

## КРАТКИЕ НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

А. А. Золотарев мл., С. В. Кривовичев

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СИММЕТРИИ  
ТЕТРАЭДРО-ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КАРКАСА  
МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА<sup>1</sup>

Большое количество минеральных видов группы лабунцовита, основанных на однотипном тетраэдро-октаэдрическом каркасе, обусловлено разнообразием химического состава разных представителей группы лабунцовита, что, в свою очередь, определяет многообразие структурной геометрии каркаса. В основе структуры всех минералов группы лабунцовита находятся кольца  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ , которые скрепляют вытянутые вдоль направления  $a$  цепочки вершинно-связанных октаэдров  $\text{Ti}(\text{Nb})$ . Тетраэдры кремния и октаэдры титана связаны через общие вершины.

Симметрия идеального каркаса для минералов группы лабунцовита описывается пространственной группой  $Cmmt$  (рис. 1, А, Б). Однако в настоящее время не известен ни один представитель этой группы, где такая симметрия была бы реализована. Все описанные минералы группы лабунцовита по симметрии делятся на ромбические и моноклинные. На рис. 2 изображены соотношения между структурными типами минералов группы лабунцовита. Ромбические члены (подгруппа ненадквечита) имеют группу  $Pbam$ , которая является подгруппой  $Cmmt$ . Переход от  $Cmmt$  к  $Pbam$  происходит без изменения ячейки, но с потерей ряда элементов симметрии. Пропадают плоскости симметрии  $m_x$  и  $m_y$  (см. рис. 1), и, как следствие, исчезает трансляция  $C$  центрированной ячейки. Вместе с тем сохраняются плоскость симметрии  $m_z$  и плоскости скользящего отражения  $a$  и  $b$ ; при этом структура остается ромбической. Причиной потери ряда элементов симметрии является искажение октаэдрической координации титана, вызванное электронными эффектами, которые связаны с наличием у  $\text{Ti}$   $d$ -оболочки [1]. Подобное искажение наблюдается у ряда титаносодержащих минералов. Так, в ненадквечите длина одной связи  $\text{Ti}-\text{O}$  составляет около 1,78 Å, второй – ей противолежащей – около 2,20 Å; длина четырех оставшихся связей – около 2,00 Å [2]. В результате неравнозначности длин связи  $\text{Ti}-\text{O}$  в ненадквечите октаэдр  $\text{TiO}_6$  теряет ось симметрии 2-го порядка, а цепочка октаэдров – перпендикулярную ее направлению плоскость симметрии.

Моноклинные представители (подгруппы лабунцовита, леммлейнита, кузьменкоита, вуориярвита, гутковаита) имеют пространственные группы  $C2/m$  и  $Cm$ . В данном случае симметрия также понижается по сравнению с идеальной симметрией  $Cmmt$ . При переходе от ячейки  $Cmmt$  идеального каркаса в моноклинную ячейку  $C2/m$  происходит потеря двух плоскостей симметрии  $m_x$  и  $m_z$  и удвоение параметров  $a$  и  $c$  (рис. 3). Трансформация  $Cmmt \rightarrow C2/m$  описывается следующими уравнениями:  $a' = 2a_{ид}$ ,  $b' = 2c_{ид}$ ,  $c' = \frac{1}{2}(a_{ид} + b_{ид})$ , где  $a_{ид}$ ,  $b_{ид}$ ,  $c_{ид}$  – параметры идеальной ячейки,  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  – параметры моноклиновой ячейки. Важно отметить, что переход  $Cmmt \rightarrow C2/m$  сопровождается потерей изначальной  $C$ -центрировки ромбической ячейки. В моноклиновой ячейке  $C$ -центрированность возникает вследствие удвоения параметров  $a_{ид}$  и  $c_{ид}$ . Вектор  $C$  моноклиновой ячейки соответствует сумме векторов  $a_{ид}$  и  $c_{ид}$ . Этот вектор сохраняется при переходе  $Cmmt \rightarrow C2/m$ , тогда как сами вектора  $a_{ид}$  и  $c_{ид}$  уступают место своим удвоенным величинам. Главной причиной понижения симметрии моноклинных минералов группы лабунцовита является появление в их структурах дополнительных  $D$ -октаэдров ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ) $\text{O}_6$ , связывающих цепочки октаэдров титана [3].

