что длины связей катион — кислород в октаэдрах структуры смарагдита заметно больше, чем у каринтина, хотя атомное заполнение почти одинаково. Небольшое несовпадение размеров полиздров М4 и А обеих структур не может оказать существенного влияния на величину ячейки. Не сказывается на ней и то, что тетраэдр T2 у смарагдита не-много больше, чем у каринтина. Как показано в [1, 2], замещение Si на Al в тетраэдрах практически не влияет на параметры ячейки.

Таким образом, структуры смарагдита и каринтина значительно отличаются друг от друга по величине параметров а, b и объема ячейки, длинам индивидуальных и средних связей катион — кислород в октаэдрах и тетраэдрах М1, М2, М3, Т1 и Т2, внутрикристаллическому распределению тетраэдрических и октаэдрических катионов. Это различие не связано с химическим составом двух амфиболов, но может быть объяснено генетическими особенностями их образования, главным образом, — режимом давления и температуры. Если каринтин образовался в условиях высокого давления эклогитовой фации, то смарагдит, очевидно, относится к минералам умеренного давления.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. Литвин А. Л., Никитина Л. П. В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 5. Киев, «Наукова думка», 1972. 2. Литвин А. Л. Кальциевые амфиболы. Киев, «Наукова думка», 1973. 3. Литвин А. Л. и др. — В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 7. Киев,
- «Наукова думка, 1973.
- «Наукова думка, 1973.
  4. Литвин А. Л., Егорова Л. Н., Петрунина А. Л. В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 8. Киев, «Наукова думка», 1974.
  5. Литвин А. Л., Мичник Т. Л., Петрунина А. А. В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 6. Киев, «Наукова думка», 1974.
  6. Удовкина Н. Г. Эклогиты Полярного Урала. М., «Наука», 1971.
  7. Раріке J. J., Ross M., Clark J. R. Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, 2, 117 122.
- 117-136.
- Kitamura M., Tokonami M. The science reports of the Tohocu Univer., Third series (Mineralogy, Petrology and economic Geology), 1971, 2, 11, 125.

Институт геофизики и геохимии минералов АН УССР, г. Киев Институт геологии рудных месторождений петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, г. Москва

## Поступила в редколлегию в декабре 1973 г.

# РАСШИФРОВКА НЕПРЕРЫВНОЙ ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА Na, Zr-ДИОРТОСИЛИКАТА Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ПАРАКЕЛДЫШИТА) методом векторных подсистем

# Р. Г. СИЗОВА, Э. А. КУЗЬМИН, В. В. ИЛЮХИН

Метод векторных подсистем в классическом варианте [1-3] был успешно применен при расшифровке функции Патерсона сложного триклинного минерала тинаксита [4, 5] со 195 координатными параметрами. На основании анализа трехмерной функции Патерсона тинаксита, представленной в псевдоточечном приближении, в три этапа - через векторную подсистему нараллеленипеда, авторы [5] пришли к основной системе.

Для метода векторных подсистем несущественно, в каком виде представлена функция Патерсона: в точечном или в непрерывном [1-5] Действительно, если непрерывную функцию электронной плотности представим [6-10] в виде совокупности дискретных атомов:

$$\varrho(r) = \Sigma \varrho_n(r_h), \tag{1}$$

то соответствующую функцию Патерсона легко записать как

$$P(r) = \sum_{ll' kk'} \sum_{kk'} P_{il'}(r_{kk'}), \qquad (2)$$

где  $P_{ii}'(r_{hh}') = \int \rho_l(r_k) \rho_l'(r_k') dr$  и  $r_{hh}' = r_h' - r_h *$ . Выберем в P(r) ка-

кой-то произвольный максимум кратности  $n_1$  с радиус-вектором  $r_{n_1}$  и перейдем к векторной подсистеме первого порядка (в. пс.)<sub>1</sub> путем построения функции минимализации  $M_3 = M\{M_2(I)[M_2(I)]\}$ . На карте  $M_3$ должны остаться лишь максимумы  $P_{2n_1-1,2n_1}(r_{2n_1-1,2n_1}) + n_1(n_1-1) \times$ 





Рис. 1. Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Трехмерная функция Патерсона в точечном виде. Каждый максимум характеризуется двумя цифрами:

Рис. 2. Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. M<sub>3</sub> (I). Начало координат перенесено в максимум 407,56 конец вектора I. Выделен вектор сдвига II.

 $\times \Sigma\Sigma p_{em}(r_{em})$ ; последние — это правые концы линеек, параллельных вектору  $r_{n_1}$ . Они связаны попарно центром симметрии на конце радиусвектора  $r_{n_1}$ \*\*. Так как векторная подсистема (в. пс.) имеет центр симметрии, то ее можно принять за новую векторную систему — P'(r) с тривнальным пиком  $p_{2n,-1,2n_1}$  и максимумами  $p_{em}$ . К этой новой функции Патерсона можно применить все те же самые методики расшифровки, что и для исходной P(r), т. е. можно перейти к векторным подсистемам второго и следующих порядков, пока очередная векторная подсистема не будет состоять из одного максимума.

Моделью для проверки этого алгоритма векторных подсистем послужила непрерывная функция Патерсона *P*(*uvw*) синтетического Na, Zr-диортосиликата Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [11, 12]. Монокристаллы этого соединения были получены в Уральском политехническом институте [11] и оказались тождественными хорошо раскристаллизованным зернам минерала, найденного в Ловозерском щелочном массиве [12].

