

ТХЦА при комнатной температуре является пространственно модулированной волновым вектором  $q = (1/3 - \delta)a^* \approx 1/4 a^*$ .

Авторы благодарят А.Д. Васильева за помощь при обработке экспериментальных данных.

Институт физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Академии наук СССР,  
Красноярск

Поступило  
21 IV 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Janner A., Janssen T. — Phys. Rev., 1977, vol. B15, p. 643. 2. Belobrova I.A., Moskalev A.K., Bizikina N.V. et al. — Solid State Commun., 1980, vol. 33, p. 1101. 3. Mikhail I. — Acta crystallogr., 1980, vol. B36, p. 2126. 4. Aleksandrova I.P. — Ferroelectrics, 1980, vol. 22, p. 135. 5. Iizumi M., Axe I.D., Shirane G., Shimaoka K. — Phys. Rev., 1976, vol. B15, p. 4392. 6. Schlemper E.O., Hamilton W.C. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 12, p. 4198. 7. Мисюль С.В., Круглик А.И., Симонов М.А. — Кристаллография, 1980. 25, p. 473.

УДК 548.736.6.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г.Д. ИЛЮШИН, А.А. ВОРОНКОВ, В.В. ИЛЮХИН, Н.Н. НЕВСКИЙ,  
академик Н.В. БЕЛОВ

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНОГО МОНОКЛИННОГО КАТАПЛЕИТА $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Структурная модель катаплеита, предложенная еще на заре развития\* рентгеновского анализа [1], просуществовала без изменения до наших дней и прочно вошла в кристаллохимическую справочную литературу [2, 3]. Она базируется на гексагональной ячейке с параметрами  $a = 7,40$  и  $c = 10,05$  Å в голоэдрической п.г.  $R6_3/mmc$ . Согласно [1] (рис. 1) в центрах симметрии на осях  $b_3$  располагаются Zr-октаэдры, на осях  $3 -$  кольца  $\text{Si}_3\text{O}_9$ , над и под кольцами на осях  $3$  размещаются Na-девятивершинники. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  статистически (на  $2/3$ ) занимают 4 из 6 возможных положений на осях  $2$ .

При всей логичности описанная модель давно требовала проверки из-за противоречивости имеющихся сведений о симметрии катаплеита. По одним минералогическим данным [4] в природе существуют и одноосная (гексагональная) и двuosная (моноклинная) формы минерала, тогда как по другим [2, 5] катаплеит псевдогексагонален и в одноосное состояние переходит только после нагревания до  $140^\circ\text{C}$ . На возможность искажения гексагональной решетки катаплеита было указано и в первых публикациях Б.К. Бруновского [1, 6]. Предположение о существовании не менее двух полиморфных модификаций минерала потребовало уточнения соответствующих кристаллических построек. В настоящей работе изучена бесцветная, прозрачная разновидность минерала (Кольский п-ов).

Были использованы монокристалльные зерна минерала из эталонной коллекции Р.П. Тихоненковой (ИМГРЭ). Их предварительное изучение фотометодом показало, что приведенные выше параметры, а также симметрия отражают лишь псевдоячейку. Прецизионные измерения на автодифрактометре "Энраф-Нониус"

\* В расшифровке участвовал Дж.Д. Бернал.

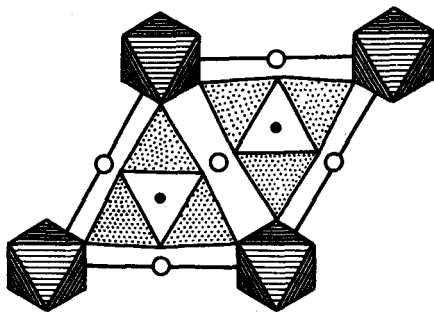


Рис. 1. Псевдогексагональный фрагмент структуры катаплеита. Светлые кружки – позиция на осях 2 ( $H_2O$  по [1]), черные – позиции на осях 3 ( $Na$  по [1])

