

УДК 548.736.6

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ШИБКОВИТА

© 1999 г. Е. В. Соколова, В. Б. Рыбаков, Л. А. Паутов

Представлено академиком В.А. Жариковым 19.01.98 г.

Поступило 26.01.98 г.

1. Шибковит  $K_{2,26}Na_{0,34}(Ca,Mn,Na)_2Zn_3[Si_{12}O_{30}]$  является новым представителем группы миларита, утвержден в качестве нового минерального вида Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (ММА) 4 сентября 1997 г.

Шибковит – минерал, содержащий островной радикал  $[Si_{12}O_{30}]$  в виде сдвоенных шестичленных колец из Si–O–тетраэдров, шестой минерал группы миларита, найденный и описанный в морене ледника Дара-и-Пиоз. Структурный тип миларита объединяет семнадцать минералов-силикатов с шестичленными двухэтажными кольцами  $[Si_{12}O_{30}]$  и общей формулой вида [1]:  $A_2^{[IV]}B_2^{[IX]}C^{[XIII]}D^{[XVIII]}(T2)_3^{[IV]}(T1)_{12}^{[IV]}O_{30}$ .

Согласно [2], широкий спектр изоморфных замещений в позициях  $A = Al, Fe^{3+}, Sn^{4+}, Mg, Zr, Fe^{2+}, Ca, Na, Y, REE; B = Na, H_2O, \square; C = K, Na, Ba, \square;$

$D = \square, T2 = Li, Be, B, Mg, Al, Si, Mn^{2+}, Zn; T1 = Si, Al$  – способствует увеличению численности минералов миларита за счет открытия новых видов. Недавно авторами данной работы были изучены кристаллические структуры двух новых минералов этой группы с Дара-и-Пиозского массива: дусматовита и туркестанита [3, 4]. Структура туркестанита, однако, содержит не шестичленные, а четырехчленные двухэтажные кольца, но, несмотря на это, авторы ряда работ [2] рассматривают этот минерал как родственный структурному типу миларита.

2. Описание образца. Шибковит образует изометричные зерна (0.01–0.5 мм) в кварц-микроклин-риидмерджнеритовой породе с эгирином, эвдиалитом, пирохлором, полилитионитом, согдианитом, альбитом, пектолитом, туркестанитом и сфалеритом. Шибковит оптически одноосный положительный,  $n_o = 1.561(2), n_e = 1.563(2)$ .

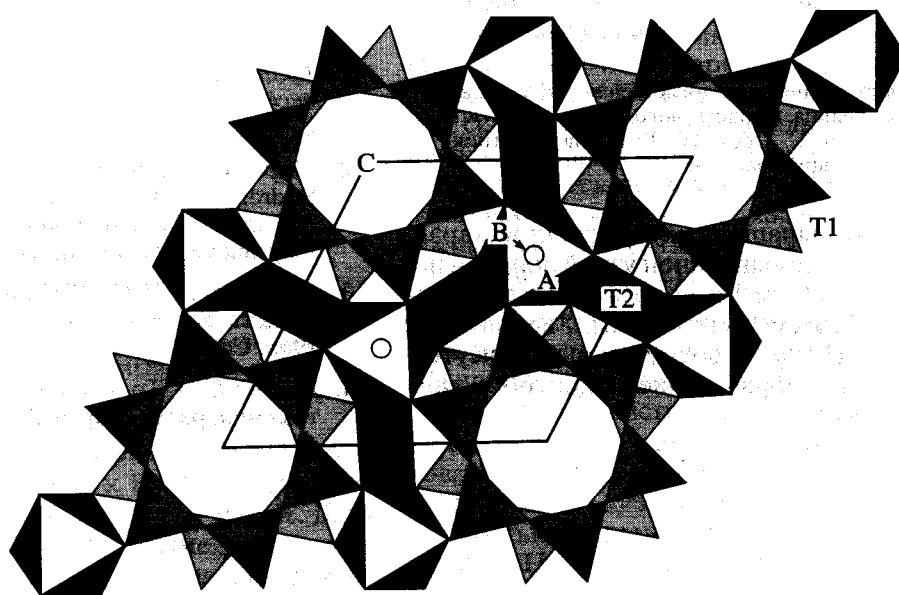


Рис. 1. Кристаллическая структура шибковита.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
 Минералогический музей, Ильменский государственный заповедник, Миасс Челябинской обл.

