

позволило на первом же этапе практически локализовать почти все атомы O (та же процедура, что и для функции Патерсона, с использованием 404 модулей нормализованных структурных амплитуд со знаками по 4 тяжелым атомам (табл. 2)). Тем самым и здесь показано преимущество нового метода над обычным фурье-синтезом.

Уточнение всей модели в изотропном приближении привело к  $R_{hkl} = 0,098$ . Координаты базисных атомов, отвечающие данному этапу уточнения, приведены в табл. 3.

Горьковский исследовательский физико-технический институт  
Горьковского государственного университета  
им. Н.И. Лобачевского

Поступило  
7 II 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В.В. Илюхин, Б.Н. Гречушников, Н.В. Белов, ДАН, т. 201, № 4, 843 (1971).  
<sup>2</sup> Е.А. Солдатов и др., ДАН, т. 241, № 4, 832 (1978). <sup>3</sup> Е.А. Солдатов и др., ДАН, т. 242, № 1, 97 (1978). <sup>4</sup> Е.А. Солдатов и др., ДАН, т. 242, № 2, 344 (1978). <sup>5</sup> Е.А. Солдатов и др., Кристаллография, т. 23, № 6, 1162 (1978). <sup>6</sup> Е.А. Солдатов, Автореф. канд. дисс., ИКАН, М., 1979. <sup>7</sup> В.И. Андрианов и др., Рентген-75. Автом. сист. программ для расшифровки структур, Черногоровка, 1975. <sup>8</sup> Э.А. Кузьмин, В.В. Илюхин, А.А. Петрунина, Метод векторных подсистем — новый метод расшифровки функции Патерсона на основе представления ее как векторной системы отрезков, Ротапринт ИГФМ АН УССР, Киев, 1976.

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н.М. ЧЕРНИЦОВА, З.В. ПУДОВКИНА, А.А. ВОРОНКОВ,  
В.В. ИЛЮХИН, Ю.А. ПЯТЕНКО

#### ИМАНДРИТ $\text{Na}_{12}\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2$ — ПРЕДСТАВИТЕЛЬ НОВОЙ ВЕТВИ В СТРУКТУРНОМ СЕМЕЙСТВЕ ЛОВОЗЕРИТА

(Представлено академиком Н.В. Беловым 25 I 1980)

По данным работы (1), опирающейся на особенности химического состава и первичное рентгенографическое изучение рассматриваемого минерала, имандрит относится к выделенному ранее (2) кристаллохимическому семейству ловозерита. От структурно изученных природных представителей указанного семейства — собственно ловозерита (3), казаковита (4) и цирсиалита (5) — он отличается относительно низкой (ромбической) симметрией без каких-либо признаков псевдотригональности, а также содержанием значительных количеств  $\text{Fe}^{3+}$  вместо типичных  $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Ti}^{4+}$ . Элементарная ячейка имандрита имеет параметры  $a = 10,331 \pm 0,001$ ,  $b = 10,546 \pm 0,001$ ,  $c = 7,426 \pm 0,001$  Å ( $V = 809,07$  Å<sup>3</sup>) и содержит одну формульную единицу  $\text{Na}_{12}\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ ;  $\rho_3 = 2,93$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_T = 2,92$  г/см<sup>3</sup>.

При настоящем рентгенографическом исследовании был использован трехмерный набор интенсивностей (823 независимых отражений при  $\max \sin \theta / \lambda = 0,7$  Å<sup>-1</sup>, λ Мо), полученный от сферического образца на автодифрактометре "Enraf-Nonius" CAD-4. Массив  $|F|^2$  получен стандартным способом без учета поглощения ( $\mu r = 0,27$ ). Систематические погасания рефлексов типа  $hk0$  и  $h0l$  с нечетными суммами  $h+k$  и  $h+l$  соответственно привели к двум возможным пространственным группам:  $D_{2h}^{12} - Pm\bar{m}n$  и  $C_{2v}^{10} - P2nn$ . На основе анализа статистики интенсивностей предпочтение отдано центросимметричной группе, которая и подтвердилась в ходе

