

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО МИНЕРАЛА – ТИТАНОВОГО АНАЛОГА РОМБИЧЕСКОГО НЕНАДКЕВИЧИТА

© 1997 г. Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов, И. В. Пеков

Представлено академиком А.Д. Кунцевичем 19.06.97 г.

Поступило 20.06.97 г.

Впервые установленный минерал ненадкевичит [1] описан как ниобиевый силикат с ромбической симметрией и противопоставлен минералу лабунцовиту [2] с моноклинной симметрией, в котором ниобий замещен на титан. Позднее были обнаружены доминантно титановые образцы, названные также “ненадкевичитами” [3], хотя они и характеризуются моноклинной ячейкой (табл. 1), аналогичной лабунцовитовой. Рентгеноструктурное изучение ромбического Nb-ненадкевичита [4] впервые установило основные закономерности строения этого минерала. Структуры моноклинных ненадкевичитов, как доминантно ниобиевого, так и с преобладанием титана, достаточно детально изучены в работах [5, 6]. Ромбический же ненадкевичит с замещением Nb на Ti до настоящего времени описан не был, и поэтому представляется актуальным рентгеноструктурное исследование недавно открытого нового титанового представителя группы ненадкевичита с ромбической симметрией.

Доминантно титановый ромбический ненадкевичит найден в существенно альбитовой зоне пегматитового тела, вскрытого подземной выработкой на г. Аллуайв Ловозерского массива (Кольский п-в). Минерал образует бесцветные уплощенно-призматические кристаллы длиной до 1 см, макроскопически трудно отличимые от эльпидита, с которым он иногда образует эпитаксические сростания. Спутниками минерала являются также эгирин, лоренценит, сфалерит и значительно реже эпидидимит, лейфит, шортит, сидоренкит, а также более поздние минералы кварц, родохрозит и пирротин.

Результаты микронзондового анализа пересчитываются на эмпирическую формулу: $\text{Na}_{2.88}(\text{Ti}_{1.40}\text{Nb}_{0.52}\text{Zr}_{0.02}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 1.98}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_{1.2}(\text{OH})_{0.8} \cdot \sim 2\text{H}_2\text{O}$. Параметры ромбической ячейки, определенные и уточненные на автодифрактометре “ENRAF-NONIUS” (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графито-

вый монохроматор), заметно меньше найденных для Nb-ненадкевичита [4] (табл. 1): $a = 7.350(1)$, $b = 14.153(3)$, $c = 7.124(2)$ Å, $V = 741.1$ Å³, пр. гр. *Pbam*, $\rho_{\text{выч}} = 2.5$ г/см³, $\rho_{\text{изм}} = 2.63$ г/см³. Экспериментальные данные получены на том же дифрактометре ($3745 |I| > 2\sigma(I)$, после усреднения эквивалентных отражений – $1094 |F| > 3\sigma(F)$, $R_{\text{уср}} = 0.033$) от образца размерами $0.27 \times 0.15 \times 0.10$ мм. Все расчеты выполнены с использованием комплекса кристаллографических программ AREN [7].

Предполагая изоструктурность данного минерала его ниобиевому аналогу, мы использовали в качестве стартового набор координат из работы [4]. Уточнение позиционных и тепловых параметров привели к $R = 0.058$ в изотропном приближении и $R = 0.053$ – в анизотропном. Поправка на поглощение вводилась по программе DIFABS [8] для образца произвольной формы. Тепловой параметр атома Na₂ был в 1.5 раза больше соответствующего параметра для Na₁ (подобное увеличение фиксируется и в работе [4]), что могло быть связано с расщеплением его позиции. На этом этапе из разностного синтеза была локализована слабо заселенная дополнительная позиция Na₃ на расстоянии 0.3 Å от Na₂. Вблизи атомов кислорода, принадлежащих молекулам воды, были также обнаружены пики, отождествленные с атомами H. Позиционное уточнение последних при фиксированном тепловом параметре (3 Å²) впервые позволило установить с достаточной степенью достоверности водородные связи в данной структуре.

Окончательное значение R-фактора составило 0.048 в анизотропном приближении. Координаты атомов, их эквивалентные тепловые параметры и заселенность позиций приведены в табл. 2, а межатомные расстояния – в табл. 3.

