

Уточнение кристаллической структуры беталомоносовита из Ловозерского щелочного массива

Уточнены кристаллическая структура беталомоносовита с параметрами элементарной ячейки, нм: $a=0,5351$ (3); $b=0,7131$ (2); $c=1,4488$ (3); $\alpha=102,10$ (1) град; $\beta=95,24$ (1); $\gamma=90$ (1) град; $V=0,53775$ нм³. Структура уточнена по трехмерному набору 1263 независимых рефлексов сначала в пространственной группе $P\bar{1}$, затем в пространственной группе $P1$; $R=5,05$. Кристаллохимическая формула без изоморфных примесей: $\text{Na}_2\text{Ti}_2 \cdot (\text{NaTiSi}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OHF})_2 \cdot \text{Na}_2[\text{PO}_4 \cdot (\text{OH})_2]_2$; $Z=1$. Трехэтажный силикатный пакет включает центральный октаэдрический слой, образованный Ti- и Na-октаэдрами, к которому с обеих сторон примыкают сетки из Si_2O_7 диортогрупп и Ti-октаэдров. Между слоями расположена Na-гидрофосфатная часть структуры. Беталомоносовит и ломоносовит изоструктурны и принадлежат к одной и той же политипной модификации слоистоподобных слоистых Ti-силикатов.

Кристаллическая структура беталомоносовита впервые определена в 1965 г., исходя из его структурной аналогии с минералами группы мурманита — ломоносовита [17].

Позже структура исследована в 1975 г. [11]. Установлено, что PO_4 -тетраэдры не образуют P_2O_7 -диортогрупп, а изолированы друг от друга, как в ломоносовите.

После первого определения структуры минералов группы мурманита — ломоносовита прошло более 20 лет. Уже тогда было ясно, что это семейство минералов будет представлять чрезвычайно интересный и одновременно очень сложный объект для рентгенографических методов исследования. К настоящему времени уже выявлены многие особенности, отличающие структуры различных слоистых Ti-силикатов, а также взаимоотношения между их строением и химическим составом [6, 18].

Ряд вопросов, вытекающих из анализа дифракции электронов и рентгеновских лучей, а также связанных с генезисом [20], химическими свойствами [2, 6, 15] и кристаллохимическими особенностями [11, 13, 17] минералов пока до конца не объяснены. Среди них следующие:

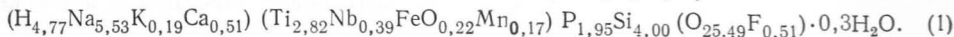
в чем отличие и общность структуры беталомоносовита и других минералов групп мурманита — ломоносовита, в частности, между структурной частью Na-фосфатного и Na-гидрофосфатного фрагментов, соответственно присутствующих в ломоносовите и беталомоносовите;

является ли беталомоносовит первичным или он образуется как вторичный минерал по ломоносовиту;

какова природа изоморфного замещения между титаном и ниобием, натрием и кальцием, а также между другими элементами.

Один из интересных и спорных вопросов кристаллохимии беталомоносовита — ломоносовита — связь между их структурами и химическими свойствами, и в частности, возможность выщелачивания натрий-фосфата из беталомоносовита — остается дискуссионным.

Экспериментальные данные. Для уточнения структуры использован ловозерский беталомоносовит, изученный А. П. Хомяковым. Минерал представлен прямоугольными пластинками размером от десятых долей до первых миллиметров, выделенными из протоочки породы, не затронутой выветриванием, и имеет следующий химический состав: 18,04 мас. % — Na_2O ; 0,95 — K_2O ; 3,00 — CaO ; 23,73 — TiO_2 ; 5,41 — Nb_2O_5 ; 1,28 — MnO ; 1,82 — Fe_2O_3 ; 25,30 — SiO_2 ; 14,58 — P_2O_5 ; 5,05 — H_2O ; 1,02 — F; 0,42 мас. % — ÷ O = F; сумма 99,76 мас. %. При кремнии, равном 4, этот состав пересчитывается на примерную эмпирическую формулу



Экспериментальная плотность — $2,90 \text{ г/см}^3$. Параметры элементарной ячейки, уточненные нами на автоматическом дифрактометре «Синтекс P2₁», имеют следующие значения: $a=0,5351(3) \text{ нм}$; $b=0,7131(2)$; $c=1,4488(3) \text{ нм}$; $\alpha=102,10(1) \text{ град}$; $\beta=95,24(1)$; $\gamma=90(1) \text{ град}$; $V=0,53775 \text{ нм}^3$.

Пространственная группа $P\bar{1}$. Пьезоэффект отсутствует [1].

В работе [11] сообщается о наличии псевдопериода вдоль оси b , равной $0,713 \text{ нм}$. При рентгенометрическом исследовании образца (фотометодом) псевдопериод не наблюдался, возможно, из-за относительно малой экспозиции. Но на картине микродифракции, полученной от плоскости спайности, в которой расположены периоды a и b , видно удвоение обоих периодов. В отдельных образцах микродифракция не указывала на удвоение периодов.

Трехмерный набор $I(hkl)$ (дифрактометр «Синтекс P2₁», Мо-излучение, графитовый монохроматор) содержал 1263 независимых рефлекса. Поправка на поглощение не вводилась.

По трехмерному набору рефлексов вычислен синтез Паттерсона. Для уточнения структуры можно было использовать координаты атомов ломоносавита [1], не прибегая к вычислению синтеза Паттерсона. Но теоретический анализ указал на наличие внутрислойного структурного политипизма и в слоистых Ti-Nb-силикатах. Так как иногда различным политипным модификациям соответствуют практически идентичные синтезы Паттерсона, методом проб и ошибок проверены всевозможные варианты политипизма путем вычисления R -фактора и межатомных расстояний.

В начальной стадии структура уточнена в пространственной группе $P\bar{1}^*$.