Таблица 1

Позиционные и тепловые параметры структуры имандрита

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
Fe	0	0	0	0,99 (03)
Ca	0,5	0,2549 (5)	0,7563 (7)	0,96 (04)
Si <sub>1</sub>	0,2723 (3)	0,9920 (4)	0,7152 (5)	0,69 (03)
Si <sub>2</sub>	0,5	0,2184 (5)	0,2564 (8)	0,77 (04)
Na <sub>1</sub>	0	0	0,5	0,19 (07)
Na <sub>2</sub>	0,2407 (5)	0,2334 (5)	0,0207 (7)	1,61 (06)
Na <sub>3</sub>	0,5	0	0	3,97 (21)
O <sub>1</sub>	0	0,199 (1)	0,935 (2)	2,04 (17)
O <sub>2</sub>	0,128 (1)	0,376 (1)	0,755 (1)	2,38 (12)
O <sub>3</sub>	0,5	0,290 (1)	0,073 (2)	1,50 (14)
O <sub>4</sub>	0,364 (1)	0,444 (1)	0,697 (1)	1,68 (10)
O <sub>5</sub>	0,329 (1)	0,121 (1)	0,787 (1)	1,94 (11)
O <sub>6</sub>	0,240 (1)	0	0,5	2,89 (19)

Таблица 2

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы с их стандартными отклонениями

Fe—O <sub>1</sub>	2,15(01) × 2		Si <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	1,61(01)	
O <sub>4</sub>	2,11(01) × 4		O <sub>4</sub>	1,63(01)	
O <sub>1</sub> —O <sub>4</sub>	3,19(02) × 4	96,69° (0,38)	O <sub>5</sub>	1,57(01)	
O <sub>1</sub> '—O <sub>4</sub>	2,84(01) × 2	83,30 (0,80)	O <sub>6</sub>	1,64(01)	
O <sub>4</sub> —O <sub>4</sub> '	2,82(01) × 2	83,50 (0,35)	O <sub>2</sub> —O <sub>4</sub>	2,57(01)	105,17° (0,49)
O <sub>4</sub> —O <sub>4</sub> ''	3,15(01) × 2	96,48 (0,35)	O <sub>5</sub>	2,63(01)	111,65 (0,50)
			O <sub>6</sub>	2,62(01)	107,75 (0,45)
Ca—O <sub>1</sub>	2,44(01)		O <sub>4</sub> —O <sub>5</sub>	2,73(01)	116,90 (0,50)
O <sub>3</sub>	2,38(01)		O <sub>6</sub>	2,56(01)	103,22 (0,45)
O <sub>4</sub>	2,48(01) × 2		O <sub>5</sub> —O <sub>6</sub>	2,65(01)	111,37 (0,17)
O <sub>5</sub>	2,28(01) × 2				
O <sub>1</sub> —O <sub>3</sub>	4,74(02)	159,44° (0,42)	Si <sub>2</sub> —O <sub>1</sub>	1,59(01)	
O <sub>4</sub>	2,84(01) × 2	70,42 (0,35)	O <sub>2</sub>	1,66(01) × 2	
O <sub>5</sub>	3,69(02) × 2	102,89 (0,39)	O <sub>3</sub>	1,56(01)	
O <sub>3</sub> —O <sub>4</sub>	3,52(02) × 2	92,84 (0,37)	O <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	2,65(01) × 2	109,67° (0,57)
O <sub>5</sub>	3,29(01) × 2	89,87 (0,39)	O <sub>3</sub>	2,69(02)	117,57 (0,64)
O <sub>4</sub> —O <sub>4</sub> '	2,82(01)	69,12 (0,32)	O <sub>2</sub> —O <sub>2</sub> '	2,64(01)	105,85 (0,52)
O <sub>5</sub>	4,71(01) × 2	163,44 (0,37)	O <sub>3</sub>	2,58(01) × 2	106,70 (0,59)
O <sub>5</sub> '	3,49(01) × 2	94,44 (0,35)			
O <sub>5</sub> —O <sub>5</sub> '	3,54(01)	101,90 (0,37)	Na <sub>1</sub> —O <sub>3</sub>	2,28(01) × 2	
Na <sub>2</sub> —O <sub>3</sub>	2,77(01)		O <sub>4</sub>	2,72(01) × 4	
O <sub>4</sub>	2,53(01)		O <sub>6</sub>	2,47(01) × 2	
O <sub>5</sub>	2,29(01)				
O <sub>5</sub> '	2,61(01)		Na <sub>2</sub> —O <sub>1</sub>	2,59(01)	
O <sub>6</sub>	2,82(01)		O <sub>2</sub>	2,74(01)	
			O <sub>2</sub> '	2,49(01)	
Na <sub>3</sub> —O <sub>2</sub>	2,65(01) × 4				
O <sub>5</sub>	2,69(01) × 4				

