

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. А. ПЕТРУНИНА, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТИНАКСИТА  
≡ NaK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>TiSi<sub>7</sub>O<sub>19</sub>(OH)

Новый природный силикат титана, натрия, калия и кальция впервые встречен в 1960 г. в породах Мурунского массива (Северо-западный Алдан) и назван по составу — тинакситом (1). Для хорошо ограниченных призматических кристаллов тинаксита характерна совершенная спайность по (100); минерал двусосный, положительный;  $n_g = 1,666$ ;  $n_m = 1,621$ ;  $n_p = 1,593$ ;  $n_g - n_p = 0,073$ . Первичное рентгеновское исследование выполнено А. А. Воронковым. Расчет химического анализа (аналитик В. А. Молева) по Хею (2) привел к почти «идеальным» целочисленным, атомным количествам в формуле NaK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>TiSi<sub>7</sub>O<sub>19</sub>(OH); ячейка триклинная:  $a = 10,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,17 \pm 0,05$ ,  $c = 7,05 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;

Таблица 1

Координаты базисных атомов тинаксита

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c
Ti <sub>1</sub>	0	0	0	Si <sub>11</sub>	71,4	11,5	39,0	O <sub>10</sub>	35,3	94,5	35,4
Ti <sub>2</sub>	97,2	20,4	21,9	Si <sub>12</sub>	58,9	44,2	37,9	O <sub>20</sub>	88,5	91,4	17,4
Na <sub>1</sub>	00,5	99,0	50,4	Si <sub>13</sub>	67,4	68,4	91,9	O <sub>21</sub>	90,3	92,3	75,8
Na <sub>2</sub>	96,4	20,9	72,2	Si <sub>14</sub>	38,2	74,9	84,3	O <sub>22</sub>	70,6	75,7	72,8
Ca <sub>1</sub>	10,8	69,3	02,6	O <sub>1</sub> (OH)	32,1	20,8	85,9	O <sub>23</sub>	95,3	70,4	24,2
Ca <sub>2</sub>	10,7	69,1	52,4	O <sub>2</sub>	25,6	45,7	88,6	O <sub>24</sub>	95,2	69,3	74,8
Ca <sub>3</sub>	86,8	51,4	21,0	O <sub>3</sub>	24,6	43,3	46,0	O <sub>25</sub>	24,3	68,4	82,3
Ca <sub>4</sub>	86,0	52,7	70,4	O <sub>4</sub>	46,2	52,7	33,6	O <sub>26</sub>	22,9	63,0	30,1
K <sub>1</sub>	65,1	99,3	93,3	O <sub>5</sub>	05,4	28,9	05,2	O <sub>27</sub>	71,1	55,3	94,3
K <sub>2</sub>	52,7	75,1	37,4	O <sub>6</sub>	82,7	33,3	69,3	O <sub>28</sub>	72,1	53,6	43,7
K <sub>3</sub>	32,7	19,8	37,2	O <sub>7</sub> (OH)	65,6	98,7	40,4	O <sub>29</sub>	01,9	50,5	48,1
K <sub>4</sub>	42,3	45,5	83,3	O <sub>8</sub>	11,0	08,2	83,9	O <sub>30</sub>	70,5	76,2	09,5
Si <sub>1</sub>	28,8	90,9	53,1	O <sub>9</sub>	32,7	04,0	02,4	O <sub>31</sub>	83,5	82,6	45,9
Si <sub>2</sub>	29,3	92,6	10,5	O <sub>10</sub>	29,9	03,4	66,2	O <sub>32</sub>	51,5	68,9	87,8
Si <sub>3</sub>	10,1	40,4	99,6	O <sub>11</sub>	65,1	14,8	60,7	O <sub>33</sub>	06,9	28,3	43,5
Si <sub>4</sub>	10,1	40,8	54,7	O <sub>12</sub>	61,9	16,9	21,5	O <sub>34</sub>	01,4	50,9	99,8
Si <sub>5</sub>	84,0	78,9	22,5	O <sub>13</sub>	62,2	28,2	87,6	O <sub>35</sub>	14,7	86,5	51,5
Si <sub>6</sub>	84,8	79,6	70,9	O <sub>14</sub>	57,1	37,2	55,0	O <sub>36</sub>	88,4	11,8	00,9
Si <sub>7</sub>	65,8	28,9	11,0	O <sub>15</sub>	55,6	37,0	18,7	O <sub>37</sub>	09,4	08,6	23,8
Si <sub>8</sub>	66,4	28,4	65,7	O <sub>16</sub>	15,7	38,7	78,3	O <sub>38</sub>	39,9	81,8	63,6
Si <sub>9</sub>	30,5	52,1	31,5	O <sub>17</sub>	37,8	83,0	02,5	O <sub>39</sub>	81,7	30,5	17,3
Si <sub>10</sub>	26,8	08,9	82,5	O <sub>18</sub>	14,4	88,0	05,9	O <sub>40</sub>	86,7	12,7	43,2

$\alpha = 91^\circ 00' \pm 30'$ ,  $\beta = 99^\circ 20' \pm 30'$ ,  $\gamma = 92^\circ 30' \pm 30'$ ;  $Z = 2$  — указанных формульных единиц. Обе федоровские группы  $P4$  и  $P\bar{4}$  равновероятны.

