

УДК 548.736.6:548.73

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФЕНАКСИТА $K_2Na_2Fe_2Si_8O_{20}$

© 2004 г. И. В. Рожественская, И. И. Баннова, Л. В. Никишова, Т. В. Соболева

Представлено академиком В.С. Урусовым 22.04.2004 г.

Поступило 29.04.2004 г

Минерал фенаксит $K_2Na_2Fe_2Si_8O_{20}$ из Хибин был открыт М.Д. Дорфманом в 1959 г. [1], а его кристаллическая структура определена и уточнена с использованием фотометода до $R = 0.148$ [2]. Мы предприняли изучение структуры синтетического фенаксита на основе данных, полученных дифрактометрическим методом, что позволило уточнить его структурные особенности и провести сравнение с топологически близкими ему структурами агреллитов.

Фенаксит обнаружен в побочных продуктах при синтезе цветного кварца в интервале температур 260–350°C [3]. Химический состав, мас. %: SiO_2 58.80; TiO_2 0.15; Al_2O_3 0.40; ($Fe_2O_3 + FeO$) 17.83; MnO 0.34; MgO 0.10; CoO 0.35; Na_2O 8.40; K_2O 14.30; сумма 100.70 (аналитики В.Н. Овинникова, Л.Ю. Фадиана). Синтетический фенаксит имеет темно-голубую окраску, обусловленную присутствием кобальта.

Кристаллическая структура фенаксита $K_2Na_2Fe_2Si_8O_{20}$, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$, параметры элементарной ячейки: $a = 8.142(2)$, $b = 9.954(3)$, $c = 6.983(2)$ Å; $\alpha = 100.21(2)$, $\beta = 114.13(2)$, $\gamma = 105.87(2)^\circ$, $V = 469.1(6)$ Å³; $d_{выч} = 2.786(4)$ г/см³, уточнена по набору 5064 интенсивностей, полученных от кристалла размером $0.1 \times 0.2 \times 0.4$ мм³ на автоматическом дифрактометре “Nicolett R3”, MoK_α -излучение, ω -методом, $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.904$. Структура решена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса программ CSD [4]. При уточнении использовалась весовая схема: $1/[\sigma_F^2 + 0.0007F_{obs}^2]$, $F > 4.0\sigma_F$, заключительные R -факто-

ры в анизотропном приближении: $R/R_w = 0.0275/0.0329$, $GOF = 1.120$.

Координаты атомов и изотропные тепловые параметры даны в табл. 1, анизотропные тепловые параметры – в табл. 2, межатомные расстояния и углы – в табл. 3.

Структура фенаксита топологически близка структуре агреллитов $Na_2(Ca, M)_4[Si_8O_{20}]F_2$, где M – Sr, редкие земли (TR) [5, 6]. Ее можно представить в виде чередующихся слоев, параллельных плоскости (010), из кремнекислородных радикалов $[Si_8O_{20}]^{8-}$ и двоянных колонок, образованных Na-семивершинниками и Fe-пятивершинниками (рис. 1).

Кремнекислородный радикал аналогичен радикалу в структуре агреллитов. Он представляет собой трубку, бесконечную вдоль оси z , образованную двумя конденсированными власовитовыми лентами. Угол в горизонтальной диортогруппе между двумя власовитовыми лентами $SiOSi = 150.31^\circ$, между четырехчленными кольцами власовитовой ленты $SiOSi = 134.75^\circ$, углы в четырехчленном кольце меняются в широких пределах от 132.46° до 151.37° (см. табл. 3). Радикал образует четырех-, шести- и восьмичленные окна.

Слои кремнекислородных радикалов связываются двоянными колонками из чередующихся Fe-пятивершинников и Na-семивершинников. В отличие от структуры агреллитов, где полиэдрический слой непрерывный, в структуре фенаксита колонки не связаны между собой. Na- и Fe-полиэдры в колонках связаны друг с другом и между собой поделенными ребрами (рис. 2). Длины связей в Fe-пятивершинниках меняются в пределах 1.992 – 2.288 Å при средней $Fe-O = 2.112$ Å, в Na-семивершинниках – 2.394 – 3.031 Å при средней $Na-O = 2.665$ Å.

