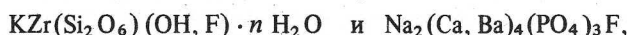


Г.Д. ИЛЮШИН, А.П. ХОМЯКОВ, Н.Г. ШУМЯЦКАЯ, А.А. ВОРОНКОВ,
Н.Н. НЕВСКИЙ, В.В. ИЛЮХИН, академик Н.В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО
ПРИРОДНОГО ЦИРКОНОСИЛИКАТА $K_4Zr_2Si_6O_{18} \cdot 2H_2O$

До последнего времени семейство К, Zr-силикатов исчерпывалось хибинским $K_2ZrSi_2O_7$ (1), вадеитом $K_2ZrSi_3O_9$ (2) и делиитом $K_2ZrSi_6O_{15}$ (3). Новый представитель природных цирконосиликатов калия* обнаружен А.П. Хомяковым в пегматоидных породах Хибинского массива (Кольский п-ов) в тесном сростании с двумя другими новыми минералами состава



а также с вишлиомитом и расвумитом. Исследованный минерал образует коротко призматические кристаллы размером до 1 мм, вытянутые вдоль оси a : наиболее развиты грани (110) , $(\bar{1}20)$, (010) , менее развиты $(0\bar{1}0)$ и (001) . Были отмечены двойники с плоскостью сростания $(1\bar{1}0)$ и совершенная спайность по $(\bar{1}20)$. Кристаллы оптически двуосные, положительные, $2V = 48^\circ$, $n_g = 1,610$, $n_m = 1,598$; $n_p = 1,595$; $\rho_{\text{экс}} = 2,74$ и $\rho_{\text{выч}} = 2,75 \text{ г/см}^3$.

Первичный рентгеновский анализ зафиксировал моноклинную ячейку: $a = 6,565(2)$, $b = 13,171(4)$, $c = 11,727(4) \text{ \AA}$; $\gamma = 105,26^\circ$; $V = 978 \text{ \AA}^3$ (минералогическая установка: $a = 13,171$, $b = 11,727$, $c = 6,565 \text{ \AA}$; $\beta = 105,26^\circ$). Экспериментальный материал — 1856 независимых $I(hkl) > 3\sigma(I)$ — получен на автодифрактометре "Энраф-Нониус" от изометричного образца, MoK_α -излучение, $\sin \vartheta/\lambda \leq 0,8 \text{ \AA}^{-1}$. Систематические погасания указывали на федоровскую группу $P2_1/b$. Катионный остов структуры найден из трехмерной функции Патерсона. Предварительное уточнение заселенности кристаллографических позиций (4) позволило дифференцировать выделенные атомы на Zr, 3Si и 2K. Последующий синтез электронной плотности $\rho(x, y, z)$ выявил в независимой части ячейки 10 более легких атомов, которые были приняты за атомы O. Уточнение м.н.к. позиционных и тепловых параметров найденной модели структуры привело к $R = 0,056$ в анизотропном приближении. Соответствующие этому значению R -фактора координаты базисных атомов и индивидуальные тепловые параметры приведены в табл. 1, межatomные расстояния — в табл. 2, эллипсоиды тепловых колебаний (э.т.к.) — в табл. 3.

По данным структурной расшифровки в независимой части ячейки нового Zr-силиката содержится один атом Zr**, 3Si, 2K и 10 атомов O. Подсчет локального баланса валентностей и анализ длин связей показал, что O_{10} следует принять за молекулу воды. Тем самым определенная в процессе структурного анализа химическая формула минерала принимает вид: $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ при $Z = 4$. Координационный полиэдр для атома Zr — почти идеальный октаэдр — расстояния Zr—O = 2,04–2,09 при ребрах O—O = 2,82–3,11 \AA и среднем угле $OZrO = 89,99^\circ$. Атомы Si локализованы в стандартных тетраэдрах — расстояния Si—O = 1,59–1,65 \AA при ребрах O—O = 2,63–2,65 \AA и среднем угле $OSiO = 109,24^\circ$. Крупные катионы K_1 и K_2

* Сведения о составе минерала ограничивались данными лазерной спектроскопии, показавшей наличие Zr и Si с незначительными примесями Ti, Nb, Mn, Fe.

