Доклады Академии наук СССР
1965. Том 161, № 6

МИНЕРАЛОГИЯ

А. Д. ХАЛИЛОВ, Х. С. МАМЕДОВ, Е. С. МАКАРОВ, Л. Я. ПЬЯНЗИНА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МУРМАНИТА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 14 XI 1964)

Мурманит впервые был обнаружен в породах и пегматитах Ловозерского щелочного массива в 1890 г. В. Рамзаем и описан как минерал № 3.

В 1923 г. в отчетах экспедиции, возглавлявшейся А. Е. Ферсманом, этот минерал был назван виолофиллитом, а затем после более детального изучения Н. Н. Гуткова ([4]) дала ему название мурманит.

Согласно И. Д. Борнеман ([3, 4]), мурманит имеет химическую формулу $Na_2MnTi_3Si_2O_9 \cdot nH_2O$, а согласно Е. И. Семенову ([7]) — формулу $Na_2MnTi_3Si_4O_{16} \cdot 8H_2O$.

Образцы мурманита для рентгеновского исследования были нам любезно предоставлены В. И. Герасимовским и Е. И. Семеновым.

Кристаллы этого минерала слоистые и хрупкие. Поэтому отбор монокристаллических обломков, которые давали бы рентгенограммы, пригодные для оценки интенсивностей, оказался кропотливым и длительным процессом.

Нами установлены следующие параметры элементарной ячейки: $a = 5{,}50$, $b = 7{,}00$, $c = 11{,}94$ Å; $\alpha = 96°00'$, $\beta = 100°26'$, $\gamma = 88°55'$.

По этим данным, если принять формулу Е. И. Семенова ([7]), на ячейку мурманита приходится одна формульная единица.

Интенсивности были измерены по рентгенограммам, полученным в камерах КФОР и РГНС. Оценка интенсивностей произведена визуально сравнением с марками почернений (шаг $\sqrt[4]{2}$).

Все вычислительные работы проведены на большой электронной вычислительной машине в ИХФ АН СССР.

Данные изучения синтезов Паттерсона и особенно присутствие положительного пьезоэффекта позволили нам однозначно определить пространственную группу P1. Эта группа окончательно была подтверждена расшифровкой структуры.

Как видно из химической формулы мурманита, Mn является единственным относительно тяжелым атомом в структуре. Поэтому мы считали возможным поместить Mn в начало координат. Тогда синтез Паттерсона, за исключением некоторых пиков, дает картину электронной плотности. Тем не менее однозначно выбрать модель структуры из синтеза Паттерсона не представлялось возможным.

Принимая за исходную модель структуру баферстита ([8]), методом проб и ошибок установлена окончательная структура.

Методом постепенного приближения фактор недостоверности R_{h0l} был доведен до 20% по 52 ненулевым рефлексам (при $\sin\theta/\lambda \leqslant 0{,}504$ Å^{-1}), а R_{hk0} до 28% при ($\sin\theta/\lambda \leqslant 0{,}503$ Å^{-1} и по 94 ненулевым рефлексам).

Уточнение координат атомов структуры проводили методом проб по программе В. И. Бурдиной. Уточняли координаты атомов плоской проекции структуры путем перебора сетки окрестных положений каждого уточняемого атома и выбора нового положения атома, отвечающего наименьшему значению фактора недостоверности R.

В результате перебора части атомов фактор недостоверности R_{h0l} снижен до 14,5%, а R_{hk0} до 18,2% без учета изотропной температурной поправки.

Полученные координаты атомов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
Mn	0,966	0,005	0,002	O_7	0,175	0,605	0,271
Ti_1	0,512	0,260	0,010	O_8	0,652	0,000	0,299
Ti_2	0,925	0,795	0,253	O_9	0,662	0,600	0,275
Ti_3	0,525	0,945	0,720	O_{10}	0,945	0,300	0,439
Si_1	0,425	0,097	0,233	O_{11}	0,985	0,808	0,455
Si_2	0,425	0,555	0,230	O_{12}	0,510	0,450	0,543
Si_3	0,075	0,210	0,750	O_{13}	0,500	0,950	0,517
Si_4	0,085	0,725	0,745	O_{14}	0,303	0,210	0,704
Na_1	0,990	0,510	0,000	O_{15}	0,315	0,755	0,716
Na_2	0,492	0,775	0,000	O_{16}	0,835	0,200	0,727
O_1	0,350	0,060	0,085	O_{17}	0,823	0,710	0,695
O_2	0,350	0,542	0,084	O_{18}	0,065	0,475	0,750
O_3	0,862	0,220	0,091	O_{19}	0,110	0,200	0,895
O_4	0,862	0,787	0,100	O_{20}	0,125	0,763	0,900
O_5	0,425	0,270	0,250	O_{21}	0,623	0,497	0,893
O_6	0,175	0,000	0,275	O_{22}	0,625	0,000	0,905

Mn — O = 2,00—2,27 Å; O — O = 2,67—3,36 Å
Ti_1 — O = 2,02—2,43 Å; O — O = 2,80—3,45 Å
$Ti_{2,3}$ — O = 1,76—2,40 Å; O — O = 2,80—3,25 Å
Si — O = 1,50—1,90 Å; O — O = 2,40—2,97 Å
Na — O = 2,15—2,56 Å; O — O = 2,80—3,50 Å

Окончательное уточнение структуры предполагается провести методом наименьших квадратов, поскольку мы располагаем сейчас трехмерным набором интенсивностей.

