

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКОСТРОНЦИЕВОГО ЦЕПИНИТА

© 2003 г. К. А. Розенберг, Р. К. Расцветаева, И. В. Пеков, Н. В. Чуканов, И. А. Верин

Представлено академиком Л.Н. Когарко 04.08.2003 г.

Поступило 04.08.2003 г.

Минералы группы лабунцовита, активно изучаемые в последнее время в связи с поиском новых микропористых материалов, интересны широкими вариациями химического состава, разнообразием структурных типов и ионообменными свойствами. Упорядочение катионов по позициям структуры служит одной из причин большого видового разнообразия в группе лабунцовита, объединяющей сегодня 26 минералов, образующих 8 подгрупп.

Нами изучена кристаллическая структура нового высокостронциевого представителя подгруппы вуориярвита, серии цепинита ($Ti > Nb$). Он обнаружен в гидротермально переработанном пегматите на горе Эвеслогчорр в Хибинском щелочном массиве (Кольский п-ов), где минерал образует бесцветные и белые кристаллы призматической формы длиной до 2 мм. Они находятся в полостях среди альбита в тесной ассоциации с псевдоморфозами вуориярвита-К по вуоннемиту, анальцимом, натролитом, торитом.

Химический состав минерала изучен методом локального рентгеноспектрального анализа. Эмпирическая формула, рассчитанная на 8 атомов Si ($Z = 2$): $Sr_{0.48-0.57}K_{0.27-0.40}Ca_{0.14-0.28}Na_{0.14-0.25}Ba_{0.06-0.44} \times Mn_{0-0.02}Fe_{0-0.01}(Ti_{2.47-2.84}Nb_{1.2-1.57})[Si_4O_{12}]_2 \cdot nH_2O$, где $n \approx 6-8$. Малое количество вещества не позволило провести прямое определение количества воды.

Основные характеристики кристалла и дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. В качестве стартовых при уточнении структуры минерала использованы координаты атомов

каркаса цепинита-Na [3]. Позиции атомов в каналах локализованы из серии разностных синтезов электронной плотности, уточнены состав и заселенность этих позиций (для шести – с учетом смешанных кривых атомного рассеяния). Окончательные координаты атомов, их тепловые характеристики и заселенности позиций приведены в табл. 2, элементный состав атомных позиций и межатомные расстояния – в табл. 3. Кристаллохимическая формула ($Z = 1$): $[Sr_{0.9}K_{0.8}Na_{0.4}Ca_{0.4}Ba_{0.3}][Sr_{0.4}(H_2O)_{0.8}][Ti_{5.6}Nb_{2.4}(OH, O)_8(Si_4O_{12})_4] \cdot 8.3H_2O$, где квадратными скобками выделен состав катионов в каналах, комплекса $D(H_2O)_2$ и смешанного каркаса.

Таблица 1. Характеристика кристалла и эксперимента

Характеристика	Значение
Параметры ячейки, Å	$a = 14.490(3)$ $b = 14.23(1)$ $c = 7.881(3)$ $\beta = 117.28(2)$
Объем моноклинной ячейки, Å ³	1444.1
Пространственная группа; Z	Cm ; 1
Излучение; λ , Å	MoK_{α} ; 0.71073
Плотность (выч.), г/см ³	2.47
Размеры кристалла, мм	$0.15 \times 0.10 \times 0.4$
Дифрактометр	ENRAF NONIUS
Область съемки	$-20 < h < 20$; $0 < k < 19$; $-10 < l < 10$
$\sin \theta / \lambda$	0.70
Общее число отражений	2184
R-фактор усреднения эквивалентных отражений	0.029
Число независимых отражений	$1182F > 3\sigma(F)$
R-фактор анизотропного уточнения	0.066
Программа уточнения	AREN [1]
Программа учета поглощения	DIFABS [2]

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова

Российской Академии наук, Москва

Институт проблем химической физики
Российской Академии наук,

Черноголовка Московской обл.

