в  $(x, y, z)$  симметрией связаны еще три атома; и эта четверка атомов определяет нетривиальные патерсоновские пики с координатами и весами: 1)  $(2x, 2y, 2z - Z^2)$ , 2)  $(2x, 2\bar{y}, 2z) - Z^2$ , 3)  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 2y, 0)$ , 4)  $(\frac{1}{2} + 2x, \frac{1}{2}, 2z) - 2Z^2$ . Пики с весами  $Z^2$  соответствуют векторам между атомами, связанными центром симметрии и наиболее перспективны в качестве исходных в суперпозиционном методе <sup>(7)</sup>. Для разыскания таких пиков на патерсоновской карте полезно элементарное соотношение: сумма и разность векторов 3) и 4) (в  $\sim 2$  раза больших по весу) дают нужные векторы. Ключом к структуре ловенита послужила проекция вдоль кратчайшей оси  $c$ , т. е.  $p(x, y)$ ; на ней удалось отыскать два пика типа 1) и 2) и осуществить по ним минимализацию. Наличие элементов симметрии со скольжением позволило построить по результатам первых минимализаций две функции  $M_4(x, y)$  и далее, совмещая последние, получить  $M_8(x, y)$ , из которой были извлечены атомные координаты для исходной плоской модели структуры. На проекции действительно выявилась диортогруппа  $Si_2O_7$  с осью, параллельной направлению проектирования ( $c = 7,14 \text{ \AA}$ ), и весьма точно перекрывающиеся катионные октаэдры из бесконечной четверной ленты, которая простирается также вдоль  $c$  и похожа на ленту в куспидине. Уточнение осуществлялось обычным методом последовательных проекций электронной плотности. При известных  $x$ - и  $y$ -координатах всех атомов, разыскание на патерсоновской карте  $p(x, z)$  исходных для минимализации пиков не представляло труда. По  $M_4(x, z)$ -функции были определены исходные для уточнения  $z$ -координаты. Заключительные проекции электронной плотности ловенита приведены на рис. 1.

Структура ловенита является еще одной иллюстрацией идеи «Второй главы кристаллохимии силикатов» (8), в которой определяющую роль играет соизмеримость ребер Na-, Ca-октаэдров с высотой диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Как и в куспидине (6), основным структурным принципом ловенита явля-

