

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО МИНЕРАЛА ЦЕПИНИТА-К

© 2002 г. К. А. Розенберг, Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов, И. В. Пеков

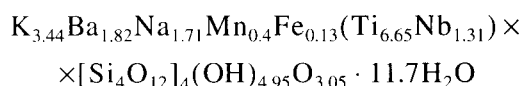
Представлено академиком Л.Н. Когарко 12.04.2002 г.

Поступило 12.04.2002 г.

Минералы группы лабунцовита в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей. Ранее их считали редкими, сегодня они обнаружены уже в четырнадцати щелочных массивах мира, а число минеральных видов, известных в этой группе, приближается к двадцати. Таким разнообразием они обязаны широкому катионному изоморфизму и связанным с ним структурным вариациям. Структуры минералов группы лабунцовита имеют сходство со структурами цеолитов, что обуславливает еще и практический интерес к ним как к потенциально новым микропористым материалам.

В данной работе исследована кристаллическая структура цепинита-К – нового минерала, найденного на г. Кранасурт в Ловозерском щелочном массиве (Кольский п-ов). Минерал встречен в эгириновой зоне высокощелочного пегматита и входит в состав псевдоморфоз по мурманиту.

Химический состав нового минерала изучен электронно-зондовым методом и отвечает следующей эмпирической формуле, рассчитанной на $\text{Si}_{16}\text{O}_{48}(\text{OH},\text{O})_8$:



(содержание воды оценено по дефициту суммы анализа).

Основные характеристики кристалла и дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Первоначально структура была исследована в рамках обычной для лабунцовитов центросимметричной пр. гр. $C2/m$; в качестве стартового использован набор координат атомов катион-дефи-

цитного лабунцовита [2]. Однако полученная модель недостаточно хорошо соответствовала данным химического анализа, а R -фактор оставался выше 6% (поправка на поглощение введена эмпирически с учетом формы монокристалла). Повторное исследование с понижением симметрии до пр. гр. Cm позволило найти на разностном синтезе электронной плотности расщепление B - и B' -позиций и уточнить их с учетом смешанных кривых атомного рассеяния и частичной заселенности. В частности, были найдены дополнительные позиции, занятые оксониевыми группами $\text{H}_3\text{O}(1)$ и $\text{H}_3\text{O}(2)$, которые компенсируют дефицит

Таблица 1. Кристаллоструктурные данные и характеристики эксперимента

Характеристика	Значение
Параметры моноклинной ячейки, Å	$a = 14.326(3)$ $b = 13.802(2)$ $c = 7.783(1)$ $\beta = 116.949(3)$ $V = 1371.8$
Объем моноклинной ячейки, Å ³	
Пр.гр.; Z	Cm ; 1
Излучение; λ , Å	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
Плотность (выч.), г/см ³	2.9
Размеры кристалла, мм	0.15 × 0.10 × 0.10
Дифрактометр	Bruker AXS SMART CCD
Область съемки	$-22 < h < 15$; $-21 < k < 18$; $-12 < l < 12$
$\sin\theta/\lambda$	0.79
Общее число независимых отражений	2814
Число независимых отражений в уточнении	1112 $F > 3\sigma(F)$
R -фактор анизотропного уточнения	0.033
Программа уточнения	AREN [1]

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Институт кристаллографии

Российской Академии наук, Москва

Институт проблем химической физики

Российской Академии наук,

Черноголовка Московской обл.

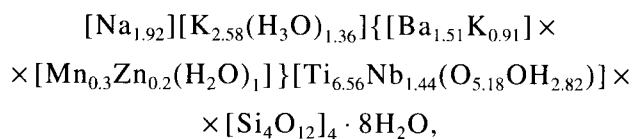
Таблица 2. Координаты, кратность и заселенность позиций и эквивалентные параметры атомных смещений

