

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. А. ПЯТЕНКО, Г. Б. БОКИЙ и академик Н. В. БЕЛОВ

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
СТРУКТУРЫ ЧКАЛОВИТА

Чкаловит  $\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$  — редкий минерал, приуроченный к щелочным пегматитам Кольского полуострова. Открытый в 1936 г. В. И. Герасимовским, он был назван в честь В. П. Чкалова. Систематическое рентгеноструктурное исследование чкаловита не производилось; в литературе имеется лишь указание на (установленную рентгенометрически) принадлежность минерала к ромбической сингонии (1).

Минерал не встречается в виде ограненных кристаллов, и поэтому при нашем рентгенометрическом исследовании использовались совершенно прозрачные обломки по возможности изометричной формы; размер зерен 0,3—0,4 мм в поперечнике. Юстировка кристаллических обломков была целиком проведена при помощи «рентгеновской гониометрии», по М. М. Уманскому и С. С. Квитка, — метода юстировки неограниченных или плохо ограниченных кристаллов по лауэграммам (2). Размеры элементарной ячейки минерала определены по рентгенограммам качания и уточнены по дальним отражениям на развертках нулевых слоевых линий; излучение  $K_\alpha\text{Fe}$ ,  $K_\alpha\text{Cu}$  и  $K_\alpha\text{Mo}$ . Чкаловит оказался ромбическим минералом (класс Лауэ  $D_2$  —  $mmm$ ), но псевдотетрагональным: две его оси одинаковы в пределах ошибки опыта,  $a=21,1\pm 0,1$  Å,  $b=21,1\pm 0,1$  Å и  $c=6,87\pm 0,03$  Å. Из снимков качания вокруг диагоналей граней вытекала центрированность всех граней ортогональной ячейки ( $F$ -решетка). По удельному весу минерала 2,66 установлено число единиц  $\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$  в этой ячейке, равное 24.

В камере «фотографирования обратной решетки» (КФОР) на  $\text{Mo}$ -излучении были получены развертки слоевых линий: нулевая, 1-я, 2-я, 3-я и 4-я при вращении вокруг оси  $c$ , а также нулевая — 3-я, вращение вокруг  $a$ . Систематические погасания в дифракционной картине однозначно определили федоровскую группу чкаловита как  $C_{2v}^{10}$  в установке  $F2dd$  (3); группа — без центра симметрии (ромбическая гемиморфия), и поэтому численно равные оси  $a$  и  $b$  оказались топологически различны: только вдоль первой в структуре проходят оси второго порядка, и это направление является полярным. Плоскость наилучшей спайности чкаловита совпадает с (100), т. е. перпендикулярна к  $a$  — полярной 2-ной оси.

Интенсивности отражений оценивались при помощи шкалы почернений из 35 марок. Из величин интенсивностей с учетом факторов Лоренца и поляризационного были получены структурные факторы  $|F_{hkl}|^2$  для 880 нетождественных рефлексов. Так как максимальный размер образцов не превышал 0,4 мм, поправка на поглощение не вводилась. Приведение величин  $|F_{hkl}|^2$  к единой (относительной) шкале было осуществлено при помощи боковых разверток (вращение вокруг оси  $a$ ) и снимков качания вокруг  $c$ .

Нецентросимметричность структуры чкаловита, большое число атомов в ячейке при отсутствии тяжелых явились серьезным препятствием для исследования. Весьма существенным, однако, было облегчающее обстоятельство. Условие четности сумм  $k+l$  для отражений  $0kl$  могло быть детализировано при разбивке всех рефлексов  $0kl$  на группы:  $k+l=4n$  и  $k+l=$

$=4n+2$ . Если бы на развертке  $0kl$  присутствовали лишь рефлексы с условием  $k+l=4n$ , то мы имели бы дело с центросимметричной группой  $D_{2h}^{24} = Fddd$ , так как остальные законы погасаний у групп  $C_{2v}^{10}$  и  $D_{2h}^{24}$  одинаковы<sup>(3)</sup>. На развертке  $0kl$  все рефлексы с  $k+l=4n+2$  были относительно слабыми, и поэтому в наиболее существенных чертах структура чкаловита должна быть центросимметричной с группой  $D_{2h}^{24}$ . Приняв как первое приближение, что расположение атомов в структуре близко к центросимметричному, при дальнейшем исследовании можно было интересоваться не фазами структурных амплитуд, а только их знаками.