Структура ромбического ненадкевичита (рис. 1) состоит из цепочек вершинно связанных октаэдров, занятых атомами Ti и/или Nb и вытянутых вдоль направления *a*. Вдоль двух других направлений цепочки связаны четырехчленными кольцами Si₄O-тетраэдров. В крупных полостях постройки каркасного типа располагаются катионы Na, а также молекулы воды. Как и в структуре

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

Рис
ры,Nb-ан
цию а
стоян
обеих

Табл

Па

a,

b,

c,

β,

V,

Z

D

П

Прим

2. Nb

× 4H₂

3. Ву

4. К,

Д

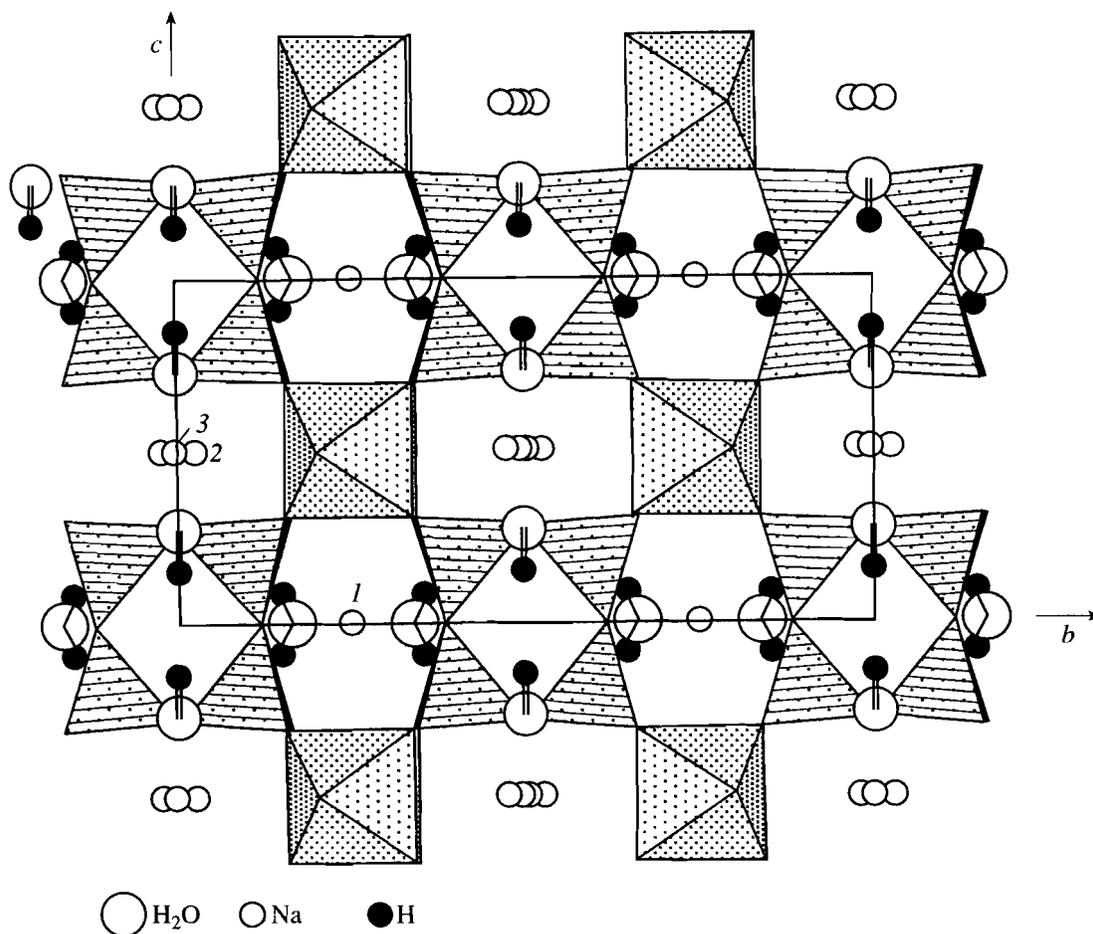


Рис. 1. Структура ромбического Тi-ненадкевичита в проекции на (100). Линейной штриховкой выделены Si-тетраэдры, точечной – (Ti, Nb)-октаэдры.

Nb-аналога, молекулы H₂O входят в координацию атомов Na, образуя с ними укороченные расстояния 2.2 Å вследствие частичной заселенности обеих натриевых позиций. Наиболее короткое

расстояние (2.14 Å) фиксируется в Na₃-полиэдре, который характеризуется неравномерным распределением связей катион-анион. Очевидно, позиция Na₃ энергетически невыгодна, и ее заселенность

Таблица 1. Характеристика структурно изученных минералов (1, 2, 3, 4) группы ненадкевичита