На первом этапе локализованы координаты атомов: четыре атома титана, четыре — натрия, четыре — кремния, два атома кислорода (без водорода). По этим атомам вычислена электронная плотность, на основе которой локализованы атомы фосфора и недостающие атомы кислорода.

После второго этапа анализ электронной плотности показал, что имеются три дополнительных максимума, соответствующие атомам натрия вокруг PO_4 -тетраэдра, аналогичные таковым в структуре ломоносавита [1, 10]. Уточнение структуры с учетом этих максимумов (атомы натрия) снизило R -фактор с 18 до 14,41 %. Но масса двух из указанных максимумов была меньше, а масса одного больше, чем у атомов в «мурманитовой» части структуры. Допустив, что в беталомоносавите количество атомов натрия меньше, чем в ломоносавите, можно уточнить кратность этих атомов как «чистый» натрий вокруг PO_4 -тетраэдра (R -фактор при этом незначительно снизился).

Одновременно из картин электронной плотности было видно, что величина электронной плотности атомов титана в «анионной сетке» больше таковой в «катионной сетке». На основании данных химического анализа [11] в позицию этого титана, имеющего небольшую электронную плотность (в «анионной сетке»), введен ниобий (0,5 атома на ячейку) и уточнена его кратность. При этом R -фактор снизился с 14,41 до 13,03 %, а кратность ниобия стала 0,4. С учетом анизотропной поправки заключительный R -фактор составил 9,6 %. Анализ межатомных расстояний показал, что они хорошо согласуются с литературными данными. Но относительно большие значения R и температурных факторов почти для всех атомов явились причиной перехода в пространственную группу $P1$ с одновременным уточнением вклада атомов железа, марганца в позиции атома титана в «катионной сетке»; атомов кальция, калия в позиции атома натрия с максимальной электронной плотностью около общей кислородной вершины PO_4 -тетраэдра и Ti-O-

* Все расчеты в пространственной группе $P\bar{1}$ выполнены в Институте физики АН АзССР по программе «Телекс».

октаэдра в «анионной сетке». При переходе к пространственной группе $P1$ R -фактор значительно снизился и температурные поправки улучшились, но ухудшились некоторые межатомные расстояния и геометрия полиэдров.

Относительная величина температурной поправки у фосфора получилась по-прежнему большей, чем у кремния. Аналогичная картина установлена в структуре ломоносита и Nb-ломоносита [1, 5].

В анизотропном приближении в пространственной группе $P1$ заключительный R -фактор равен 5,5 %. Однако такое значительное

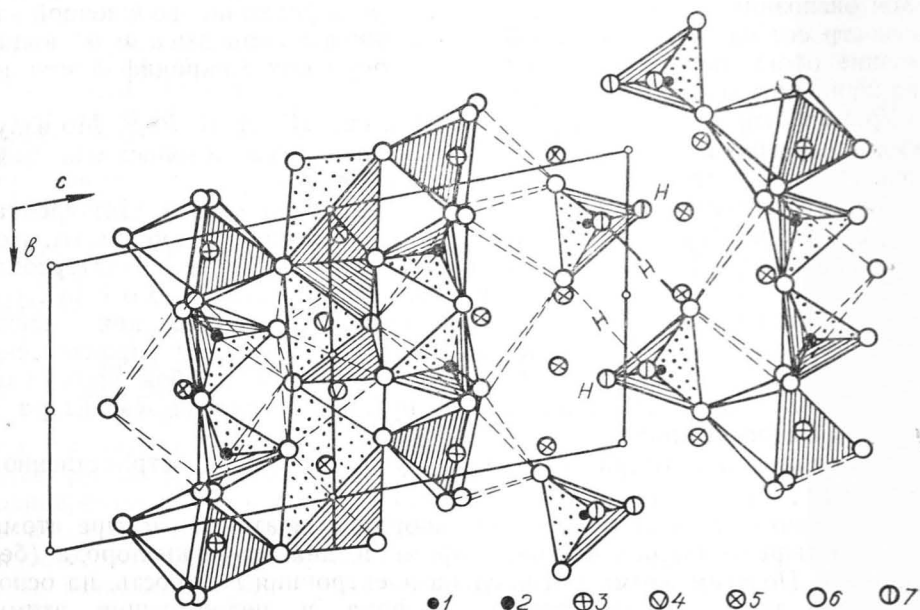


Рис. 1. Кристаллическая структура беталсмоносита в проекции на плоскость $(0gz)$: 1 — фосфор; 2 — кремний; 3 — титан, марганец; 4 — титан, ниобий; 5 — натрий; 6 — кислород; 7 — гидроксильная группа.

уменьшение R -фактора не дает оснований для однозначного утверждения, что в структуре отсутствует центр симметрии, так как для любой структуры с пространственной группой $P\bar{1}$ при переходе к $P1$ R -фактор всегда уменьшается. Это вытекает из самой сущности метода уточнения. Поэтому трудно отдать предпочтение какой-либо одной пространственной группе. Можно сказать, что в отношении расположения многогранников структура имеет симметрию $P\bar{1}$, которая из-за упорядоченного изоморфного замещения, возможно понижается до $P1$. В любом случае, приведенные в данной работе межатомные расстояния лучше согласуются с теоретическими данными, чем данные, приведенные в работах [11, 17].

Что касается поворотов («расщепления») PO_4 -тетраэдров, описанных в работах [2, 20] и отличающихся друг от друга, то из обычного синтеза электронной плотности по нашему эксперименту такие повороты не выявлены. Поэтому вычислен разностный синтез, на котором вокруг вычитаемого фосфора получились максимумы. Если принять эти максимумы за поворот («расщепление») PO_4 -тетраэдров, то значения расстояния $P-O$ значительно отличаются от приведенных в литературе (0,110 — 0,184 вместо 0,145 — 0,152 нм). По-видимому, эти максимумы относятся к сателлитам от максимума электронной плотности вычитаемого атома, а не к повороту PO_4 -тетраэдра, хотя теоретический анализ показывает, что геометрически поворот PO_4 -тетраэдров возможен одновременно вдоль осей a и b , а также вдоль каждой из них в

отдельности. Следует указать и на возможность поворота и смещения отдельных слоев.