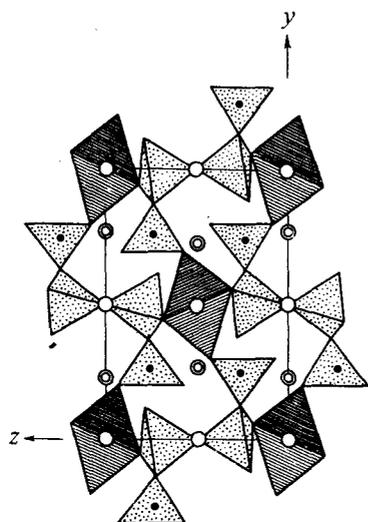


Рис. 1. Общий вид структуры имандрита с торцевой проекцией Fe-октаэдров и колец  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ; белые кружки — атомы Na, черные — Ca

дальнейшего исследования. Все расчеты выполнены на ЭВМ ЕС-1020 по программе (6).

Положение катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  в структуре определено из распределения функции  $P(uvw)$ , а координаты остальных атомов — по синтезам Фурье электронной плотности. Найденная модель уточнена с помощью м.н.к. в блок-диагональном изотропном приближении в рамках двух возможных групп симметрии. Более низкое значение  $R$ -фактора для случая  $Pmnn$  (0,085 против 0,091) подтвердило справедливость выбора centrosимметричного варианта атомной постройки имандрита. Соответствующие координатные и теп-

ловые параметры приведены в табл. 1, а межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2. Отметим, что учет анизотропии тепловых колебаний атомов снижает значение  $R$  до 0,053.

Общий вид структуры в проекции  $yz$  приведен на рис. 1. Главной особенностью данной кристаллической постройки, определяющей отнесение имандрита к названному выше семейству, является специфическое шестичленное ("ловозеритовое") кольцо  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , представленное на рис. 1 своей торцевой проекцией. По сравнению с недавно расшифрованными казаковитом и цирсиалитом, в которых указанные кольца характеризуются точечной симметрией  $\bar{3}m$ , в исследуемой структуре за счет искажения и разворота тетраэдров собственная симметрия кремнекислородного радикала становится более низкой —  $2/m$ . Взаимно изолированные кольца  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  объединены дискретными  $\text{Fe}^{3+}$ -октаэдрами, каждый из которых связан с шестью кольцами. В итоге, подобно тому, что наблюдаем в других структурах названного семейства, формируется ажурная трехмерная вязь — бесконечный анионный радикал смешанного типа  $\{M[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ , конкретизирующийся в виде  $\{\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}^{9-}$ . В отличие от "истинных" смешанных каркасов (7), в таком "псевдокаркасе" у каждого Si-тетраэдра остается свободной одна вершина, насыщаемая недостающими положительными валентностями только за счет одно- и двухвалентных катионов.

Здесь нельзя не отметить, что в данном семействе структур двухвалентные катионы играют особую роль. Действительно, с одной стороны, их присутствие необходимо для нормализации локального баланса валентностей на указанных свободных вершинах тетраэдров, а с другой — наличие этих катионов создает напряженность на определенном участке структуры, поскольку их координационные октаэдры имеют общую грань (!) с октаэдрами высоковалентных M-катионов. Компромиссное разрешение возникающего противоречия состоит обычно лишь в частичном, статистическом, замещении соответствующих кристаллографических положений двухвалентными катионами. Так, в исследуемой структуре атомы  $\text{Ca}^{2+}$  занимают всего  $\frac{1}{4}$  точек комплекса  $4(g)$  группы  $D_{2h}^{12}$ , и это лишает кальций целочисленного коэффициента в простейшей формуле минерала:  $\text{Na}_6\text{Ca}_{1,5}\text{Fe}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ .

Хотя черты структурного сходства между названными выше минералами несомненны, кристаллическая постройка имандрита отличается немаловажной особенностью, а именно — иным мотивом окружения кремнекислородного кольца  $M(\text{Fe})$ -октаэдрами. Вариации в этом мотиве обусловлены альтернативой — какая

из свободных вершин каждого Si-тетраэдра связывается с М-октаэдром. В структуре ловозерита (казаковита, цирсиалита) характер связи таков, что точечная симметрия геометрической системы "кольцо плюс 6М-октаэдров" остается (псевдо) тригональной. При условии взаимной параллельности плоскостей колец это допускает формирование высокосимметричной структуры, которая и реализуется в названных минералах.

В структуре имандрита (рис. 1) указанная система в принципе не может быть тригональной, что определяет заведомо более низкую симметрию кристаллической постройки. Реальное окружение кремнекислородного кольца М-катионами самым непосредственным образом связано с законом их взаимного расположения. Так, в структурах трех ранее изученных минералов М-катионы размещены по точкам примитивной псевдокубической подрешетки с периодом  $a' \sim 7 \text{ \AA}$ . В случае имандрита впервые наблюдается принципиально иное, объемноцентрированное, размещение  $\text{Fe}^{3+}$ -катионов в рамках истинной ячейки с ребрами  $a \approx b \approx a'\sqrt{2}$  и  $c \approx a'$ . При этом центры тяжести колец размещены по тому же *I*-закону, а их плоскости приурочены не к параллельным, а пересекающимся плоскостям, близким к (011) и (0 $\bar{1}$ 1).

Несмотря на перестройку анионного радикала в имандрите практически полностью сохраняется ловозеритовый мотив размещения крупных катионов. Основу этого мотива составляет "штабельная" (по Н.В. Белову) укладка Na-колонок, идущих вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. На приводимой проекции (рис. 1) указанные колонки проходят косо по отношению к плоскости чертежа, и поэтому тот же мотив можно описать как систему параллельных (010)  $\text{Na}_2$ -стенок, отстоящих одна от другой на  $b/2$  и скрепленных одиночными  $\text{Na}_1$ - и  $\text{Na}_3$ -полиэдрами. Стенки уплотняются взаимно изолированными Ca-октаэдрами, каждый из которых связан не с одним (как в ловозерите), а с двумя кремнекислородными кольцами. Что касается формы  $\text{Na}_1$ -,  $\text{Na}_2$ - и  $\text{Na}_3$ -восьмивершинников, то в первом приближении их можно описать как гексагональную бипирамиду, додекаэдр и искаженный куб соответственно.

Таким образом, близкий к ловозериту, но обладающий рядом индивидуальных характеристик имандрит может считаться представителем особой ветви структурных типов, к которой, по-видимому, принадлежит природный титаноферрисиликат коашвит<sup>(8)</sup>, а также искусственные фазы  $\text{Na}_6\text{Cd}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ <sup>(9)</sup> и  $\text{Na}_6\text{Mn}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ <sup>(10)</sup>.

Авторы выражают признательность А.П. Хомякову за предоставление образцов имандрита.

Институт минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов, Москва

Поступило  
28 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А.П. Хомяков, Н.М. Черницова и др., Минералогич. журн., т. 1, № 1 (1979). <sup>2</sup> Н.М. Черницова, З.В. Пудовкина и др., Зап. Всесоюз. мин. общ-ва, т. 104, 1, 18 (1975). <sup>3</sup> В.В. Илюхин, Н.В. Белов, Кристаллография, т. 5, № 2, 200 (1960). <sup>4</sup> А.А. Воронков, З.В. Пудовкина и др., ДАН, т. 245, № 1, 106 (1979). <sup>5</sup> З.В. Пудовкина, Н.М. Черницова и др., ДАН, т. 250, № 4, 865 (1980). <sup>6</sup> Л.П. Соловьева, В.Е. Овчинников и др., Кристаллография, т. 24, № 4, 821 (1979). <sup>7</sup> А.А. Воронков, В.В. Илюхин, Н.В. Белов, Кристаллография, т. 20, № 3, 556 (1975). <sup>8</sup> Ю.Л. Капустин, З.В. Пудовкина и др., Зап. Всесоюз. мин. общ-ва, т. 103, 5, 559 (1974). <sup>9</sup> М.А. Симонов, Ю.К. Егоров-Тисменко, Н.В. Белов, ДАН, т. 175, № 1 (1967). <sup>10</sup> Л.П. Отрощенко, В.И. Симонов, Н.В. Белов, ДАН, т. 208, № 4 (1973).