

- FRITCHIE, C. J. JR (1966). *Acta Cryst.* **20**, 107–118.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.  
 GILARDI, R. D. & KARLE, I. L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 207–218.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
 HARTMAN, A. & HIRSHFELD, F. L. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 80–82.  
 HUBER, C. S., FODOR, G. & MANDAVA, N. (1971). *Canad. J. Chem.* **49**, 3258–3271.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 214. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, I. L. (1970). In *Crystallographic Computing*. Edited by F. R. Ahmed, pp. 19–25, Copenhagen: Munksgaard.  
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 428–434.  
 KRUGER, G. (1971). Private communication.  
 KRUGER, G. & BIRNBAUM, G. I. (1973). *Tetrahedron Letters*, pp. 1501–1504.  
 MATHIESON, A. MCL. (1965). *Tetrahedron Letters*, pp. 4137–4144.  
 POLLARD, D. R. & AHMED, F. R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1976–1982.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 WEEKS, C. M., COOPER, A., NORTON, D. A., HAUPTMAN, H. & FISHER, J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1562–1572.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1432

## Structure Cristalline du Nenadkevichite (Na,K)<sub>2-x</sub>(Nb,Ti)(O,OH)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O

PAR GUY PERRAULT, CHRISTIAN BOUCHER\* ET JEAN VICAT†

*Ecole Polytechnique, Casier Postal 501, Snowdon, Montréal 248, Canada*

ET ELIO CANNILLO ET GIUSEPPE ROSSI

*Istituto di Mineralogia dell'Università di Pavia, Via Bassi 4, 27100 Pavia, Italie*

(Reçu le 4 décembre 1972, accepté le 20 février 1973)

Nenadkevichite from Saint-Hilaire, Quebec, Canada, corresponds to (Na<sub>3.76</sub>K<sub>0.24</sub>Ca<sub>0.11</sub>Mn<sub>0.03</sub>)(Nb<sub>2.76</sub>Ti<sub>1.18</sub>)(O<sub>2.80</sub>OH<sub>1.20</sub>)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O; it crystallizes in space group *Pbam*:  $a = 7.408$  (2),  $b = 14.198$  (3) and  $c = 7.148$  (2) Å. The structure was determined by the symbolic addition technique and refined by anisotropic full-matrix least-squares analysis, yielding an *R* value of 0.084 from 3264 independent observed X-ray reflexions. The structure consists of square rings of silica tetrahedra Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> in the (100) plane joined together by chains of NbO<sub>6</sub> octahedra in the [100] direction. The large cavities in this structure accommodate Na in two partially (0.53 and 0.54) occupied sites and H<sub>2</sub>O in two fully occupied sites: some Na–H<sub>2</sub>O bonds are very short (2.20 to 2.28 Å). Hydrogen bonding is indicated between H<sub>2</sub>O(1) and H<sub>2</sub>O(2) by the bond length (2.979 Å). Other minerals in this series contain progressively more Ti<sup>4+</sup> proxying for Nb<sup>5+</sup> to the mineral labuntsovite which is essentially (Na,K,Ba)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(O,OH)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>·3H<sub>2</sub>O; they crystallize in supercells of orthorhombic and monoclinic symmetry.

### Introduction

Le nenadkevichite est une espèce minérale définie par Kouzmenko & Kazakova (1955) sur un matériau provenant du massif alcalin de Lovozero (U.R.S.S.) de formule chimique (Na,Ca)(Nb,Ti)Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O. Semenov (1959) fit le rapprochement entre cette espèce minérale et le labuntsovite de formule chimique (Na,K,Ba)TiSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·1,5H<sub>2</sub>O; il proposa que ces deux espèces appartenaient à une même série isomorphe où les remplacements principaux étaient Nb<sup>5+</sup> par Ti<sup>4+</sup>

et Na<sup>+</sup> par (K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>). Une étude radiocristallographique récente (Perrault, 1972) a permis d'établir qu'il existe au moins cinq termes dans cette série (Tableau 1).

L'objet du présent mémoire est d'exposer la structure atomique du nenadkevichite de Saint-Hilaire (Specimen no. E.P. 12914); ce matériau est caractérisé par une maille cristalline qui est la plus petite qui nous soit connue dans cette série. Il est vraisemblable que le motif structural décrit ci après est fondamental à la structure des autres termes.

