

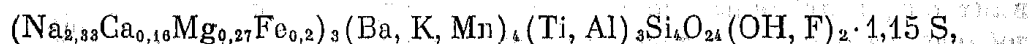
УДК 548.736.6

А. Н. ЧЕРНОВ, В. В. ИЛЮХИН, Б. А. МАКСИМОВ
и Н. В. БЕЛОВ

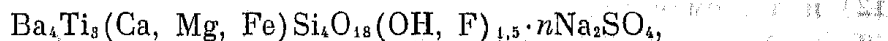
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИННЭЛИТА — $\text{Na}_2\text{Ba}_3(\text{Ba}, \text{K}, \text{Mn})(\text{Ca}, \text{Na})\text{Ti}(\text{TiO}_2)_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{SO}_4)_2$

Полностью расшифрована кристаллическая структура сложного ацентричного титаносиликата иннэлита с ячейкой: $a = 14,76$, $b = 7,14$, $c = 5,38$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95^\circ$, $\gamma = 99^\circ$. Основная система выделена из функции Патерсона методом кратных пиков. Наиболее характерной чертой структуры следует считать слюдоподобные пакеты («сердечник» из $\text{Ti} + \text{Na} + \text{M}$ -октаэдров, «броня» — $\text{Ti} + \text{Si}$ -сетка) и «баритовая» прослойка из крупных Ва-полиэдров с SO_4 -тетраэдрами в порах Ва-каркаса.

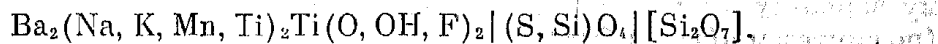
Бариевый титаносиликат — иннэлит — найден в 1957 г. в пегматитах Инаглинского массива (Южная Якутия). Для пластинчатых кристаллов минерала характерны постоянно наблюдающиеся полисинтетические манебахские двойники. Иногда пластинки иннэлита образуют радиально-лучистые агрегаты. Минерал двуосен, плеохроичен, оптически положителен. $N_g = 1,766 \pm 0,001$, $N_m = 1,737 \pm 0,001$, $N_p = 1,726 \pm 0,001$. Плотность — 3,96. Пьезоэффект* ярко выражен. По данным химического анализа (М. Е. Казакова), формула иннэлита была представлена [1] в виде



или более схематично,



где n ($=1,15$) может изменять свое значение (ср. ломоносовит или гиллебрандит — также с «боковыми ветвями» в формулах). Позднее Штрунц [2], рассматривая изотипию йошимураита [3] и иннэлита, предложил иной вариант формулы



Материалом для рентгеноструктурного анализа послужили образцы иннэлита из сборов С. М. Кравченко и А. Ф. Ефимова. Среди более чем 600 полисинтетических двойников был отобран неограниченный монокристалльный обломок $0,1 \times 0,12 \times 0,15$ мм³. В триклинной ячейке с размерами: $a = 14,76$, $b = 7,14$, $c = 5,38$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95^\circ$, $\gamma = 99^\circ$ содержится одна формульная единица по [1] или две единицы Штрунца [2]. Пространственной группой следует считать $P1$.

Экспериментальный набор интенсивностей составили более 2000 ненулевых отражений $hk0 - hk4$, $h0l - h1l$ (вейсенберговский гониметр, MoK_α -излучение, $\max \sin \theta / \lambda = 1,0$ Å). Интенсивности оценены по маркам почернения, снятым в камере Вейсенберга с отражения $(2\bar{2}0)$ того же монокристалла (шаг шкалы $\sqrt{2}$). Поправка на поглощение не вводи-

* Измерения проведены на Кафедре кристаллофизики МГУ.