**Таблица 1.** Заключительные атомные координаты и эквивалентные температурные факторы ( $\text{\AA}^2$ ) шибковита

A	x	1/3	T2	x	0
	y	2/3		y	1/2
	z	1/4		z	1/4
	$B_{\text{ЭКВ}}$	0.81(5)		$B_{\text{ЭКВ}}$	0.79(4)
B	x	1/3	O1	x	0.1098(4)
	y	2/3		y	0.3676(4)
	z	0		z	0
	$B_{\text{ЭКВ}}$	1.39(8)		$B_{\text{ЭКВ}}$	1.2(1)
C	x	0	O2	x	0.2045(3)
	y	0		y	0.2707(2)
	z	1/4		z	0.1393(1)
	$B_{\text{ЭКВ}}$	1.17(7)		$B_{\text{ЭКВ}}$	1.06(7)
T1	x	0.0980(1)	O3	x	0.1403(2)
	y	0.3358(1)		y	0.4831(2)
	z	0.1121(0)		z	0.1674(1)
	$B_{\text{ЭКВ}}$	0.40(4)		$B_{\text{ЭКВ}}$	0.81(6)

$$T = \exp[-1/4(B_{11}k^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*b^* + 2B_{23}lkb^*c^*)]$$

Анализ, проведенный на микронзонде JСХА-733 (диаметр зонда 10 мк, напряжение 20 кВ, ток  $2.7 \cdot 10^{-8}$  А; образцы сравнения – на: Si, K, Fe – осумилит, Na, Ca – скаполит, Mg, Al – авгит, Mn – ильменит, Zn – виллемит), дал следующий состав шибковита (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 61.00, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.05, FeO – 0.13, CaO – 5.99, Na<sub>2</sub>O – 0.98, K<sub>2</sub>O – 8.96, MnO – 2.41, ZnO – 20.96,  $\Sigma = 100.48$ ,  $\rho_{\text{эксп}} = 2.89(2)$  г/см<sup>3</sup>. Оптические и предварительные порошковые рентгенографические исследования (параметры эл. ячейки  $a = 10.505(1)$ ,  $c = 14.185(3)$  Å) минерала, а также данные химического анализа позволили отнести его к структурному типу миларита.

Определение кристаллической структуры шибковита. Параметры элементарной ячейки шибковита определены по 20 рефлексам в области  $24.05 < \theta < 30.00^\circ$  на монокристалльном дифрактометре CAD-4:  $a = 10.502(1)$ ,  $c = 14.184(2)$  Å,  $V_0 = 1354.8(7)$  Å<sup>3</sup>. Экспериментальный набор интенсивностей получен от монокристалла размерами  $0.02 \times 0.03 \times 0.01$  мм и составил 356 независимых ненулевых ( $I \geq 1.96\sigma I$ ) рефлексов ( $\lambda\text{MoK}\alpha$ ), графитовый монохроматор,  $\omega/2\theta$ -метод съемки,  $\max \sin \theta / \lambda \leq 0.58$  Å<sup>-1</sup>. В набор интенсивностей введена эмпирическая поправка на поглощение по Нортгу-Филлипсу [5]. Первичная обработка массива интенсивностей проведена по комплексу программ SDP [6], все остальные расчеты – по программе AREN [7]. Уточнение структуры шибковита проводили в пр.гр.  $R6/mcs$ . За исходные при уточнении были приняты координаты дусмаговита [3]. Для позиции А (КЧ 6) уточнялась засе-

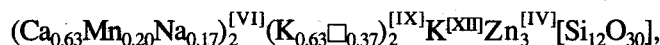
**Таблица 2.** Избранные межатомные расстояния (Å) и углы (градусы) в шибковите

A–O3	×6	2.300(2)	T2–O3	×4	1.959(2)
O3–O3a	×3	2.973(3)	O3–O3a	×2	2.973(3)
O3–O3b	×3	3.164(3)	O3–O3e	×2	3.139(4)
O3–O3c	×6	3.428(3)	O3–O3f	×2	3.465(3)
(O–O)A		3.248	(O–O)T2		3.192
O3AO3a	×3	80°.52(8)	O3T2O3a	×2	98°.70(7)
O3AO3b	×3	86°.93(6)	O3T2O3e	×2	106.5(2)
O3AO3c	×6	96°.3(1)	O3T2O3f	×2	124.36(7)
(OAO)		90°.0	(OT2O)		109.9
B–O1	×3	2.829(4)			
B–O3	×6	3.090(2)			
(B–O)		3.003			
C–O2	×12	3.009(2)			
T1–O1		1.616(6)	O1T1O2		108°.8(2)
T1–O2		1.622(3)	O1T1O2d		110.3(2)
T1–O2d		1.626(1)	O1T1O3		109.2(1)
T1–O3		1.586(2)	O2T1O2d		104.3(1)
(T1–O)		1.613	O2T1O3		112.1(2)
O1–O2		2.634(4)	O2dT1O3		111.7(1)
O1–O2d		2.661(2)	(OT1O)		109.4
O1–O3		2.611(3)			
O2–O2d		2.566(3)			
O2–O3		2.663(5)			
O2d–O3		2.660(3)			
(O–O)T1		2.633			