Относительно завышенное значение температурного фактора для атомов фосфора и кислорода вокруг них, а также уменьшение их кратности при уточнении можно объяснить тем, что PO_4 -тетраэдры и атомы натрия вокруг них слабее связаны с Ti-силикатной частью структуры, в связи с чем относительно большая амплитуда колебания тоже может быть причиной «размытия» электронной плотности.

Координаты атомов, их кратность и соответствующие изотропные (u) тепловые параметры приведены в табл. 1, длины связей катион—анион — в табл. 2, а изображение кристаллической структуры бетало-моносовита в проекции на плоскость ($0yz$) — на рис. 1.

Обсуждение. Данные проведенного структурного уточнения подтвердили изоструктурность беталомоносовита и ломоносовита и принадлежность их к одной политипной модификации.

Таблица 1. Координаты атомов и изотропный температурный параметр

Атом	Кратность	x	y	z	u
Ti (1)	1	0,3527 (0)	0,0763 (0)	0,2852 (0)	1,97 (5)
Ti (2)	1	0,6461 (3)	—0,0461 (3)	0,7272 (1)	1,94 (5)
Ti (3)	1	0,2607 (5)	0,3893 (4)	0,4992 (2)	1,38 (5)
Ti (4)	1	0,7439 (5)	0,6388 (4)	0,5143 (1)	1,56 (5)
P (1)	1	0,340 (2)	0,7825 (7)	0,0655 (3)	2,1 (2)
P (2)	1	0,679 (2)	0,2547 (1)	0,9499 (5)	2,8 (2)
Si (1)	1	0,1326 (6)	0,6704 (4)	0,7088 (2)	1,57 (8)
Si (2)	1	0,8627 (8)	0,7953 (6)	0,3263 (3)	1,37 (8)
Si (3)	1	0,1479 (8)	0,2285 (6)	0,6905 (3)	1,55 (7)
Si (4)	1	0,8620 (5)	0,3682 (3)	0,3087 (2)	0,9 (2)
(Na, Ca) (1)	0,81	0,191 (2)	—0,002 (2)	0,8747 (5)	3,7 (2)
Na (2)	1	0,275 (2)	0,903 (2)	0,4843 (7)	2,8 (2)
Na (3)	1	0,646 (2)	0,477 (2)	0,7648 (7)	3,1 (2)
Na (4)	0,44	0,749 (2)	0,723 (2)	0,898 (2)	2,3 (2)
(Na, Ca) (5)	0,81	0,861 (2)	0,40 (2)	0,1278 (5)	3,5 (2)
Na (6)	1	0,352 (2)	0,565 (2)	0,2393 (9)	1,9 (2)
Na (7)	1	0,728 (2)	0,121 (2)	0,5099 (6)	1,7 (2)
Na (8)	0,55	0,281 (2)	0,294 (2)	0,1054 (7)	2,9 (2)
Na (9)	0,40	0,847 (3)	0,537 (2)	0,100 (2)	3,3 (3)
Na (10)	0,22	0,110 (5)	0,465 (4)	0,890 (2)	3,3 (5)
O (1)	1	0,080 (2)	0,6223 (9)	0,5889 (4)	1,2 (2)
O (2)	1	0,403 (2)	0,767 (2)	0,7515 (5)	2,5 (2)
O (3)	1	0,911 (2)	0,782 (2)	0,7591 (6)	4,0 (2)
O (4)	1	0,846 (2)	0,569 (2)	0,2759 (5)	3,1 (2)
O (5)	1	0,577 (2)	0,442 (2)	0,5754 (5)	1,7 (2)
O (6)	1	0,934 (2)	0,124 (2)	0,7245 (7)	3,7 (2)
O (7)	1	0,108 (2)	0,212 (2)	0,5700 (5)	2,5 (2)
O (8)	1	0,307 (2)	0,966 (2)	0,1375 (5)	2,8 (2)
O (9)	1	0,376 (2)	0,183 (2)	0,4148 (6)	2,6 (2)
O (10)	1	0,863 (2)	0,810 (2)	0,4351 (5)	3,2 (2)
O (11)	1	0,640 (2)	0,861 (2)	0,5945 (7)	1,9 (2)
O (12)	1	0,413 (2)	0,587 (2)	0,4348 (6)	2,6 (2)
O (13)	1	0,415 (2)	0,875 (2)	0,977 (2)	2,2 (3)
O (14)	1	0,590 (3)	0,875 (2)	0,2951 (9)	3,8 (2)
O (15)	1	0,391 (3)	0,137 (2)	0,7250 (8)	4,0 (3)
O (16)	1	0,122 (2)	0,869 (2)	0,2969 (7)	4,0 (3)
O (17)	1	0,713 (3)	0,412 (2)	0,899 (2)	5,4 (3)
O (18)	1	0,692 (2)	0,969 (2)	0,8805 (6)	3,5 (3)
O (19)	1	0,914 (2)	0,410 (2)	0,4224 (6)	3,4 (2)
O (20)	1	0,099 (2)	0,268 (2)	0,2585 (6)	2,2 (3)
O (21)	1	0,151 (2)	0,458 (2)	0,7410 (5)	2,4 (2)
O (22)	1	0,164 (4)	0,798 (3)	0,974 (2)	4,2 (4)
O (23)	1	0,820 (5)	0,252 (3)	0,040 (2)	4,0 (4)
O (24)	1	0,264 (3)	0,592 (2)	0,097 (2)	4,1 (2)
O (25)	1	0,624 (2)	0,242 (2)	0,866 (7)	3,4 (2)
O (26)	1	0,648 (2)	0,788 (2)	0,059 (2)	3,2 (2)

Как видно из рис. 1, в слюдоподобный трехэтажный Ti-силикатный слой входят кислородные октаэдры вокруг титана и натрия, связанные общими ребрами. Они образуют «катионную стенку», параллельную плоскости ($xy0$) [1]. Мотив расположения октаэдров вокруг упорядоченно чередующихся атомов титана и натрия в «катионной стенке» носит зигзагообразный характер в направлении оси a . С обеих сторон к «катионной стенке» присоединяются Si_2O_7 -диортогруппы и Ti-O-октаэдры (строго тетрагональные пирамиды, см. ниже), сочлененные через общие кислородные вершины, образуя совместно смешанные «анионные сетки», параллельно плоскости ($xy0$). Si_2O_7 -диортогруппа примыкает только к Ti-O-октаэдру в «катионной стенке» (рис. 1). Этот фактор сокращает количество принципиально возможных политипных модификаций, различающихся взаимным расположением диортогрупп Si_2O_7 и октаэдров вокруг титана и натрия в «катионной стенке».