Из-за систематически низких значений единичных структурных амплитуд с  $h+k+l=4n+2$  пришлось отказаться от попытки прямого определения знаков амплитуд при помощи статистических равенств (по методу сопоставлений И. М. Румановой<sup>(4)</sup>), и мы могли исходить лишь из диаграмм межatomных расстояний (паттерсоновских). Первый же синтез  $P(uv)$  — проекция  $xy$  диаграммы межatomных векторов — привел к неожиданному результату: вместо многих мешающих друг другу пиков (в ячейке 48 атомов Si и 48 Na) на проекции имелось лишь небольшое число резких максимумов. Это нельзя было объяснить только наложением межatomных векторов в силу симметрии плоской группы, и естественным было предположение, что более «тяжелые» атомы (Si, Na) располагаются по высоко симметричному мотиву с собственной симметрией, значительно превышающей симметрию  $Fddd$  и поэтому создающей многократные наложения межatomных векторов и, в первую очередь, векторов Si—Si. Прямая расшифровка паттерсоновской диаграммы все же оставалась затруднительной по той причине, что в образовании каждого из пиков заведомо участвовали векторы между независимыми атомами.

То единство принципов строения силикатов, которое было вскрыто в результате работ зарубежных и советских авторов, делало естественным обращение к известным структурам силикатов в поисках кристаллохимических аналогий, причем наибольшее внимание было уделено каркасным силикатам. Большая вероятность трехмерной вязи из тетраэдров  $SiO_4$  и  $BeO_4$  в структуре чкаловита следует прежде всего из формулы этого минерала ( $Na_2BeSi_2O_6$ ): объединив Si с Be, мы приходим к  $(Si+Be):O=1:2$ , аналогично тому как в каркасных алюмосиликатах всегда  $(Si+Al):O=1:2$ . Другим указанием на каркасное строение чкаловита является большое сходство его физических (включая оптические) свойств с физическими свойствами представителей группы алюмосиликатов.

Предполагая, таким образом, каркасное строение чкаловита и учитывая результаты синтеза  $P(uv)$ , был произведен кристаллохимический анализ высокосимметричных каркасных структур, одним из результатов которого было обнаружение исключительно простого соотношения между размерами  $a, b$  и  $c$  ячейки чкаловита и ребром элементарного куба ( $a=7,16 \text{ kX}$ )  $\beta$ -кристобалита:  $a_{чк} = b_{чк} \approx 3a_{кр}$  и  $c_{чк} \approx a_{кр}$ . Тот высокосимметричный мотив, который должен (согласно паттерсоновской проекции) лежать в основе строения чкаловита, таким образом, весьма вероятно, был кристобалитовый, фигурирующий во всех кристаллохимических главах курсов минералогии. Близость объемов на 1 атом кислорода в структурах чкаловита и  $\beta$ -кристобалита ( $21,2—22,5 \text{ \AA}^3$ ) подтвердила существенное значение аналогии, проводимой между этими двумя минералами.

Структурная близость — сходство основных деталей — чкаловита и  $\beta$ -кристобалита полностью подтвердилась в результате подробного анализа проекции  $P(vw)$  и разрезов  $P(uv0)$  и  $P(uv^1/4)$ : все сколь-либо значительные максимумы указанных  $P$ -функций получили удовлетворительное объяснение, если принять, что атомы Si (и Be) в чкаловите располагаются (приближенно) по «алмазному» закону ячейки кристобалита, повторенной  $3 \times 3 = 9$  раз, ионы же  $Na^+$  находятся в центрах лавесовских полиэдров, создающих вторую алмазную решетку в структурах, подобных  $\beta$ -кристобалиту (см. рис. 1). Таким образом, структура чкаловита оказалась «произ-