В отличие от агреллита в восьмичленных окнах фенаксита располагаются атомы K, а не Na. Каждый атом K связан с 6 кислородами одного радикала (расстояния $K-O = 2.737$ – 3.386 Å) и с 3 –

Научно-исследовательский институт земной коры
Санкт-Петербургского государственного
университета

Всероссийский научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья,
г. Александров Владимирской обл.

Таблица 1. Координаты атомов и тепловые параметры в структуре фенаксита

Позиция	x/a	y/b	z/c	$U_{(is/eq)}^* \cdot 100 \text{ \AA}^{-2}$
K	0.20125(4)	0.00942(4)	0.34106(5)	2.09(1)
Na	0.1435(1)	0.41038(6)	0.6660(1)	2.29(2)
Fe	0.10795(2)	0.40673(2)	0.15634(3)	0.999(5)
Si ₁	0.35852(4)	0.72997(3)	0.12574(5)	0.796(9)
Si ₂	0.35887(4)	0.72840(3)	0.55640(5)	0.859(9)
Si ₃	0.17367(4)	0.86816(3)	0.79338(5)	0.833(9)
Si ₄	0.69635(4)	0.78618(3)	0.03015(5)	0.750(9)
O ₁	0.5496(1)	0.7112(1)	0.1197(2)	1.65(3)
O ₂	0.3257(1)	0.86531(9)	0.0326(1)	1.31(3)
O ₃	0.4215(1)	0.7940(1)	0.3874(1)	1.40(3)
O ₄	0.1697(1)	0.58196(9)	0.9953(1)	1.14(2)
O ₅	0.2184(2)	0.5602(1)	0.4568(2)	1.78(3)
O ₆	0.4331(1)	0.2302(1)	0.2272(1)	1.71(3)
O ₇	0.7464(2)	0.1660(1)	0.3816(2)	1.72(3)
O ₈	0.0438(1)	0.2395(1)	0.2994(2)	1.54(3)
O ₉	0.8101(1)	0.96193(9)	0.1744(2)	1.66(3)
O ₁₀	0.8553(1)	0.71690(9)	0.0685(1)	1.24(3)

$$* U_{(eq)} = \frac{1}{3} [U_{11}a^2a^2 + \dots + 2U_{23}b^*c^*bccos\alpha].$$

Таблица 2. Анизотропные параметры атомов ($U_{ij} \cdot 100 \text{ \AA}^{-2}$) в структуре фенаксита

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
K	1.44(1)	2.11(1)	2.67(1)	0.604(9)	0.859(9)	1.08(1)
Na	4.14(4)	1.22(2)	1.46(2)	0.61(2)	1.53(2)	0.58(2)
Fe	1.053(6)	0.853(6)	1.067(6)	0.341(5)	0.556(5)	0.201(4)
Si ₁	0.86(1)	0.84(1)	0.71(1)	0.258(9)	0.432(9)	0.301(8)
Si ₂	0.97(1)	0.86(1)	0.66(1)	0.238(9)	0.415(9)	0.198(8)
Si ₃	1.02(1)	0.60(1)	0.89(1)	0.332(9)	0.454(9)	0.243(8)
Si ₄	0.80(1)	0.63(1)	0.86(1)	0.310(8)	0.425(9)	0.228(8)
O ₁	1.59(3)	2.06(4)	2.49(4)	1.04(3)	1.56(3)	1.41(3)
O ₂	1.50(3)	1.00(3)	1.13(3)	0.40(3)	0.37(3)	0.51(2)
O ₃	1.65(3)	1.41(3)	0.76(3)	-0.02(3)	0.69(3)	0.21(2)
O ₄	1.04(3)	0.84(3)	1.25(3)	0.25(2)	0.40(2)	0.28(2)
O ₅	2.45(4)	0.94(3)	1.22(3)	-0.17(3)	0.90(3)	0.05(3)
O ₆	1.38(3)	2.56(4)	0.91(3)	0.73(3)	0.32(3)	0.58(3)
O ₇	2.35(4)	2.26(4)	1.59(3)	1.55(4)	1.37(3)	0.89(3)
O ₈	1.17(3)	1.20(3)	1.90(4)	0.12(3)	0.56(3)	0.71(3)
O ₉	1.56(3)	0.62(3)	1.99(4)	0.43(3)	0.24(3)	0.12(3)
O ₁₀	1.28(3)	1.21(3)	1.53(3)	0.80(3)	0.77(3)	0.39(3)