Титан несколько смещен из центра октаэдра в «анионной сетке» к кислороду «катионной стенки» и, наоборот, удален от противополож-

Таблица 2. Вычисленные катион-анионные значения длины связи, нм

Атом	Расстояние	Атом	Расстояние	Атом	Расстояние
TiO ₆ -октаэдры		Na-O-полиэдры		Na-O-полиэдры	
Ti (1)—O (8)	0,2109 (7)	O (6)	0,276 (2)	O (9)	0,285 (2)
O (9)	0,1864 (8)	O (18)*	0,272 (2)	O (10)	0,240 (2)
O (20)	0,2001 (9)	O (2)	0,258 (2)	O (11)	0,247 (2)
O (25)	0,1942 (2)	Na (2)—O (11)	0,247 (2)	O (29)	0,213 (4)
O (14)	0,193 (2)	O (12)	0,237 (2)	O (8)	0,247 (3)
O (16)	0,196 (2)	O (7)	0,250 (2)	O (20)	0,254 (2)
Ti (2)—O (6)	0,195 (1)	O (9)	0,249 (2)	O (13)	0,202 (2)
O (15)	0,188 (2)	O (10)	0,230 (2)	O (24)	0,216 (2)
O (18)	0,2186 (9)	O (16)	0,2723 (2)	O (23)	0,256 (3)
O (2)	0,1977 (9)	Na (3)—O (6)	0,294 (2)	Na (9)—O (17)	0,289 (2)
O (3)	0,1976 (9)	O (21)	0,264 (2)	O (14)	0,251 (2)
O (11)	0,190 (2)	O (17)	0,234 (2)	O (24)	0,227 (2)
Ti (3)—O (1)	0,2171 (7)	O (2)	0,248 (2)	O (23)	0,203 (2)
O (5)	0,1925 (7)	O (3)	0,261 (2)	Na (9)—O (26)	0,212 (2)
O (7)	0,1949 (9)	O (5)	0,269 (2)	O (26)	0,277 (5)
O (9)	0,1852 (9)	O (15)	0,274 (2)	Na (10)—O (17)	0,218 (3)
O (12)	0,2048 (9)	O (21)	0,277 (2)	O (13)	0,262 (3)
O (19)	0,2095 (9)	Na (4)—O (2)	0,276 (2)	O (21)	0,260 (5)
Ti (4)—O (5)	0,2046 (9)	O (3)	0,238 (2)	O (20)	0,217 (2)
O (10)	0,199 (2)	O (18)	0,255 (2)	O (29)	0,243 (3)
O (11)	0,187 (2)	O (17)	0,223 (2)	O (17)	0,325 (3)
O (12)	0,2015 (8)	O (22)	0,239 (2)		
O (19)	0,2145 (8)	O (26)	0,239 (2)	SiO ₄ -тетраэдры	
O (1)	0,2027 (7)	Na (5)—O (8)*	0,244 (2)	Si (1)—O (21)	0,1676 (8)
PO ₄ -тетраэдры		O (23)	0,217 (2)	O (1)	0,1695 (7)
P (1)—O (22)	0,159 (2)	O (25)	0,264 (2)	O (2)	0,1614 (8)
O (26)	0,166 (2)	O (20)	0,247 (2)	O (3)	0,1580 (9)
O (8)	0,149 (2)	O (26)	0,242 (2)	Si (2)—O (4)	0,1624 (8)
O (22)*	0,145 (2)		0,299 (2)	O (10)	0,1547 (9)
P (2)—O (13)	0,149 (2)	Na (6)—O (20)	0,251 (2)	O (14)	0,163 (2)
O (17)	0,149 (2)	O (24)	0,239 (2)	O (12)	0,161 (2)
O (18)	0,149 (2)	O (25)	0,275 (2)	Si (3)—O (6)	0,154 (2)
O (23)	0,145 (2)	O (4)	0,263 (2)	O (7)	0,1717 (8)
Na-O-полиэдры		O (12)	0,250 (2)	O (15)	0,155 (2)
Na (1)—O (13)	0,234 (2)	O (14)	0,248 (2)	O (21)	0,1645 (8)
O (15)	0,283 (2)	O (16)	0,248 (2)	Si (4)—O (20)	0,1612 (9)
O (18)	0,271 (2)	O (4)	0,274 (2)	O (19)	0,1608 (8)
O (22)	0,250 (5)	Na (7)—O (5)	0,245 (2)	O (25)	0,154 (2)
O (3)	0,252 (2)	O (9)	0,233 (2)	O (4)	0,1603 (9)
		O (7)	0,218 (2)		

* Атомы, связанные с трансляцией.