### Partie expérimentale

La composition chimique du nenadkevichite du spécimen E. P. 12914 a été déterminée par une combinaison de mesures analytiques instrumentales (Perrault, 1972). Les résultats obtenus sont reportés au Tableau 2.

\* Du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, C.N.R.S., Vitry-sur-Seine (France), détaché au titre de la coopération technique.

† Du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S., Grenoble (France), détaché au titre de la coopération technique.

Tableau 1. Radiocristallographie de la serie nenadkevichite, (Na, Ca) (Nb, Ti)Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 2H<sub>2</sub>O – Labuntsovite, (Na, K, Ba)TiSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 1,5H<sub>2</sub>O (d'après Perrault, 1972)

Nom Localité Numéro	Nb	Ti	Fe	Groupe d'espace ou aspect	a	b	c	β
Nenadkevichite Saint-Hilaire, Canada E.P. 12914	68	28	02	<i>Pbam</i>	7,41 Å	14,20 Å	7,15	—
Nenadkevichite Lovozero, U.R.S.S. Semenov, no 442	58	47		<i>C<sub>222</sub></i>	14,71	27,93	14,27	—
Nenadkevichite Saint-Hilaire, Canada E.P. 12912	53	36	05	<i>C<sub>222</sub></i>	14,67	28,23	14,21	—
Niobolabuntsovite U.R.S.S.	30	70		<i>F***</i>	14,57	28,32	14,37	—
Semenov, no 470 Labuntsovite Rhibina, U.R.S.S.	07	87	05	<i>C*</i>	14,29	13,78	7,82	117° 15'
Semenov, no 724 Labuntsovite Wyoming, E.U.A. Milton, Mrose, Fakey & Chao (1958)	0	100		<i>C2/m</i>	14,27	13,75	15,57	117° 15'

Tableau 2. Composition chimique du nenadkevichite de Saint-Hilaire, Canada

Specimen no E.P. 12914 (d'après Perrault, 1972)		Proportions atomiques d'après l'affinement radiocristallographique	
% poids		d'après l'analyse	
SiO <sub>2</sub>	37,7	Si <sup>4+</sup>	7,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tr.		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,9	Nb <sup>5+</sup>	2,84
TiO <sub>2</sub>	7,45	Ti <sup>4+</sup>	1,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	Fe <sup>3+</sup>	0,08
Na <sub>2</sub> O	11,3	Na <sup>+</sup>	4,60
K <sub>2</sub> O	1,10	K <sup>+</sup>	0,29
CaO	0,57	Ca <sup>2+</sup>	0,13
MnO	0,25	Mn <sup>2+</sup>	0,04
		O <sup>2-</sup>	26,80
H <sub>2</sub> O	11,7	(OH) <sup>-</sup>	1,20
		(H <sub>2</sub> O)	7,58
Total	100,48		8

Nous reportons aussi au même Tableau les valeurs d'occupation des sites par chacun des cations et anions obtenues après l'affinement radiocristallographique et l'interprétation de la distribution des charges (Tableau 7).

Les mesures d'intensité, la définition du groupe d'espace et la structure atomique ont été faites indépendamment dans chacun de nos laboratoires. Pour la publication conjointe, nous avons utilisé les mesures  $F_{hkl}$  les plus nombreuses avec les valeurs de  $\sigma_F$  les plus faibles.

Nous avons réalisé de nombreux clichés de rotation, de Weissenberg, de précession et de Laue; puis les dimensions ont été affinées et le groupe d'espace vérifié au diffractomètre automatique ( $t \approx 24^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = \text{Mo } K\alpha$

avec monochromateur de graphite = 0,71069 Å). Le résultats obtenus sont les suivants:

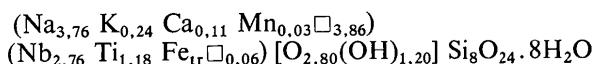
Groupe d'espace *Pbam*

$$a = 7,408 (2) \text{ \AA}$$

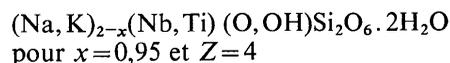
$$b = 14,198 (3)$$

$$c = 7,148 (2)$$

Formule complète:



