

Ю.Н. САФЬЯНОВ, Н.О. ВАСИЛЬЕВА, В.П. ГОЛОВАЧЕВ,
Э.А. КУЗЬМИН, академик **Н.В. БЕЛОВ**

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛАМПРОФИЛЛИТА

Лампрофиллит — Sr-титаносиликат отнесен Н.В. Беловым [1] в группу титаносиликатных аналогов слюд — бафертисита, мурманита, астрофиллита. Модель кристаллической структуры, предложенная Вудровым [2] на основе расшифровки проекции по 174 ($h k 0$) рефлексам, и химическая формула



не полностью согласуются между собой. Нами проведена независимая расшифровка лампрофиллита из Кольского месторождения по трехмерному экспериментальному материалу.

Для исследования отобран прозрачный монокристалл коричневой окраски призматического габитуса с размерами $0,16 \times 0,31 \times 0,8$ мм вытянутостью вдоль c . Параметры моноклинной ячейки уточнены на монокристалльном дифрактометре ДРОН-1,5: $a = 19,431(3)$, $b = 7,086(1)$, $c = 5,392(1)$ Å; $\beta = 96,75(5)^\circ$. Систематические погасания предполагают возможными три пространственные группы: $C_2^3 = C2$, $C_s^3 = Cm$, $C_{2h}^3 = C2/m$. Интегральные интенсивности измерены на монокристалльном дифрактометре ДРОН-1,5 по методу перпендикулярного пучка с неподвижным счетчиком и вращающимся кристаллом (2127 отражений, Mo K_α -излучение, $\sin \vartheta/\lambda \leq 1,08$ Å⁻¹, графитовый монохроматор). После учета фона, LP-фактора и отбраковки слабых отражений получен массив из $1434 |Fhkl|^2$. Поправка на поглощение не вводилась.

Функция Патерсона лампрофиллита содержала только один пик ($u = 0$, $v = 50$, $w = 0$), который мог бы соответствовать пику связи от зеркальной плоскости. Расположение всех остальных пиков функции было характерно для пространственной группы $C2$, поэтому расшифровка была начата в рамках этой группы. Фрагмент из трех атомов Sr, Ti, Si найден при анализе функции Патерсона по методу ромбов пиков [3].

Серия последовательных синтезов электронной плотности позволила полностью скомпоновать модель структуры, содержащей центр инверсии. Полноматричное уточнение структуры методом наименьших квадратов проведено в рамках пространственных групп $C2$ и $C2/m$. Лучший R -фактор свидетельствовал в пользу группы $C2/m$. Наряду с уточнением позиционных и тепловых параметров было проведено по 77 отражениям ($\sin \vartheta/\lambda \leq 0,3$ Å⁻¹) два цикла уточнения кратности позиций катионов, допускающих изоморфные замещения. Позиция M_1 задавалась f -кривой рассеяния f_{Sr} , $M_2 - f_{Na}$, $M_3 - f_{Ca}$, $M_4 - f_{Ti}$.

Окончательный R -фактор с изотропными тепловыми параметрами составил $R = 0,135$, с анизотропными — $R = 0,087$. Расчеты проведены по программам комплекса "Рентген-75" [4]. Координаты базисных атомов, кратность и изотропные тепловые параметры приведены в табл. 1, межатомные расстояния — в табл. 2.

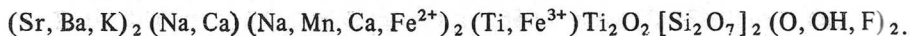
Приводимые в справочниках [5–7] результаты химического анализа лампрофиллита свидетельствуют о наличии, кроме основных элементов Sr, Na, Ti, Si, еще и Mn, Ca, Fe²⁺, Fe³⁺, Ba, K, Mg, причем их содержание в разных образцах заметно