Параметр	1 [наст. работа], ромбический, <i>Pbam</i>	2 [4], ромбический, <i>Pbam</i>	3 [5], моноклинный, <i>Cm</i>	4 [6], моноклинный, <i>C2/m</i>
<i>a</i> , Å	7.350	7.408	14.692	14.39
<i>b</i> , Å	14.153	14.198	14.164	13.900
<i>c</i> , Å	7.124	7.148	7.859	7.825
β, град.	90.0	90.0	117.9	117.6
<i>V</i> , Å ³	741.07	751.8	1445.8	1387.0
<i>Z</i>	2	2	4	4
<i>D</i> , г/см ³	2.63	2.76–2.88	2.67	2.83
Цвет	Бесцветный	Бесцв., розовый, желтый, коричн.	Бесцветный, розовый	Бесцветный

Примечания. 1. (Ti, Nb)-ненадкевичит: Na_{2.2}(Ti, Nb)₂Si₄O₁₂(O, OH)₂ × 3.7H₂O или Na_{2.2}{(Ti_{0.7}Nb_{0.3})₂(O_{0.75}OH_{1.25})}[Si₄O₁₂] × 3.7H₂O.
 2. Nb-ненадкевичит: (Na, K)₁₋₂(Nb, Ti)₂Si₄O₁₂(O, OH)₂ × 3.4H₂O или (Na_{1.88}K_{0.12}Ca_{0.06}Mn_{0.02}){(Nb_{0.7}Ti_{0.3})₂(O_{1.4}OH_{0.6})}[Si₄O₁₂] × 4H₂O.
 3. Вуориярвит: (K, Na)₂(Nb, Ti)₂Si₄O₁₂(O, OH)₂ × 3H₂O или (Na_{0.6}K_{1.5}){(Nb_{0.6}Ti_{0.4})(Nb_{0.5}Ti_{0.5})(O, OH)₂}[Si₄O₁₂] × 6H₂O.
 4. K, Ti-ненадкевичит: NaK₂(Ti, Nb)₂Si₄O₁₂(O, OH)₂ × 2H₂O или (NaK_{1.8}){(Ti_{0.7}Nb_{0.3})₂(O_{1.4}OH_{0.6})}[Si₄O₁₂] × 1.8H₂O.

Таблица 2. Координаты, заселенность позиций и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре ромбического Тi-ненадквечита

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв}}, \text{Å}^2$	q
M	0.2856(1)	0.2590(1)	0.5	1.54(2)	1
Si	0.0103(1)	0.3897(1)	0.2252(1)	1.45(3)	1
Na ₁	0.2636(8)	0.2513(4)	0	2.9(2)	0.51(1)
Na ₂	0.1979(8)	0.0244(5)	0.5	3.6(2)	0.50(1)
Na ₃	0.192(8)	0.005(5)	0.5	7.9(4)	0.08(1)
O ₁	0.0121(8)	0.3816(3)	0	2.8(1)	1
O ₂	0	0.5	0.2838(8)	3.7(2)	1
O ₃	0.1950(4)	0.3454(2)	0.3049(5)	2.6(1)	1
O ₄	0.3323(4)	0.1625(2)	0.3040(5)	2.5(1)	1
O ₅	0.0160(5)	0.1991(3)	0.5	1.8(1)	1
(H ₂ O) ₁	0.016(2)	0.1616(6)	0	7.5(4)	0.93(2)
(H ₂ O) ₂	0	0	0.273(1)	7.9(4)	0.92(1)
H ₁	0.080(9)	0	0.150(9)	3.0*	~1
H ₂	0.032(9)	0.148(5)	0.087(9)	3.0*	~1

Примечания. M = (Ti_{0.7}Nb_{0.3}); O₅ = (OH, O). Звездочкой отмечены значения $B_{\text{изо}}$.

минимальна. Переменная заселенность Na-позиций является, по-видимому, фактором, регулирующим локальный баланс валентностей при изоморфных замещениях Ti → Nb. Напротив, обе кристаллографически независимые молекулы воды занимают свои позиции почти нацело и связаны друг с другом слабыми водородными связями. Устойчивость водяного комплекса в данном минерале зависит от трех факторов, в соответствии с которыми могут быть выделены три типа воды: 1) молекулы воды, координированные Na₁-катионами; 2) молекулы воды, координированные более подвижными Na₂-катионами; 3) некоординированные (при частичной вакантности Na-позиций) молекулы воды. Эти выводы подтверждаются термогравиметрическими данными, согласно которым вода удаляется из минерала в три этапа при нагревании до 80–150, 170–240 и 260–360°C. Из расчета локального баланса валентностей по Брауну [9] следует также, что мостиковые кислородные вершины в цепочке октаэдров частично замещаются на OH-группы, которые могут образовать достаточно сильные H-связи с атомами кислорода на расстоянии 2.7–2.8 Å.

