

Ю. А. МАЛИНОВСКИЙ, Е. А. ПОБЕДИМСКАЯ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРАСКИТА

Расшифровка кристаллической структуры траскита завершает кристаллохимическое исследование калифорнийской группы новых бариевых минералов, открытых Альфорсом и др. ⁽¹⁾. Коричнево-красные кристаллы этого минерала со стекляннм блеском представлены мелкими (до 0,3 мм) неизометричными зернами с раковистым изломом. По данным ⁽¹⁾ наиболее развиты грани пинакоида {0001} и призмы {1010}, более редки {1122}, {4152} и {6111}. Параметры гексагональной решетки: $a=17,88 \text{ \AA}$, $c=12,30 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{изм}}=3,71 \text{ г/см}^3$; возможные федоровские группы (ф.г.) $P6/m\bar{m}m$, $P6mm$, $P622$, $P6m2$, $P\bar{6}2m$. Для рентгеновского исследования траскита использован неизометричный обломок ($0,1 \times 0,1 \times 0,2 \text{ мм}^3$), с которого на первом этапе работы — проверке и уточнении параметров решетки и ф.г. (в ⁽¹⁾ определенные по порошкограмме) — снимались рентгенограммы качания и развертки слоевых линий. Константы решетки и гексагональная симметрия траскита подтвердились, но на рентгенограмме

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре траскита

Атомы	x/a	y/b	z/c	Кратность позиции	Атомы	x/a	y/b	z/c	Кратность позиции
Ba ₁	-0,2207	0,2207	0,243	6	O ₆	0,571	-0,571	0	3
Ba ₂	0,4222	-0,4222	0,500	3	O ₇	0,472	0,095	0,179	12
Ba ₃	0,3515	0,3618	0	6	O ₈	0,387	-0,387	0,136	6
Ba ₄	0,5694	-0,5694	0,500	3	O ₉	0,447	-0,447	0	3
Ba ₅	0,2034	-0,2034	0,238	6	O ₁₀	0,377	0,466	0,185	12
A	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,271	2	O ₁₁	0,617	-0,617	0,172	6
B	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,240	2	Cl ₁	0,185	-0,185	0	3
C	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	1	Cl ₂	0,791	-0,791	0	3
D	0,4007	0,4062	0,297	12	OH ₁	0,289	0,302	0,214	12
Si ₁	0,569	-0,569	0,139	6	OH ₂	0,285	-0,285	0,388	6
Si ₂	0,440	-0,440	0,128	6	OH ₃	0,715	-0,715	0,382	6
Si ₃	0,092	0,358	0,500	6	(O, OH) ₄	0,509	-0,509	0,361	6
Si ₄	0,736	0,098	0,500	6	(H ₂ O) ₁	0,878	-0,878	0,246	6
O ₁	0,318	0,418	0,395	12	(H ₂ O) ₂	0,088	-0,088	0	3
O ₂	0,272	0,267	0,500	6	(H ₂ O) ₃	0,864	-0,864	0	3
O ₃	0,833	-0,833	0,500	3	(H ₂ O) ₄	0	0	0,500	1
O ₄	0,169	-0,169	0,500	3	(H ₂ O) ₅	0	0	0	1
O ₅	0,403	0,311	0,385	12					

вращения вдоль оси с выступили «вложенные» диффузные линии, формально увеличивающие период вдвое (т. е. до 24,6 Å). Таким образом, структуру траскита можно отнести к OD-структурам ⁽²⁾, для которых характерно наличие разупорядоченных структурных блоков. OD-характер структуры траскита определяется, по-видимому, разворотом его структурных элементов вокруг оси z на углы, кратные 60° (возможно 30°).

Структурная расшифровка велась в рамках гексагональной решетки с параметрами $a=17,89(1)$, $c=12,33(1)$ (монокристалльный автодифрактометр P1 «Синтекс»), $\rho_{\text{выч}}=3,52$, $Z=1$, в рамках ф.г. $P\bar{6}m2$. Эксперименталь-