Formule abrégée:



$$D_{\text{calc}} = 2,73 \text{ g cm}^{-3}$$

$$D_{\text{mes}} = 2,78 (1)$$

$$\mu_{\text{calc}} = 7,1 \text{ cm}^{-1} (\text{Mo } K\alpha)$$

Les mesures d'intensité ont été réalisées sur le diffractomètre Picker de l'Université Sir George Williams (Montréal) par la méthode  $\theta/2\theta$ . Le cristal étudié avait préalablement été réduit à une forme sphérique et un diamètre de 0,15 mm. Au total, nous avons mesuré 6354 valeurs de  $I_{hkl}$ , comprises entre  $-14 < h < 14$ ,  $-28 < k < 0$  et  $0 < l < 14$  (tube à anticathode de molybdène, monochromateur de graphite). Pour la définition de la structure et son affinement, nous avons combiné les valeurs équivalentes pour ne retenir que 3264  $I_{hkl}$  indépendants. La correction de Lorentz-polarisation a été effectuée au moyen du programme PREP (Professeur Bird, Université Sir George Williams, Montréal); les calculs de  $\mu$  et des coefficients de transmission associés nous ont menés à la conclusion que les corrections d'absorption étaient négligeables.

Les  $F_{\text{obs}}$  obtenus après réduction des  $I_{hkl}$  ont été transformés en  $E_{hkl}$  au moyen d'un programme



*REDUC* (Richard, 1971) et nous avons procédé à la recherche des signes des  $F_{hkl}$  par la méthode d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966) à l'aide du programme *SIGNE* (Richard, 1971). Après quelques cycles, nous avons déterminé les signes d'environ 25% des  $F_{hkl}$  à modules élevés; avec ces données, nous avons réalisé, par une première synthèse de Fourier, des cartes de densité électronique qui nous permirent de fixer les ions  $Nb^{5+}$ ,  $Si^{4+}$  et  $O^{2-}$ ; les autres constituants ( $Na^+$  et  $H_2O$ ) apparurent sur les synthèses différences réalisées par la suite.

La structure atomique ainsi obtenue a été affinée à l'aide du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) en utilisant un facteur de poids de  $1/\sigma_F$ . Pour éviter que les  $F_{hkl}$  de module petit ne gênent la précision de nos déterminations, nous avons affiné avec les seules valeurs de  $F_{hkl}$  plus grandes que  $3\sigma_F$ : nonobstant cette précaution, nous rapportons quand même ci-après la valeur de  $R$  pondérée par tous les  $F_{hkl}$  observés.

Nous avons réalisé le premier affinement en utilisant les  $f$  pour des atomes complètement ionisés ( $Si^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $O^{2-}$  et  $Na^+$ ). Nous avons obtenu une première valeur de  $R$  pondéré de 12,1%. La valeur de  $R$  passe de 12,1 à 8,9% pour des atomes non-ionisés ( $Si$ ,  $Ti$ ,  $Nb$  et  $O$ : seul  $Na^+$  est retenu); elle passe ensuite de 8,9 à 8,3% pour des atomes partiellement ionisés ( $Si^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Nb^{3+}$ ,  $O^{-1}$  et  $Na^+$ ). Compte tenu du caractère partiellement covalent des liaisons  $Si-O$  et  $Nb-O$ , et des améliorations successives dans la

valeur de  $R$ , nous avons retenu les valeurs de  $f$  pour atomes partiellement ionisés dans l'affinement subséquent, en tenant compte de la correction de dispersion  $\Delta f'$  fournie par *International Tables for X-ray Crystallography* (1962); toutefois, nous n'avons pas tenu compte de la partie imaginaire des facteurs de diffusion. Aucune correction d'extinction primaire et secondaire n'a été apportée.

Comme dernière vérification, nous avons réalisé des cartes de densités électroniques et des synthèses différences suivant (001) pour toutes les valeurs de  $c$  de 0 à  $\frac{1}{2}$  par intervalles de 0,02  $c$ . L'affinement final a donné l'accord suivant:

nombre de $F_{hkl}$ indépendants	3264
$R$ pondéré (pour tous les $F_{hkl}$ )	8,5%
$R$ pondéré (pour tous les $F_{hkl} > 3\sigma_f$ )	8,4%

Les valeurs des  $F_{obs}$  et  $F_{calc}$  sont données au Tableau 3.

### Description de la structure

Les résultats de nos mesures sont condensés dans la Fig. 1 et dans les Tableaux 4 à 7 inclusivement. Le nenadkevichite est essentiellement un niobosilicate de sodium. L'arrangement des deux groupements anioniques  $[Si_4O_{12}]^{8-}$  et  $[NbO_6]^{7-}$  donne à la maille cristalline sa forme caractéristique, tandis que le  $Na^+$  et l'eau se logent dans les importantes cavités constituées par ces groupements anioniques.

