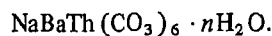


© Н.А. ЯМНОВА, Д.Ю. ПУЩАРОВСКИЙ, А.В. ВОЛОШИН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТУЛИОКИТА –
НОВОГО ПРИРОДНОГО Na, Ba, Th-КАРБОНАТА*(Представлено академиком В.А. Жариковым 14 X 1988)*

Новый Na, Ba, Th-карбонат–тулиокит* – недавно обнаружен В.Н. Яковенчуком в пегматитовых жилах нефелиновых сиенитов Хибинского щелочного массива. По результатам количественного электронно-зондового анализа рассчитана химическая формула нового минерала:



В отличие от ранее известного Th-содержащего карбоната торбастнезита, в структуре которого атомы Th расположены в общей с TR-атомами позиции, в данном случае более вероятным было упорядоченное распределение катионов в структуре. Определение кристаллической структуры этого нового минерала стало целью настоящей работы.

Рентгенографический материал – 1054 ненулевых рефлексов с $I \geq 1,96\sigma(I)$ ($\max \sin \theta/\lambda = 0,878 \text{ \AA}^{-1}$) и индексами hkl , относящимися к одной четверти обратного пространства, – получен с монокристалла с линейными размерами $0,075 \times 0,075 \times 0,1 \text{ мм}^3$ на автоматическом дифрактометре "Синтекс" Р1 2θ : θ -методом со скоростью сканирования $4\text{--}24^\circ$ в 1 мин (Mo-излучение, графитовый монохроматор). Параметры тригональной ячейки определены по рентгенограммам качения–вращения и уточнены на том же дифрактометре: $a = 14,175(7)$, $c = 8,605(4) \text{ \AA}$. Пересчет интенсивностей в $|F_{hkl}|$ и последующие расчеты структурной модели выполнены на специализированной вычислительной системе Б-ХТЛ "Синтекс".

После обработки массива экспериментальных интенсивностей выявились закономерные погасания рефлексов с $(-h) + k + l \neq 3$, указывающие на возможные ф.гр. $R\bar{3}$ или $R\bar{3}$. Усреднение массива сократило число независимых рефлексов до 565. Оба варианта приведенной выше формулы предполагали размещение тяжелых атомов Ba и Th в частных позициях на тройных осях. R-фактор на этой стадии уточнения МНК был равен 0,21.

Циклом последовательных приближений локализованы легкие атомы Na, С и О, снизившие R_{hkl} до 0,12. Сокращение числа правильных систем атомов при несколько лучших температурных поправках позволило сделать окончательный выбор в пользу ф.гр. $R\bar{3}$. Введение поправки на поглощение по программе NWMAIN [1] с последующим уточнением структуры в изотропном и анизотропном** приближениях снизило R до 4,2 и 3,5% соответственно. При этих значениях R_{hkl} на разностном синтезе электронной плотности выявились 2 позиции протонов с координатами: I – 0,099; 0,500; 0,252; II – 0,046; 0,577; 0,211, задание которых снизило R_{hkl} до 3,2%. Заключительные координаты базисных атомов, их изотропные тепловые поправки и межатомные расстояния приведены в табл. 1, 2. Локальный баланс валентных усилий на анионах (табл. 3), рассчитанный с учетом расстояний катион–анион [2], подтвердил выбранную модель (критерий качества $D = 4,4\%$) и обосновал выделение среди легких атомов О и H_2O . Таким образом, на основе струк-

* Утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 29 XII 1988.

** Значения анизотропных тепловых поправок можно получить у авторов.

Таблица 1

Координаты базисных атомов и индивидуальные изотропные температурные поправки

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{изо}}$
Ba	0	0	0,5	3,14(3)
Th	0	0	0	2,07(1)
Na	0,0941(4)	0,4112(3)	0,8748(5)	3,42(9)
C	0,1489(8)	0,6589(8)	0,856(1)	2,7(4)
O ₁	0,2028(6)	0,1408(6)	0,0798(8)	3,0(2)
O ₂	0,0737(5)	0,1357(6)	0,2297(7)	2,8(2)
O ₃	0,2708(6)	0,0245(6)	0,7379(8)	3,0(2)
O ₄	0,0893(6)	0,5710(6)	0,2127(8)	3,3(2)

Примечание. В скобках указаны стандартные отклонения.