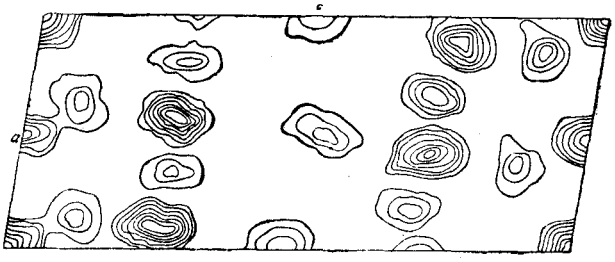

Рис. 1

На рис. 1 дана проекция электронной плотности на плоскость *XOZ*, а на рис. 2—4 — три проекции структуры мурманита в полинговских полиэдрах.

Основной архитектурной деталью структуры мурманита можно считать сплошные одноэтажные, бесконечные в двух измерениях слои-стенки, в которых чередуются атомы Mn, Ti_1, Na. Эти слои-стенки бронируются с двух сторон сетками из диортогрупп $(Si_2O_7)_2$ и титанокислородных октаэдров, образующими бесконечные в двух измерениях пакеты, несущие избыточный отрицательный заряд. Ось диортогруппы параллельна оси *b* элементарной ячейки. Вдоль оси *c* пакеты сложены в бесконечную стопу, проложенную и скрепленную молекулами воды, расположенными в крупных пустых петлях Ti — Si-сеток. Присутствие части атомов титана в наружных сетках слюдяного пакета в роли анионов позволяет говорить о том, что в мурманите, как и в бафертисите ([8]), титан находится в анионной части формулы, где он близок по роли к Si, Al и P. Другая часть атомов титана аналогична катионам Ca, Na, Fe.

Следовательно, кристаллохимически обоснованная формула мурманита, по нашим структурным данным, будет иметь вид $Na_2MnTi[Ti_2(OH)_4 \cdot (Si_2O_7)_2] \cdot 4H_2O$. Отсюда следует, что в ячейке мурманита содержится 2 атома кислорода, тогда как согласно химическим формулам мурманита,

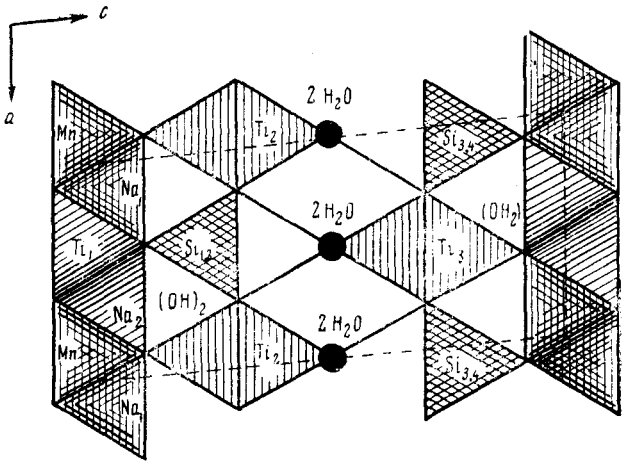

Рис. 2

редложенным другими авторами, на ячейку приходится 24 атома кислорода.

Мы принимаем, что титан, находящийся в анионной части структуры, четырехвалентен, а титан, входящий в катионную часть структуры, трехвалентен, как и в сейдозерите ([1]).

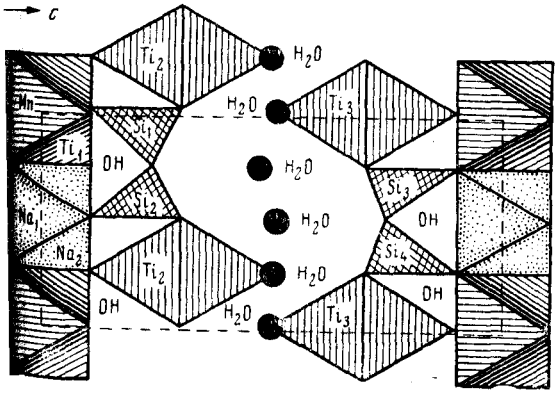

Рис. 3

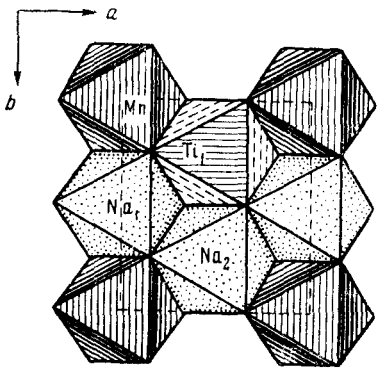

Рис. 4

Авторы выражают благодарность акад. Н. В. Белову за обсуждение результатов, А. Ф. Соловьеву — за определение пьезоэффекта и В. И. Бурной за предоставление нам программы «проб».

Институт химии Академии наук АзербССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского Академии наук СССР

Поступило
14 XI 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Н. В. Белов. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, II чтение И. Вернадского, Изд. АН СССР, 1961. [2] И. Д. Борнеман-Старынкевич, Мат. минералогии, геохимии, петрографии, Изд. АН СССР, 1946. [3] И. Д. Борнеман-Старынкевич, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 86 (1947). [4] Н. Н. Гутова, ДАН, А, 731 (1930). [5] Е. И. Еськова, Тр. Инст. минерал., геохим. и кристаллохим. редких элементов, в. 2 (1959). [6] Е. И. Семенов, Тр. Инст. минерал., геохим. и кристаллохим. редких элементов, в. 1 (1957). [7] Е. И. Семенов и др., Кристаллография, в. 6, 925 (1961). [8] Гуань Я-сянь, В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 149, № 6, 1416 (1963). [9] Н. В. Белов, Н. И. Органова, Геохимия, 1, 6 (1962). [10] М. Бюргер, Структура кристаллов и векторное пространство, 1961. [11] А. Д. Халилов, Е. С. Макаров, Геохимия, № 7, 673 (1963).