Межатомные расстояния в структуре траскита, Å

Ва-десятивершинники									
$Ba_1-(OH)_3$ 2,63 — O_7 2,69×2 — O_5 2,70×2 — Cl_2 3,02 —(H_2O) $_1$ 3,06 — O_{11} 3,16×2 — O_3 3,42		$Ba_2-(OH)_2$ 2,76×4 — O_1 2,83×4 —(O, OH) $_4$ 3,20×2		Ba_3-O_{10} 2,84×2 — O_9 2,96 — O_7 3,00×2 —(OH) $_1$ 3,22×2 — Cl_1 3,06 — O_8 3,49 — Cl_2 3,49		$Ba_4-(O, OH)_4$ 2,54×2 —(OH) $_3$ 2,99×4 — O_5 3,02×4		Ba_5-O_1 2,76×2 — O_{10} 2,82×2 — Cl_1 2,99 —(OH) $_2$ 3,14 —(OH) $_1$ 3,32×2 — O_8 3,51×2	
A-октаэдр		B-октаэдр		C-призма		D-октаэдр			
$A-O_{11}$ 1,96×3 —(OH) $_3$ 2,03×3 $O_{11}-O_{11}$ 2,67 (OH) $_3-(OH)_3$ 2,60 $O_{11}-OH_3$ 3,00		$B-O_8$ 2,10×3 —(OH) $_2$ 2,36×3 O_8-O_8 2,88 (OH) $_2-(OH)_2$ 2,60 $O_8-(OH)_2$ 3,22		$C-O_8$ 2,36×6 O_8-O_8 2,88×6 O_8-O_8 3,37×3		$D-O_{10}$ 1,92 —(O, OH) $_4$ 1,93 — O_1 2,00 — O_5 2,04 — O_7 2,17 —(OH) $_1$ 2,20 $O-O$ 2,51—3,07			
Si-тетраэдры									
Si_1-O_{11} 1,55 — O_7 1,57×2 — O_6 1,72 $O_{11}-O_7$ 2,55×2 — O_6 2,56 O_7-O_6 2,69×2 — O_7 2,71		Si_2-O_9 1,59 — O_{10} 1,64×2 — O_8 1,65 O_9-O_8 2,51 — O_{10} 2,69×2 $O_{10}-O_8$ 2,66×2 — O_{10} 2,81		Si_3-O_4 1,59 — O_1 1,64×2 — O_2 1,69 O_4-O_1 2,65×2 — O_2 2,71 O_1-O_1 2,59 — O_2 2,73×2		Si_4-O_3 1,55 — O_5 1,63×2 — O_2 1,64 O_3-O_2 2,54 — O_5 2,65×2 O_5-O_2 2,51×2 — O_5 2,84			

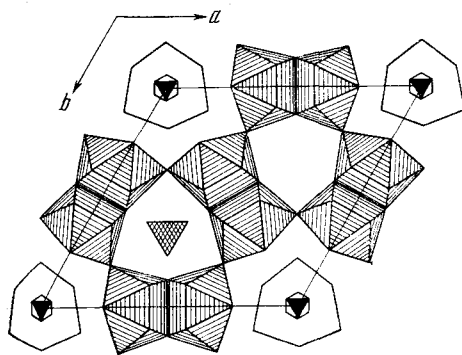


Рис. 1

Рис. 1. Этаж структуры на уровне $z=0$. Штриховкой показан ажурный слой из Ba_3 -полиэдров. Сетчатой штриховкой обозначена крышка тригональной Ca -призмы. Шестиугольники вокруг начала координат — H_2O -кольца

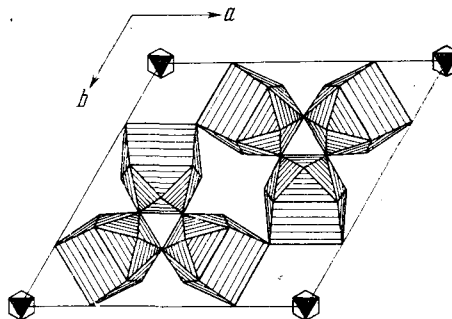


Рис. 2

Рис. 2. Этаж структуры на уровне $z=0,25$. Показаны почти тождественные Ba_4 - и Ba_5 -десятивершинники

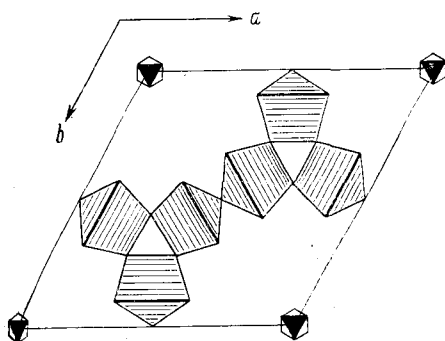


Рис. 3

Рис. 3. Этаж структуры на уровне $z=0,50$. Слой из почти правильных пятиугольных Ba_2 - и Ba_4 -призм, соединенных между собой общими ребрами

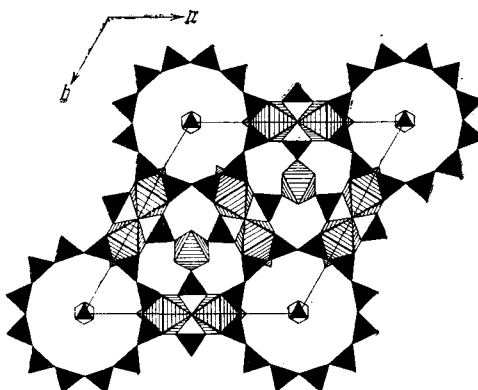


Рис. 4

Рис. 4. «Мелкокатионная» связь структуры. Черным показан островной кремнекислородный мотив: двенадцатичленные кольца вокруг начала координат и вертикальные Si_2O_7 группы вокруг осей b в середине ячейки. Заштрихованные октаэдры заполнены катионами групп A , B и D

ный материал для структурной расшифровки (422 ненулевых независимых отражения) получен на том же дифрактометре (Mo-излучение, графитовый монохроматор, $(2\theta-\theta)$ -метод, переменная, $6^\circ-24^\circ$ в 1 мин., скорость сканирования, $0 \leq h \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 16$). Пересчет интенсивностей в $|F_{hkl}|$ и все последующие вычисления выполнены в Вычислительном центре Московского университета на ЭВМ БЭСМ-4М по программе «Кристалл»⁽³⁾. Поправка на поглощение не вводилась.