Таблица 2. Координаты, эквивалентные тепловые параметры (U), кратность (Q) и заселенность (q) позиций

Атом	x/a	y/b	z/c	Q	q	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Ti(1)	0.0000(1)	0.2406(1)	0.5000(1)	4	1	0.0249(4)
Ti(2)	0.2427(2)	0.2477(3)	0.4825(4)	4	1	0.0296(3)
Si(1)	0.1991(2)	0.1098(2)	0.7833(5)	4	1	0.010(3)
Si(2)	0.7979(4)	0.1105(2)	0.1978(6)	4	1	0.025(2)
Si(3)	0.3085(3)	0.1088(2)	0.2211(7)	4	1	0.019(2)
Si(4)	0.6846(3)	0.1110(2)	0.7467(5)	4	1	0.014(2)
Sr(1)	0.0006(9)	0	0.473(1)	2	0.20(1)	0.018(2)
Sr(2)	0.246(1)	0	0.486(2)	2	0.14(1)	0.027(4)
Sr(3)	0.9206(9)	0.2401(8)	-0.004(1)	4	0.15(1)	0.038(3)
K	0.499(2)	0.191(1)	-0.006(4)	4	0.21(1)	0.033(3)
Ca*	0.452(1)	0.141(2)	0.825(3)	4	0.20(1)	0.014(4)
O(1)	0.244(1)	0.1286(7)	0.008(2)	4	1	0.037(3)
O(2)	0.761(1)	0.132(1)	0.981(3)	4	1	0.058(4)
O(3)	0.2666(8)	0.1604(9)	0.700(2)	4	1	0.029(5)
O(4)	0.7263(8)	0.1741(8)	0.273(2)	4	1	0.039(5)
O(5)	0.0993(5)	0.2398(6)	0.389(1)	4	1	0.008(4)
O(6)	0.904(2)	0.236(8)	0.593(2)	4	1	0.061(4)
O(7)	0.198(2)	0	0.742(4)	2	1	0.087(4)
O(8)	0.776(1)	0	0.219(3)	2	1	0.028(4)
O(9)	0.4233(9)	0.158(1)	0.305(3)	4	1	0.051(6)
O(10)	0.5832(9)	0.1756(7)	0.691(2)	4	1	0.028(5)
O(11)	0.251(1)	0.132(8)	0.342(3)	4	1	0.052(3)
O(12)	0.7499(9)	0.1463(9)	0.646(2)	4	1	0.030(3)
O(13)	0.322(3)	0	0.250(4)	2	1	0.12(7)
O(14)	0.6545(9)	0	0.728(2)	2	1	0.012(5)
O(15)	0.0849(8)	0.1308(6)	0.661(2)	4	1	0.018(3)
O(16)	0.9204(9)	0.148(1)	0.309(3)	4	1	0.066(3)
H ₂ O(1)*	0.442(1)	0	0.696(4)	2	0.38(2)	0.075(3)
H ₂ O(2)*	0.586(2)	0	0.268(5)	2	0.14(1)	0.055(5)
H ₂ O(3)*	0.916(2)	0	0.666(2)	2	0.38(2)	0.049(4)
H ₂ O(4)	0.112(3)	0	0.311(8)	2	0.38(4)	0.059(4)
H ₂ O(5)	0.546(2)	0.090(1)	0.149(4)	4	0.36(4)	0.044(3)
H ₂ O(6)	0.001(2)	0.162(3)	0.012(2)	4	0.40(2)	0.061(4)
H ₂ O(7)	0.480(2)	0.155(3)	0.973(4)	4	0.20(3)	0.040(4)
H ₂ O(8)	0.475(7)	0.041(7)	0.778(9)	4	0.11(4)	0.048(4)
H ₂ O(9)	0.979(8)	0.089(8)	0.86(1)	4	0.22(3)	0.031(5)
H ₂ O(10)	0.588(2)	0.265(2)	0.990(6)	4	0.15(4)	0.025(3)

* Позиции со смешанным составом (см. также табл. 3).