водной» от структуры высокотемпературного кристаллита, причем сохранение в чкаловите «алмазных» плоскостей  $d$  кристаллита ( $O_h^7-Fd\bar{3}m$ ), в согласии с М. Бюргером и Н. В. Беловым<sup>(6,9)</sup>, повлекло за собой необходимость устроения соответствующих ( $a$  и  $b$ ) периодов идентичности по сравнению с ячейкой кристаллита. Само разрешение структуры чкаловита тем

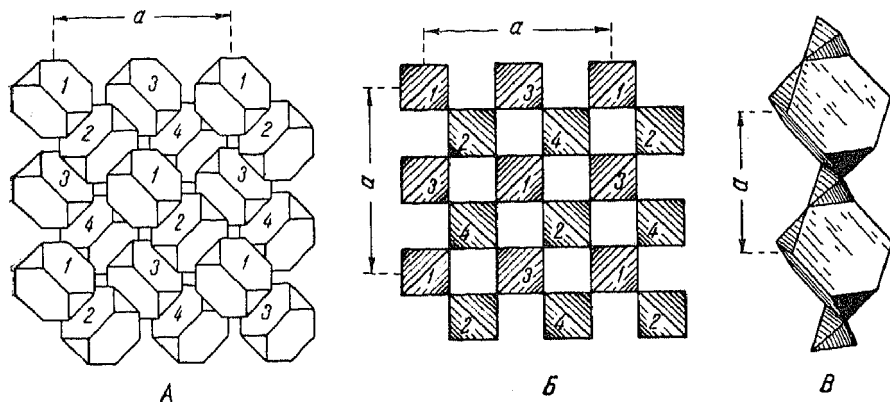


Рис. 1. Структура высокотемпературного кристаллита. А — укладка («алмазная») из пустующих лавесовских полиэдров двух ориентаций на 4 уровнях (1, 2, 3, 4). Для ясности каждый полиэдр значительно сжат, чтобы выступили полиэдры с нижних уровней. На самом деле у полиэдра 2 наклонная 6-угольная грань является общей с полиэдром 1, и, следовательно, полиэдр 2 в неискаженной проекции полностью перекрыт. Б — непрерывный каркас (вязь) из Si-тетраэдров на 4 высотах. Каждый тетраэдр расположен над имеющим тот же номер лавесовским полиэдром из рис. 1А. В — три Si-тетраэдра и 2 лавесовских полиэдра вдоль одного из ребер элементарного куба

самым в основном свелось к определению мотивов, по которым в девятикратной ячейке структуры кристаллита происходит замещение  $1/3$  атомов Si на Be и заполнение атомами Na  $2/3$  общего числа лавесовских полиэдров, пустующих в структуре кристаллита.

В результате подробного кристаллогеометрического анализа была получена наиболее вероятная модель размещения атомов Si, Na и Be в структуре. На основании вытекающих из сопоставления со структурой кристаллита идеальных координат более «тяжелых» атомов Si и Na были определены знаки  $F_{hko}$  (120 величин) и затем проведен ряд последовательных приближений Фурье — проекции электронной плотности при луче зрения вдоль короткой оси  $c$ . По этим синтезам удалось определить координаты  $x$  и  $y$  атомов Si и Na в рамках группы  $Fddd$ ; координаты  $z$  были определены ранее при анализе диаграмм межатомных векторов. Установленное размещение атомов Si и Na в ячейке хорошо согласовалось с пиками на паттерсоновских проекциях и разрезах. Не имея возможности определить координаты атомов кислорода из соответственных нечетких пиков на проекциях электронной плотности, мы обратились к геометрическому анализу и интенсивностям отражений под малыми углами  $\theta$ , в результате был найден наиболее подходящий вариант размещения атомов O в ячейке; одновременно тот же анализ показал, что некоторые межатомные расстояния в полученной centrosymmetric структуре оказываются заниженными и что в рамках группы