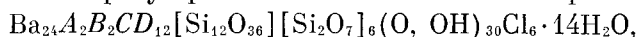
Из трехмерной функции Патерсона найдены координаты 24 атомов бария ($R_{hkl}=40\%$). Остальные атомы выявлены серией циклов последовательных приближений. Координаты тяжелых Ba , Fe , Ti уточнены методом наименьших квадратов, но координаты легких атомов Si , Cl , O практически не уточнялись из-за недостаточного числа отражений экспериментального массива (тяжелые и средние атомы структуры размещены в рамках гексагональной голоэдри). Заключительный фактор расхождений $R_{hkl}=0,12$. Координаты базисных атомов и межатомные расстояния приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Основу структуры образует трубчатая конструкция из бариевых полиэдров. Три этажа этой постройки (в проекции вдоль оси c) на рис. 1—3 представлены на каждом уровне однотипными Ва-десятивершинниками. В этаже на нулевом уровне ($z=0$) (рис. 1) находятся Ва-десятивершинники, которые можно представить в виде четырехгранной призмы, с двумя шапочками (полуоктаэдрами) на соседних гранях. Спаренные по общему ребру полиэдры создают вокруг осей $\bar{b}$ в центре ячейки дитригональные кольца, сердцевиной которых служит тригональная Са-призма, соединенная с Ва-каркасом вертикально (вдоль c) стоящими диортогруппами (рис. 4). Этаж с $z=0,25$ (рис. 2) сложен четырехгранными призмами с центрированными противоположащими гранями. Лунки этого этажа заполнены октаэдрами трех сортов. Наиболее ажурный слой на уровне $z=0,50$ (рис. 3). Крупные полиэдры этого слоя — почти правильные пятиугольные призмы — сочленяются друг с другом по вертикальным ребрам и образуют полости (вокруг оси $\bar{b}$), в которые помещены кольца состава $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ (рис. 4).

Плоское кольцо такой конфигурации встречено впервые. В отличие от гофрированного двенадцатичленного кольца в $\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ (⁴) кольцо $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ в траските высокосимметрично. С большой степенью приближения его симметрии $12/mmm$. Таким образом, трубчатый бариевый каркас траскита цементируется разорванной кремнекислородной вязью: крупные пустоты вокруг начала координат — кольцами $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$, более мелкие пустоты вокруг осей третьего порядка — группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (рис. 4).

Траскит сходен с также аномальным по содержанию Ва калифорнийским силикатом мюиритом $\text{Ba}_9(\text{Ca}, \text{Ba})(\text{Ca}, \text{Ti}, \text{Mn})_4(\text{OH})_8[\text{Si}_8\text{O}_{24}](\text{Cl}, \text{OH})_8$ (⁵). Как и для мюирита (⁵), следует отметить цеолитоподобность структуры траскита: на уровне $z=0$ вокруг оси $\bar{b}$ помещено кольцо из атомов H_2O (OH , F). В центр этого и кремнекислородного колец вложены молекулы воды.

Аналогично мюириту траскит — сложная система переменного состава



где A, B, C, D — различные кристаллохимические позиции, которые занимают атомы Ti , Fe , Mn , Ca , Sr , Mg , Al , в соответствии с химическим анализом, проведенным в (¹); результаты этого анализа, пересчитанные с учетом 3,5% Cl , приведены ниже (вес. %):

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	BaO	SrO	Cl	H_2O	Σ
27,30	0,45	5,71	4,46	1,35	0,32	0,89	0,05	53,50	0,35	3,50	2,52	100%

Позиция A (октаэдр) заполнена, вероятно, атомами Fe и Ti с расстояниями Fe—O 1,96—2,03 Å, позиция B (октаэдр) — атомами Fe , Mn (Fe—O 2,10—2,36 Å), позиция C (тригональная призма) — атомами Ca и Sr (Ca—O 2,36 Å), позиция D (октаэдр) — атомами Ti , Fe , Mg , Al (Ti—O 1,92—2,20 Å). Таким образом, катионы Ti , Fe , Mn , Ca , Mg лишь заполняют пустоты мощного трехмерного каркаса, который формируют полиэдры бария.

В заключение авторы считают своим долгом выразить искреннюю признательность проф. А. Пабсту, любезно предоставившему образцы траскита, Е. П. Железину и М. А. Симонову за участие в получении экспериментального материала, а также М. И. Чирагову за помощь в работе на первом этапе структурной расшифровки.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. T. Alfors, M. C. Stinson et al., Am. Mineral., v. 50, 314 (1965).
- ² K. Dornberger-Schiff, H. Grell-Nieman, Acta crystallogr., v. 14, 167 (1961).
- ³ А. Б. Товбус, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968.
- ⁴ Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 213, 1072 (1973).
- ⁵ Ю. А. Малиновский, Е. А. Победимская, Н. В. Белов, ДАН, т. 221, 343 (1975).