Таблица 2

Ba-икосаэдр		Th-икосаэдр	
Ba - O ₂ (6)	2,862(7)	Th - O ₁ (6)	2,643(8)
O ₄ (6)	3,044(7)	O ₂ (6)	2,586(7)
Среднее	2,953	Среднее	2,615
(O - O) _{ср}	3,112	(O - O) _{ср}	2,766
Na-полиэдр		С-треугольник	
Na - O ₁	2,782(9)	C - O ₁	1,28(1)
O ₁ '	2,49(1)	O ₂	1,32(2)
O ₁ ''	2,865(8)	O ₃	1,29(2)
O ₂	2,384(8)	Среднее	1,30
O ₃	2,398(9)	(O - O) _{ср}	2,24
O ₃ '	2,59(1)		
O ₄	2,84(1)		
O ₄ '	2,440(9)		
Среднее	2,599		
(O - O) _{ср}	3,307		

Таблица 3

Локальный баланс валентностей

Анион	Катион				H ₁	H ₂	Σ V _{ij}	Δ _{ij}
	Ba	Th	Na	C				
O ₁	—	0,316	0,334	1,455	—	—	2,105	0,105
O ₂	0,179	0,351	0,152	1,169	—	—	1,851	0,149
O ₃	—	—	0,273	1,374	0,215	0,110	1,972	0,028
O ₄	0,154	—	0,242	—	0,785	0,890	2,071	0,071
Сумма	1,998	4,002	1,001	3,998	1,000	1,000	7,999	0,353

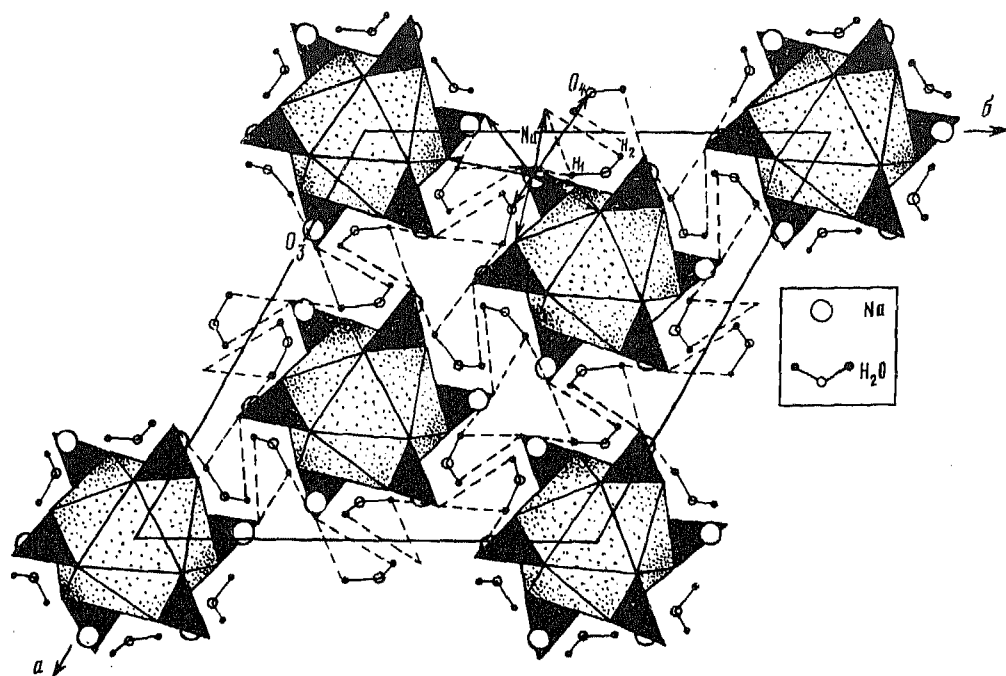


Рис. 1. Проекция структуры на (0001). Th-икосаэдры выделены точками. Ba-икосаэдры, смещенные на 0,5 с-трансляции относительно Th-икосаэдров, не показаны. Черные треугольники – группы $[\text{CO}_3]$. Стрелками вверх выделено окружение Na. Штриховые линии – H-связи