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$U_{\text{экр}} \cdot 100, \text{Å}^2$
Ti(1)*	0	0.2268(1)	0.5000	4	1	1.85(5)
Ti(2)*	0.2501(4)	0.2484(3)	0.496(1)	4	1	1.76(2)
Si(1)	0.2087(2)	0.1112(1)	0.7992(3)	4	1	1.1(2)
Si(2)	0.7928(1)	0.1090(1)	0.1929(3)	4	1	0.5(2)
Si(3)	0.3197(2)	0.1114(1)	0.2442(3)	4	1	0.9(4)
Si(4)	0.6802(2)	0.1105(1)	0.7454(3)	4	1	0.7(2)
<i>D</i> *	-0.001(2)	0	0.504(3)	2	0.25(1)	0.7(2)
<i>C</i> *	0.9162(1)	0	0.6548(2)	2	0.89(1)	2.5(2)
<i>C'</i> *	0.0896(2)	0	0.3391(3)	2	0.82(1)	2.24(5)
<i>A</i>	0.915(1)	0.235(1)	0.004(2)	4	0.48(5)	2.9(7)
<i>B</i> (a)	0.4222(4)	0	0.6961(5)	2	0.64(2)	4.1(2)
<i>B</i> (б)	0.436(1)	0.027(2)	0.750(1)	4	0.16(4)	3.7(2)
<i>B'</i> (a)	0.5817(5)	0	0.297(1)	2	0.65(2)	4.4(2)
<i>B'</i> (б)	0.574(1)	0.049(1)	0.277(3)	4	0.18(4)	5.3(2)
O(1)	0.2332(5)	0.1254(4)	0.027(1)	4	1	1.1(9)
O(2)	0.7656(5)	0.1291(5)	0.975(1)	4	1	1.5(7)
O(3)	0.2747(5)	0.1850(4)	0.738(1)	4	1	1.0(7)
O(4)	0.7307(5)	0.1798(5)	0.267(1)	4	1	1.3(9)
O(5)	0.1044(5)	0.2273(5)	0.394(1)	4	1	1.4(7)
O(6)	0.9043(5)	0.2231(4)	0.608(1)	4	1	1.3(9)
O(7)	0.249(1)	0	0.774(1)	2	1	1.3(9)
O(8)	0.755(1)	0	0.206(1)	2	1	1.4(9)
O(9)	0.425(1)	0.1837(5)	0.300(1)	4	1	1.8(9)
O(10)	0.5844(5)	0.1772(4)	0.691(1)	4	1	1.4(9)
O(11)	0.2676(4)	0.1248(3)	0.392(1)	4	1	0.1(1)
O(12)	0.740(1)	0.126(1)	0.623(1)	4	1	3.5(9)
O(13)	0.366(1)	0	0.272(1)	2	1	2.0(9)
O(14)	0.636(1)	0	0.728(2)	2	1	1.3(9)
O(15)	0.0841(4)	0.1188(4)	0.676(1)	4	1	0.7(1)
O(16)	0.9192(5)	0.1155(5)	0.332(1)	4	1	1.9(9)
H ₂ O(1)	-0.004(2)	0.338(1)	-0.028(2)	4	1	8.7(5)
H ₂ O(2)	0.015(3)	0.116(1)	0.010(4)	4	1	6.9(6)

Примечание. Здесь и далее штрихами помечены позиции, связанные псевдоцентром симметрии, а буквами а и б – расщепленные позиции. Звездочкой – позиция со смешанным составом.

катионов К по схеме: $4\text{K} = 2.58\text{K} + 1.34\text{H}_2\text{O} + 0.08\text{□}$.

Окончательные координаты атомов приведены в табл. 2, состав позиций и межатомные расстояния – в табл. 3. Кристаллохимическая формула ($Z = 1$):



где первыми четырьмя квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры *A*, *B*, *C* и *D* соответственно.

Структура цепинита-К характеризуется типичным для лабунцовитов смешанным каркасом из колонок вершинно-связанных октаэдров (Ti,Nb)O₆ и соединяющих их четверных колец из SiO₄-тетраэдров. Каналы, параллельные координатным осям, заполнены атомами К, Na, Ba, оксонием и молекулами воды. Ионы оксония, с большой степенью вероятности присутствующие в структуре нового минерала, располагаются вместе с кали-

Таблица 3. Характеристика координационных полиэдров

Позиция	Состав	КЧ	Расстояния катион–анион		
			минимальное	максимальное	среднее
Si(1)	4Si	4	1.60(1)	1.68(1)	1.63
Si(2)	4Si	4	1.58(1)	1.64(1)	1.61
Si(3)	4Si	4	1.59(1)	1.69(1)	1.64
Si(4)	4Si	4	1.54(1)	1.66(1)	1.59
Ti(1)	3.28Ti + 0.72Nb	6	1.89(1)	2.01(1)	1.96
Ti(2)	3.28Ti + 0.72Nb	6	1.89(1)	2.03(1)	1.97
D	0.30Mn + 0.20Zn	6	2.01(3)	2.20(3)	2.09
C	0.94Ba + 0.34K + 0.50H ₂ O	11	2.85(1)	3.20(1)	2.99
C'	0.57Ba + 0.57K + 0.50H ₂ O	11	2.78(2)	3.16(1)	2.99
B(a)	1.28K	9	2.81(1)	3.42(1)	3.15
B(б)	0.64H ₃ O	8	2.62(2)	3.27(2)	2.96
B'(a)	1.3K	9	2.86(1)	3.39(1)	3.17
B'(б)	0.72H ₃ O	9	2.42(2)	3.44(2)	3.04
A	1.92Na	7	2.17(3)	3.02(1)	2.66