Для структурного анализа использован экспериментальный материал: кфорограммы слоевых линий при вращениях вокруг осей  $c$  и  $a$ :  $hk0 - hk5$  и  $0kl - 2kl$  (Mo K<sub>α</sub>-излучение,  $\max \sin \theta / \lambda = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ ). Более 1500 ненулевых интенсивностей (оценены по  $\sqrt{2}$ -шкале марок почернения) легли в основу расчета трехмерной функции Патерсона  $P(uvw)$ .

Отсутствие в структуре достаточно выделяющихся по рассеивающей способности атомов при большом их общем числе в ячейке в рамках низкой симметрии вызывало неизбежные наложения и перекрытия на синтезе межатомной функции без четких патерсоновских максимумов и предопределило неудачу отыскания единичных векторов сдвига и вынужденно заставило обратиться к методу кратных пиков<sup>(3)</sup>. Алгоритм выделения основной системы был применен в первоначальном варианте<sup>(2)</sup>. Основная система (в рамках группы  $P1$ ) ожидалась состоящей из 26 точек —

средних атомов (2 атома Ti + 4Ca + 4K + 14 атомов Si + 2 катиона Na). Координаты выделенных на первом этапе 8 точек и добавленных к ним на втором еще 10 были приняты за исходные при построении первых синтезов

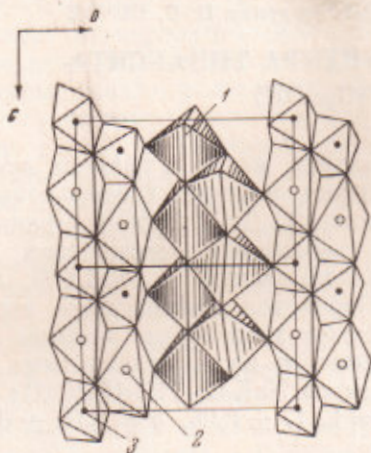


Рис. 1

Рис. 1. Тинаксит ( $xz$ -проекция структуры). Бесконечная в двух измерениях стенка из октаэдров трех сортов: Na, Ti и двойное число Ca. Стенка разбивается на шпалеры (каждая из двух колонок): одна — из чисто Ca-октаэдров (1), другая — из чередующихся пар Na-(2) и Ti-октаэдров (3)

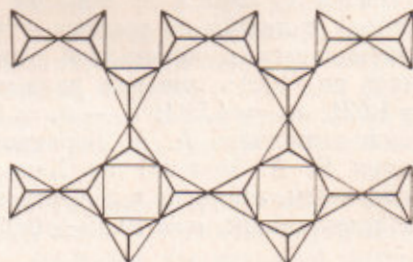


Рис. 2

Рис. 2. Идеализированный тинакситовый кремнекислородный радикал, лента из параллельных и слившихся цепочек; волластонитовой и власовитовой (происхождение радикала так же можно представить как силификацию ксенолитовой ленты  $Si_6O_{17}$  молекулой  $SiO_2$ )

$\rho(xyz)$  ( $R = 0,46$ , все атомы заданы с одной рассеивающей способностью, равной  $f_{Si}$ ). Дальнейшее уточнение координат по картам электронной плотности снизило  $R$  до 0,39 и позволило последовательно, с контролем по  $P(uvw)$ , подключить еще 17 точек основной системы. На этом этапе уже можно было дифференцировать атомы на средние и легкие. Локализация остальных атомов и построение разумной модели структуры, а также последующее уточнение координат всех атомов велось исключительно по синтезам  $\rho(xyz)$  и привели к  $R = 0,19$ . Уточнение коэффициента приведения в общую шкалу ( $K$ ), индивидуальных слоевых множителей ( $K_i$ ) и общей изотропной поправки ( $B$ ) снизило  $R_{int}$  до 0,15 (при  $B = -0,45 \text{ \AA}^2$ ) в рамках федоровской группы  $P1$ .

Координаты всех 66 базисных атомов (195 параметров\*) на этой стадии расфигурки структуры приведены в табл. 1.

Два независимых атома Ti отстоят от 6 вершин своих искаженных октаэдров на 1,90—2,15 Å; такое же окружение и у 4 независимых катионов Ca (Ca — O = 2,18—2,58 Å). Семивершинники вокруг Na настолько искажены, что их удобнее описать как пентагональные бипирамиды; расстояния Na — O = 2,13—2,55 Å (при одном несколько выделяющемся 2,86 Å). Удаление лигандов в К-полиэдрах так же не выходит за пределы обычного

\* В связи с чем на последних стадиях анализа нам пришлось перейти к расчетам по программе «Кристалл»<sup>(4)</sup>, где нет ограничений на число базисных атомов, включаемых в расчет.

