

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. П. ГОЛОВАЧЕВ, Ю. Н. ДРОЗДОВ, Э. А. КУЗЬМИН,
академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФЕНАКСИТА
 $\text{FeNaK}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ($\text{KNaFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$)

Хибинский минерал фенаксит — К, Na, Fe-силикат — открыт в 1959 г. М. Д. Дорфманом ⁽¹⁾. Приведенные в ⁽²⁾ параметры триклинной ячейки фенаксита были уточнены по дублетам $\text{CuK}_{\alpha_1, \alpha_2}$ на нулевых вейсенберговских развертках: $a = 6,98$, $b = 8,24$, $c = 9,98$ Å; $\alpha = 114^\circ 12'$, $\beta = 80^\circ 14'$, $\gamma = 115^\circ 36'$. При плотности 2,74 г/см³ такая ячейка содержит $Z = 2$ единицы состава $\text{KNaFeSi}_4\text{O}_{10}$. Формула, полученная на основе химического анализа двух образцов ⁽¹⁾, скорректирована настоящим структурным исследованием.

Экспериментальный рентгенографический материал составили 2100 нулевых отражений на вейсенбергограммах $0kl - 7kl$, $h0l - h5l$ (Мо-излучение, $\sin \theta / \lambda \leq 1,2$ Å). Интенсивности оценивались по $\sqrt{2}$ -шкале марок почернения. Для слоевых старше 2-й введена поправка на форму пятна по Филлипсу ⁽³⁾. Для кристаллов $1 \times 0,2 \times 0,2$ мм³ поправки на поглощение не вводились.

Исходная модель структуры фенаксита получена из анализа трехмерной функции Патерсона. Попытка использовать наличие более тяжелых атомов Fe и симметрию (статистические тесты делали более вероятной группу $P\bar{1}$) не привела к успеху из-за большого числа перекрывающихся межатомных векторов, и мы обратились к методу кратных пиков ⁽⁴⁾, который в нашей лаборатории привел к успеху при расшифровке ряда структур ^(5, 6). Однако наличие в фенаксите атомов разного веса ($Z_{\text{Fe}} = 26$, $Z_{\text{Si}} = 14$) существенно мешало практической реализации этого метода.

Таблица 1

Координаты базисных атомов в фенаксите

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
K	0,140	0,809	0,010	O ₃	0,632	0,424	0,167
Na	0,525	0,270	0,410	O ₄	0,431	0,838	0,286
Fe	0,049	0,299	0,407	O ₅	0,791	0,798	0,270
Si ₁	0,669	0,913	0,213	O ₆	0,790	0,139	0,280
Si ₂	0,230	0,631	0,270	O ₇	0,033	0,629	0,205
Si ₃	0,380	0,304	0,131	O ₈	0,175	0,589	0,418
Si ₄	0,803	0,632	0,273	O ₉	0,760	0,655	0,436
O ₁	0,630	0,856	0,041	O ₁₀	0,251	0,192	0,237
O ₂	0,294	0,457	0,133				

При извлечении основной системы из векторной вместо двух по ⁽⁴⁾ использовано 7 пиков функции Патерсона. В результате удалось выделить основную систему, содержащую 11 пиков, однако идентифицировать их на основе функции Патерсона не удалось.

Первый синтез электронной плотности был поэтому получен с использованием одной усредненной f_{Si} -кривой. Положения этих 11 атомов уточнялись м.н.к. с учетом индивидуализированных тепловых поправок, и на

третьем этапе последовательных приближений электронной плотности были фиксированы все атомы в полной модели структуры.

Хотя процедура выделения основной системы проводилась без учета центра симметрии, последний отчетливо проявился на окончательной модели фенаксита.

Заключительные значения всех 51 позиционных параметров приведены в табл. 1 и характеризуются $R = 14,8\%$ ($B_{\text{ср}} = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$). Межатомные расстояния не выходят из обычных пределов (табл. 2).

Кристаллическая структура фенаксита в полиэдрах показана на рис. 1, 2, 3. Основным архитектурным компонентом структуры оказался трубчатый кремнекислородный радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{20}]_{\infty}$ нового вида. Нагляднее всего

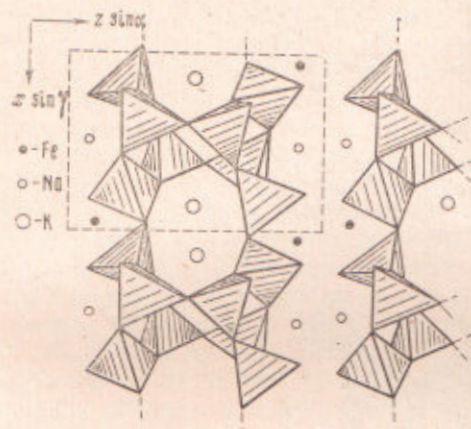


Рис. 1. Фенаксит $\text{KNaFe}[\text{Si}_4\text{O}_{16}]$. Проекция структуры вдоль оси y . Выделена трубчатая лента из Si-тетраэдров