ного атома кислорода (табл. 2). Таким образом, для титана можно принять не октаэдрическую, а тетрагонально-пирамидальную координацию (пятивершинник). Такую же координацию титан (ниобий) имеют в мурманите, ломоносовите, вуоннемите, эпистолите. В иннелите, йошумураите [8], фресноите [9], лампрофиллите [8] титан в «анионной сетке» имеет полностью пятерную координацию. Последнее становится правилом, которое можно распространить на все слоистые Ti-, Nb-,

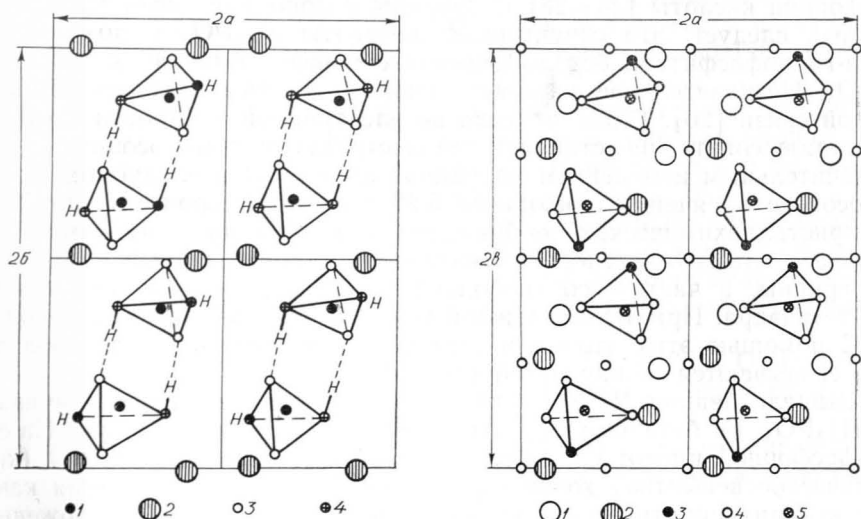


Рис. 2. Вид Na-фосфатной части структуры бетаомоносовита вдоль оси c в случае окружения PO_4 -тетраэдров атомами натрия аналогично ломоносовиту: 1, 2 — атомы натрия, связанные через центр симметрии; 3, 4 — атомы кислорода, соответственно связанные и не связанные с атомами титана; 5 — атомы фосфора.

Рис. 3. Вид Na-гидрофосфатной части структуры бетаомоносовита вдоль оси c в случае окружения PO_4 -тетраэдров атомами водорода и натрия, кальция, калия: 1 — атомы фосфора; 2 — атомы натрия, кальция, калия; 3 — атомы кислорода; 4 — гидроксильная группа.

V-силикаты и некоторые другие соединения этих элементов [9]. В «анионной сетке» атомы натрия занимают восьмивершинники, но располагаются ближе к внешней ее стороне (как и стронций в лампрофиллите и барий в бафертситите [8]). Между слоями расположена Na-гидрофосфатная часть минерала. Одной вершиной PO_4 -тетраэдр координирует Ti-O-полуоктаэдр, завершая его в октаэдр, а второй вершиной завершает кислородный семивершинник вокруг натрия в восьмивершинник. Две вершины PO_4 -тетраэдра связаны с атомами водорода (см. ниже) и направлены наружу слоя. Аналогично ломоносовиту, иннелиту, йошумураниту и другим, бетаомоносовит можно представить как смешаннослойный упорядоченный минерал, где между Ti(Nb)-силикатными слоями внедряются фосфаты, сульфаты (натрий, барий и другие).

Как и в ломоносовите, в бетаомоносовите также имеются позиции, занятые атомами натрия. Однако величина электронной плотности четырех из шести атомов натрия вокруг PO_4 -тетраэдров (рис. 2) в три-четыре раза меньше, чем у атомов натрия в «Ti-силикатной части» структуры. А два из них имеют относительно наибольшую электронную плотность, вероятно, связанную с замещением атома натрия атомами кальция и калия.

Замещение части атомов натрия кальцием и калием в зависимости от условий образования минерала может иметь упорядоченный и неупорядоченный характер. Упорядочение может быть причиной появления псевдопериода.

Одним из основных вопросов в кристаллохимии беталомоносовита является определение количества и позиции натрия, водорода в структуре минерала. Решение этого вопроса осложняется непостоянством состава беталомоносовита [20], а также трудностью определения координат атомов водорода. Поэтому вероятно их расположение предложено, исходя из величины электронной плотности натрия вокруг PO_4 -тетраэдра и на основании кристаллохимии Na-, Ca-, K-ортофосфатов, фосфорной кислоты [24—28] и природы водородной связи [23, 28]. Из анализа следует, что структурные элементы Na_3PO_4 в ломоносковите и Na-гидрофосфата в беталомоносковите очень близки к структуре H_3PO_4 . Незначительное отличие выражено в длине и характере водородной связи [26]. Геометрически по электронной плотности структура беталомоносковита представляет собой структуру ломоносковита с очень незначительным изменением координат атомов. В исследуемом беталомоносковите на ячейку приходится 5,28 атомов водорода (формула 2). Из кристаллохимических соображений часть из них (максимум два) связана с атомами кислорода «катионной стенки» в виде гидроксильной группы, а часть — со свободной кислородной вершиной каждого PO_4 -тетраэдра. При этом с каждой группой связаны два атома водорода. С помощью этих атомов и атомов натрия отдельные трехэтажные слои связываются между собой (рис. 3).

Выщелачивание Na_3PO_4 из ломоносковита и невыщелачивание $(\text{NaH})_3\text{PO}_4$ из беталомоносковита объясняется тем, что все Na-соли ортофосфорной кислоты и сама ортофосфорная кислота H_3PO_4 (кристаллическое вещество) хорошо растворимы в воде, в то время как ее соли кальция практически нерастворимы в воде [14]. Из изложенного можно сделать вывод о том, что, вероятно, причиной невыщелачивания Na-гидрофосфата из беталомоносковита является не только водородная связь, но и наличие кальция в фосфатной части минерала.