ем в расщепленной *B*-позиции (рис. 1) и характеризуются высоким тепловым параметром.

Новый минерал обладает рядом интересных кристаллохимических особенностей, которые придают ему индивидуальность. Так, для centrosим-

метричных структур минералов подгруппы лабунцовита и леммлейнита (пр. гр. $C2/m$) [3] характерны две *A*-позиции, связанные осью второго порядка. Они сближены и не могут заселяться катионами одновременно, поэтому в centrosимметрич-

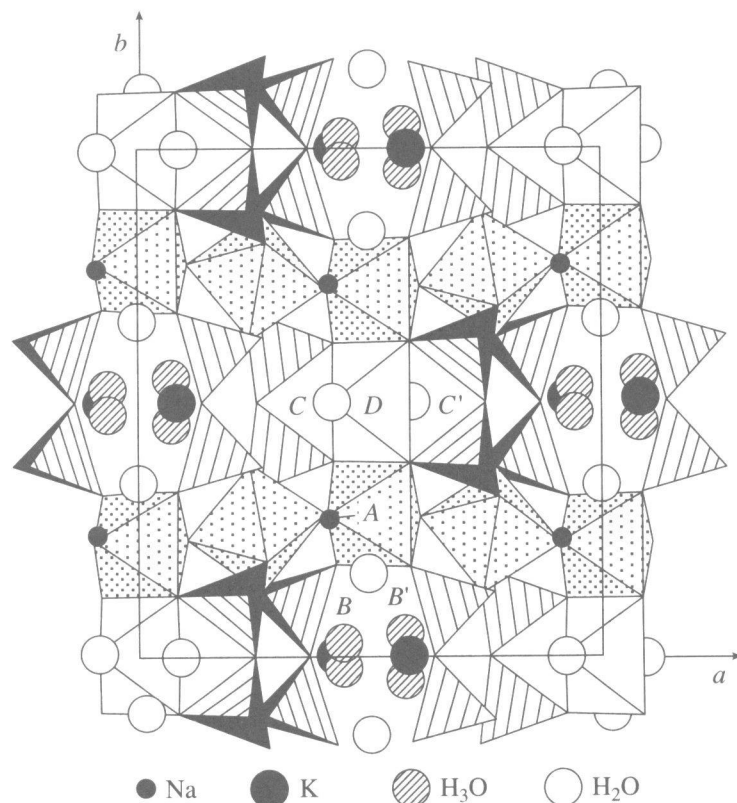


Рис. 1. Структура минерала в проекции на (001). Кружками разного типа показаны крупные катионы и молекулы воды. Линейной штриховкой выделены SiO₄-тетраэдры, точечной штриховкой – (Ti,Nb)-октаэдры.