$$a = x, 1 - y + x, 1/2 - z; b = y - x, y, 1/2 - z; c = 1 - y, 1 - y + x, z; d = x - y, x, z; e = -x, 1 - y, z; f = -x, y - x, 1/2 - z.$$

ленность атомами Ca, Mn, Na; B (КЧ 9) – K и Na одновременно, C (КЧ 12) – K.

3. Монокристалльное исследование шибковита подтвердило его принадлежность к структурному типу миларита. Кристаллохимическая формула минерала:



$z = 2$ , пр. гр.  $R6/mcs$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2.90$  г/см<sup>3</sup>. Минимальный R-фактор и наиболее удовлетворительные значения температурных факторов соответствовали следующему заполнению смешанных позиций: A(Ca<sub>0.63</sub>Mn<sub>0.20</sub>Na<sub>0.17</sub>), B(K<sub>0.63</sub>□<sub>0.37</sub>). Координаты, эквивалентные температурные факторы атомов и избранные межатомные расстояния (табл. 1 и 2) соответствуют R-фактору 2.49%. Характерный фрагмент структуры шибковита – двухэтажные шестичленные кольца [Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>] (рис. 1). Кремнекислородный тетраэдр (T1) характеризуется следующими углами и расстояниями:  $\angle\text{OT1O} = 108.8(2)^\circ$

112.1(2)°,  $d(\text{T1-O})_{\text{cp}} = 1.613 \text{ \AA}$ ; расстояние Si-O<sub>3</sub>, чья величина определяется суммой валентных усилий ближайших катионов А, Т1 и Т2, уменьшено до 1.586(2) Å, как и в структурах других минералов группы миларита. В крупных пустотах между двумя кольцами [Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>] располагаются атомы К (С-позиция, КЧ 12). Т2-тетраэдр (Zn-O = 1.959 Å) является неправильным, со значительным разбросом углов OT<sub>2</sub>O = 98.70–124.36° (табл. 2) и вполне сопоставим по геометрическим характеристикам с (Zn, Li)-тетраэдром в структуре дусматовита [3]. А-октаэдр занят преимущественно атомами Са и представляет собой правильный полиэдр (А-O<sub>3</sub> = 2.300(2) Å). В-позиция (КЧ 9) заполнена только атомами К, причем, лишь на 50%.

4. Таким образом, в группе миларита шибковит  $\text{K}(\text{K}, \square)_2(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Na})_2\text{Zn}_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ ,  $z = 2$ , пр.гр. *P6/mcc* является третьим после арменита и собственно миларита минералом с преобладанием кальция в октаэдрической позиции А и вторым после дусматовита минералом с преобладанием цинка в позиции Т2. Оригинальное сочетание преобладающих катионов в двух позициях кристаллической структуры позволило выделить шибко-

вит в качестве самостоятельного минерального вида.

Авторы благодарят Д.И. Белаковского за предоставленную возможность пользования базой данных MINSPEC [8].

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-05-64000, 97-05-65923).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forbes W.C., Baur W.H., Khan A.A. // Amer. miner. 1972. V. 57. P. 463–472.
2. Hawthorne F.C., Kimata M., Cerny P. et al. // Ibid. 1991. V. 76. P. 1836–1856.
3. Соколова Е.В., Паутов Л.А. // ДАН. 1995. Т. 344. № 5. С. 607–610.
4. Кабалов Ю.К., Соколова Е.В., Паутов Л.А., Шнайдер Ю. // Кристаллография. 1998. Т. 42.
5. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta crystallogr. 1968. V. A24. P. 351.
6. SDP-USER's guide Enraf-Nonius. Delft, 1985.
7. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 228–231.
8. Minspec. Vers. 3.2. 1994–1997. Банк данных по минералам / Под ред. Д.И. Белаковского.