** Следует отметить, что по данным м.н.к. коэффициент заселенности кристаллографической позиции Zr составляет 0,87. Это может быть связано с частичным замещением Zr в октаэдре более легкими элементами, например, Ti в присутствии Mn (сравни, сейдозерит и группу велерита (5)).

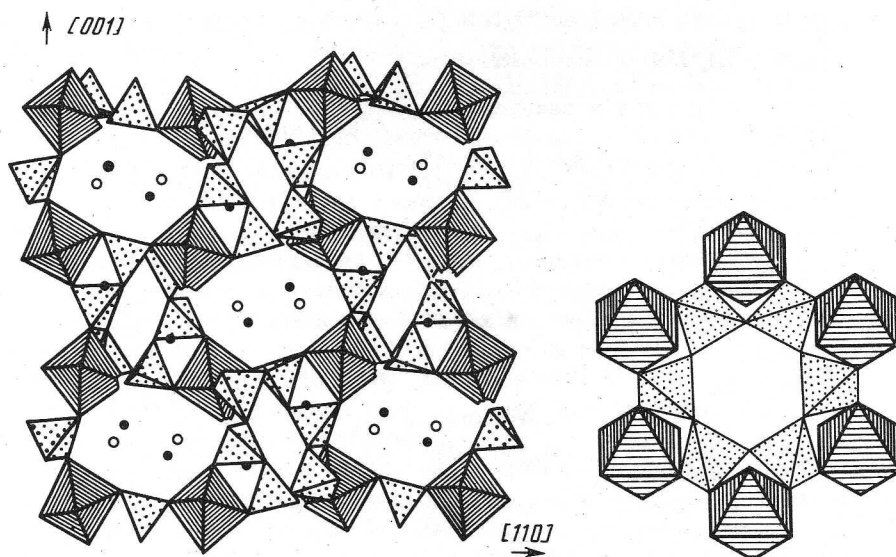


Рис. 1. $K_4Zr_2Si_6O_{18} \cdot 2H_2O$. Проекция структуры на плоскость (110). Залитые кружки – атомы K, светлые – молекулы воды

Рис. 2. $K_4Zr_2Si_6O_{18} \cdot 2H_2O$. Основной структурный элемент каркаса – группировка из 6Zr-октаэдров и кольца Si_6O_{18} ; проекция на плоскость (121)

имеют ближайшими соседями по 8 и 9 кислородных лигандов, в числе которых для K_1 две молекулы воды. Расстояния $K_1-O = 2,76-3,21$ и $K_2-O = 2,90-3,37$ Å.

Анализ э.т.к. атомов кристаллической постройки выявил изотропию тепловых колебаний атомов Zr при четкой анизотропии атомов шестерного кремнекислородного кольца: для мостиковых атомов O внутри кольца анизотропия тепловых колебаний наибольшая по сравнению с колебаниями атомов O между Si-тетраэдрами

Т а б л и ц а 1

$K_4Zr_2Si_6O_{18} \cdot 2H_2O$. Координаты базисных атомов и индивидуальные тепловые параметры