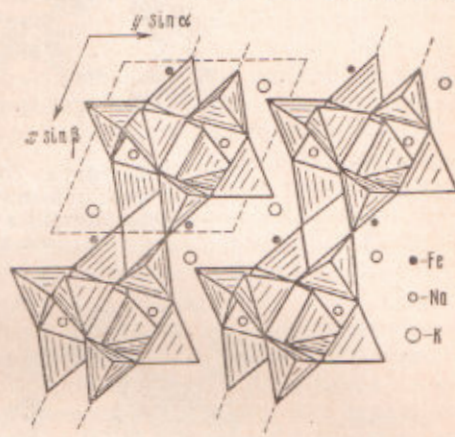


Рис. 2. Фенаксит. Проекция вдоль оси z с выделенными Si-тетраэдрами

он описывается как результат «конденсации» двух власовитовых цепочек по схеме $2 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty} - 2\text{O} = [\text{Si}_6\text{O}_{20}]_{\infty}$. Трубчатые радикалы с диметасиликатной брутто-формулой Si_2O_3 обнаружены в 1960 г. в парсарсуките (7) и недавно в канасите (8) (рис. 3). В первом трубке с квадратным сече-

Таблица 2

Межатомные расстояния в фенаксите (Å)					
Si-тетраэдр	Si — O	O — O	Na-полиэдр (к. ч. 5)	Na — O	O — O
	1,55+1,69	2,54+2,73		2,44+2,79	2,9+4,00
	Ср. 1,61	Ср. 2,64		Ср. 2,53	Ср. 3,58
Fe-полиэдр (к. ч. 5)	Fe — O	O — O	K-полиэдр (к. ч. 10)	K — O	
	1,98+2,31	2,9+3,36		2,73+3,41	
	Ср. 2,12	Ср. 3,08		Ср. 3,04	

нием образуется в результате «позатяжного» соединения пар диортогрупп по закону винтовой двузаходной 4-ной (4₂) с гантелями, параллельными оси трубки. В канасите трубка с 8-угольным сечением, четыре «параллельные» гантели размещены на «одном этаже» и две «перпендикулярные» им диортогруппы на следующем. В фенаксите трубка имеет 6-угольное сечение, на каждом этаже размещены по две диортогруппы, но, в отличие от парсарсукита, этаж с «параллельными» (оси трубки) гантелями чередуется с этажом, где гантели перпендикулярны (оси трубки), что и делает трубчатую ленту конденсатом двух власовитовых цепочек.

У каждого тетраэдра SiO_4 три кислородные вершины разделяются с другими Si-тетраэдрами, свободная вершина связана с атомом Fe в координационном пятивершиннике (искаженная тетрагональная пирамида с более удаленной одной вершиной основания: 2,33 Å против 1,98 ÷ 2,16 Å у других). У двух Fe-пятивершинников общее ребро, и они вместе с ана-

логичными, но несколько увеличенными пятивершинниками Na образуют колонки, которые тянутся вдоль оси a (рис. 4). У атомов К координация равна 10. Предложенная структура хорошо объясняет две совершенные спайности по плоскостям (010) и (001), т. е. параллельным оси трубки.

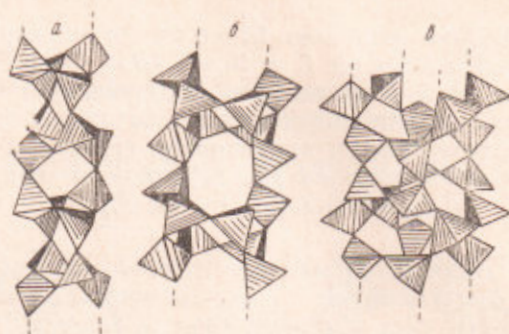


Рис. 3. Трубочатые кремнекислородные радикалы с диметасиликатной формулой $[\text{Si}_2\text{O}_3]_n$: a — нарарсукиитовый, b — фенакситовый, c — канаситовый

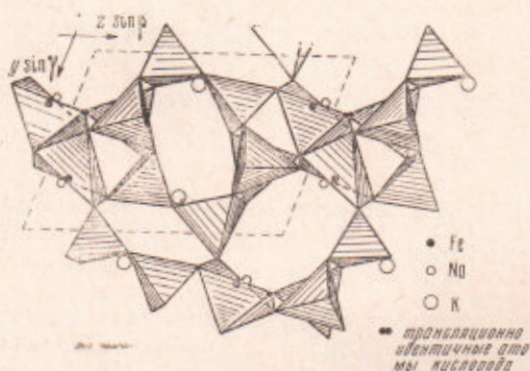


Рис. 4. Фенаксит. Проекция вдоль оси x . Выделены Si-тетраэдры и Fe-пятивершинники

Авторы выражают признательность М. Д. Дорфману за предоставление образцов фенаксита для исследования и позволяют себе высказать мнение, чтобы имя первооткрывателя и канасита и фенаксита было закреплено за новой трубочатой кремнекислородной лентой в фенаксите.

Горьковский физико-технический институт
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
26 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Д. Дорфман, Д. Л. Рогачев и др., Тр. Минералогич. музея, в. 9, 152 (1959). ² В. П. Головачев, Кристаллография, 9, № 1, 101 (1964). ³ D. C. Phillips, Acta Cryst., 7, 746 (1954). ⁴ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 9, № 5, 820 (1968). ⁵ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 173, № 5 (1967). ⁶ Р. М. Ганнев, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 190, № 4 (1970). ⁷ Ю. А. Пятенко, З. В. Пудовкина, Кристаллография, 5, № 4 (1960). ⁸ М. И. Чирагов, Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 185, № 3 (1969).