

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА К,Ti-АНАЛОГА ИЛИМАУСИТА – ПЕРВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ СИЛИКАТОВ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ КОЛЬЦАМИ [Si₃O₉] И ТЕТРАЭДРАМИ [SiO₃OH]

© 2003 г. Р. К. Расцветаева, А. П. Хомяков,
К. А. Розенберг, Ч. Ма, М. Синг, Н. Ши

Представлено академиком Л.Н. Когарко 06.08.2002 г.

Поступило 08.08.2002 г.

Среди типоморфных минералов ультраагпаитовых пегматитов, кристаллизующихся в специфических условиях резкой пересыщенности щелочными, летучими и редкими элементами, многие характеризуются необычно сложной структурой и большими размерами элементарных ячеек. К их числу относится поликомпонентный ниобосиликат илимаусит $\text{Na}_4\text{Ba}_2\text{CeFeNb}_2\text{Si}_8\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1] и близкие к нему по составу аналоги [2, 3]. В данной работе исследован илимауситоподобный минерал, встреченный одним из авторов в

пегматитах горы Юкспор (Хибины) в виде сростков мелких (1–3 мм) шестиугольных пластинок желтовато-оранжевого цвета и описанный под условным названием “минерал М30” [4, 5]. При общем сходстве дебаграмм этот минерал отличается от илимаусита преобладанием Ti над Nb и K над Na, что позволяет рассматривать его как самостоятельный минеральный вид*.

Состав минерала, определенный в помощь электронно-зондового микроанализатора, соответствует (при $Z = 6$) эмпирической формуле



Рентгеноструктурное исследование минерала М30 было осложнено отсутствием данных о структурных аналогах, прежде всего о структуре илимаусита, остающейся неизученной из-за плохого качества кристаллов. Первооткрывателями илимаусита [1], а также авторами работы [2] он был отнесен к гексагональной сингонии с пр. гр.

$R\bar{6}_3/mc$, $R\bar{6}_3c$ или $R\bar{6}c2$. При этом размеры ячеек варьировались: $a = 6.19$, $c = 20.34$ Å; $a = 10.8$, $c = 20.13$ Å; $a = 10.72$, $c = 60.54$ Å. В работе [2] различие в величине параметра c объясняется наличием диффузных линий вследствие частичной метамиктности образцов. Наше исследование показало, что минерал М30 характеризуется максимальными из найденных ранее параметрами

ячейки, но ромбоэдрической симметрией с пр. гр. $R\bar{3}$.

Наличие полос диффузных рефлексов на рентгенограммах и микродифракционных картинах минерала М30 свидетельствовало о том, что последовательность в наложении слоев структуры нарушена и дифракционный эксперимент получен от разориентированных блоков. Вследствие этого найдена прямыми методами модель структуры была неполной, в ней присутствовали позиции внекаркасных и октаэдрических катионов при наличии на картах электронной плотности большого числа пиков вблизи этих позиций. Анализ этой модели и дифракционной картины позволил предположить, что кристалл является двойником. С помощью матрицы двойникования $[-1 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1]$ были уточнены массовые коэффициенты компонент двойника, которые составляют 0.62 и 0.38, а из разностного синтеза электронной плотности локализованы позиции атомов кремния. Для достижения соответствия

Институт кристаллографии
Российской Академии наук, Москва
Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Российской Академии наук, Москва
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Китайский университет наук о Земле,
Пекин, КНР

* Соответствующие материалы для утверждения нового минерального вида направлены в КНМНМ Международной минералогической ассоциации.

модели данным химического анализа использованы смешанные кривые атомного рассеяния и проведено уточнение модели в изотропном (анионы) и анизотропном (катионы) приближениях тепловых колебаний атомов.

Основные характеристики кристалла и дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, координаты атомов даны в табл. 2, а состав позиций и межатомные расстояния – в табл. 3. Необходимо отметить, что геометрические характеристики полиэдров лишь приблизительно соответ-

ствуют стандартным значениям расстояний катион–анион из-за низкого по упомянутым выше причинам качества дифракционного эксперимента, полученного от изученного образца. Поэтому наше структурное определение дает лишь общее представление о структурной модели, которая в дальнейшем в случае последующей находки более совершенных кристаллов может быть уточнена.

Кристаллохимическая формула изученного образца ($Z = 1$) имеет вид



где фигурными скобками выделены составы, отвечающие межслоевым катионам и катионам смешанного слоя. Упрощенная формула ($Z = 6$) может быть представлена в виде $(Ba,K)_6Ce_2Ti_3Na_2Fe[Si_{12}O_{36}(OH)_3](H_2O,OH)_9$.