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Zr	0,1223 (1)	0,2205 (1)	0,7834 (1)	0,72 (1)
Si ₁	0,8438 (3)	0,1557 (1)	0,0275 (1)	0,68 (4)
Si ₂	0,5885 (3)	0,1513 (1)	0,8132 (1)	0,64 (3)
Si ₃	0,7909 (3)	0,0181 (1)	0,2357 (1)	0,61 (3)
K ₁	0,7950 (3)	0,0853 (1)	0,5484 (1)	1,78 (4)
K ₂	0,6816 (4)	0,8849 (2)	0,8831 (2)	3,03 (6)
O ₁	0,8037 (9)	0,2003 (4)	0,7470 (4)	1,06 (11)
O ₂	0,0573 (9)	0,1920 (5)	0,9536 (5)	1,24 (11)
O ₃	0,4391 (9)	0,2298 (4)	0,8145 (5)	1,20 (11)
O ₄	0,1649 (10)	0,3775 (4)	0,8129 (5)	1,12 (11)
O ₅	0,1943 (10)	0,2557 (4)	0,6115 (5)	1,20 (11)
O ₆	0,0770 (10)	0,0636 (4)	0,7326 (5)	1,21 (11)
O ₇	0,6372 (10)	0,1103 (5)	0,9436 (5)	1,41 (12)
O ₈	0,8495 (10)	0,0525 (5)	0,1024 (5)	1,38 (12)
O ₉	0,4662 (9)	0,0376 (4)	0,7568 (4)	1,01 (10)
H ₂ O	0,4029 (14)	0,1243 (6)	0,4927 (7)	2,83 (18)

Таблица 2

K₄Zr₂Si₆O₁₈ · 2H₂O. Межатомные расстояния, Å

Zr-октаэдр		K ₁ -H ₂ O		K-полиэдры	
Zr-O ₄	2,043	K ₁ -H ₂ O	2,767	K ₂ -O ₇	2,906
O ₂	2,055	O ₁	2,770	O ₂	2,921
O ₁	2,082	O ₄	2,804	O ₈	2,974
O ₃	2,082	H ₂ O	2,831	O ₉	3,121
O ₅	2,093	O ₆	2,907	O ₁	3,148
O ₆	2,094	O ₂	3,045	O ₅	3,205
⟨Zr-O⟩	2,074	O ₅	3,059	O ₃	3,219
		O ₈	3,210	O ₆	3,255
		⟨K ₁ -O⟩	2,924	O ₈	3,378
				⟨K ₂ -O⟩	3,125
		Si-тетраэдры			
Si ₁ -O ₅	1,595	Si ₂ -O ₁	1,592	Si ₃ -O ₆	1,593
O ₂	1,609	O ₃	1,602	O ₄	1,606
O ₈	1,626	O ₇	1,640	O ₈	1,645
O ₇	1,642	O ₉	1,641	O ₉	1,656
⟨Si ₁ -O⟩	1,618	⟨Si ₂ -O⟩	1,619	⟨Si ₃ -O⟩	1,625

Примечание. Погрешности при определении расстояния: 0,006 (Zr-O); 0,008 (Si-O); 0,009 (K-O).

Таблица 3

Эллипсоиды тепловых колебаний атомов в структуре K₄Zr₂Si₆O₁₈ · 2H₂O

Атом	<i>i</i>	<i>l_i</i> , Å	⟨ <i>a_i</i> ⟩	⟨ <i>b_i</i> ⟩	⟨ <i>c_i</i> ⟩	Атом	<i>i</i>	<i>l_i</i> , Å	⟨ <i>a_i</i> ⟩	⟨ <i>b_i</i> ⟩	⟨ <i>c_i</i> ⟩
Zr	1	101	104°	9°	81°	O ₃	1	163	97°	115°	29°
	2	97	20	94	73		2	107	8	106	82
	3	90	104	98	19		3	91	93	30	62
Si ₁	1	104	169	68	81	O ₄	1	153	27	104	63
	2	100	82	25	82		2	119	116	93	28
	3	59	82	101	12		3	80	94	14	81
Si ₂	1	112	75	169	79	O ₅	1	172	10	101	80
	2	83	26	87	72		2	103	100	55	35
	3	66	111	80	22		3	89	92	143	57
Si ₃	1	111	157	70	68	O ₆	1	147	147	74	57
	2	87	68	102	23		2	122	78	30	78
	3	63	82	23	86		3	97	60	114	36
K ₁	1	170	168	81	80	O ₇	1	185	128	35	66
	2	158	81	160	71		2	125	133	121	80
	3	115	83	73	21		3	65	66	106	26
K ₂	1	242	84	33	65	O ₈	1	157	75	43	63
	2	108	91	114	25		2	145	27	129	78
	3	128	174	69	88		3	73	111	105	31
O ₁	1	148	59	163	87	O ₉	1	154	163	83	74
	2	116	33	73	83		2	106	74	93	16
	3	81	98	89	8		3	48	98	8	89
O ₂	1	170	118	23	71	H ₂ O	1	238	54	69	53
	2	104	36	88	58		2	176	142	42	74
	3	74	110	113	38		3	134	100	125	42