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + \dots + 2U_{23}bckl)].$$

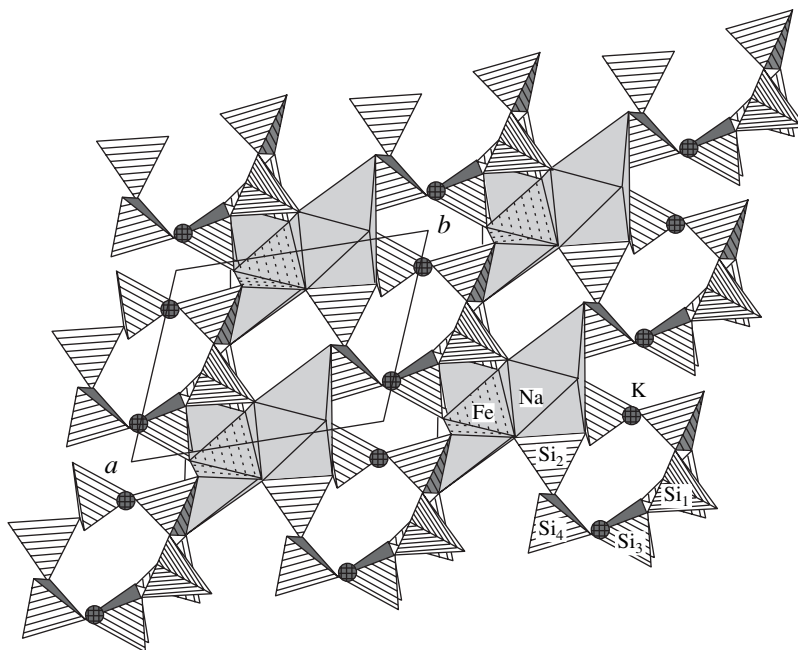


Рис. 1. Проекция структуры фенаксита на плоскость (001). Хорошо видны слои кремнекислородных радикалов [Si₈O₂₀], скрепленные двойными колонками из чередующихся Fe-пятивершинников и Na-семивершинников.

другого (K–O = 2.770–3.033 Å) (рис. 3), дополнительно скрепляя радикалы в слое.

Элементарная ячейка фенаксита представляет собой минимальный фрагмент структуры, включа-

ющий один кремнекислородный радикал [Si₈O₂₀], два связанных с ним щелочных катиона и четыре катионные позиции, попарно связанные центром инверсии. В структурах Sr- и TR-агреллитов из-за

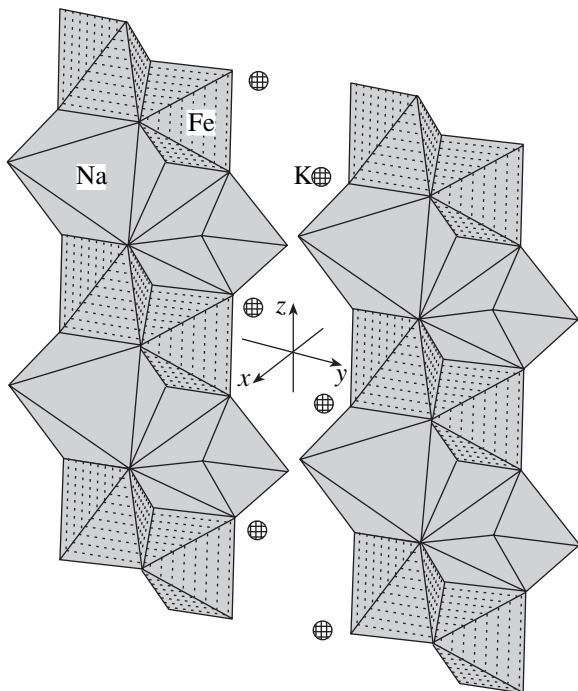


Рис. 2. Сдвоенные колонки чередующихся Fe-пятивершинников и Na-семивершинников в структуре фенаксита.