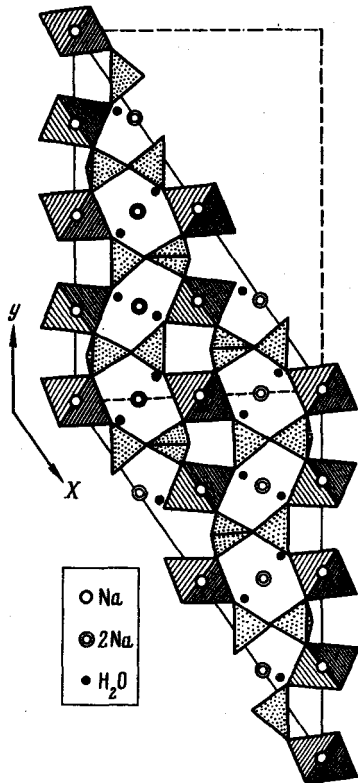


Рис. 2. Проекция структуры катаплеита на плоскость (001)

выявили моноклинную бокоцентрированную ячейку с параметрами:  $a = 23,917(2)$ ,  $b = 20,148(2)$ ,  $c = 7,432(1)$  Å,  $\gamma = 147,46^\circ(1)$ ,  $V = 1926$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . Связь гексагональной ячейки [1] с моноклинной дается матрицей перехода  $1\bar{1}2/00\bar{2}/110$ . Экспериментальный материал  $3014I(hkl) > 3\sigma(I)$ ,  $(-33 \leq h \leq 33, -28 \leq k \leq 28, 0 \leq l \leq 10)$  был получен от сферического образца  $R = 0,02$  см.

После усреднения эквивалентных отражений рабочий массив составил 1589 независимых рефлексов. Систематические погасания указывали на рентгеновскую группу  $2/mB -/b$ , содержащую две пространственных: голоэдрическую  $B2/b$  и ацентричную  $Bb$ . Расшифровка произведена в рамках первой. Положения более тяжелых Zr и Si определены из патерсоновской  $P(uvw)$ , а остальных атомов – из серии синтезов электронной плотности. На этом этапе было установлено наличие в независимой части элементарной ячейки 21 атома: два Zr в частных положениях – в центре симметрии и на оси 2, три Si в общих положениях, пять Na – один в общем и четыре в частных положениях, 11 атомов O в общих положениях – два из этих O были в дальнейшем приняты за молекулы  $H_2O$ .

Идентификация сортов атомов осуществлялась с учетом кристаллохимических соображений по соотношению высот пиков  $\rho(x, y, z)$ . Однако при полном заселении атомами позиций в элементарной ячейке построенная модель оказывается не электронейтральной. Уточнение кратностей  $\mu$  атомов модели по малоугловому массиву  $|F(hkl)|$  показало что позиции Na заселены лишь на  $2/3$ . Тем самым твердо фиксированная химическая формула минерала и структурная расшифровка подтверждают друг друга. Уточнение модели структуры м.н.к. закончено при  $R = 0,033$  в анизотропном приближении. Соответствующие значения координат атомов

Таблица 1.

Na<sub>4</sub>ZrSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Координаты атомов

Атом	x/a	y/b	z/c
Zr <sub>1</sub>	0	0	0
Zr <sub>2</sub>	0	0,2500	0,0074 (1)
Si <sub>1</sub>	0,0976 (1)	0,2221 (1)	0,2996 (2)
Si <sub>2</sub>	0,0995 (1)	0,2252 (1)	0,7077 (2)
Si <sub>3</sub>	0,1972 (0)	0,5723 (1)	0,9985 (2)
Na <sub>1</sub>	0	0	0,5000
Na <sub>2</sub>	0,2500	0	0,2500
Na <sub>3</sub>	0,2500	0	0,7500
Na <sub>4</sub>	0	0,2500	0,5059 (9)
Na <sub>5</sub>	0,2531 (4)	0,2550 (5)	0,7568 (6)
O <sub>1</sub>	0,3661 (3)	0,9233 (3)	0,4912 (7)
O <sub>2</sub>	0,3666 (2)	0,0586 (3)	0,5100 (7)
O <sub>3</sub>	0,0493 (2)	0,1747 (3)	0,5045 (6)
O <sub>4</sub>	0,0711 (3)	0,1285 (4)	0,8027 (6)
O <sub>5</sub>	0,0641 (3)	0,2558 (4)	0,8058 (6)
O <sub>6</sub>	0,2265 (3)	0,3544 (4)	0,6779 (5)
O <sub>7</sub>	0,0620 (3)	0,1203 (4)	0,2020 (6)
O <sub>8</sub>	0,0690 (3)	0,2625 (4)	0,2062 (6)
O <sub>9</sub>	0,2239 (3)	0,3455 (4)	0,3262 (5)
H <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	0,3315 (5)	0,0362 (6)	0,0078 (13)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,3371 (5)	0,8816 (6)	0,9908 (11)

Таблица 2.