лась из-за произвольной формы образца. На трехмерной функции Патерсона $P(uvw)$ не удалось интерпретировать единичные пики, и мы обратились к алгоритму выделения основной системы (о.с.) по кратным пикам [4]. Несколько видоизмененный метод (на ступени четырехугольников для их построения были взяты векторы кратности N_3, N_1, N_2 и т. д. до точек,

Таблица 1

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
Ba ₁	0	0	0	O ₃	0,918	0,288	0,733
Ba ₂	0,299	0,293	0,0624	O ₇	0,771	0,445	0,952
Ba ₃	0,078 ₄	0,537	0,513	O ₈	0,763	0,742	0,452
Ba ₄	0,302	0,842	0,575	O ₉	0,125	0,212	0,767
Ti ₁	0,488	0,368	0,602	O ₁₀	0,129	0,217	0,295
Ti ₂	0,677	0,916	0,319	O ₁₁	0,130	0,919	0,558
Ti ₃	0,889	0,480	0,976	O ₁₂	0,264	0,150	0,561
Si ₁	0,495	0,652	0,108	O ₁₃	0,234	0,615	0,284
Si ₂	0,500	0,079 ₁	0,098 ₂	O ₁₄	0,238	0,619	0,833
Si ₃	0,877	0,195	0,473	O ₁₅	0,244	0,919	0,072 ₁
Si ₄	0,875	0,760	0,474	O ₁₆	0,917	0,675	0,233
T ₁ (S ₁)	0,204	0,705	0,045	O ₁₇	0,919	0,686	0,741
T ₂ (S ₂)	0,164	0,122	0,528	O ₁₈	0,599	0,407	0,605
M	0,678	0,149	0,784	O ₁₉	0,451	0,172	0,867
Na ₁	0,681	0,423	0,270	O ₂₀	0,453	0,148	0,348
Na ₂	0,677	0,662	0,761	O ₂₁	0,450	0,538	0,333
O ₁	0,452	0,858	0,106	O ₂₂	0,915	0,994	0,495
O ₂	0,610	0,895	0,606	O ₂₃	0,767	0,127	0,444
O ₆	0,919	0,295	0,233	O ₂₄	0,600	0,114	0,127
O ₄	0,447	0,542	0,845	O ₂₅	0,607	0,683	0,108
O ₅	0,095 ₇	0,689	0,045 ₈	O ₂₆	0,752	0,919	0,016 ₇

выделившихся по первому четырехугольнику N_1N_2 [4]), позволил фиксировать на первом этапе семь точек, которые присутствовали на всех копиях о.с., полученных по разным четырехугольникам. Последовательное добавление остальных точек (с контролем по $P(uvw)$) привело к 13 точкам о.с., соответствующим почти всем средним атомам структуры (19 из 12) и 4 атомам Ba. Координаты этих атомов были исходными в первых синтезах электронной плотности при коэффициентах расходимости $\sim 0,30$ (7 атомов) и 0,26 (12 атомов). Несколько циклов синтезов электронной плотности — полных $\rho(xyz)$ и разностных $\Delta\rho(xyz)$ позволили локализовать все остальные атомы структуры и дифференцировать катионы. Общее число — 42 независимых атома — больше соответствует формульному варианту Штрунца [2], чем приведенному в [1]. Заключительный R (по синтезам $\rho(xyz)$) был 0,19.

Уточнение позиционных параметров и введение общей изотропной тепловой поправки $B = -0,1 \text{ \AA}$ снизило R до 0,14; учет изоморфных взаимоотношений атомов Ba, K(Mn) (в таблице — Ba₄), занимающих одну кристаллографическую позицию, и Ca, Mg, Fe, Na (в таблице — атом M), также статистически распределенных по другой единой позиции, привел к $R_{hkl} = 0,124$. Дальнейшее уточнение дробной кратности каждого атома (программа уточнения методом наименьших квадратов) и введение индивидуальных тепловых множителей не изменило существенно R_{hkl} (0,119).

Заключительные координаты базисных атомов (123 параметра, $R_{hkl} = 0,119$) приведены в табл. 1, а рассчитанные по ним межатомные расстояния — в табл. 2.