Резкое уменьшение электронной плотности некоторых атомов натрия, результаты химического анализа, где на ячейку приходится 6,15 атомов натрия (с учетом изоморфного замещения) и 5,28 атомов водорода, свидетельствуют о том, что в беталомоносковите не может присутствовать одновременно десять атомов натрия и пять атомов водорода. Наличие максимумов электронной плотности во всех десяти вакантных позициях для натрия в структуре беталомоносковита является результатом статистического распределения последнего или же образования смешаннослойного минерала ломоносковит — беталомоносковит, где отдельные слои ломоносковита и беталомоносковита могут упорядоченно или неупорядоченно чередоваться в зависимости от условий образования. В пользу неупорядоченного смешаннослойного образования свидетельствует следующий экспериментальный факт: некоторые расстояния между атомами натрия и кислорода вокруг атома фосфора в Na-фосфатной части структуры между слоями значительно меньше, чем теоретические (0,202 нм вместо 0,230 нм).

По-видимому, это происходит по той причине, что гидратация приводит к «сжатию» периода c в беталомоносковитовой части структуры. В итоге получается статистически усредненное и уменьшенное расстояние между атомами натрия и кислорода, что приводит к уменьшению периода c .

Идеализированную кристаллохимическую формулу беталомоносковита можно представить в следующем виде: $\text{Na}_2\text{Ti}_2[\text{NaTiSi}_2\text{O}_7]_2 \times \text{XO}_2(\text{OH}, \text{F}_2) \cdot \text{Na}_2[\text{PO}_2(\text{OH})_2]_2$.

Реальный состав значительно сложнее в связи с изоморфизмом натрия с кальцием, калием (возможно, $(\text{H}_3\text{O})^+$), а титана с ниобием, железом, марганцем.

По результатам химического анализа атомы кальция и калия изоморфно замещают атомы натрия. Как в эпистолите и вуоннемите [1,

8, 9], в «анионной сетке» титан замещается ниобием, а в «катионной» — железом, марганцем.

Как правило, во всех слоистых Al-силикатах и в большинстве слоистых Ti-силикатов в «катионной стенке» локальный баланс валентности двух атомов кислорода остается некомпенсированным. Поэтому возникает необходимость в замещении этих атомов кислорода на гидроксильную группу или фтор, хлор.

По результатам химического анализа, с учетом изоморфного замещения и возможной вакансии формула (2) будет иметь следующий вид: $(\text{Na}, \square)(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mn})[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})(\text{Ti}, \text{Na}, \text{Ta})\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{O}_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2 \cdot 2(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})\text{PO}_4(\text{OH})_2$, где $\square$ — вакансия.

Вероятно, замещение всех щелочных катионов вокруг PO_4 -тетраэдров на атомы водорода невозможно из-за возникающих напряжений в структуре, так как параметры элементарной ячейки *a* и *b* беталомоносовита отличаются от соответствующих параметров H_3PO_4 .

Выводы. Беталомоносовит и ломоносовит изоструктурны и принадлежат к одной и той же политипной модификации. Эти минералы отличаются тем, что в ломоносовите PO_4 -тетраэдры окружены атомами натрия, а в беталомоносовите — атомами натрия (кальция, калия) и водорода.

Si_2O_7 -диортогруппы примыкают только к Ti(Fe, Mn)-О-октаэдрам «катионной стенки», что приводит к значительному сокращению возможных политипных модификаций.

Причина меньшей выщелачиваемости Na-фосфата из минерала — наличие кальция в составе Na-гидрофосфата, возможное наличие водородной связи.

Причиной удвоения периодов «*a*» и «*b*» в беталомоносовите может быть упорядоченное расположение кальция и ниобия соответственно в позициях натрия и титана и, возможно, наличие вакансии в «катионной стенке». Для доказательства этого необходимо исследовать структуру по рефлексам с учетом псевдопериода.

В исследуемом нами образце повороты PO_2 -тетраэдров не обнаружены.

В настоящее время результаты исследований однозначно не объясняют вопросы генезиса беталомоносовита. Принадлежность беталомоносовита и ломоносовита к одной и той же политипной модификации, минералогические наблюдения не исключают возможности образования беталомоносовита как вторичного минерала по ломоносовиту путем гидратации последнего в специфических условиях. Однако наличие псевдопериодов в беталомоносовите и отсутствие таковых в ломоносовите можно трактовать как результат самостоятельного образования каждого из этих минералов на различных стадиях кристаллизации одной и той же магмы.

1. Белов Н. В., Гаврилов Г. С., Соловьева Л. П., Халилов А. Д. Уточненная структура ломоносовита // Докл. АН СССР.— 1974.— 235, № 5.— С. 1064—1067.
2. Борнеман—Старынкевич И. Д. О химической природе мурманита // Вопросы минералогии, геохимии и петрографии.— М.: Изд-во АН СССР, 1946.— С. 66—74.
3. Брегг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов.— М.: Мир, 1967.— 390 с.
4. Герасимовский В. И., Казакова М. Е. Беталомоносовит // Докл. АН СССР.— 1962.— 142, № 3.— С. 670—673.
5. Дроздов Ю. И., Баталиева Н. Г., Воронков А. А., Кузьмин Э. А. Кристаллическая структура $\text{Na}_{11}\text{Nb}_2\text{TiSi}_4\text{P}_2\text{O}_{25}$ // Докл. АН СССР.— 1974.— 216, № 1.— С. 78—81.
6. Егоров-Тисменко Ю. К., Соколова Е. В. Сравнительная кристаллохимия группы титано-силикатных аналогов слюд // Сравнительная кристаллохимия.— М.: Изд-во Мос. ун-та, 1987.— С. 96—106.
7. Забавникова Н. И. Обработка водой минералов группы ломоносовита. Методы химического анализа и химический состав минералов.— М.: Наука, 1967.— С. 69—78.
8. Минералы: Справочник / Под ред. Ф. В. Чухрова.— М.: Наука, 1972.— Т. III, вып. 1.— 882 с.