Межатомные расстояния, Å

Zr <sub>1</sub> -O <sub>7</sub>	2,065 × 2	Si <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	1,584	Na <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	2,350 × 2
O <sub>1</sub>	2,074 × 2	O <sub>1</sub>	1,588	O <sub>3</sub>	2,591 × 2
O <sub>4</sub>	2,078 × 2	O <sub>6</sub>	1,639	O <sub>5</sub>	2,651 × 2
Zr <sub>2</sub> -O <sub>8</sub>	2,067 × 2	O <sub>9</sub>	1,651	O <sub>8</sub>	2,655 × 2
O <sub>2</sub>	2,074 × 2	Na <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,279 × 2	Na <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,327
O <sub>5</sub>	2,074 × 2	O <sub>3</sub>	2,603 × 2	H <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	2,368
Si <sub>1</sub> -O <sub>7</sub>	1,585	O <sub>7</sub>	2,629 × 2	O <sub>9</sub>	2,557
O <sub>8</sub>	1,596	O <sub>4</sub>	2,689 × 2	O <sub>1</sub>	2,598
O <sub>9</sub>	1,637	Na <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	2,275 × 2	O <sub>4</sub>	2,618
O <sub>3</sub>	1,644	O <sub>8</sub>	2,535 × 2	O <sub>6</sub>	2,628
Si <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	1,585	O <sub>5</sub>	2,694 × 2	O <sub>1</sub>	2,696
O <sub>4</sub>	1,588	O <sub>2</sub>	2,712 × 2	O <sub>7</sub>	2,700
O <sub>3</sub>	1,642	Na <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	2,368 × 2		
O <sub>6</sub>	1,648	O <sub>2</sub>	2,608 × 2		
		O <sub>8</sub>	2,610 × 2		
		O <sub>9</sub>	2,670 × 2		

Примечание. Погрешности при определении расстояния: 0,004 (Zr-O); 0,006 (Si-O); 0,008 (Na-O) Å.

Атом	<i>l</i>	<i>l<sub>p</sub></i> , Å	<i>L ai</i>	<i>L bi</i>	<i>L ci</i>	Атом	<i>l</i>	<i>l<sub>p</sub></i> , Å	<i>L ai</i>	<i>L bi</i>	<i>L ci</i>
Zr <sub>1</sub>	1	118	56°	92°	86°	O <sub>1</sub>	3	84	2°	146°	91°
	2	111	85	98	9		1	175	98	86	10
	3	90	146	9	82		2	166	20	129	80
Zr <sub>2</sub>	1	115	52	96	90	O <sub>3</sub>	3	76	108	39	87
	2	106	90	90	0		1	158	145	2	91
	3	91	142	6	90		2	97	57	92	74
Si <sub>1</sub>	1	85	119	89	63	O <sub>4</sub>	3	82	100	88	16
	2	65	43	130	47		1	180	92	71	33
	3	56	119	40	55		2	160	151	59	76
Si <sub>2</sub>	1	89	53	96	70	O <sub>5</sub>	3	78	61	143	61
	2	69	139	9	94		1	176	77	72	73
	3	52	106	83	20		2	169	67	122	32
Si <sub>3</sub>	1	80	95	85	5	O <sub>6</sub>	3	53	153	37	64
	2	68	21	127	85		1	149	29	172	84
	3	61	111	37	92		2	91	109	87	32
Na <sub>1</sub>	1	232	155	57	84	O <sub>7</sub>	3	74	69	83	59
	2	175	88	87	101		1	183	138	74	85
	3	146	115	33	98		2	160	68	120	30
Na <sub>2</sub>	1	311	158	44	69	O <sub>8</sub>	3	79	123	35	61
	2	232	79	78	44		1	185	130	77	61
	3	192	71	132	53		2	155	94	64	43
Na <sub>3</sub>	1	177	58	118	33	O <sub>9</sub>	3	90	40	151	61
	2	102	129	81	68		1	161	151	11	81
	3	18	124	30	67		2	124	104	100	47
Na <sub>4</sub>	1	197	87	60	90	H <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	3	60	65	93	44
	2	139	90	90	0		1	274	133	52	43
	3	93	177	30	90		2	240	46	113	53
Na <sub>5</sub>	1	201	100	59	45	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	230	77	134	72
	2	150	119	88	57		1	271 <sup>в</sup>	150	53	64
	3	97	30	149	64		2	238 <sup>в</sup>	107	41	92
O <sub>1</sub>	1	176	88	121	64	3	223	66	105	26	
	2	159	90	77	26						

Примечание. Значения *l<sub>i</sub>* увеличены в 10<sup>3</sup>.