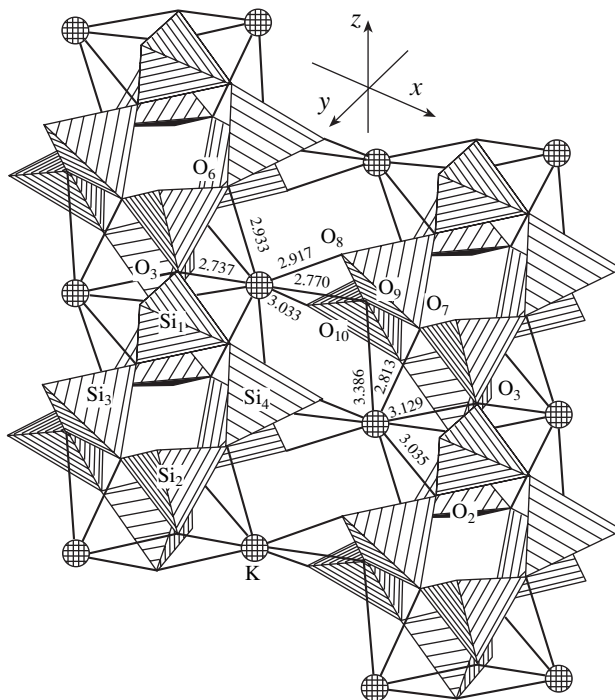


Рис. 3. Связи катиона K⁺ с двумя кремнекислородными радикалами в слое.

Таблица 3. Длины связей катион–кислород (Å) и углы (град) в структуре фенаксита

Si–O	Длина	OSiO	Угол	M–O	Длина
Si ₁ –O ₄	1.582(3)	O ₃ Si ₁ O ₂	103.8(1)	Fe–O ₁₀	1.992(2)
–O ₃	1.628(2)	O ₃ Si ₁ O ₁	106.0(1)	–O ₅	2.028(2)
–O ₂	1.635(3)	O ₂ Si ₁ O ₁	108.1(1)	–O ₄	2.114(3)
–O ₁	1.633(3)	O ₄ Si ₁ O ₂	112.3(1)	–O ₈	2.140(3)
Среднее	1.620	O ₄ Si ₁ O ₃	112.8(1)	–O ₄	2.288(3)
		O ₄ Si ₁ O ₁	113.2(1)	Среднее	2.112
		Среднее	109.4		
Si ₂ –O ₅	1.577(3)	O ₃ Si ₂ O ₇	102.8(1)	Na–O ₅	2.394(3)
–O ₆	1.621(2)	O ₆ Si ₂ O ₃	103.0(1)	–O ₁₀	2.422(3)
–O ₃	1.632(3)	O ₆ Si ₂ O ₇	108.5(1)	–O ₈	2.471(2)
–O ₇	1.631(3)	O ₅ Si ₂ O ₇	111.2(1)	–O ₄	2.502(2)
Среднее	1.615	O ₅ Si ₂ O ₃	115.2(1)	–O ₅	2.828(3)
		O ₅ Si ₂ O ₆	115.2(2)	–O ₇	3.008(3)
		Среднее	109.3	–O ₁	3.031(3)
				Среднее	2.665
Si ₃ –O ₈	1.575(3)	O ₇ Si ₃ O ₉	104.5(1)		
–O ₉	1.627(3)	O ₂ Si ₃ O ₉	107.2(1)	K –O ₃	2.737(3)
–O ₇	1.630(3)	O ₂ Si ₃ O ₇	108.3(1)	–O ₉	2.770(3)
–O ₂	1.634(2)	O ₈ Si ₃ O ₉	110.6(1)	–O ₇	2.813(3)
Среднее	1.617	O ₈ Si ₃ O ₇	111.8(1)	–O ₈	2.917(3)
		O ₂ Si ₃ O ₈	113.9(1)	–O ₆	2.933(3)
		Среднее	109.4	–O ₁₀	3.033(3)
				–O ₂	3.035(3)
Si ₄ –O ₁₀	1.579(3)	O ₉ Si ₄ O ₁₀	107.6(1)	–O ₃	3.129(3)
–O ₆	1.619(2)	O ₉ Si ₄ O ₁	108.1(1)	–O ₉	3.386(2)
–O ₉	1.631(3)	O ₆ Si ₄ O ₉	108.2(1)	Среднее	2.973
–O ₁	1.633(3)	O ₆ Si ₄ O ₁	108.5(1)		
Среднее	1.615	O ₁ Si ₄ O ₁₀	110.7(1)		
		O ₆ Si ₄ O ₁₀	113.5(1)		
		Среднее	109.4		
		SiOSi	Угол		
		Si ₁ O ₂ Si ₃	132.5(2)		
		Si ₁ O ₃ Si ₂	134.7(2)		
		Si ₁ O ₁ Si ₄	135.2(2)		
		Si ₂ O ₇ Si ₃	138.8(2)		
		Si ₃ O ₉ Si ₄	150.3(2)		
		Si ₂ O ₆ Si ₄	151.4(2)		