интервала: 2,60—3,02 Å. В кремнекислородных тетраэдрах Si — O = 1,52—1,76 Å при ребрах O — O = 2,52—2,77 Å.

В качестве основного архитектурного элемента структуры можно выделить параллельные [001] бесконечные колонки из соединенных по ребру октаэдров. Колонки попарно объединяются в две двойные ленты: одна лента — чисто кальциевая (куспидиновая — тиллеитовая), другая — составлена из чередующихся октаэдров \* разного сорта (Ti + Na) и ее можно так же представить как чередование пар из односортных (Na + Na или Ti + Ti) октаэдров. Хотя ординарные смешанные (Na + Ti) колон-

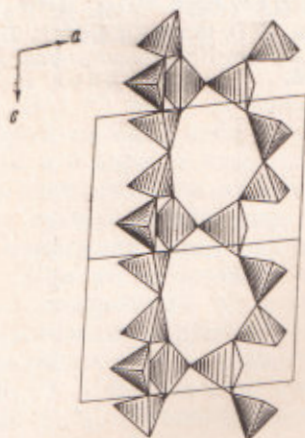


Рис. 3

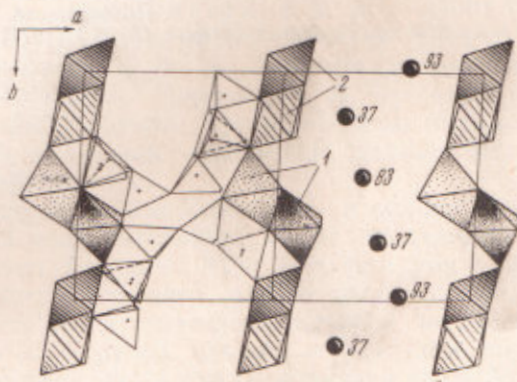


Рис. 4

Рис. 3. Титанитовая лента в натуральном виде со входящим углом между двумя составляющими из рис. 2

Рис. 4. Титанит (*xy*-проекция структуры). Трансляционно идентичные стенки показаны торцами составляющих колонок. 1 — пилястры из двойных Са-колонок; 2 — пилястры с чередующимися Na- и Ti-парами. В левой ячейке видны (торцами) кремнекислородные ленты, в правой — наполнители — крупные катионы К

ки уже были встречены ранее в минералах группы ломоносовита<sup>(5)</sup> и в иннэлите<sup>(6)</sup>, подобная двойная натро-титановая лента отмечается впервые.

Указанные натро-титановые (параллельные (100)) и кальциевые ленты (параллельные  $\bar{2}10$ ) по вершинам октаэдров объединяются в колечатую сплошную, бесконечную в двух измерениях, стенку (одно колено — натро-титановое, другое — кальциевое) со средним протяжением параллельно (100) (рис. 1 и 4). Трансляционно-идентичные ленты следует считать несущими опорами структуры: в простенках между ними помещается (прикрепляется к ним) бесконечный в одном измерении кремнекислородный радикал нового типа  $\text{Si}_2\text{O}_{18}(\text{OH})$ , который можно представить как продукт конденсации параллельных власовитовой (плоскость 4-ного кольца параллельна (100)) и волластонитовой цепочек (рис. 2, 3) или как конечный результат силификации — присоединения «молекул»  $\text{SiO}_2$  к ксенозитовой ленте, параллельной (010), с образованием деформированной зигзагообразной ленты (рис. 2, 3). На ячейку приходится две таких ленты. Возникающие в силикатном каркасе окна — каналы заполнены К-полиэдрами, которые так же сочленяются в стенку, повторяющую изгибы главной и имеющую с ней общие ребра ( $\text{K}_1$  и  $\text{Ti}_2$ ) или вершины ( $\text{K}_2$  и  $\text{Ca}_2$ ) (рис. 4).

\* С известной долей приближения при описании структуры Na-полиэдр можно для простоты заменить октаэдром.

Авторы пользуются случаем выразить свою признательность А. А. Воронкову и Ю. А. Пятенко, предоставивших свой экспериментальный материал и, тем самым, возможность расшифровки этого сложного и необычного силиката, а также Б. А. Максимову за помощь в работе и обсуждении результатов.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ю. Г. Рогов, В. П. Рогова и др., ДАН, 162, 658 (1965). <sup>2</sup> М. Н. Неу, Mineral. Mag., 25, № 166, 402 (1939). <sup>3</sup> Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 9, 620 (1968). <sup>4</sup> А. Б. Товбис, Б. М. Щедри, Кристаллография, 15, 1127 (1970). <sup>5</sup> А. Д. Халилов, Диссертация, М., 1966. <sup>6</sup> А. Н. Чернов, В. В. Илюхин и др., Кристаллография, 16, № 1 (1971).