Таблица 3. Характеристика координационных полиэдров

Позиция	Состав	КЧ	Расстояние катион–анион		
			минимальное	максимальное	среднее
Si(1)	4Si	4	1.51(1)	1.60(1)	1.57
Si(2)	4Si	4	1.57(2)	1.67(1)	1.63
Si(3)	4Si	4	1.52(1)	1.64(1)	1.57
Si(4)	4Si	4	1.57(1)	1.68(1)	1.62
Ti(1)	2.8Ti + 1.2Nb	6	1.85(2)	2.034(9)	1.95
Ti(2)	2.8Ti + 1.2Nb	6	1.861(8)	2.09(2)	1.97
Sr(1)	0.4Sr	8	2.34(1)	2.93(2)	2.50
Sr(2)	0.28Sr	7	2.20(2)	2.77(1)	2.49
Sr(3)	0.6Sr	8	2.44(3)	2.98(1)	2.77
K	0.84K	8	2.65(1)	3.2(1)	3.02
Ca*	0.4Ca + 0.4Na	8	2.22(2)	3.09(4)	2.58
H ₂ O(1)*	0.68H ₂ O + 0.08Ba	12	2.97(4)	3.43(1)	3.25
H ₂ O(2)*	0.21H ₂ O + 0.07Ba	6	2.94(4)	3.29(4)	3.11
H ₂ O(3)*	0.61H ₂ O + 0.15Ba	9	3.09(2)	3.39(1)	3.23

Структура изученного минерала характеризуется типичным для минералов группы лабунцовита смешанным каркасом из колонок вершинно-связанных октаэдров (Ti,Nb)O₆ и соединяющих их четверных колец из SiO₄-тетраэдров (рис. 1, 2).

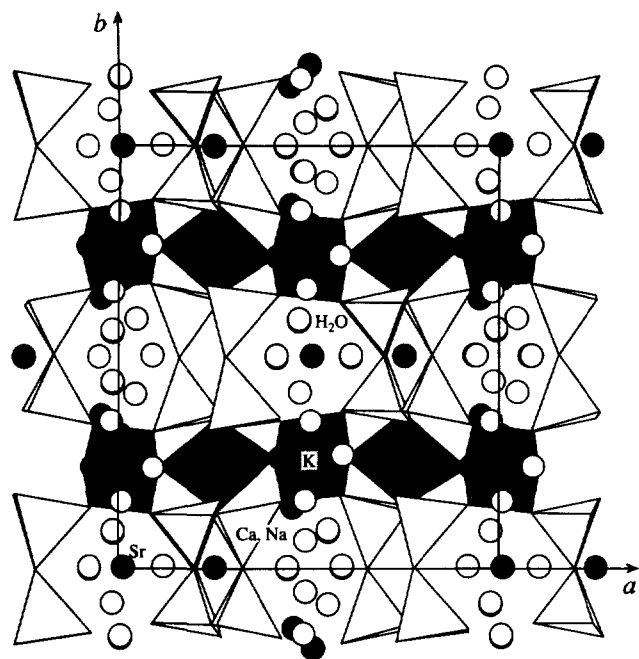


Рис. 1. Структура минерала в проекции на (001). Черные кружки – атомы Sr, белые – молекулы воды, серые – K, Ca и Na.

В каналах, параллельных координатным осям, находятся атомы Sr, K, Ca, Na, Ba и молекулы воды, которые статистически с заселенностью менее 0.5 занимают 15 позиций (вместо 7–8 в упорядоченных членах группы лабунцовита). Во всех внекаркасных позициях преобладают вакансии, что в целом типично для представителей подгруппы вуориярвита. Большое число расщепленных позиций и особенности распределения катионов в них приводят к понижению симметрии от пр.гр. *C2/m* до *Cm*. Так, например, позиции Sr(3) и H₂O(10), связанные осью 2 в centrosymmetricheskikh минералах группы лабунцовита, в новом минерале различаются по составу.