приведены в табл. 1, межатомные расстояния — в табл. 2, эллипсоиды тепловых колебаний — в табл. 3.

В структуре оба независимых атома Zr окружены O-соседями по общему для него октаэдру с расстояниями Zr—O = 2,065—2,078 Å. Атомы Si локализованы в тетраэдрах с расстояниями Si—O = 1,584—1,651 Å. Крупный катион Na расположен в восьмивершиннике, в котором две вершины заняты молекулами H<sub>2</sub>O (Na—H<sub>2</sub>O = 2,275—2,368 и Na—O = 2,535—2,712 Å).

Архитектурный мотив катаплетита показан на рис. 2 в проекции на плоскость (001). Он представляет собой разновидность смешанного трехмерного каркаса MT<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, неоднократно зафиксированного в цирконо- и титаносиликатах [7]. Прямая расшифровка природного катаплетита подтвердила остов структуры, предложенный [1], но в отличие от прежней модели выявила прямо противоположное расположение легких атомов, заполняющих пустоты Zr, Si-каркаса. Молекулы H<sub>2</sub>O локализованы на псевдоосях 3 в центрах замкнутых полостей, атомы Na —

на осях 2 в сквозных каналах. Близкий по строению и аналогичный по составу каркас из Zr-октаэдров и тройных Si-колец является также основой структуры вадита  $K_2ZrSi_3O_9$  [8], в которой атомы K занимают те же позиции, что и молекулы  $H_2O$  катаплеита при полностью вакантных позициях атомов Na.

В ходе настоящего исследования выявлена геохимическая связь структур эвдиалита и катаплеита. Катаплеит, продукт гидротермального "разрушения" эвдиалита, сохраняет взаимное расположение атомов Zr и колец  $Si_3O_9$ , при этом также существует преемственность позиций атомов Na.

Авторы благодарят Р.П. Тихоненкову за предоставление образцов катаплеита.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Академии наук СССР, Москва

Поступило  
24 III 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brunowsky B. — Acta physicochim. URSS, 1936, vol. 5, № 6, p. 863–892.
2. Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1970.
3. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966.
4. Groth P. Chemische Kristallographie. Leipzig II, 1908, S. 299.
5. Бегетгин А.Г. Минералогия. М., 1950.
6. Бруновский Б.К. Тр. Ломоносовск. Ин-та АН СССР, 1935, с. 33–44.
7. Воронков А.А. и др. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука, 1978.
8. Henshow D.E. — Min. Mag., 1955, vol. 30, № 228, p. 585–594.

УДК 548.4:549.623.5

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

О.Г. КОЗЛОВА, Т.В. СТЕПАНОВА, И.Н. АНИКИН

### ДВОЙНИКИ РОСТА И ВКЛЮЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРФЛОГОПИТА

(Представлено академиком Н.В. Беловым 13 III 1981)

В работе [1] показано, что при направленной кристаллизации фторфлогопита по оси [100] (в классической установке) вследствие неоднородности диффузионного поля у фронта роста с гранным зубчатым рельефом поверхности во входящих углах образуются газовые включения.

Последующими морфологическими исследованиями кристаллов фторфлогопита оптическими методами (коноскопии, электронной микроскопии, фазового контраста), методом фигур травления (в HF) и методом Лауэ установлено, что входящие углы на фронте роста образуются между пересекающимися гранями индивидов двойника. При этом двойниковое срастание кристаллов фторфлогопита происходит по граням серии ромбических призм прямого пояса [001]: {110}, {340}, {350}, {130}. На электронных микрофотографиях с угловых реплик (рис. 1), полученных от визуально совершенных участков кристалла, видны швы двойникового срастания индивидов по граням {110} и {350}. По геометрической конфигурации боковой поверхности двойникового шва представляется возможным определить символы граней срастания индивидов (рис. 2). В работе [1] было дано неправильное объяснение рис. 1б, который следует рассматривать как полость газовых включений, сформировавшуюся не по механизму Хаймова–Малькова, а в шве двойникового срастания индивидов по граням {350}. Макроскопические же полости газовых