Tableau 4. Coordonnées atomiques et facteurs d'occupation pour le Nenadkevichite de Saint-Hilaire, Canada

Le chiffre entre parenthèses donne la déviation standard.					
	(a)*	x	y	z	Occupation
$Nb^{5+}$	4(h)	0,28640 (7)	0,25956 (3)	$\frac{1}{2}$	0,986 (2)
Na(1)	4(g)	0,2586 (7)	0,2500 (4)	0	0,526 (9)
Na(2)	4(h)	0,1952 (9)	0,0227 (5)	$\frac{1}{2}$	0,54 (1)
$Si^{4+}$	8(i)	0,0085 (1)	0,38978 (5)	0,2247 (1)	1 (fixé)
O(1)	4(g)	0,0091 (8)	0,3820 (3)	0	1 (fixé)
O(2)	4(f)	0	$\frac{1}{2}$	0,2854 (6)	1 (fixé)
O(3)	8(i)	0,1922 (4)	0,3449 (2)	0,3039 (4)	1 (fixé)
O(4)	8(i)	0,3316 (4)	0,1619 (2)	0,3044 (4)	1 (fixé)
O(5)	4(h)	0,0131 (4)	0,1983 (2)	$\frac{1}{2}$	1 (fixé)
$H_2O(1)$	4(g)	0,015 (2)	0,1609 (6)	0	1,02 (2)
$H_2O(2)$	4(e)	0	0	0,267 (2)	1,01 (2)

\* (a) Multiplicité et symbole Wyckoff pour *Pbam*.

Tableau 5. Facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes et déviations standard

L'expression utilisée pour la correction de température est:

$$\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl).$$

	$B$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
$Nb^{5+}$	0,62	0,00414 (5)	0,00064 (1)	0,00217 (4)	0,00080 (3)	0	0
Na(1)	1,92	0,0104 (8)	0,0031 (2)	0,0055 (6)	0,0030 (4)	0	0
Na(2)	3,13	0,011 (1)	0,0056 (4)	0,012 (1)	-0,0020 (5)	0	0
$Si^{4+}$	0,63	0,0032 (1)	0,00053 (2)	0,00137 (9)	0,00004 (4)	-0,00002 (9)	0,00017 (4)
O(1)	1,76	0,0142 (9)	0,0024 (2)	0,0011 (4)	-0,0002 (3)	0	0
O(2)	2,17	0,022 (1)	0,0006 (1)	0,0059 (6)	0,0006 (3)	0	0
O(3)	1,47	0,0038 (3)	0,0023 (1)	0,0084 (5)	0,00004 (15)	-0,0014 (3)	0,0029 (2)
O(4)	1,41	0,0035 (3)	0,0021 (1)	0,0087 (5)	0,0002 (1)	0,0007 (5)	-0,0028 (2)
O(5)	0,81	0,0017 (4)	0,00012 (1)	0,0053 (4)	-0,0001 (2)	0	0
$H_2O(1)$	5,51	0,049 (4)	0,0031 (3)	0,016 (2)	0,0005 (9)	0	0
$H_2O(2)$	6,54	0,049 (4)	0,0037 (4)	0,028 (3)	0,0032 (9)	0	0