Крупные катионы Ba занимают четыре неэквивалентных положения: два из них (Ba₂ и Ba₃) в 14-вершинниках с расстояниями Ba₂ — O = 2,67 — 2,96 Å, Ba₃ — O = 2,71 — 3,07 Å; третий — Ba₁ — в десятивершиннике с Ba₁ — O = 2,61 — 3,17 Å. Согласно химической формуле, чет-

вертую позицию занимают атомы Ba и K(Mn). Полиэдр вокруг «смешанного» катиона — также десятивершинник с (Ba, K) — O = 2,67—3,17 Å*.

Из трех атомов титана (с малым количеством Al) один (Ti₂) локализуется в рутинном октаэдре с Ti₂ — O = 1,90 — 2,09 Å. Два других окружены лишь пятью атомами O в вершинах тетрагональной пирамиды. По-

Таблица 2

Ba ₁ -полиэдр		Ba ₄ — O ₂₀ * = 2,73 Ba ₄ — O ₂₁ = 3,03	Na ₂ — O ₂₅ * = 2,25 Na ₂ — O ₂₆ * = 2,34
Ba ₁ — O ₃ * = 2,91 Ba ₁ — O ₅ * = 2,81 Ba ₁ — O ₆ * = 2,87 Ba ₁ — O ₉ * = 2,61 Ba ₁ — O ₁₀ = 2,66 Ba ₁ — O ₁₁ * = 3,17 Ba ₁ — O ₁₆ * = 2,80 Ba ₁ — O ₁₇ * = 3,00 Ba ₁ — O ₂₂ * = 3,00 Ba ₁ — O ₂₂ * = 3,04	Ti ₁ -пятивершинник		Si ₁ -тетраэдр
	Ti ₁ — O ₄ = 2,00 Ti ₁ — O ₁₉ = 2,07 Ti ₁ — O ₂₀ = 2,06 Ti ₁ — O ₂₁ = 1,99 Ti ₁ — O ₁₈ = 1,62		Si ₁ — O ₁ = 1,68 Si ₁ — O ₄ * = 1,66 Si ₁ — O ₂₁ = 1,60 Si ₁ — O ₂₅ = 1,63 Si ₁ — O _{cp} = 1,64 ₂
Ba ₂ -полиэдр		Ti ₂ -октаэдр	Si ₂ -тетраэдр
Ba ₂ — O ₄ * = 2,92 Ba ₂ — O ₉ * = 2,88 Ba ₂ — O ₁₀ = 2,88 Ba ₂ — O ₁₂ = 2,93 Ba ₂ — O ₁₂ * = 2,86 Ba ₂ — O ₁₃ = 2,91 Ba ₂ — O ₁₄ * = 2,87 Ba ₂ — O ₁₅ * = 2,67 Ba ₂ — O ₁₉ * = 2,71 Ba ₂ — O ₂₀ = 2,96 Ba ₂ — O ₂₁ = 2,91	Ti ₂ — O ₂ = 1,90 Ti ₂ — O ₈ = 2,00 Ti ₂ — O ₂₃ * = 1,93 Ti ₂ — O ₂₄ * = 2,09 Ti ₂ — O ₂₅ = 2,09 Ti ₂ — O ₂₆ = 2,04		Si ₂ — O ₁ * = 1,63 Si ₂ — O ₁₉ * = 1,58 Si ₂ — O ₂₀ = 1,67 Si ₂ — O ₂₄ = 1,58 Si ₂ — O _{cp} = 1,61 ₅