Помимо «обычных» моноклинных лабунцовитов с параметром  $c \approx 7,8$  Å, можно отдельно выделить моноклинные лабунцовиты с удвоенным параметром  $c \approx 15,6$  Å, что связано с иным размером элементарной ячейки. Моноклинные лабунцовиты с удвоенным параметром  $c$  описываются в рамках пространственных групп  $C2/m$  (подгруппа органоаванта) или  $I2/m$  [4]. Минералы группы лабунцовита, которые описываются в рамках пространственной группы  $I2/m$ , имеют в названии приставку «пара» (подгруппа паралабунцовита). Стоит отметить, что еще в

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-05-97000-р-спб-а), Швейцарского научного фонда, программы INTAS (грант № 05-109-4549) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант № РНП 2.1.1.3077).

© А. А. Золотарев мл., С. В. Кривовичев, 2006

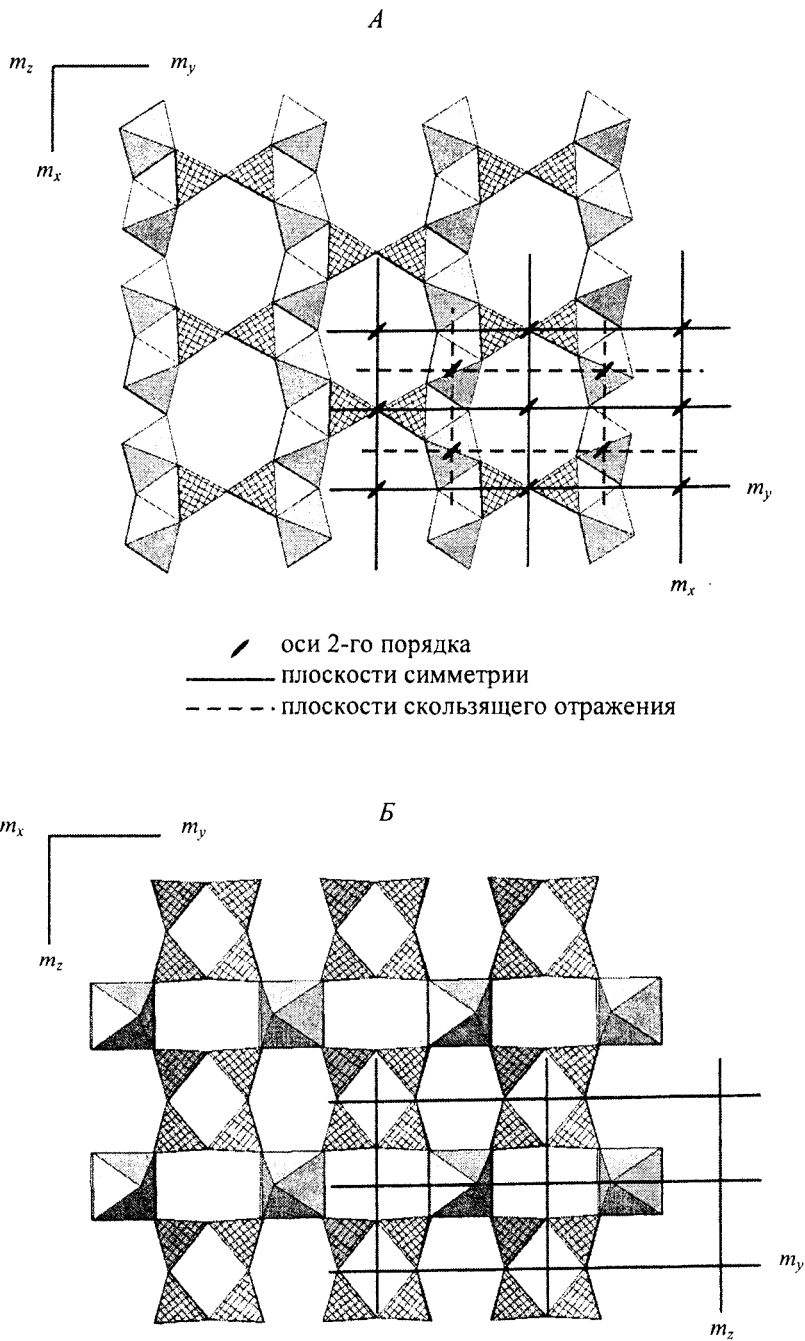


Рис. 1. Идеальный каркас (пр. гр.  $Cmm$ ) минералов группы лабунцовита.  