Таким образом, основные структурные отличия нового минерала от Nb-аналога обусловлены его химическими особенностями – доминированием Ti в октаэдрической позиции (и усилением

роли уменьшения ячейки Na₂-пос-он-ан и 2.63 щих з. Можн и пра катио таэдр новле делел дочер ИИ ИК-с та, от сдвиг соста щепл по ск прочт ксилл сы в

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) и углы (градусы) в структуре ромбического Тi-ненадквечита

Si-тетраэдр		M-октаэдр	
Si–O ₃ 1.599(3)		M–O ₅ 1.793(3)	
O ₄ 1.603(3)		O ₃ 1.967(3) × 2	
O ₁ 1.608(1)		O ₄ 1.982(3) × 2	
O ₂ 1.618(1)		O ₅ 2.155(3)	
<1.607>		<1.974>	
Si–O ₁ –Si 171.8(1)			
Si–O ₂ –Si 150.1(1)			
Na ₁ -восьмивершинник		Na ₂ -девятивершинник	
Na ₁ –(H ₂ O) ₁ 2.210(9)		Na ₂ –(H ₂ O) ₂ 2.220(9) × 2	
(H ₂ O) ₁ 2.230(9)		O ₄ 2.596(7) × 2	
O ₄ 2.554(4) × 2		O ₂ 2.724(6) × 2	
O ₃ 2.597(5) × 2		O ₅ 2.611(8)	
O ₁ 2.612(8)		O ₃ 2.995(8) × 2	
O ₁ 2.621(8)		<2.635>	
<2.497>		Na ₂ –Na ₃ 0.28(7)	
		Na ₂ –Na ₂ 2.99(1)	
H-связи			
H ₁ –(H ₂ O) ₂ 1.06(1)		H ₂ –(H ₂ O) ₁ 0.65(6)	
H ₁ 1.18(5)		H ₂ 1.23(8)	
(H ₂ O) ₁ 2.57(1)		(H ₂ O) ₂ 2.49(6)	
		(H ₂ O) ₁ –(H ₂ O) ₂ 2.98(1)	
		Na ₃ –(H ₂ O) ₂ 2.14(3) × 2	
		O ₂ 2.73(4) × 2	
		O ₃ 2.77(6) × 2	
		O ₄ 2.82(6) × 2	
		O ₅ 3.05(7)	
		<2.89>	
		Na ₃ –Na ₃ 2.83(8)	

роли ОН-групп в цепочках) – и проявляются в уменьшенных размерах параметров и объема ячейки (табл. 1), а также (Ti, Nb)-октаэдра, Na₁- и Na₂-полиэдров (табл. 2): средние расстояния катион-анион составляют соответственно 1.974, 2.497 и 2.635 Å в данном минерале при соответствующих значениях 1.991, 2.513 и 2.674 Å в Nb-аналоге. Можно отметить также большую компактность и правильность Ti-октаэдра (разброс расстояний катион-анион 1.79–2.15 Å) по сравнению с Nb-октаэдром (расстояния Nb–O = 1.78–2.21 Å). Установленное расщепление одной из Na-позиций свидетельствует о некоторой позиционной разупорядоченности в структуре данного минерала.

ИК-спектр нового минерала в целом близок к ИК-спектру ромбического Na, Nb-ненадкевичита, от которого он отличается лишь небольшими сдвигами полос, обусловленными особенностями состава. Тот факт, что полоса 1633 см⁻¹ не расщеплена, говорит о том, что все молекулы воды по силе водородной связи однотипны, а более прочные водородные связи образуют гидроксильные группы. Отсутствие расщепления полосы валентных колебаний Si–O–Si может быть

следствием неупорядоченного распределения части Na, а также Ti и Nb по позициям структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96–05–6438).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьменко М.В., Казакова М.Е. // ДАН. 1955. Т. 10. № 6. С. 1159–1160.
2. Семенов Е.И. // Тр. ИМГРЭ. 1959. № 2. С. 102–109.
3. Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.
4. Perrault G., Boucher Ch., Vicat J. et al. // Acta cryst. B. 1973. V. 29. P. 1432–1438.
5. Расцветаева Р.К., Тамазян Р.А., Пуцаровский Д.Ю. и др. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 6. С. 994–1000.
6. Расцветаева Р.К., Аракчеева А.В., Хомяков А.П. // ДАН. 1996. Т. 351. № 2. С. 207–211.
7. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228–231.
8. Walker N., Stuart D. // Acta cryst. A. 1983. V. 39. № 2. P. 158–166.
9. Brown I.D., Shannon R.D. // Ibid. 1973. V. 29. № 3. P. 266–282.