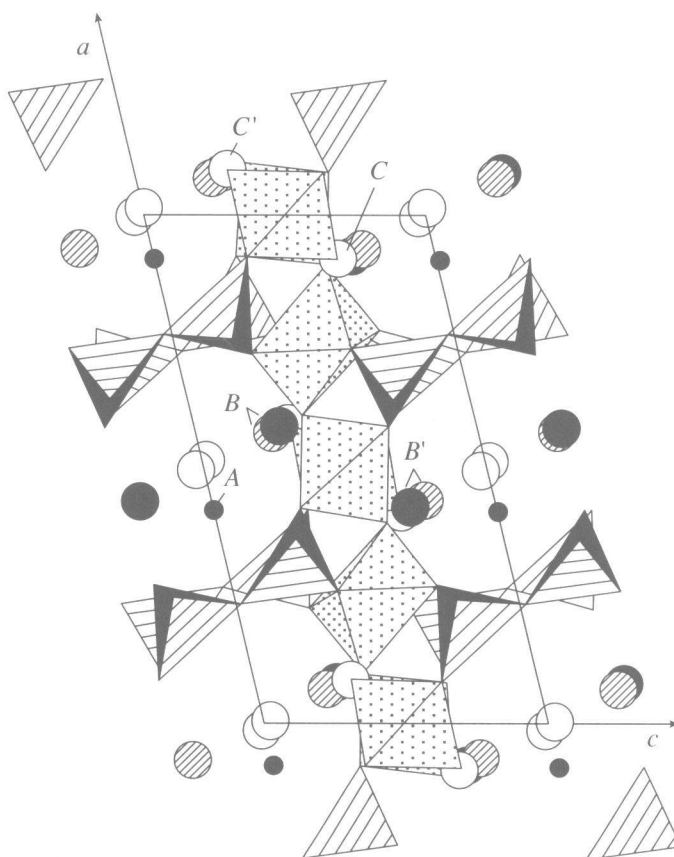


Рис. 2. Структура минерала в проекции на (010). Обозначения, как на рис. 1.

ных структурах при кратности независимой позиции A , равной 8, она содержит не более 4 атомов натрия, распределенных статистически. В структуре цепинита-К с пониженной симметрией независимыми становятся обе A -позиции (рис. 2), причем натрием избирательно заселена только одна из них с координатами $x = 0.92$, $y = 0.23$, $z = 0$, что сближает новый минерал с членами подгруппы гутковаита [3–5]. Иная картина наблюдается для цепинита-На [6], в котором заселена позиция A' с координатами $x = 0.09$, $y = 0.24$, $z = 0$. Другой особенностью изученного минерала является заполнение позиции C более чем наполовину, что наблюдалось ранее лишь у леммлейнита-К [7] и леммлейнита-Ва [8]. Однако, в отличие от леммлейнитов, в структурах которых заселение двух связанных центром инверсии C -позиций одинаково и при этом селективно – только калием (леммлейнит-К) или барием (леммлейнит-Ва), новый минерал характеризуется смешанным (Ва + К) и при этом неодинаковым заполнением позиций C и C' (табл. 3). B -позиции, заселенные К и H_2O , в структуре цепинита-К расщеплены, подобно тому, как это было установлено для структур кузьменкоита-Мп [9] и членов подгруппы вуориярвита [6]. И наконец, D -позиция (рис. 1), занятая в

минералах подгрупп лабунцовита, паралабунцовита, кузьменкоита, органиовита и гутковаита средними по размеру двухвалентными катионами Мп, Zn, Fe и Mg [3], в новом минерале на 75% вакантна (табл. 3).

Таким образом, для цепинита-К выявлены сразу три причины, приводящие к исчезновению центра инверсии и понижению симметрии от $C2/m$ до Cm : вакансионность позиции A' при заполненности A -позиции; различное заселение позиций C и C' ; расщепление B -позиций. Наличие в структуре более чем трех типов неэквивалентных позиций внекаркасных катионов и преобладание вакансий в D -позиции, совместно с пр. гр. Cm и метрикой элементарной ячейки позволяют отнести новый минерал, в соответствии с действующей номенклатурой группы лабунцовита [3], к подгруппе вуориярвита. Он может рассматриваться как К-доминантный аналог цепинита-На, что и отражено в названии минерала. С другой стороны, этот минерал можно считать Ti-доминантным аналогом вуориярвита-К [10], несмотря на меньшую степень расщепленности внекаркасных катионных позиций и некоторые различия в их заполнении по сравнению с вуориярвитом.

Авторы выражают благодарность С.В. Кривовичеву за набор дифракционных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 02-05-64080 и 02-05-06377) и Программы “Ведущие научные школы” грант 00-15-96633).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228–231.
2. Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Чуканов Н.В. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 605–610.
3. Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P. // Eur. J. Miner. 2002. V. 14. P. 165–173.
4. Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Некрасов Ю.В. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 415–417.
5. Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Чуканов Н.В. // ДАН. 2002. Т. 383. № 5. С. 657–661.
6. Расцветаева Р.К., Органова Н.И., Рождественская И.В. и др. // ДАН. 2000. Т. 371. № 3. С. 336–340.
7. Расцветаева Р.К., Аракчеева А.В., Хомяков А.П. // ДАН. 1996. Т. 351. № 2. С. 207–211.
8. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков И.В. // ДАН. 1997. Т. 357. № 1. С. 64–67.
9. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков И.В. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 830–832.
10. Rastsvetaeva R.K., Tamazyan R.A., Pushcharovsky D.Yu., Nadezhina T.N. // Eur. J. Miner. 1994. V. 6. P. 503–509.