В структуре минерала содержатся шесть неэквивалентных полиэдров, в которых размещаются средние по размеру ионных радиусов катионы. Три атома Ti находятся в октаэдрах, два из которых сильно искажены. Атомы Fe и Mn размещаются в тригональной призме, а два атома Na занимают две другие призмы. Октаэдры и призмы, наклоненные на тройные оси, располагаются на двух уровнях и объединяются между собой вдоль длинной оси ячейки ребрами Si-тетраэдров (рис. 1). При этом тетраэдры Si(2), Si(3) и Si(4) кооперируются через свободные вершины в тройные кольца $[Si_3O_9]$ (рис. 2). Объединение осевых октаэдров тройными кольцами $[Si_3O_9]$ реализуется в ряде минералов, в частности в смешанном каркасе титаносиликата бенитоита и цирконосиликатов вадейта и катаплеита [7]. В структуре изученного минерала изолированный трехслойный пакет можно рассматривать как вырезку из этого смешанного каркаса, который достраивается с одной стороны дискретными Si(1)-тетраэдрами, объединяющими своими вершинами октаэдры и призмы в плоскости, перпендикулярной длинной оси ячейки (рис. 3). Таким образом, с участием двух типов кремнекислородных тетраэдрических фрагментов* формируются независимые четырехэтажные пакеты толщиной ~ 10 Å. С помощью центра симметрии они удваиваются, а с помощью R -трансляции удвоенные пакеты трижды повторяются со смещением относительно друг друга. При этом четырехэтажные пакеты остаются изолированными и соединяются друг с другом исключительно водородными связями, которые с одной стороны пакета образуют OH-группы, занимающие свободные вершины Si(1)-тетраэдров, а с

другой – OH-группы и молекулы H_2O , образующие треугольные донышки октаэдров и призм. В крупных полостях каждого пакета располагаются катионы Ba, K и Ce, которые дополнительно связывают полиэдры между собой.

Найденная укладка полиэдрических пакетов и слабая связь между ними позволяют объяснить причину несовершенства кристаллов минералов

Таблица 1. Кристаллоструктурные данные и характеристики эксперимента

Характеристика	Значение
Параметры ячейки, Å	$a = 10.713(1)$ $c = 60.67(1)$
Объем ячейки, Å ³	$V = 6030(3)$
Пр. гр., Z	$R\bar{3}; 1$
Излучение, λ, Å	$MoK\alpha; 0.71073$
Плотность $\rho_{\text{экср}}, \rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3.68, 3.71
Размеры кристалла, мм	$0.15 \times 0.20 \times 0.20$
Дифрактометр	SMART APEX CCD
Область съемки	$-16 < h < 14;$ $-15 < k < 15;$ $-90 < l < 78$
$\sin\theta/\lambda$	0.77
Общее число отражений	9316
Число независимых отражений	$987 F > 3\sigma(F)$
R -фактор усреднения эквивалентных отражений	0.044
R -фактор изо-анизотропного уточнения	0.087
Программа уточнения	AREN [6]

* В кристаллохимии силикатов подобные структуры классифицируются как структуры с “разнородными тетраэдрическими мотивами” [8] или “смешанными анионами” [9].

Таблица 2. Координаты, кратность позиций и изотропные тепловые параметры атомных смещений

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$B_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
Ti(1)	0	0	0.0335(3)	6	2.6(3)
Ti(2)	0.3333	0.6667	0.1244(2)	6	2.7(3)
Ti(3)*	0.3333	0.6667	0.0320(3)	6	2.4(2)
Fe*	0.6667	0.3333	0.1330(1)	6	2.0(2)
Ba(1)*	0.0033(4)	0.3344(4)	0.1162(1)	18	1.7(2)
Ba(2)*	0.0101(3)	0.3376(4)	0.0512(1)	18	1.8(2)
Ce*	0.6606(6)	-0.0004(6)	0.1482(1)	18	3.6(2)
Na(1)	0	0	0.126(9)	6	3.0(7)
Na(2)	0.6667	0.3333	0.034(9)	6	2.3(7)
Si(1)	0.682(1)	0.019(1)	0.019(9)	18	2.0(2)
Si(2)*	0.846(1)	0.011(1)	0.088(9)	18	0.8(2)
Si(3)*	0.664(6)	0.167(6)	0.079(9)	18	0.6(2)
Si(4)*	0.349(7)	0.503(8)	0.082(5)	18	1.9(1)
O(1)	0.640(2)	0.152(3)	0.013(1)	18	1.2(7)
O(2)	0.491(7)	0.884(5)	0.014(8)	18	3.4(6)
O(3)	0.780(8)	0.940(9)	0.022(4)	18	5.1(5)
O(4)	0.722(8)	0.068(7)	0.083(4)	18	2.3(5)
O(5)	0.855(6)	0.999(7)	0.057(9)	18	3.1(6)
O(6)	0.670(9)	0.170(6)	0.110(5)	18	5.0(6)
O(7)	0.295(8)	0.482(8)	0.052(6)	18	4.3(5)
O(8)	0.669(1)	0.183(1)	0.052(1)	18	0.4(6)
O(9)	0.181(8)	0.330(9)	0.090(6)	18	3.7(6)
O(10)	0.176(3)	0.667(3)	0.111(2)	18	2.3(7)
O(11)	0.825(9)	-0.013(8)	0.113(3)	18	2.4(6)
O(12)	0.496(8)	0.483(7)	0.075(69)	18	2.2(1)
OH(1)	0.677(9)	0.012(7)	-0.010(5)	18	4.8(6)
OH(2)	-0.001(1)	0.153(1)	0.481(1)	18	0.5(4)
H ₂ O	0.838(2)	-0.002(2)	0.150(3)	18	1.1(4)
H ₂ O, OH	0.677(2)	0.191(2)	0.155(2)	18	1.3(7)