Примечание. СКО отклонения увеличены в 10³ раз.

и Zr-октаэдрами. Среди катионов K_1 , K_2 и H_2O наименьшая анизотропия тепловых колебаний отличает структурно более жестко связанный катион K_1 (средние расстояния до атомов O в полости каркаса соответственно 2,92; 3,12; 3,14 Å).

Как было сказано, Si-тетраэдры сочтены в шестерное кольцо Si_6O_{18} (см. рис. 1, 2). На ячейку приходится два кольца с различной ориентировкой — параллельно кристаллографическим плоскостям $(\bar{1}21)$ и $(\bar{1}2\bar{1})$. Каждое кольцо опирается на шесть Zr-октаэдров, а каждый октаэдр, в свою очередь, связан с тремя кольцами. Тем самым формируется смешанный каркас $\{Zr_2[Si_6O_{18}]\}$, состав которого был заранее представлен из теоретических соображений⁽⁶⁾.

Общий вид кристаллической постройки представлен на рис. 2. Характерной чертой мотива можно считать широкие каналы вдоль кратчайшего a -периода. Они придают структуре цеолитоподобный характер. В этих каналах размещается половина катионов K (залитые кружки) и молекулы H_2O (светлые кружки). Остальные атомы K заселяют крупные полости между трансляционно-идентичными вдоль оси x кремнекислородными кольцами.

Особенности строения изученных кристаллов хорошо объясняют совершенную спайность по $(\bar{1}20)$. Параллельно этой плоскости проходят слои (рис. 2), заключающие в себе все Si-кольца и часть Zr-октаэдров (система наиболее прочных связей). Из общего характера структуры также следует, что новый цирконосиликат может оказаться перспективным ионообменником.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
Академии наук СССР, Москва

Поступило
6 VIII 1980

ЛИТЕРАТУРА

¹ Н.А. Носырев и др., ДАН, т. 231, № 6, 830 (1976). ² D.E. Henshaw, Min. Mag., v. 30, № 228, 585 (1955). ³ S.G. Fleet, Zs. Kristallogr., B. 121, № 5–6, 349 (1965). ⁴ Н.Н. Невский, Канд. дисс., ИКАН, М., 1980. ⁵ Н.В. Белов, Очерки по структурной минералогии, М., "Недра", 1976. ⁶ А.А. Воронков и др., Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов, М., "Наука", 1978.

УДК 548.537:537.521.7

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

С.А. КОБЗАРЕВА

СУБЛИМАЦИЯ АНТРАХИНОНА НА ПОВЕРХНОСТЬ СЛЮДЫ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ ИСКРОВОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ

(Представлено академиком Н.В. Беловым 23 VIII 1979)

Эффекты влияния электрических полей на процессы роста и коалесценции металлических пленок исследуются во многих работах^(1, 2), однако при этом часто не учитывается влияние подложки, изменение ее активности под действием электрических зарядов. Особенно это имеет значение в случае диэлектрических подложек, на поверхности которых электрические заряды могут образовываться в силу различных причин, например, при электронной или ионной очистке поверхности. Часто такой причиной является трение при механической обработке кристалла-подложки или при его раскалывании (расщеплении).