Tableau 6. Distances et angles interatomiques et déviations standards

1. Les tétraèdres SiO <sub>4</sub>					
Si-O(1)	1,610 (8) Å	O(1)-O(2)	2,629 (5) Å		
Si-O(2)	1,621	O(1)-O(3)	2,616 (4)		
Si-O(3)	1,608	O(1)-O(4)	2,618 (4)		
Si-O(4)	1,606	O(2)-O(3)	2,627 (3)		
Si-O moyen	1,611	O(2)-O(4)	2,620 (3)		
		O(3)-O(4)	2,675 (4)		
		O-O moyen	2,631		
O(1)-Si-O(2)	108,9 (2)°	Si-O(1)-Si	172,1 (3)°		
O(1)-Si-O(3)	108,7 (2)	Si-O(2)-Si	150,0 (3)		
O(1)-Si-O(4)	109,0 (2)				
O(2)-Si-O(3)	108,9 (1)				
O(2)-Si-O(4)	108,6 (1)				
O(3)-Si-O(4)	112,7 (1)				
O-Si-O moyen	109,7				
2. Les octaèdres NbO <sub>6</sub>					
Nb-O(3)	1,980 (2) Å	2 ×	O(5)a-O(3)	2,839 (4) Å	2 ×
Nb-O(4)	1,997 (2)	2 ×	O(5)a-O(4)	2,792 (4)	2 ×
Nb-O(5)a	1,784 (3)		O(5)b-O(3)	2,828 (4)	2 ×
Nb-O(5)b	2,205 (3)		O(5)b-O(4)	2,776 (4)	2 ×
Nb-O			O(3)-O(3)	2,804 (6)	
moyen	1,991		O(3)-O(4)	2,796 (4)	2 ×
			O(4)-O(4)	2,796 (6)	
			O-O moyen	2,805	
O(3)a-Nb-O(3)b	90,1 (2)°				
O(3)a-Nb-O(4)a	89,3 (1)	2 ×			
O(4)a-Nb-O(4)b	88,8 (2)				
O(5)a-Nb-O(3)	85,3 (1)	2 ×			
O(5)a-Nb-O(4)a	83,1 (1)	2 ×			
O(5)b-Nb-O(3)	97,3 (1)	2 ×			
O(5)b-Nb-O(4)	94,3 (1)	2 ×			
O(3)a-Nb-O(4)b	168,4 (1)°	2 ×			
O(5)a-Nb-O(5)b	176,4 (1)				
3. Les sites Na(1) et Na(2)					
(Seules les liaisons < 3,20 Å sont données)					
Na(1)-H <sub>2</sub> O(1)a	2,204 (13) Å				
Na(1)-H <sub>2</sub> O(1)b	2,285 (13)				
Na(1)-O(3)	2,603 (4)	2 ×			
Na(1)-O(4)	2,568 (4)	2 ×			
Na(1)-O(1)a	2,633 (7)				
Na(1)-O(1)b	2,638 (7)				
Na(2)-H <sub>2</sub> O(2)	2,227 (10)	2 ×			
Na(2)-O(2)	2,758 (6)	2 ×			
Na(2)-O(3)	3,005 (8)	2 ×			
Na(2)-O(4)	2,624 (7)	2 ×			
Na(2)-O(4)	2,836 (9)				

1. Groupements [Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sup>8-</sup>

Le groupement [Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sup>8-</sup> est constitué de quatre tétraèdres SiO<sub>4</sub> liés les uns aux autres par deux de leurs quatre sommets dans un anneau quadratique; le plan de l'anneau est aussi un plan miroir pour ce groupement anionique. Les tétraèdres SiO<sub>4</sub> de l'anneau sont presque parfaits: la distance Si-O(2) (1,621 Å) est un peu plus grande que les trois autres et un des angles opposés est un peu plus ouvert [O(3)-Si-O(4) = 112° 37']. Il faut voir dans ces deux particularités, l'influence des octaèdres NbO<sub>6</sub> qui partagent les ions O(3) et O(4). Les dimensions (Si-O) moyen et (O-O) moyen pour les tétraèdres SiO<sub>4</sub> sont en excellent accord avec les mesures récentes les plus précises: elles s'accordent

aussi avec les prévisions de Smith & Bailey (1963) pour une occupation complète des sites tétraédriques par Si<sup>4+</sup>, ce qui confirme les résultats analytiques (absence de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tableau 2).

Cruickshank (1961) a conclu, à partir d'un modèle de liaison *d-p* π que, dans les liaisons Si-O-Si quasi linéaires, les liens Si-O entre tétraèdres sont courts et, par conséquent, très forts, alors que pour des liaisons Si-O-Si, à angles très différents de 180°, la liaison Si-O entre tétraèdres est plus longue. Ces hypothèses ont été vérifiées par Brown, Gibbs & Ribbe (1969) pour les tectosilicates, et par Baur (1971) pour les silicates à groupements Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. De plus, Cruickshank (1961) a prévu que les liaisons Si-O avec les oxygènes qui ont des liens extérieurs aux tétraèdres seraient courtes; ceci a aussi été vérifié par Baur (1971). Les variations Si-O observées dans la structure du nenadkevichite sont faibles mais elles s'accordent qualitativement avec ce modèle.