Таблица 1

Атомы	$x$	$y$	$z$
Be <sub>I</sub> (8)	0	0	0
Be <sub>II</sub> (16)	0	0,33	0
Si <sub>I</sub> (16)	0,346	0	0
Si <sub>II</sub> (32)	0,071	0,093	0,25
Na <sub>I</sub> (16)	0,154	0	0
Na <sub>II</sub> (32)	0,071	0,093	0,75
O <sub>I</sub> (16)	0,125	0,125	0,125
O <sub>II</sub> (32)	0,04	0,03	0,16
O <sub>III</sub> (32)	0,03	0,13	0,37
O <sub>IV</sub> (32)	0,13	0,06	0,37
O <sub>V</sub> (32)	0,20	0,04	0,66

$D_{2h}^{24}$  невозможно добиться улучшения координат, не впадая в противоречие с данными эксперимента. Полученные результаты указали, таким образом, на обязательность снижения симметрии структуры, однако от определения более точных нецентросимметричных координат в рамках группы  $C_{2v}^{10}$  пришлось отказаться. В табл. 1 приводятся (идеализированные) координаты атомов в структуре чкаловита (центросимметричное приближение — группа  $D_{2h}^{24} - Fddd$ ).

Удовлетворительная сходимость экспериментальных и расчетных значений  $F_{hh0}$  и  $F_{hh2}$  (до  $\sin \theta/\lambda = 0,45$ ) подтвердила правильность определения основных черт структуры, которую можно описать следующим образом. Структура чкаловита является производной от структуры  $\beta$ -кристобалита (рис. 1). Заполнение  $2/3$  общего числа лавесовских полиэдров атомами Na, замещение  $1/3$  атомов Si на Be обуславливают утроение периодов  $a$  и  $b$  чкаловита по сравнению с ребром элементарной ячейки  $\beta$ -кристобалита и одновременно вызывают небольшие отклонения координат всех атомов от идеальных. Центры пустых несколько искаженных лавесовских полиэдров сосредоточены в 4 плоскостях, пересекающих ячейку  $\parallel (100)$ ; в этих же плоскостях располагаются все атомы Be (рис. 2). Таким образом, «пустые» слои  $\parallel (100)$  разбивают структуру на пакеты с более плотным заполнением внутри последних. Силы внутри «пустых» слоев (связи Be—O) слабее, чем силы внутри пакетов (связи Si—O и Na—O), что и определяет среднюю по качеству спайность чкаловита параллельно (100). Как атомы Si, так и Be находятся в тетраэдрах, образующих непрерывную вязь, подобную вязи

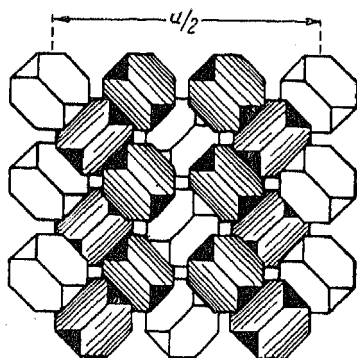


Рис. 2. Структура чкаловита. Проекция при луче зрения, параллельном оси  $c$ . Показаны лишь лавесовские полиэдры. В заштрихованных располагаются катионы Na, светлые пустуют, над первыми располагаются Si-тетраэдры, над вторыми Be-тетраэдры. Трансляционное повторение мотива вдоль оси  $a$  и  $b$  имеет место на 13-м слое из полиэдров

из Si-тетраэдров в  $\beta$ -кристобалите. Попадание Na в лавесовские полиэдры делает его координационное число равным 12, однако указанные искажения идеального кристобалитового мотива должны уменьшить это координационное число до 10—8.

Делая ударение на одинаковой роли атомов Si и Be в непрерывном каркасе (вязи) из тетраэдров, мы должны формулу чкаловита записывать в виде  $Na_2[BeSi_2O_6]$ .

Поступило  
22 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Герасимовский, ДАН, 22, № 5, 263 (1939). <sup>2</sup> М. М. Уманский, С. С. Квитка, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 147 (1951). <sup>3</sup> Г. С. Жданов, В. А. Поспелов, ЖЭТФ, 15, 709 (1945). <sup>4</sup> И. М. Руманова, Тр. Инст. кристаллогр., в. 10, 57 (1954). <sup>5</sup> M. Burger, J. Chem. Phys., 15, 1 (1947). <sup>6</sup> Н. В. Белов, ДАН, 58, № 4, 645 (1947).