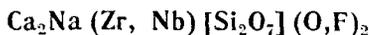
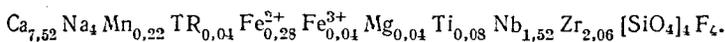


Р. П. ШИБАЕВА, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВЕЛЕРИТА



В минералогических справочниках (¹, ²) велерит вместе с ловенитом составляют целую группу цирконо(титано)силикатов. Госснер и Краус уже в 1933 г. (³) 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 (⁴) может быть выражен формулой:



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

Экспериментальный рентгенографический материал получен с кристаллов размером $\sim 0,2 \times 0,2 \times 0,3$ мм³ 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 (³).

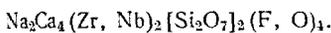
Закономерные погасания фиксации фиксировали только винтовую ось 2_1 вдоль y , и потому возможными пространственными группами были $P2_1$ и $P2_1/m$. Положительный результат испытания на пьезоэффект, а также статистика интенсивностей (⁵) заставили принять для велерита нецентросимметричную пространственную группу $P2_1$. С самого начала структурного исследования мы предполагали, согласно (⁶), аналогию структурного мотива велерита с ранее установленным мотивом для кюспидина (⁷) и ловенита (⁸), 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 (⁹). По наружным максимумам (⁹) 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 -функции 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-

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) ₁	0,345	0,306	0,548	17	O ₅ ^I	0,665	0,512	0,086
2	(Zr, Nb) ₂	0,428	0,065	0,493					
3	Ca ₁	0,345	0,306	0,031	18	O ₆ ^I	0,600	0,512	0,650
4	Ca ₂	0,152	0,696	0,200					
5	Ca ₃	0,369	0,931	0,363	19	O ₇ ^I	0,233	0,385	0,250
6	Ca ₄	0,152	0,696	0,690					
7	Na ₁	0,128	0,065	0,682	20	O ₈ ^I	0,227	0,383	0,696
8	Na ₂	0,369	0,925	0,055					
9	Si ₁ ^I	0,063	0,384	0,185	21	O ₃ ^{II}	0,461	0,480	0,625
10	Si ₂ ^I	0,083	0,375	0,630	22	O ₄ ^{II}	0,460	0,480	0,117
11	Si ₃ ^{II}	0,433	0,618	0,645	23	O ₅ ^{II}	0,460	0,244	0,392
12	Si ₄ ^{II}	0,433	0,639	0,059	24	O ₆ ^{II}	0,457	0,240	0,796
13	O ₁ ^I	0,033	0,377	0,386	25	O ₇ ^{II}	0,290	0,667	0,509
14	O ₂ ^{II}	0,433	0,624	0,848					
15	O ₃ ^I	0,005	0,252	0,089	26	O ₈ ^{II}	0,280	0,667	0,043
16	O ₄ ^I	0,001	0,257	0,645	27	O ₉	0,225	0,150	0,975
					28	O ₁₀	0,250	0,100	0,467
					29	O ₁₁	0,223	0,894	0,721
					30	O ₁₂	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 (^{7,8}), 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.

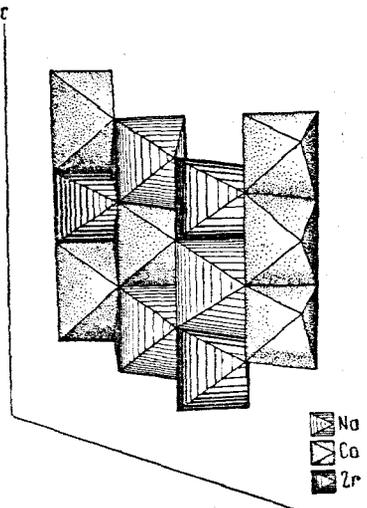
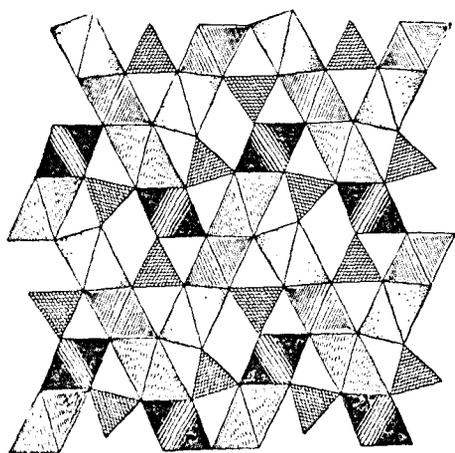


Рис. 3. Распределение катионов в основном мотиве из октаэдров

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) ⁽¹²⁾ 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)

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

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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