Baur (1970, 1971) a proposé que, dans un même polyèdre de coordination, l'écart de la longueur de liaison *d*(Si-O) par rapport à la moyenne ⟨*d*(Si-O)⟩, est proportionnel à Δ*P*<sub>0</sub>, l'écart des forces de liaison

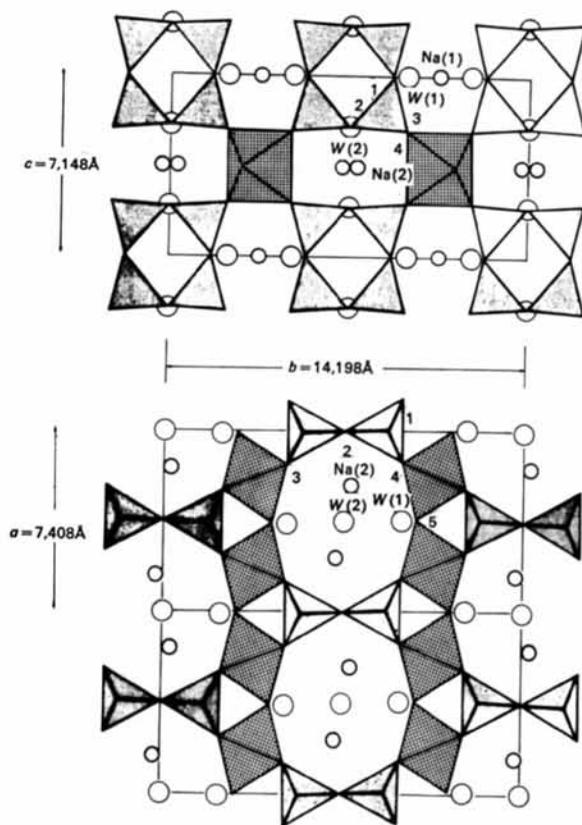


Fig. 1. Projections (100) et (001) de la structure du nenadkevichite. W(1) et W(2) représentent les molécules H<sub>2</sub>O(1) et H<sub>2</sub>O(2); les autres chiffres aux sommets des tétraèdres correspondent aux oxygènes (même numérotation qu'au Tableau 4).

reçues par chacun des anions  $P_0$  par rapport à la force moyenne de liaison  $\langle P_0 \rangle$ . Il a donné à cette relation la forme suivante:

$$d_{\text{Si-O}} = \langle d_{\text{Si-O}} \rangle + b \Delta P_0 \quad (1)$$

où  $b$  est une constante empirique pour des polyèdres de coordination d'une même espèce. Baur (1971) a déterminé une valeur de  $b=0,091$  pour le tétraèdre Si-O à partir de 26 structures contenant le groupement disilicaté  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ . L'application de l'équation de Baur (1971) avec  $b=0,091$  nous donne des variations beaucoup plus considérables que celles observées (1,585 à 1,624 contre des variations observées de 1,605 à 1,621); de plus, la liaison Si-O(1) (la plus susceptible de liaison  $d-p \pi$ ) est celle qui s'écarte davantage quant à sa longueur de la valeur calculée par l'équation de Baur (1971).

Nous concluons que le modèle de liaison  $d-p \pi$ , proposé par Cruickshank (1961) s'accorde bien avec nos observations; de plus, les cations  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Na}^+$  ont sans doute aussi une influence sur la forme des tétraèdres Si  $\text{O}_4$  et la règle de Baur (1971) semble aussi s'appliquer.

### 2. Groupements $[\text{NbO}_6]^{7-}$

L'octaèdre de coordination autour de l'ion  $\text{Nb}^{5+}$  est presque parfait quant à sa forme extérieure; les distances O-O sont toutes comprises entre 2,773 et 2,839, soit une variation de  $\pm 1,2\%$  de la valeur moyenne (2,804 Å). Toutefois, l'ion  $\text{Nb}^{5+}$  n'est pas au centre de

l'octaèdre, mais plutôt près d'une extrémité O(5) sur la diagonale O(5)-Nb-O(5), d'où des longueurs de liaisons Nb-O(5) de 1,784 (3) et de 2,205 (3) Å, alors que les liaisons Nb-O sont de  $1,98 \text{ Å} \pm 0,01 \text{ Å}$  dans le plan perpendiculaire Nb-O(3)-O(4). Le même phénomène a été observé entre autres dans le niobate de sodium (Sakowski-Cowley, Łukaszewicz & Megaw, 1969) et dans la fersmite (Alexandrov, 1960).