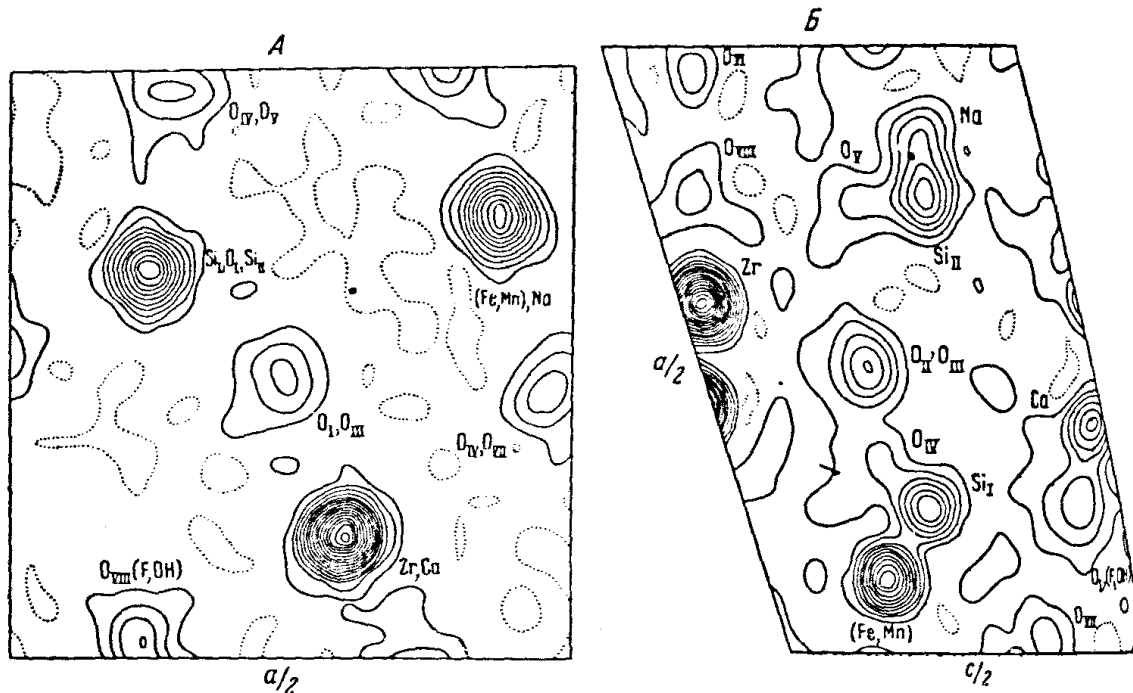


Рис. 1. Заключительные проекции электронной плотности ловенита. Изолинии проведены через  $8 \text{ эл}/\text{Å}^2$ . А —  $\sigma(x, y)$ , Б —  $\sigma(x, z)$

ются четверные бесконечные ленты из катионных октаэдров. Их взаимное расположение в структуре показывает рис. 2, на котором для большей ясности кислородные октаэдры в колонках помещены точно один над другим, хотя координаты перекрывающихся атомов О несколько различны (табл. 1). В полые стволы между лентами вмонтированы по две диортогрупп-

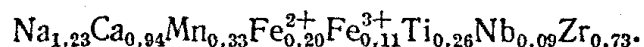
Таблица 1

Координаты базисных атомов ловенита (в долях осей  $a, b, c$ )

Атомы	$x$	$y$	$z$	Атомы	$x$	$y$	$z$
Zr	0,294	0,105	0,024	O <sub>III</sub>	0,250	0,241	0,800
(Fe, Mn)	0,237	0,376	0,856	O <sub>IV</sub>	0,163	0,483	0,180
Ca	0,304	0,105	0,525	O <sub>V</sub>	0,122	0,483	0,750
Na	0,425	0,376	0,343	O <sub>VI</sub>	0,480	0,223	0,098
Si <sub>I</sub>	0,123	0,331	0,223	O <sub>VII</sub>	0,484	0,239	0,670
Si <sub>II</sub>	0,117	0,331	0,667	O <sub>VIII</sub>	0,119	0,010	0,945
O <sub>I</sub>	0,130	0,331	0,443	(F, OH)	0,120	0,005	0,423
O <sub>II</sub>	0,238	0,241	0,197				

пы, которые сдвигаются по высоте  $c$  таким образом, что они сцепляются с вертикальными ребрами трех октаэдров вокруг крупных катионов.

Структура определяется 45 параметрами при 60 атомах в ячейке. В число базисных атомов входят, кроме  $2\text{Si}$  и 9 анионов, еще 4 катиона. В куспидине их позиции занимают 4 Ca, взамен которых в ловените мы имеем:



Вопрос о размещении этих катионов по 4 кристаллографически независимым позициям представляет самостоятельный интерес. Соотношение высот

максимумов на  $\sigma(x, y)$  и  $\sigma(x, z)$  позволяет утверждать, что весь Zr ( $Z' = 40$ ) сосредоточен в одной позиции, две заняты Na и Ca, причем в одной из них, вероятно, имеется лишь Na, все остальные катионы скопляются в четвертой позиции. Zr в ловените занимает 4-кратное положение, но на ячейку имеется только  $\sim 3$  атома Zr. Как показала расшифровка