Примечание. Заселенность позиции Ce 0.7. Звездочкой отмечена позиция со смешанным составом.

Таблица 3. Характеристика координационных полиэдров

Позиция	Состав	КЧ	Расстояние катион-анион, \AA		
			min	max	среднее
Si(1)	18Si	4	1.64(1)	1.85(6)	1.75
Si(2)	17.4Si + 0.6Fe ³⁺	4	1.55(1)	1.88(7)	1.74
Si(3)	17.4Si + 0.6Fe ³⁺	4	1.49(1)	1.89(1)	1.68
Si(4)	17.4Si + 0.6Fe ³⁺	4	1.74(1)	1.89(1)	1.82
Ti(1)	6Ti	6	2.10(1)	2.23(1)	2.16
Ti(2)	6Ti	6	1.87(1)	2.18(1)	2.02
Ti(3)	4.2Ti + 1.8Nb	6	2.18(1)	2.36(5)	2.27
Fe	3.7Fe + 2.3Mn	6	2.07(1)	2.25(5)	2.16
Na(1)	6Na	6	1.95(5)	2.30(2)	2.13
Na(2)	6Na	6	1.93(6)	2.21(6)	2.07
Ba(1)	21.6Ba + 14.4K	9	2.50(1)	3.23(1)	3.00
Ba(2)	21.6Ba + 14.4K	12	2.42(1)	3.46(1)	3.05
Ce	11.7Ce + 0.6Sr + 0.3Ca + 5.4□	8	1.91(2)	3.07(1)	2.63

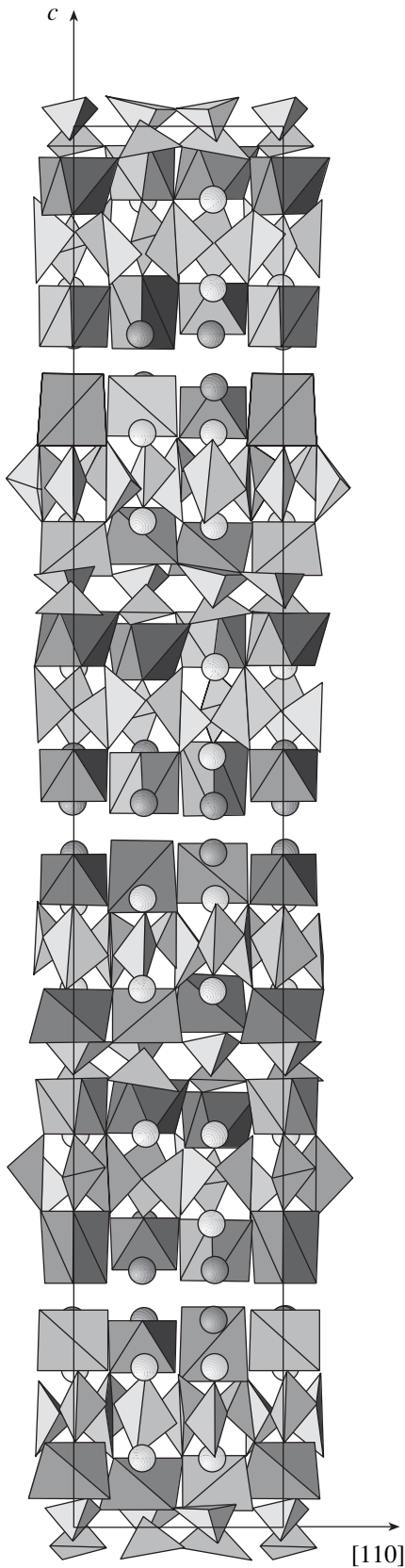


Рис. 1. Структура минерала в проекции на плоскость (110). Кружками показаны крупные катионы – Ba, K и Se.