### 3. Les $\text{Na}^+$ et les $\text{H}_2\text{O}$

Ces constituants jouent un rôle accessoire dans la structure et s'accommodent de l'occupation des importantes cavités déterminées par les groupements anioniques  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{NbO}_6$ . L'ion  $\text{Na}^+$  et la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  ont le même pouvoir diffractant aux rayons X. Les anions  $\text{Na}^+$  sont distribués dans deux sites qu'ils occupent partiellement (0,53 et 0,54). Pour la localisation des  $\text{Na}(2)$  et des  $\text{H}_2\text{O}(2)$ , nous nous sommes basés sur des considérations cristallographiques; avec le choix retenu, on obtient une coordinence régulière pour  $\text{Na}(2)$ , tandis qu'avec l'autre alternative [inversion  $\text{Na}(2)\text{-H}_2\text{O}(2)$ ], on aurait obtenu, pour ces mêmes ions, une coordinence de quatre avec deux liaisons de 2,2 et deux de 3,0 Å.

### Discussion de la structure

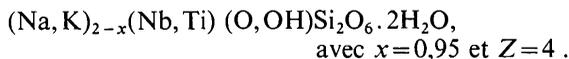
L'analyse des charges électriques à la manière de Donnay & Allmann (1970) est faite au Tableau 7. Cette analyse nous permet de confirmer que les ions O(1),

Tableau 7. *Repartition des charges sur les liaisons pour le nenadkevichite de Saint-Hilaire, Canada, suivant la technique de Donnay & Allmann (1970)*

Cations	VI ( $\text{Nb}^{5+}$ 0,690 $\text{Ti}^{4+}$ 0,295 □ 0,015)	VIII ( $\text{Na}^+$ 0,461 $\text{K}^+$ 0,029 $\text{Ca}^{2+}$ 0,013 $\text{Mn}^{2+}$ 0,004 □ 0,493) (1)	IX ( $\text{Na}^+$ 0,480 $\text{K}^+$ 0,030 $\text{Ca}^{2+}$ 0,014 $\text{Mn}^{2+}$ 0,004 □ 0,472) (2)	IV $\text{Si}^{4+}$	$\Sigma va$	Anions	$\Sigma va$ corrigé pour liaison H.
Anions							
IV		2,633 (0,052)			2,11	$\text{O}^{2-}$	
O(1)		2,638 (0,052)					
IV			2,758 (0,050)	1,621 (0,980)	2,06	$\text{O}^{2-}$	
O(2)			3,005 (0,018)	1,608 (1,006)	1,87	$\text{O}^{2-}$	
IV	1,980 (0,786)	2,603 (0,055)			1,90	$\text{O}^{2-}$	
O(3)	1,997 (0,760)	2,568 (0,059)		1,606 (1,011)			
IV			2,624 (0,068)				
O(4)	1,784 (1,174)		2,836 (0,040)		1,67	0,70 $\text{O}^{2-}$ 0,30 (OH) <sup>-</sup>	
III	2,205 (0,455)						
O(5)		2,204 (0,122)			0,22	$\text{H}_2\text{O}$ liaison H (donneur)	0,11
II		2,285 (0,0984)					
H <sub>2</sub> O (1)			2,227 (0,173)		0,35	(OH) <sup>-</sup> $\text{H}_2\text{O}$ liaison H (receveur)	0,45
II							
H <sub>2</sub> O (2)							
L	1,990	2,512	2,673	1,611			
L max.	2,52	3,14	3,14	2,13			
$\Sigma vc$	4,721	0,553	0,635	4,000			
$\Sigma vc$ théo.	4,630	0,524	0,546	4,000			

O(2), O(3) et O(4) sont essentiellement  $O^{2-}$ ; l'analyse nous permet aussi de localiser en O(5), les ions  $(OH)^-$  indiqués par l'équilibre des charges et l'excès d'eau de l'analyse chimique (Tableau 2). L'étude des distances O-O pour les anions n'appartenant pas à un même polyèdre de coordination révèle qu'une seule de ces liaisons est plus courte que 3,0 Å,  $H_2O(1)-H_2O(2) = 2,98$  (1), alors que trois autres liaisons ont des longueurs de 3,14, 3,18 et 3,20 Å, soit des longueurs plutôt près de la valeur limite pour des liaisons hydrogène; nous concluons à la possibilité de liaisons hydrogène entre  $H_2O(1)$  et  $H_2O(2)$ . Pour  $H_2O(2)$  jouant le rôle de receveur et  $H_2O(1)$ , celui de donneur, les charges négatives cumulées au site  $H_2O(2)$  font 0,45; il est donc probable que ce site soit occupé par  $H_2O$ , 0,5 et  $(OH)^-$ , 0,5. Cette disposition nous donnerait aussi des charges négatives cumulées en  $H_2O(1)$  de 0,11, d'où un site essentiellement occupé par  $H_2O$ .