Ba ₃ -полиэдр		Ti ₃ -пятивершинник	Si ₃ -тетраэдр
Ba ₃ — O ₃ * = 2,98 Ba ₃ — O ₅ = 2,75 Ba ₃ — O ₅ * = 3,04 Ba ₃ — O ₆ * = 3,05 Ba ₃ — O ₉ = 2,84 Ba ₃ — O ₁₀ = 2,80 Ba ₃ — O ₁₁ = 2,71 Ba ₃ — O ₁₃ = 2,69 Ba ₃ — O ₁₄ = 2,78 Ba ₃ — O ₁₆ * = 3,00 Ba ₃ — O ₁₇ * = 3,07	Ti ₃ — O ₃ * = 1,98 Ti ₃ — O ₆ = 2,01 Ti ₃ — O ₁₆ * = 1,94 Ti ₃ — O ₁₇ = 1,97 Ti ₃ — O ₇ = 1,71		Si ₃ — O ₃ = 1,60 Si ₃ — O ₆ = 1,58 Si ₃ — O ₂₂ * = 1,62 Si ₃ — O ₂₃ * = 1,62 Si ₃ — O _{cp} = 1,60 ₅
Ba ₄ -полиэдр		Na ₁ -октаэдр	Si ₄ -тетраэдр
Ba ₄ — O ₁ = 2,95 Ba ₄ — O ₁ * = 3,04 Ba ₄ — O ₄ = 2,97 Ba ₄ — O ₁₂ * = 2,81 Ba ₄ — O ₁₃ = 2,67 Ba ₄ — O ₁₄ = 2,71 Ba ₄ — O ₁₅ = 3,17 Ba ₄ — O ₁₉ * = 2,98	Na ₁ — O ₇ * = 2,25 Na ₁ — O ₈ = 2,56 Na ₁ — O ₁₈ = 2,25 Na ₁ — O ₂₃ = 2,55 Na ₁ — O ₂₄ = 2,39 Na ₁ — O ₂₅ = 2,42		Si ₄ — O ₈ = 1,63 Si ₄ — O ₁₆ = 1,64 Si ₄ — O ₁₇ = 1,65 Si ₄ — O ₂₂ = 1,68 Si ₄ — O _{cp} = 1,65
	M-октаэдр		T ₁ (S ₁)-тетраэдр
	M — O ₂ * = 2,32 M — O ₇ = 2,46 M — O ₁₈ = 2,48 M — O ₂₃ = 2,36 M — O ₂₄ * = 2,26 M — O ₂₆ * = 2,41		Ti(S ₁) — O ₅ = 1,58 Ti(S ₁) — O ₁₃ = 1,50 Ti(S ₁) — O ₁₄ * = 1,46 Ti(S ₁) — O ₁₅ = 1,55 T ₁ — O _{cp} = 1,52
	Na ₂ -октаэдр		T ₂ (S ₂)-тетраэдр
	Na ₂ — O ₂ = 2,30 Na ₂ — O ₇ = 2,40 Na ₂ — O ₈ = 2,33 Na ₂ — O ₁₈ = 2,28		T ₂ (S ₂) — O ₉ = 1,57 T ₂ (S ₂) — O ₁₀ = 1,52 T ₂ (S ₂) — O ₁₁ * = 1,47 T ₂ (S ₂) — O ₁₂ = 1,46 T ₂ — O _{cp} = 1,50