9. Пятенко Ю. А., Воронков А. А., Пудовкина З. В. Минералогическая кристаллохимия титана.— М.: Наука, 1976.— 155 с.
10. Расцветова Р. К., Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура ломоносита // Докл. АН СССР.— 1971.— 197, № 1.— С. 81—84.
11. Расцветова Р. К., Сирота М. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура беталомоносита // Кристаллография.— 1975.— 20, вып. 2.— С. 259—264.
12. Расцветова Р. К. Кристаллическая структура Ловозерского беталомоносита // Кристаллография.— 1986.— 31, вып. 6.— С. 1070—1075.
13. Семенов Е. И., Органова Н. И., Кухарчик М. В. Новые данные о минералах группы ломоносита — мурманита // Кристаллография.— 1961.— 6, вып. 6.— С. 925—932.
14. Смолеговский А. М. История кристаллохимии фосфатов.— М.: Наука, 1986.— 263 с.
15. Соколова М. Н., Забавникова Н. И., Яколевская Т. А., Рудницкая Е. С. Беталомоносит из Хибинского массива // Изв. АН СССР.— Сер. геологич.— 1971.— № 3.— С. 77—84.
16. Соколова М. Н., Забавникова Н. И., Рудницкая Е. С., Органова Н. И. Об особенностях состава и степени однородности минералов группы ломоносита из Хибинского массива // Вopr. однородности и неоднородности минералов.— М.: Наука, 1971.— С. 174—187.
17. Халилов А. Д. Рентгеноструктурное исследование минералов группы мурманита — ломоносита: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— М., 1965.— 113 с.
18. Халилов А. Д. О кристаллической структуре иннелита и иошумураита // Учен. зап. ЛГУ.— 1967.— № 4.— С. 82—86.
19. Хомяков А. П., Семенов Е. И., Ескова Е. М. и др. Вуоннемит из Ловозера // Изв. АН СССР. Сер. геол.— 1975.— № 8.— С. 78—87.
20. Хомяков А. П. Конституция и типохимические особенности минералов группы ломоносита // Конституция и свойства минералов.— 1976.— Вып. 8.— С. 96—104.
21. Хомяков А. П. Типоморфизм минералов ультраапатитовых пегматитов // Методич. аспекты изучения редкометалльных месторождений.— М.: Наука, 1981.— С. 124—131.
22. Хомяков А. П., Юшкин Н. П. Принцип исследования в кристаллогенезисе // Докл. АН СССР.— 1981.— 256, № 5.— С. 1229—1233.
23. Brown, Bond Valences — A Simple Structural Model for Inorganic chemistry // Chem. Soc. Rev.— 1978.— 7, N 3.— P. 559—576.
24. Caffi M., Ferraris G. Hydrogen Bonding in the Crystalline State // Acta Crystallogr.— 1974.— 30.— P. 1—6.
25. Caffi M., Ferraris G. Hydrogen Bonding in the Crystalline State // Acta Crystallogr.— 1976.— 32.— P. 359—363.
26. Ponnay G. How to Recognize O^{2-} , OH and H_2O in Crystal Structure determinate By-X-rays // Amer. Miner.— 1970.— 55.— P. 1003—1015.
27. Furoery S. The Crystal Structure of phosphate Acid // Acta Chem. Sci.— 1955.— 9.— P. 1557—1565.

Ин-т геологии АзССР, Баку

Поступила 23.07.87;
в окончательном варианте 15.09.89.

SUMMARY. Crystal structure of betalomonosovite with parameters of elementary cell, nm: $a=0.5351$ (3); $b=0.7131$ (2); $c=1.4488$ (3); $\alpha=102.10$ (1) degree; $\beta=95.24$ (1); $\gamma=90$ (1) degree, $V=0.53775$ nm³ is refined. The structure is revised by three-dimensional set of 1263 independent reflexes at first in spatial group $P\bar{1}$ and then in spatial group $P1$; $R=5.05$. Crystallochemical formula without isomorphic impurities: $Na_2Ti_2(NaTiSi_2O_7)_2O_2(OH_1F)_2 \cdot Na_2[PO_2(OH_2)]_2$; $Z=1$. Three-storey silicate layer includes central octahedral layer formed by Ti- and Na-octahedra, which borders from both sides on a net of Si_2O_7 diorthogroups and Ti-octahedra. Na-hydrophosphate part of the structure is arranged between layers.

Упорядоченность турмалина и распределение катионов по позициям Y и Z его структуры (по данным порошковых рентгенограмм)

Предложена методика определения размещения катионов $Al, Fe^{2+}, Mg, Al+Li, Mn, Fe^{3+}$ по позициям Y и Z структуры турмалина по данным химического анализа и параметрам элементарной ячейки. Установлена разная степень упорядоченности в распределении катионов между позициями Y и Z . Предложена диаграмма в координатах размеров октаэдров dY и dZ , характеризующая упорядоченность турмалина различного состава и из разных геологических образований.

Структура турмалина, общая формула которого $XY_3Z_6B_3Si_6O_{27}$ (O, OH, F)₄, может быть разбита на ячейки в виде антигоритовых элементов [3], состоящих из трех плотноупакованных Y -октаэдров, над которыми имеется кольцо из шести кремнекислородных тетраэдров. Y -октаэдры окружены шестью Z -октаэдрами. Между Y - и Z -полиэдрами располагаются пустые октаэдры с атомами B на верхнем основании. Z -октаэдры разных антигоритовых фрагментов сочленяются между собой, образуя винтовую лестницу вокруг оси третьего порядка. Анионы (преимущественно O, OH и F) размещаются возле вершины, общей для одного Y - и двух Z -октаэдров, а также внутри кремнекислородного кольца. Над кольцом между «антигоритовыми элементами» находятся катионы позиции X . При расчете структурных формул по данным химического анализа эльбаита, шерла, драгита, тсилаизита и бюргерита в позиции Y соответственно располагают $Al + Li, Fe^{2+}, Mg, Mn, Fe^{3+}$. Позицию Z заполняют алюминием, а в позицию X помещают ионы натрия и кальция. Представленная таким образом структурная формула отражает упорядоченную структуру турмалина: Z -октаэдры заполнены алюминием, Y -октаэдры — более крупными катионами.