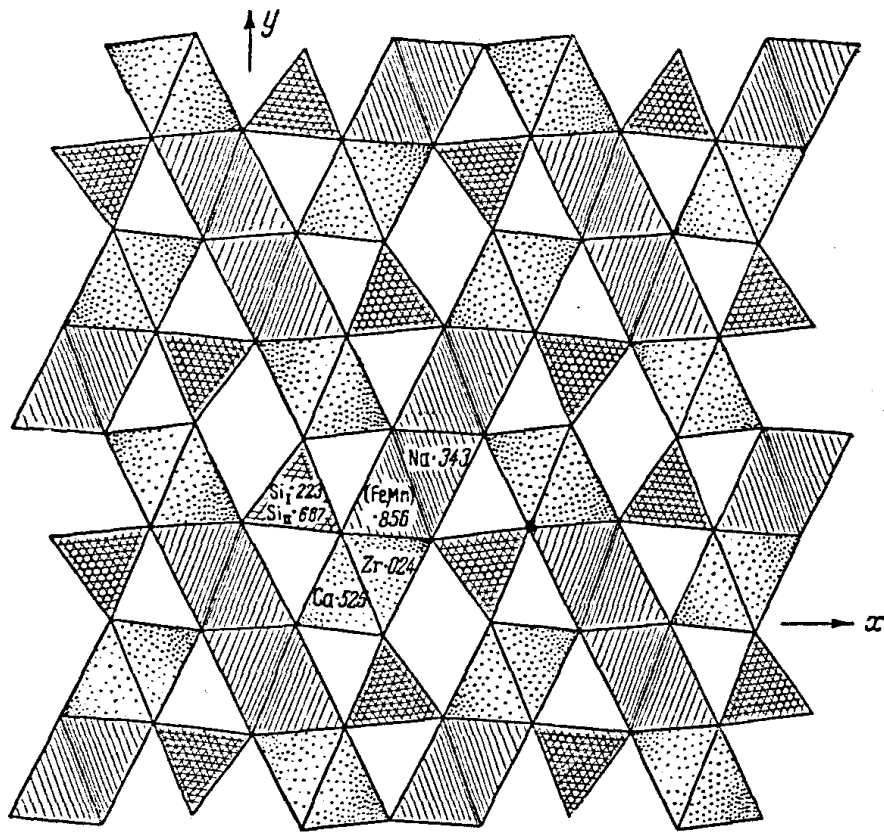
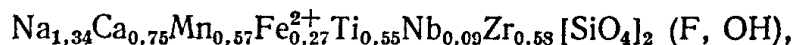


Рис. 2. План структуры ловенита в полиэдрах

структуры сейдозерита, при наличии Mn имеет место изоморфное замещение Zr титаном<sup>(9)</sup>. Если обратиться к химическому составу титаноловенита еще из одного месторождения<sup>(3)</sup>:



то сравнение, действительно, показывает согласное изменение количеств Ti и Zr с соответствующим возрастанием количества Mn. Если предположить, что в нашем случае ( $\text{Zr}_{0,73}, \text{Ti}_{0,26}$ ) занимают одно место, то в ( $\text{Mn}_{0,33}, \text{Fe}_{0,31}, \text{Nb}_{0,09}$ ) придется ввести 0,25 Na или Ca. В другом варианте размещения катионов, согласующемся с высотами пиков на проекциях, к катионам Zr добавляется Ca, тогда как Ti объединяется с Mn и Fe. Атомные номера Ti и Ca близки (22 и 20), а так как речь идет о добавках к Zr ( $Z = 40$ ), то рентгеновский метод с визуальной оценкой интенсивностей не позволяет сделать однозначный выбор между двумя вариантами. Рассчитанный по всем (148) ненулевым структурным амплитудам  $h0l$  фактор расходимости равен 20,5% для первого и 20,0% для второго вариантов. Проекция  $\sigma(x, y)$  из-за почти точного попарного перекрытия катионов еще менее пригодна для разрешения дилеммы, хотя для нее фактор расходимости равен 12,1% (ненулевых  $hk0$  171). Таким образом, набор интенсивностей только с двух слоевых линий при визуальной их оценке не позволяет решить вопрос однозначно и поэтому на рис. 1—3 и в табл. 1 каждая занятая позиция обозначена символом того атома, кото-

рый играет основную роль в создании  $Z_{эф}$  соответствующего «усредненного атома».

На рис. 3 показан мотив заселения октаэдров в лентах различными катионами. В каждой из четырех бесконечных колонок ленты октаэдры сцепляются общими (горизонтальными) ребрами. В наружных колонках ленты чередуются Zr- и Ca-октаэдры, во внутренних — (Fe, Mn)- и Na-октаэдры, причем (Fe, Mn)-октаэдры из соседних колонок соединены в пары с общим ребром. Подобные колонки из октаэдров характерны для ряда расшифрованных в последние годы структур. Вдоль колонки обычно чередуются крупный октаэдр со средним, и соответствующий двум октаэдрам период повторяемости составляет в ловените  $7,14 \text{ \AA}$ , в сидозерите  $7,10 \text{ \AA}$ , в куспидине, где оба октаэдра заселены крупными Ca,  $7,53 \text{ \AA}$ .