По данным рентгенографического исследования [13], цирконосиликат натрия относится к триклинной сингонии. В приведенной, по Б. Н. Делоне [14], ячейке: a = 6,66 Å, b = 8,83 Å, c = 5,42 A,  $a = 92^{\circ}45'$ ,  $\beta = = 94^{\circ}15'$ ,  $\gamma = 72^{\circ}20'$  — содержатся две единицы Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> \*\*\*.

Трехмерная функция Патерсона P(uvw)  $K_{\alpha}$ -излучение рассчитана по 600 ненулевым отражениям hk0—hk3 (КФОР, Мо  $K_{\alpha}$ -излучение max  $\frac{Sm0}{\lambda} = 1,1$  A<sup>-1</sup>) (рис. 1). Ее расшифровку можно представить в виде следующей схемы (на каждом этапе рассчитывалась функция минимализации по программе «Кристалл»):

1. Вектором сдвига двух копий P(uvw) был выбран вектор I (рис. 1) до самого сильного максимума 407,56, и затем была построена функция  $M_2(I)$ . На этот же вектор были сдвинуты копии  $M_2(I)$  при по-

первая — мощность пика в относительной шкале, вторая — высота в сотых долях оси с ячейки. Выделен вектор сдвига I.

<sup>\*</sup> Все обозначения даны по [6].

<sup>\*\*</sup> См. [8, 9].

<sup>\*\*\*</sup> Структура определена по двумерным данным в [13].

строении  $M_3 = M\{M_2(I) | M_2(I) \}$ , которая и представляет собой векторную подсистему, отвечающую отрезкам, равным и параллельным вектору I.

2. Переносим начало координат на карте  $M_3(I)$  в конец вектора Iи принимаем результирующее распределение максимумов. т. е. векторную подсистему (в. пс.), за новую функцию Патерсона P'(uvw)(рис. 2).

3. Выбираем в новой межатомной функции в качестве вектора сдвига II снова вектор до самого сильного максимума в P'(uvw) = пика 132.46. Строим по этому вектору функцию  $M_3' = M\{M_2'(II)[M_2'(II)]\}$ .

4. На результирующей  $M_3'(II)$  остается лишь одна точка 132.46. Следовательно, вектор II в P'(uvw) можно принять единичным и, таким образом, в основной подсистеме, отвечающей новой функции Патерсона Р' (иоw), имеется только один отрезок, равный и параллельный вектору И.

5. От обоих концов этого отрезка откладываем вектора, обратные вектору І, и тем самым восстанавливаем параллелограмм, построенный на векторах I и II. Поскольку выбор начала в кристаллах триклинной сингонии произволен (расшифровка ведется в ацентричном варианте), то одну вершину параллелограмма помещаем в начало и залаем весь параллелограмм радиус-векторами остальных трех вершин:

$$r_I, r_{II} \lor r_d = r_I + r_{II}.$$

6. Строим функцию минимализации  $M_4 = M_2(r_1) + M_2(r_{11}) + M_2(r_d)$ . На ней должны выделиться две копии структуры: прямая и инвертированная (поскольку у параллелограмма имеется собственный центр инверсии); при этом максимумы в вершинах параллелограмма общие для обеих копий [15].

7. Чтобы лерейти к единственной копии структуры, добавляем к параллелограмму — выделяющему многоугольнику — любую из двух связанных его центром точек --- максимумов на копиях основной системы, например 76,96. Строим систему  $M_5 = M_4 + M_2(r_{76})$ . На ней и последующих синтезах  $\rho(xyz)$  выделяются все атомы структуры.

8. Выполненная расшифровка функции Патерсона полностью подтвердила прежнюю модель [13]. Координаты атомов (при R=0,094) и полное описание структуры приведены в [16].

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Кузьмин Э. А., Илюхин В. В., Белов Н. В. Журн. структ. химин, 1971, 12, № 4.

- 2. Кузьмин Э. А. и др. ДАН СССР, 1972, 206, № 2, 343. 3. Кузьмин Э. А. и др. ДАН СССР, 1973, 209, № 2. 4. Кузьмин Э. А. и др. ДАН СССР, 1973, 207, № 3. 5. Кузьмин Э. А. и др. В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 7. Киев. «Наукова думка», 1973.
- 6. Борисов С. В. и др. В кн.: Проблемы кристаллогии. М., Изд-во МГУ, 1971. 7. Жидков Н. П. и др. Сообщ. АН ГрузССР, 1972, 66, № 1.
- 8. Кузьмин Э. А. и др. Журн. структ. хим., 1971, 12, № 3. 9. Кузьмин Э. А. и др. ДАН СССР, 1973, 209, № 4, 842. 10. Симонов В. И. Кристаллография, 1965, 10, № 2, 155.
- 11. Полежаев Ю. М. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1966, 9, № 2, 167.

- Хомяков А. П. и др. ДАН СССР, 1969, 189, № 1, 166.
   Воронков А. А. и др. Журн. структ. хим., 1970, 11, № 5, 932.
   Вајаshov V. Acta cryst., 1956, 9, 319.
   Кузьмин Э. А. и др. ДАН СССР, 1972, 205, № 2.
   Воронков А. А. и др. В кн.: Структура и свойства кристаллов. Владимир, Истара Варини Ба. И др. В кн.: Структура и свойства кристаллов. Владимир, Изд-во Владимирск. пед. ин-та, 1973.

Институт кристаллографии АН СССР, г. Москва

Поступила в редколлегию в феврале 1974 г.