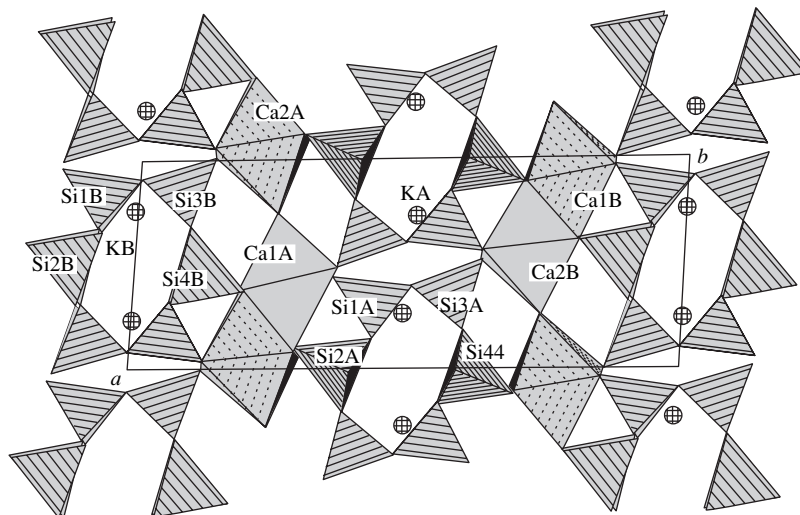


Рис. 4. Выбор элементарной ячейки в структурах Sr- и TR-агреллитов. Обозначения позиций приведены в соответствии с данными в [5,6].

упорядочения примесных катионов в каждом втором полиэдрическом слое параметр b элементарной ячейки удваивается (рис. 4). Кроме того, из-за разных размеров полиэдров, содержащих примесные атомы Sr и TR, в структуре Sr-агреллита происходит смещение на $1/2$ трансляции вдоль оси z соседних кремнекислородных слоев, что приводит к образованию двуслойных политипов агреллита [6].

Работа поддержана программой “Университеты России” (грант 09.01.036) и РФФИ (грант 01-05-64952).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорфман М.Д., Рогачев Д.Л., Горощенко З.И. и др. // Тр. Минерал. музея. 1959. В. 9. С. 152–166.
2. Головачев В.П., Дроздов Ю.Н., Кузьмин Э.А., Белов Н.В. // ДАН. 1970. Т. 194. № 4. С. 818–820.
3. Соколова М.Н., Сучкова Е.Н., Власова Е.В. и др. // ДАН. 1993. Т. 329. № 2. С. 211–215.
4. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. et al. In: Collected Abstrts XII Eur. Cryst. Meeting. Moscow, 1989. В. 3. Р. 155.
5. Ghose S., Wan Ch. // Amer. Miner. 1979. V. 64. № 5/6. Р. 563–570.
6. Рождественская И.В., Никшинова Л.В. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 4. С. 637–645.