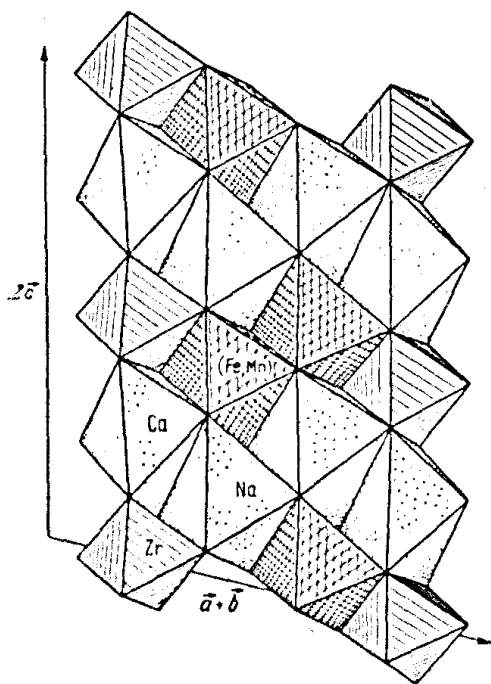


Рис. 3. Заселение октаэдров ленты различными катионами

Расстояния Si—O в диортогруппе не выходят из пределов  $1,55 - 1,67 \text{ \AA}$ ; в Zr-октаэдре 5 расстояний Zr—O  $1,99 - 2,05 \text{ \AA}$ , шестое  $2,19 \text{ \AA}$ ; в (Fe, Mn)-октаэдре:  $2,07 - 2,31 \text{ \AA}$ ; все 12 расстояний катион—анион в Na- и Ca-октаэдрах в пределах  $2,10 - 2,62 \text{ \AA}$ .

Исходя из кристаллической структуры ловенита и склоняясь к первому из двух разобранных выше вариантов размещения катионов, мы предлагаем развернутую химическую формулу его писать в виде:  $\text{Na}_{0,97}(\text{Ca}_{0,70}\text{Na}_{0,26})(\text{Fe}_{0,31}\text{Nb}_{0,09}\text{Mn}_{0,33}\text{Ca}_{0,24})(\text{Zr}_{0,73}\text{Ti}_{0,26})\text{O}(\text{F}, \text{OH})[\text{Si}_2\text{O}_7]$  с островами (незосиликат)  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Восьмой O не входит в кремнекислородный радикал, т. е. играет роль, аналогичную девятому аниону (F, OH). При пересчете химического анализа в <sup>(3)</sup> исходными были два атома Si, и незначительный дефицит катионов может быть объяснен неучетом избыточного  $\text{SiO}_2$ . Скопление в одной позиции наряду с Fe, Nb, Mn также  $\sim 24\%$  крупных катионов Ca искажает структуру, и это, вероятно, находит отражение в константах температурного фактора, которые были получены на заключительном этапе при сравнении экспериментальных и вычисленных интенсивностей. Для проекции  $\sigma(x, y)$  вдоль осей как диортогрупп, так и колонок из октаэдров  $B$  равно  $0,87 \text{ \AA}^2$ , тогда как для  $\sigma(x, z)$   $B = 1,35 \text{ \AA}^2$ . Легко себе представить, что весьма значительное увеличение константы во втором случае создается добавочными к тепловым колебаниям статическими беспорядочными смещениями атомов (с существенно различными радиусами) вдоль колонок из октаэдров.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступило  
7 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950, стр. 719. <sup>2</sup> H. Strunz, Mineralogische Tabellen, 1957, S. 273. <sup>3</sup> Е. И. Семенов, М. Е. Казакова, В. И. Симонов, Зап. Всесоюз. мин. общ., 87, № 5, 590 (1958). <sup>4</sup> В. И. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллография, 4, в. 2, 163 (1959). <sup>5</sup> Х. С. Мамедов, В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 126, № 2, 379 (1959). <sup>6</sup> Р. Ф. Смирнова, И. М. Руманова, Н. В. Белов, Зап. Всесоюз. мин. общ., 84, № 2, 159 (1955). <sup>7</sup> В. И. Симонов, Кристаллография, 4, в. 3, 302 (1959). <sup>8</sup> Н. В. Белов, Мин. сборн. Львовск. геол. общ., № 13, 23 (1959). <sup>9</sup> Н. В. Белов, В. И. Симонов, ДАН, 125, № 4, 888 (1959).