* Звездочкой отмечены трансляционно-идентичные атомы.

следние расшифровки [6-8] достаточно убедительно демонстрировали у Ti малообычное координационное число (равное 5) и возможность титанильной связи Ti=O в титаносиликатах. Внутри своей тетрагональной пирамиды (полуоктаэдр) Ti смещается от квадратного основания к противоположащей вершине. При этом четыре расстояния Ti — O (до соседей в

* Как неоднократно отмечалось ранее для крупных катионов K, Rb, Cs (например, [5]) и непосредственно для Ba во фресноите [9], лиганды вокруг Ba образуют две сферы: одну с радиусом, близким к сумме ионных радиусов Ba + O ≈ 2,61 — 2,90 Å, и другую, удаленную на r ≈ 3,0 — 3,17 Å.

основании пирамиды) сохраняются «нормальными» ($Ti_1 - O = 1,99 - 2,07 \text{ \AA}$, $Ti_3 - O = 1,94 - 2,04 \text{ \AA}$) при резком сокращении пятого — до вершины: $Ti_1 - O = 1,62 \text{ \AA}$, $Ti_3 - O = 1,71 \text{ \AA}$ *.

Два катиона Na_1 , Na_2 и атом M окружены по октаэдру: $Na_1 - O = 2,25 - 2,56 \text{ \AA}$, $Na_2 - O = 2,25 - 2,40 \text{ \AA}$ (среднее $Na - O = 2,36 \text{ \AA}$), $M - O = 2,26 - 2,48 \text{ \AA}$ (среднее $M - O = 2,36 \text{ \AA}$). Четыре атома Si находятся в обычных тетраэдрах. Расстояния $Si - O$ не выходят за рамки уже известных: $Si_1 - O = 1,60 - 1,68 \text{ \AA}$, $Si_2 - O = 1,58 - 1,67 \text{ \AA}$, $Si_3 - O = 1,58 - 1,62 \text{ \AA}$ и $Si_4 - O = 1,63 - 1,68 \text{ \AA}$ (среднее $Si - O = 1,62 \text{ \AA}$). Тетраэдры попарно объединяются в диортогруппы, вписывающиеся, как то

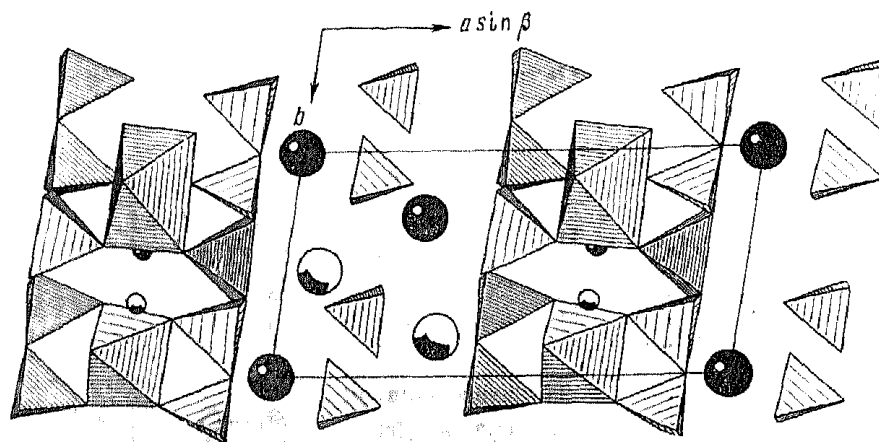


Рис. 1. Инвэллит. Проекция структуры в полиэдрах на плоскость xy

Выделен пакет с $(Ti + Na + M)$ -сердечником, бронированный с обеих сторон $(Ti + Si)$ сеткой-кольчужой. В межузловом пространстве показаны атомы Na (светлые шары — на уровнях $z \sim 1/2$ и $\sim 1/6$, темные — на уровнях ~ 0 и $\sim 1/6$) и SO_4 -тетраэдры. Мелкие кружки — атомы Na (в сердечнике), расположенные на разных высотах

часто в Са-силикатах в тригональную призму. Для оставшихся двух тетраэдрических атомов ** характерны более компактные тетраэдры. Расстояния $T_1 (S_1) - O = 1,47 - 1,58 \text{ \AA}$ и $T_2 (S_2) - O = 1,46 - 1,57 \text{ \AA}$ (среднее $1,51 \text{ \AA}$) совпадают с известными для групп SO_4 .

Наиболее четко структурный мотив выступает на проекции xy (рис. 1). В центральном слюдяном (хлоритовом) пакете, бесконечном в двух измерениях, «сердечник» (рис. 2, а) составлен из $Ti + Na + M$ -октаэдров, сочленяющихся друг с другом по ребрам в сплошную стенку (в полной аналогии со структурами лампрофиллита [8], астрофиллита [9], мурманита — ломоносавита [10]); в стенке можно выделить бесконечные вдоль оси с колонки из $M + Ti$ -октаэдров, чередующиеся с чисто Na -колонками. С обеих сторон сердечник одет в «анионные» кольчуги — титано-кремнекислородные плоские сетки с дискретными диортогруппами $[Si_2O_7]$ и (TiO_5) -полуоктаэдрами (рис. 2, б). Подобные сетки были ранее зафиксированы в астрофиллите [9], бафертисите [11] и в силикатах группы мурманита [10] (с той лишь разницей, что выполняющий «анионную» функцию Ti в упомянутых структурах имел обычную, октаэдрическую координацию), а также в лампрофиллите [8] и фресноите [6]; в последних двух минералах для титана (в сетке) характерна пятерная координация. Таким образом, в инвэллите мы получили еще один пример титаносиликата ***, где «диаго-