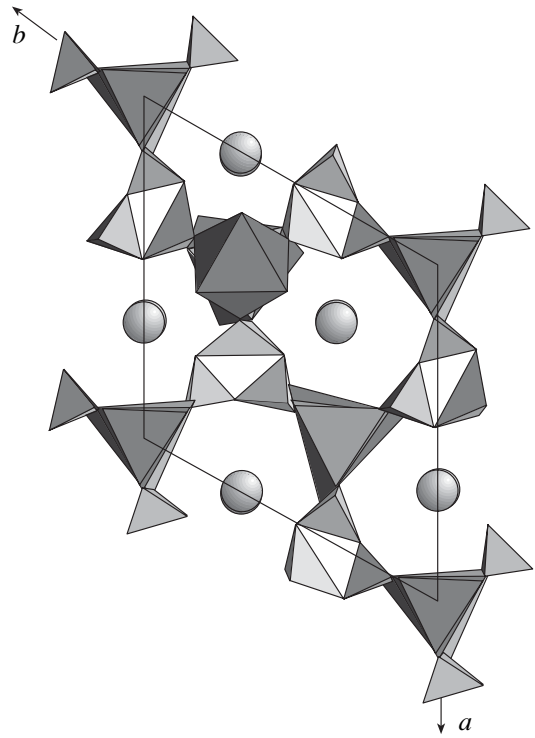


Рис. 2. Трехслойный пакет из октаэдров и призм, объединенных кольцами $[Si_3O_9]$, в проекции на плоскость (001). Обозначения – как на рис. 1.

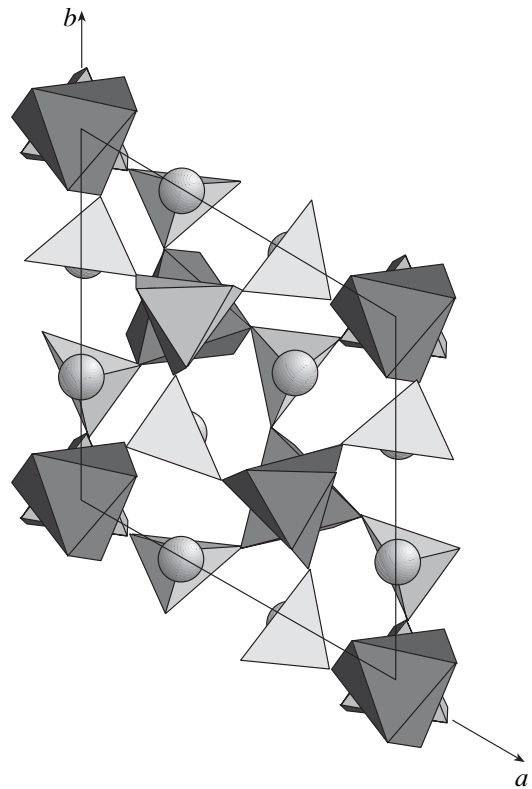


Рис. 3. Фрагмент структуры из октаэдров и призм, объединенных дискретными ортотетраэдрами $[SiO_3OH]$, в проекции на плоскость (001). Обозначения – как на рис. 1.

группы илимаусита и тот факт, что все предпринимавшиеся в течение последних десятилетий попытки разных исследователей определить структуру илимаусита оставались безуспешными. Результаты настоящей работы открывают реальные перспективы для решения этой задачи на основе использования титаносиликата М30 в качестве структурного прототипа илимаусита. С большой вероятностью можно считать, что структура илимаусита в основных чертах повторит кристаллохимическую модель его титанового аналога – первого структурно изученного представителя силикатов с двумя типами кремнекислородных радикалов из изолированных колец $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и тетраэдров $[\text{SiO}_3(\text{OH})]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 02–05–64080, 02–05–64152 и 02–05–06377) и Программы “Ведущие научные школы” (грант 00–15–96633).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenov E.I., Kazakova M.E., Bukin V.J.* // Bull. Gronl. geol. Unders. 1968. V. 75. № 7. P. 3–7.
2. *Соколова М.Н., Органова Н.И., Казакова М.Е., Рудницкая Е.С.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 5. С. 1178–1181.
3. *Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П.* Минералы Хибинского массива. М.: Земля, 1999. 326 с.
4. *Хомяков А.П.* Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.
5. *Khomyakov A.P.* Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Oxford: Clarendon, 1995. 224 p.
6. *Андреанов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228–231.
7. *Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 3. С. 556–566.
8. *Пуцаровский Д.Ю.* Структурная минералогия силикатов. М.: Недра, 1986. 180 с.
9. *Либау Ф.* Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 412 с.