 А – проекция на плоскость (001); Б – проекция на плоскость (100).

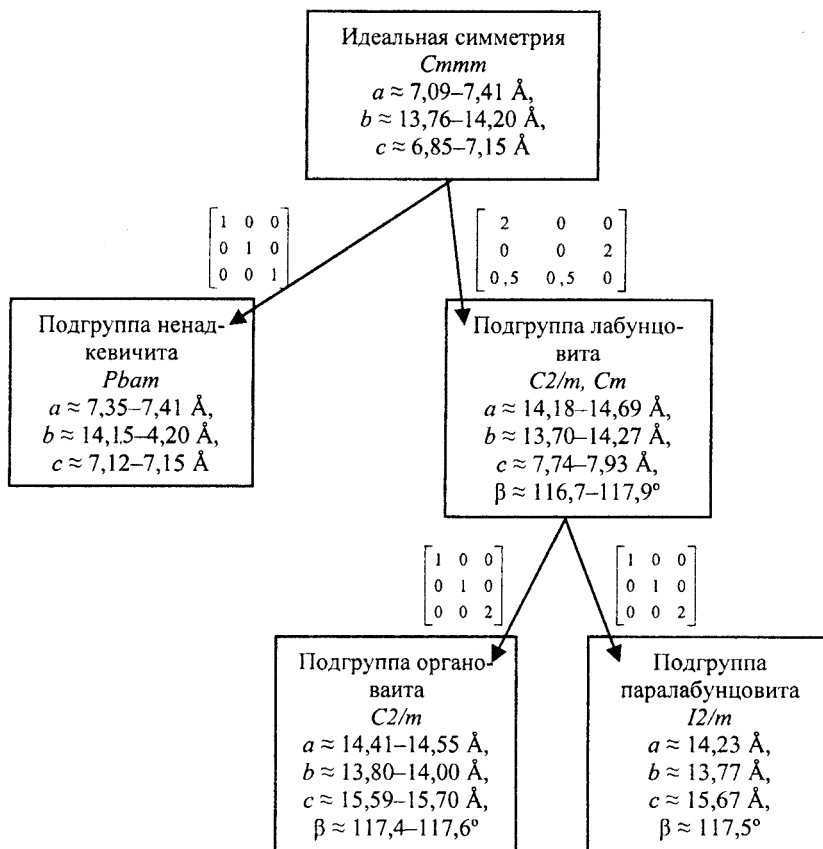


Рис. 2. Схема переходов между структурными типами в минералах группы лабунцовита.

1958 г. Мильтоном [5] был описан минерал группы лабунцовита с удвоенной ячейкой и пространственной группой  $I2/m$ . Однако впервые данные по расшифровке и уточнению кристаллической структуры минерала с такими характеристиками были приведены нами [6]. В этом минерале наблюдается высокая степень катионного  $C-D$  упорядочения, обуславливающая удвоение элементарной ячейки и изменение симметрии до  $I2/m$ . Катионное  $C-D$  упорядочение сопровождается расщеплением позиций  $C$  и  $D$  на различающиеся по заселенности позиции  $C1$  и  $C2$ ,  $D1$  и  $D2$  и может быть схематически представлено как последовательное чередование в структуре элементарных ячеек леммлейнита-Ва и лабунцовита-Мп.