* Ср. $Ti - O = 1,634 \text{ \AA}$ [6]; $1,67 \text{ \AA}$ [7].

** Скорее всего, атомы S . В пользу этого предположения говорят и высоты максимумов на синтезах $\rho(xyz)$ и $\Delta\rho(xyz)$, а также меньшие расстояния катион — анион в тетраэдре. Однако до результатов повторного химического анализа будем их называть $T(S)$ -катионами.

*** В априорной модели инвэллита, предложенной в [14] по аналогии с ломоносавитом, угадан лишь сердечник пакета и укладка пакетов по отношению к кристаллографическим осям.

нальный аналог» (по Ферсману — Менделееву) Al — атом Ti — выступает одновременно в двойной роли: катионной (в октаэдре, сердечник пакета) и в анионной (полуоктаэдр, сетка-кольчуга). В последней роли сеткообразователя Ti становится близким к своему валентному аналогу в периодической таблице — Zr [12, 13], также склонному образовывать единый каркас с главным каркасостроителем — Si.

Слюдаподобные трехслойные пакеты в иннэлите разделены крупными Ba-полиэдрами (рис. 3), сочленяющимися в двухэтажную стенку, в ант-

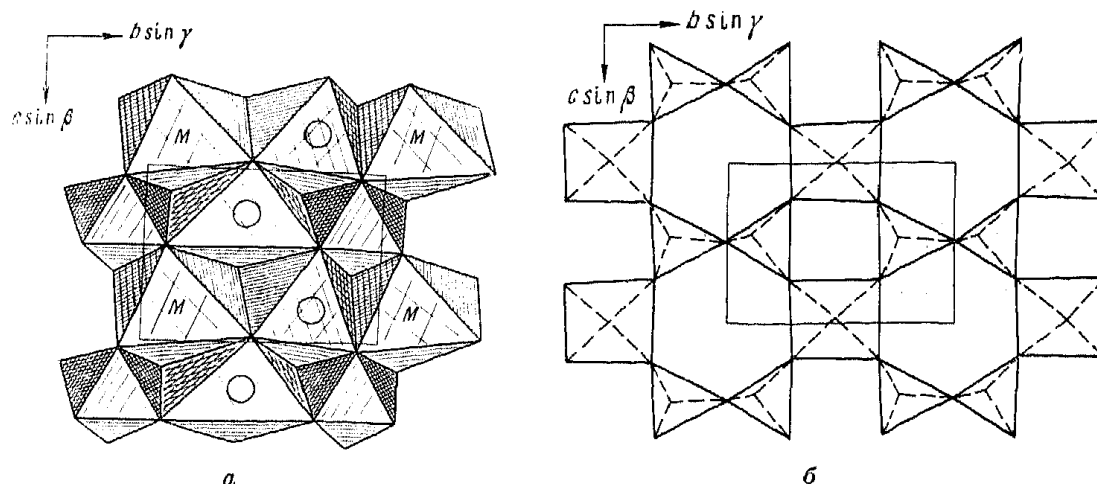


Рис. 2. Иннэлит. Проекция слюдяного пакета на плоскость yz

a — сердечник пакета из Ti + Na + M-октаэдров (атомы Na — кружки в центрах октаэдров),
 b — титано-кремнекислородная кольчуга, бронирующая сердечник