По структурным особенностям изученный минерал близок к вуориярвиту-K (K,Na)₂(Nb,Ti)₂[Si₄O₁₂](O,OH)₂ · 4H₂O и титановому члену подгруппы – цепиниту-Na, для которых характерны пр. гр. *Cm*, большое число внекаркасных позиций (более трех типов только катионных позиций), доминирование вакансий в позиции D [3–5]. Вместе с тем новый минерал содержит наибольшее число внекаркасных позиций – 15, вместо 12 в цепините-Na и вуориярвите. От цепинита-Na [3] исследованный минерал отличается преобладанием Sr среди внекаркасных катионов. Атомы стронция входят в три позиции: D и две позиции с координатами (0.246, 0, 0.486) и (0.9206, 0.2401, –0.004), в то время как в цепините-Na первые две позиции частично заселены соответ-

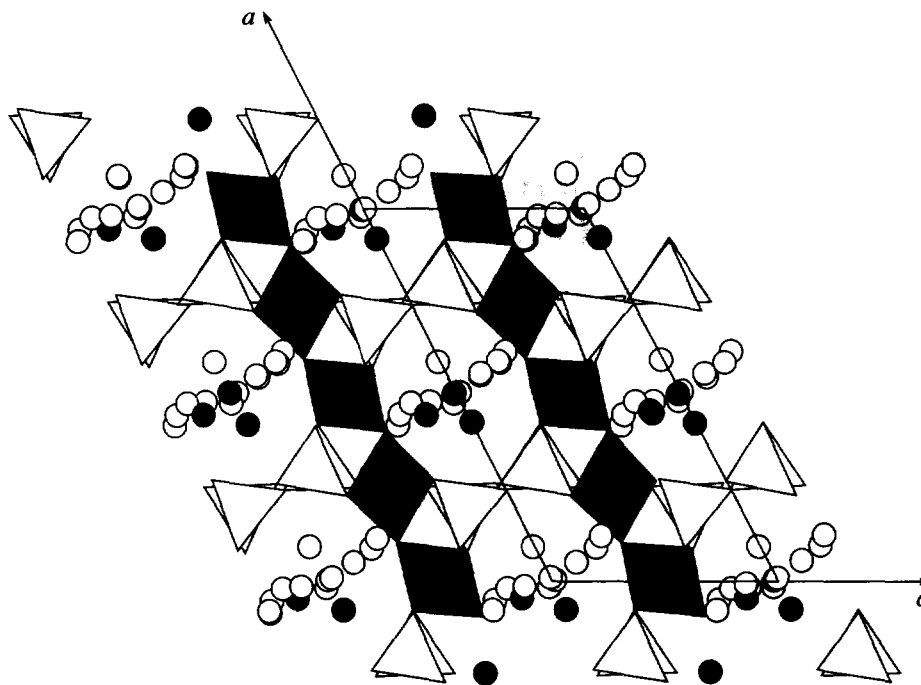


Рис. 2. Структура минерала в проекции на (010). Обозначения, как на рис. 1.

венно Sr и Na, а третья позиция вакантна. Таким образом, новый минерал является Sr-аналогом цепинита-Na или цепинита-Ca [6], и в соответствии с номенклатурой группы лабунцовита [4] относится к подгруппе вуориярвита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 02-05-64080) и программы "Ведущие научные школы" (НШ-1087-2003-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228-231.
2. Walker N., Stuart D. // Acta cryst. A. 1983. V. 39. N 2. P. 158-166.
3. Расцветаева Р.К., Органова Н.И., Рождественская И.В. и др. // ДАН. 2000. Т. 371. № 3. С. 336-340.
4. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др. Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 2003. 323 с.
5. Rastsvetaeva R.K., Tamazyan R.A., Pushcharovsky D.Yu., Nadezhina T.N. // Eur. J. Miner. 1994. V. 6. P. 503-509.
6. Pekov I.V., Chukanov N.V., Ferraris G. et al. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 2003. № 10. S. 461-480.