Compte tenu du rôle des groupements anioniques  $NbO_6$  et  $Si_4O_{12}$ , il nous semble juste de considérer le nenadkevichite comme un niobosilicate dont la formule peut être écrite de la façon suivante:



L'anneau quadratique de tétraèdres  $SiO_4$  rappelle l'arrangement trouvé dans la taramellite (Mazzi & Rossi, 1965), la baotite (Simonov, 1960) et la joaquinite (Cannillo, Mazzi & Rossi, 1972).

Nous avons noté au Tableau 1, les divers groupes d'espace déjà observés pour les minéraux de la série nenadkevichite-labuntsovite. D'autres sont sans doute possibles: ainsi, par exemple, il suffirait que  $Nb^{5+}$  se retrouve au centre de l'octaèdre en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  au lieu de 0,2864, 0,25956,  $\frac{1}{2}$  et que le groupement  $Na(2)-H_2O(2)$  soit contenu dans le plan (010) pour le groupe d'espace devienne  $Cmmm$ , d'où une très forte pseudosymétrie.

Les caractères essentiels de la structure de minéraux de cette série sont contenus dans la structure du nenadkevichite de dimensions  $7 \times 14 \times 7$  Å et du groupe d'espace  $Pbam$ . La seule distribution ordonnée des ions  $Nb^{5+}$  et  $Ti^{4+}$  dans les quatre sites de la maille  $7 \times 14 \times 7$  Å est suffisante pour expliquer les mailles  $C_{222}$  et  $F^{***}$  des membres plus riches en  $Ti^{4+}$  de la série; la distribution  $(Na)^+$  et  $H_2O$  peut aussi être importante.

Le travail conjoint des équipes de l'Ecole Polytechnique de Montréal d'une part, et de l'Université de Pavie d'autre part, a permis de mener cette recherche à terme. Les membres de l'équipe de l'Ecole Polytechnique (Guy Perrault, Christian Boucher & Jean Vicat) désirent remercier les gouvernements du Canada, du Québec et de la France, qui grâce aux accords de coopération technique ont rendu possible le séjour de deux chercheurs français (Christian Boucher & Jean Vicat) à notre laboratoire de Montréal; les autres frais associés à cette recherche ont été pris à même le contrat no 69-01-901 (Direction Générale de la Recherche Scientifique et Technique de France) et la subvention A-1180 (Conseil National de Recherche du Canada).

### Références

- ALEKSANDROV, V. B. (1960). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **132**, 669-672.
- BAUR, W. H. (1970). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **6**, 129-155.
- BAUR, W. H. (1971). *Amer. Min.* **56**, 1573-1579.
- BROWN, G. E., GIBBS, G. V. & RIBBE, P. H. (1969). *Amer. Min.* **54**, 1044-1061.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CANNILLO, F., MAZZI, F. & ROSSI, G. (1972). *Mineral. Petrogr. Mitt.* **17**, 233-246.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* Pp. 5486-5488.
- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003-1015.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- KOUZMENKO, M. V. (1955). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **100**, 1159-1160.
- MAZZI, F. & ROSSI, G. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 243-257.
- MILTON, C., MROSE, M. E., FAKEY, J. J. & CHAO, E. C. (1958). *Bull. Geol. Soc. Amer.* **69**, 14-16.
- PERRAULT, G. (1972). *Canad. Min.* A paraître.
- RICHARD, P. (1971). Thèse de D. Sc. A., Ecole Polytechnique, Montréal.
- SAKOWSKI-COWLEY A. C., ŁUKASZEWICZ, K. & MEGAW, H. D. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 851-865.
- SEMONOV, E. I. (1959). *Trudy IMGRE Akad. Nauk SSSR*, **2**, 102-109.
- SIMONOV, V. I. (1960). *Kristallografiya*, **5**, 544-546.
- SMITH, J. V. & BAILEY, S. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 801-811.