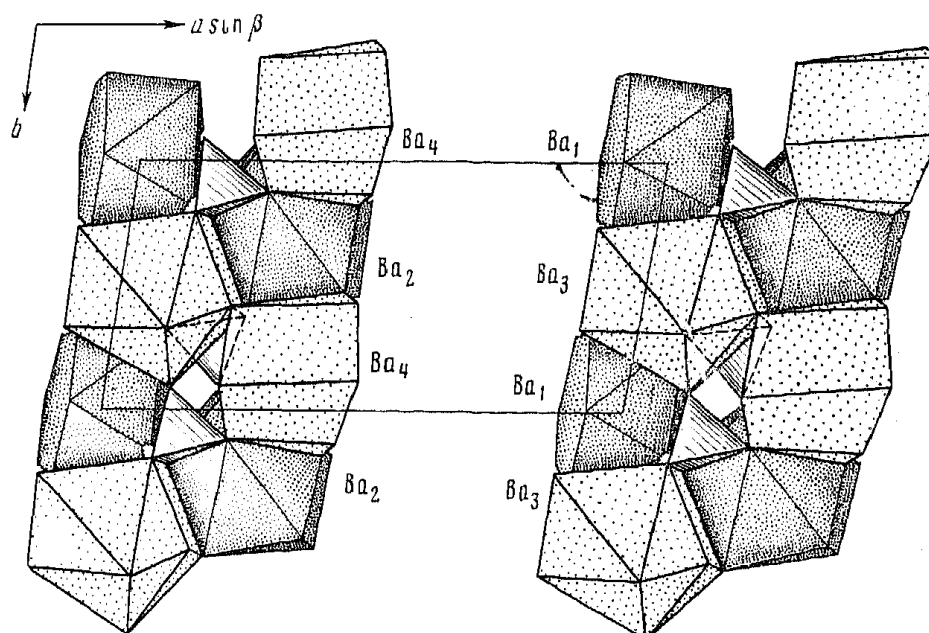


Рис. 3. Иннэлит. Баритовая прослойка
 Двойная стенка из Ba-полиэдров с SO_4 -тетраэдрами

ресолях которой располагаются $[SO_4]$ -тетраэдры. С точностью до подобия эта прослойка напоминает структуру барита — $BaSO_4$, так что с известной степенью условности структуру иннэлита можно представить как чередование вдоль оси a слюдяных и баритовых пакетов в хорошем соответствии с совершенной спайностью иннэлита вдоль (100).

Авторы благодарят С. М. Кравченко и А. Ф. Ефимова за предоставление образцов иннэлита и интерес к работе.

Литература

1. С. М. Кравченко, Е. В. Власова, М. Е. Казакова. Докл. АН СССР, 128, 5, 1959; 133, 3, 1960; 141, 5, 1961.
2. H. Strunz. Neues Jahrb. Mineral., 153, 11/12, 260, 1962.
3. T. Watanabe, Y. Takeuchi, T. Ito. Mineral. J. Japan, 3, 156, 1961.
4. Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов. Ж. структурн. химии, 9, 820, 1968.
5. Н. Мустафаев, В. В. Илюхин, Н. В. Белов. Кристаллография, 10, 5, 805, 1965.
6. P. B. Moore, S. J. Louisnathan. Z. Kristallogr., 130, 438, 1969.
7. А. В. Никитин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов. Докл. АН СССР, 157, 1355, 1964.
8. P. J. Woodrow. Nature, 204, 375, 1964.
9. P. J. Woodrow. Acta crystallogr., 22, 673, 1967.
10. А. Халилов. Диссертация. М., 1966.
11. Гуань Я-сянь. Диссертация. М., 1963.
12. А. Н. Чернов, Б. А. Максимов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов. Докл. АН СССР, 192, 6, 1970.
13. А. А. Воронков, Н. Г. Шумяцкая, Ю. А. Пятенко. Ж. структурн. химии, 11, 4, 1970.
14. А. Д. Халилов. Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. геол. и геогр., 4, 82, 1967.

Институт кристаллографии
АН СССР

Поступила в редакцию
21.VIII.1970