Таблица 1

Координаты, кратность позиций, изотропные тепловые параметры лампрофиллита

Атом	μ	x/a	y/b	z/c	$B_j, \text{Å}^2$
M ₁ (Sr, Ba, K)	4,3 (1)	0,2841 (1)	0	0,2629 (3)	0,85 (4)
M ₂ (Na, Ca)	2,7 (3)	0	0	0	1,22 (26)
M ₃ (Na, Mn, Ca, Fe)	4,7 (3)	0	0,2591 (5)	0,5	1,24 (9)
M ₄ (Ti, Fe)	2,5 (2)	0	0,5	0	1,11 (10)
Ti	4	0,1493 (1)	0	0,7069 (6)	0,03 (4)
Si	8	0,1425 (1)	0,2839 (3)	0,2045 (7)	0,05 (5)
O ₁	8	0,0597 (3)	0,295 (1)	0,172 (2)	0,34 (15)
O ₂	8	0,1739 (4)	0,189 (1)	0,467 (2)	0,41 (16)
O ₃	8	0,1741 (4)	0,187 (1)	0,971 (2)	0,63 (18)
O ₄	4	0,1749 (5)	0,5	0,217 (3)	0,35 (21)
O ₅	4	0,0621 (7)	0	0,665 (7)	0,94 (31)
O, OH, F ₆	4	0,4433 (7)	0	0,273 (3)	0,86 (30)

различается. Из-за отсутствия точного химического анализа исследуемого кристалла данная работа не позволяет дать точную расшифровку довольно широкой картины изоморфизма, а только наиболее вероятный вариант. Опираясь на полученные значения кратности позиций и геометрию координационных полиэдров, химическую формулу лампрофиллита можно представить в виде



В элементарной ячейке содержится $Z = 2$ единицы указанного состава.

Таблица 2

Межатомные расстояния, Å

M ₁ -полиэдр		M ₂ -октаэдр		M ₃ -октаэдр	
M ₁ - O' ₂	2,72 (2) × 2	M ₂ - O ₅	2,29 (3) × 2	M ₃ - O ₁	2,24 (2) × 2
O' ₃	2,72 (2) × 2	O ₁	2,51 (1) × 4	O' ₆	2,30 (2) × 2
O ₄	2,80 (3)	O ₅ - O ₁	3,44 (3) × 4	O ₅	2,32 (2) × 2
O' ₄	2,82 (3)	O' ₁	3,35 (3) × 4	O' ₁ - O' ₆	2,79 (3) × 2
O ₃	2,83 (2) × 2	O ₁ - O' ₁	2,79 (3) × 2	O ₁ - O' ₆	3,33 (4) × 2
O ₂	2,85 (2) × 2	O ₁ ''	4,18 (3) × 2	O' ₁ - O ₅	3,35 (3) × 2
O ₆	3,09 (3)			O ₁ - O ₅	3,38 (3) × 2
				O ₅ - O' ₅	2,83 (6)
				O' ₆	3,56 (1) × 2
				O' ₆ - O' ₆	3,09 (6)
M ₄ -октаэдр		Ti-полиэдр		Si-тетраэдр	
M ₄ - O' ₆	1,94 (3) × 2	Ti - O ₅	1,68 (3)	Si - O ₁	1,60 (1)
O ₁	2,01 (1) × 4	O ₂	1,96 (2) × 2	O ₂	1,62 (2)
O' ₆ - O ₁	2,79 (3) × 4	O ₃	1,97 (2) × 2	O' ₃	1,62 (2)
O ₁	2,80 (3) × 4	O ₅ - O ₂	2,86 (3) × 2	O ₄	1,65 (1)
O ₁ - O' ₁	2,79 (3) × 2	O ₂	2,89 (3) × 2	O ₁ - O ₂	2,68 (2)
O' ₁	2,90 (3) × 2	O ₂ - O ₃	2,72 (3) × 2	O' ₃	2,69 (2)
		O' ₂	2,67 (3)	O ₄	2,66 (2)
		O ₃ - O' ₃	2,66 (3)	O ₂ - O' ₃	2,68 (3)
				O ₄	2,59 (2)
				O' ₃ - O ₄	2,58 (2)