Первоначально вопрос о различной упорядоченности турмалина рассмотрен В. И. Кузьминым и др. [8]. При изучении ИК-спектров турмалина разного состава эти авторы пришли к заключению о существовании двух типов распределения катионов в позиции Y для образцов изоморфных серий шерл — драгит, шерл — эльбаит и шерл — бюргерит: упорядоченного и статистического. И. И. Плюснина [9], основываясь на данных изучения ИК-спектров, показала, что упорядоченность турмалина следует рассматривать относительно распределения катионов по двум неэквивалентным позициям Y и Z .

М. Г. Горской с соавторами [7] и нами [1] при распределении катионов по позициям Y и Z структурной формулы турмалина предлагается учитывать размеры его элементарной ячейки. Указанными авторами из данных монокристаллических исследований отдельных образцов получены корреляционные зависимости между размерами ячейки и октаэдров Y и Z . Зависимости, полученные нами, имеют вид

$$dZ^n = 0,323c - 0,0392, \quad r = 0,97;$$

$$dY^n = 0,752a - 0,6098 - 2dZ^n, \quad r = 0,98,$$

где dY^n и dZ^n — размеры октаэдров, рассчитанные по параметрам элементарных ячеек, нм.

Для размещения катионов в позициях Y и Z необходимо определить химический состав образца и параметры его элементарной ячейки (их можно рассчитать по отражениям 051 и 122 на порошковой диаграмме турмалина [2]), получить структурную формулу без разделения позиций Y и Z , по приведенным формулам рассчитать dY^n и dZ^n . После это-

9. Пятенко Ю. А., Воронков А. А., Пудовкина З. В. Минералогическая кристаллохимия титана.— М.: Наука, 1976.— 155 с.
10. Расцветова Р. К., Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура ломоносита // Докл. АН СССР.— 1971.— 197, № 1.— С. 81—84.
11. Расцветова Р. К., Сирота М. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура беталомоносита // Кристаллография.— 1975.— 20, вып. 2.— С. 259—264.
12. Расцветова Р. К. Кристаллическая структура Ловозерского беталомоносита // Кристаллография.— 1986.— 31, вып. 6.— С. 1070—1075.
13. Семенов Е. И., Органова Н. И., Кухарчик М. В. Новые данные о минералах группы ломоносита — мурманита // Кристаллография.— 1961.— 6, вып. 6.— С. 925—932.
14. Смолеговский А. М. История кристаллохимии фосфатов.— М.: Наука, 1986.— 263 с.
15. Соколова М. Н., Забавникова Н. И., Яковлевская Т. А., Рудницкая Е. С. Беталомоносит из Хибинского массива // Изв. АН СССР.— Сер. геологич.— 1971.— № 3.— С. 77—84.
16. Соколова М. Н., Забавникова Н. И., Рудницкая Е. С., Органова Н. И. Об особенностях состава и степени однородности минералов группы ломоносита из Хибинского массива // Вopr. однородности и неоднородности минералов.— М.: Наука, 1971.— С. 174—187.
17. Халилов А. Д. Рентгеноструктурное исследование минералов группы мурманита — ломоносита: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук.— М., 1965.— 113 с.
18. Халилов А. Д. О кристаллической структуре иннелита и иошумуранта // Учен. зап. ЛГУ.— 1967.— № 4.— С. 82—86.
19. Хомяков А. П., Семенов Е. И., Еськова Е. М. и др. Вуоннемит из Ловозера // Изв. АН СССР. Сер. геол.— 1975.— № 8.— С. 78—87.
20. Хомяков А. П. Конституция и типохимические особенности минералов группы ломоносита // Конституция и свойства минералов.— 1976.— Вып. 8.— С. 96—104.
21. Хомяков А. П. Типоморфизм минералов ультраапатитовых пегматитов // Методич. аспекты изучения редкометалльных месторождений.— М.: Наука, 1981.— С. 124—131.
22. Хомяков А. П., Юшкин Н. П. Принцип исследования в кристаллогенезисе // Докл. АН СССР.— 1981.— 256, № 5.— С. 1229—1233.
23. Brown, Bond Valences — A Simple Structural Model for Inorganic chemistry // Chem. Soc. Rev.— 1978.— 7, N 3.— P. 559—576.
24. Caffi M., Ferraris G. Hydrogen Bonding in the Crystalline State // Acta Crystallogr.— 1974.— 30.— P. 1—6.
25. Caffi M., Ferraris G. Hydrogen Bonding in the Crystalline State // Acta Crystallogr.— 1976.— 32.— P. 359—363.
26. Ponnay G. How to Recognize O²⁻, OH and H₂O in Crystal Structure determinate By X-rays // Amer. Miner.— 1970.— 55.— P. 1003—1015.
27. Furoery S. The Crystal Structure of phosphate Acid // Acta Chem. Sci.— 1955.— 9.— P. 1557—1565.

Ин-т геологии АзССР, Баку

Поступила 23.07.87;

в окончательном варианте 15.09.89.

SUMMARY. Crystal structure of betalomonosovite with parameters of elementary cell, nm: $a=0.5351$ (3); $b=0.7131$ (2); $c=1.4488$ (3); $\alpha=102.10$ (1) degree; $\beta=95.24$ (1); $\gamma=90$ (1) degree, $V=0.53775$ nm³ is refined. The structure is revised by three-dimensional set of 1263 independent reflexes at first in spatial group $P\bar{1}$ and then in spatial group $P1$; $R=5.05$. Crystallochemical formula without isomorphic impurities: $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{NaTiSi}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH}_2\text{F})_2\cdot\text{Na}_2[\text{PO}_2(\text{OH})_2]_2$; $Z=1$. Three-storey silicate layer includes central octahedral layer formed by Ti- and Na-octahedra, which borders from both sides on a net of Si_2O_7 diorthogroups and Ti-ctahedra. Na-hydrophosphate part of the structure is arranged between layers.