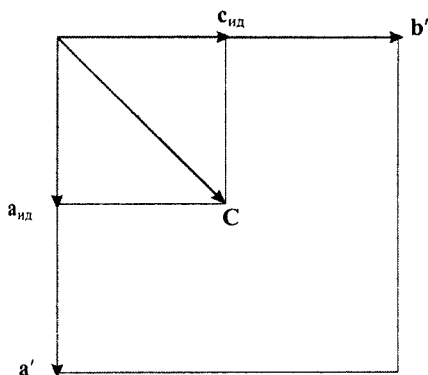


Рис. 3. Переход от ячейки  $Cmmm$  идеального каркаса к ячейке  $C2/m$  моноклинных минералов группы лабунцовита.  
 $a_{ид}, c_{ид}$  – параметры ячейки идеального каркаса (пр. гр.  $Cmmm$ ),  
 $a', b'$  – параметры моноклинной ячейки.

Симметрия смешанного каркаса реальных представителей группы лабунцовита понижается по сравнению с идеальной за счет изменения конфигурации цепочек (Ti, Nb)-октаэдров и кремнекислородных колец  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ , что, видимо, определяется химическим составом внекаркасных катионов. У ромбических представителей цепочки зигзагообразно изогнуты в плоскости (001) и выпрямлены в плоскости (010), а у моноклинных цепочки зигзагообразно изогнуты в плоскости (010) и искривлены в плоскости (001). Стоит отметить, что и в идеальном каркасе октаэдрические цепочки изогнуты в связи с определенными значениями длин связи Si–O в силикатах [7], однако это не влияет на симметрию каркаса.

Переход от геометрии идеального ромбического каркаса (*Cmmm*) к геометрии каркасов ненадквечитовому и моноклинных минералов группы лабунцовита осуществляется под действием нескольких факторов. Доминантными причинами являются: искажение октаэдрической координации титана; соотношение основных внекаркасных катионов – натрия и калия; сочленение цепочек дополнительными *D*-октаэдрами; механизмы изоморфных замещений (например, таких как замена титана ниобием).

## Summary

Zolotarev A. A. Jr., Krivovichev S. V. The features of symmetry of the tetrahedral-octahedral framework of minerals of the labuntsovite group.

This article is devoted to the problem of structural and geometrical diversity of tetrahedral-octahedral frameworks in the labuntsovite-group minerals. The principal schemes of transition from the ideal framework symmetry to the observed symmetries are described.

## Литература

1. Kunz M., Brown I. D. Out-of-center distortions around octahedrally coordinated  $d^0$  transition metals // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 115.
2. Perrault G., Boucher C., Vicat J. et al. Structure cristalline du Nenadkevichite  $(\text{Na},\text{K})_{2-x}(\text{Nb},\text{Ti})(\text{O},\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_6)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Acta crystallogr. 1973. Vol. 29.
3. Чуканов Н. В., Пеков И. В., Задов А. Е. и др. Минералы группы лабунцовита. М., 2003.
4. Chukanov N. V., Pekov I. V., Khomyakov A. P. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals // Eur. J. Mineral. 2002. Vol. 14.
5. Milton Ch., Mrose M. E., Fahey J. J., Chao E. C. T. Labuntsovite from the Trona Mine, Sweetwater County, Wyoming // Bull. Geol. Soc. Amer. 1958. Vol. 69.
6. Золотарев А. А. мл., Кривовичев С. В., Яковенчук В. И. и др. Первый пример высокой степени катионного *C-D* упорядочения в минералах группы лабунцовита // Докл. РАН. 2006. Т. 410, № 1.
7. Либав Ф. Структурная химия силикатов / Пер. с англ. П. М. Чукурова; Под ред. Д. Ю. Пушаровского. М., 1988.

Статья поступила в редакцию 28 марта 2006 г.