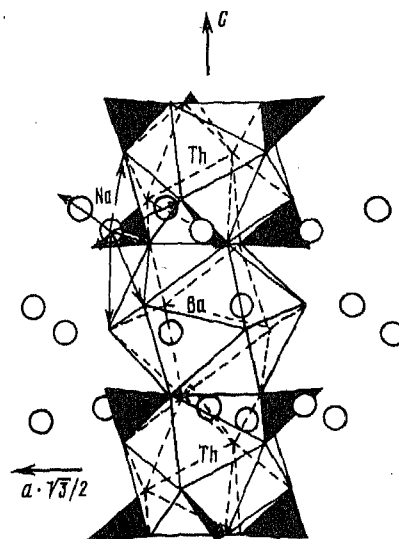


Рис. 2. Колонка из Ba- и Th-икосаэдров в проекции на (1120)

турной расшифровки получена кристаллохимическая формула $\text{Na}_6\text{BaTh}(\text{CO}_3)_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ с числом $Z = 3$ для ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке с приведенной выше метрикой. Рассчитанное значение плотности $3,25 \text{ г/см}^3$ хорошо согласуется экспериментальным $3,15 \text{ г/см}^3$.

В структуре тулюкита выделяются колонки из чередующихся вдоль оси c Ba- и Th-икосаэдров, которые связаны между собой по граням. По периферии колонок расположены атомы Na, участвующие в их объединении в единый каркас, укрепляемый системой H-связей (табл. 4). С Th-икосаэдрами по ребрам связаны 6 групп

Т а б л и ц а 4
Водородные связи

D—H...A	D—H	H...A	H...A'	D—A	D—A'
O ₄ —H ₁ ...O ₃	1,13	2,64	—	2,96	—
O ₄ —H ₁ ...O ₃ '	1,13	—	1,92	—	2,97
O ₄ —H ₂ ...O ₃	0,67	2,95	—	2,96	—

[CO₃], расположенных с некоторым наклоном по отношению к осям 3-го порядка на двух разных уровнях вдоль оси *c*.

Основа теории смешанных каркасов — анализ ассоциаций Т-тетраэдров с катионными М-полиэдрами, характеризующимися следующими по прочности после Т—О связями М—О, — недавно использована для систематики структур с треугольными анионами [3]. При этом среди карбонатов выделены островные, одномерные, слоистые и каркасные смешанные радикалы. В рамках этого подхода структура туликита должна рассматриваться как содержащая изолированные кластерные группировки из Th-икосаэдров и CO₃-треугольников (рис. 1, 2). Ранее среди карбонатов изолированные смешанные кластеры были установлены лишь в структуре бейлссита. Ва-икосаэдры по прочности связей центральный катион—кислород не могут конкурировать с Th-полиэдрами (электроотрицательность Th 1,3, а Ва 0,9) и поэтому не должны включаться в смешанный радикал.

Подобно многим карбонатам группы [CO₃] в этой структуре имеют пирамидальную форму. Отклонение атома С от плоскости треугольника составляет 0,05 Å.

В заключение авторы выражают благодарность О.В. Якубович за помощь в получении экспериментальных данных.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Геологический институт
Кольского филиала им. С.М. Кирова
Академии наук СССР
Апатиты Мурманской обл.

Поступило
14 XI 1988

ЛИТЕРАТУРА

1. Walker W., Stuart D. — Acta crystallogr. A, 1983, vol. 39, p. 158.
2. Пятенко Ю.А. — Кристаллография, 1972, т. 17, с. 773.
3. Hawthorn F.C. — Canad. Mineral., 1986, vol. 24, № 4, p. 625—648.