

© Е.А. ПОБЕДИМСКАЯ, Л.Е. ТЕРЕНТЬЕВА,
А.Н. САПОЖНИКОВ, А.А. КАШАЕВ, Г.И. ДОРОХОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БЫСТРИТА

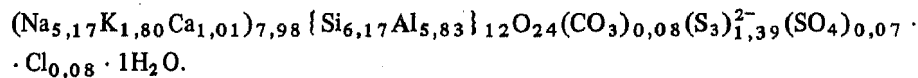
(Представлено академиком В.А. Жариковым 7 V 1991)

Быстрит обнаружен [1] на Мало-Быстринском месторождении, по которому он получил свое название. Минерал приурочен к лазуритосодержащим породам.

Быстрит наблюдается в виде мелких пластинчатых кристаллов размером до 5 мм по удлинению, находящихся в тесном сростании с лазуритом, кальцитом и диопсидом. Реже минерал образует зерна неправильной формы или агрегаты этих зерен. Цвет быстрита желтый, внешне его можно спутать с самородной серой, встречающейся в месторождении. Плотность 2,43 (1) г/см³. Твердость 5,0. После прокаливания на воздухе при 800 °С минерал становится темно-зеленым. Минерал одноосный, положительный, для пластинчатых кристаллов удлинение отрицательное. Спайность отчетливая по (10 $\bar{1}$ 0).

Быстрит крайне неустойчив даже в разбавленных кислотах, где быстро обесцвечивается и разлагается с выделением H₂S.

Пересчет химического анализа быстрита на типовой состав минералов группы канкринита 12 (Al + Si) при Z = 2 приводит к следующей формуле:



Из всех канкринитоподобных минералов быстрит наиболее богат анионами, и для него характерен изоморфизм К и Na.

Гексагональная симметрия быстрита установлена по лауграммам и разверткам слоевых линий. Параметры элементарной ячейки, вычисленные по рентгенограммам от монокристалла и уточненные по порошковой диаграмме: $a = 12,85 \pm 0,02$, $c = 10,69 \pm 0,02$ Å. По погасаниям типа $h\bar{h}2\bar{h}l$, $l = 2n$, наблюдавшимся по разверткам слоевых линий, были предположены возможные пространственные группы $P6_3/m\bar{3}c$, $P6_3mc$ или $P\bar{6}2c$.

Структурное исследование быстрита проводилось на массиву интенсивностей объемом в 1257 независимых отражений, снятому на автоматическом дифрактометре P $\bar{1}$ "Синтекс" методом $2\theta - \theta$ на Mo-излучении в рамках группы $P\frac{6}{m}$.

Параметры $a = 12,859(3)$ и $c = 10,697(8)$ Å сходятся с определенными ранее.

На начальном этапе расшифровка велась в рамках группы $P6_3mc$. На специализированной счетной системе E-XTL по программе FOUR было рассчитано распределение функции Патерсона. Анализ распределения $P(u, v, w)$ позволил определить положение наиболее тяжелых атомов: Са в частных позициях на осях 6-го порядка и атомов Si, Al — на плоскости c . По распределению электронной плотности удалось локализовать недостающие атомы кремния и атомы кислорода, входящие в кремнекислородный каркас. Часть атомов кислорода локализовалась в общих позициях, остальные — на плоскости с вертикальным скольжением.

Таблица 1
Координаты базисных атомов быстрина

Атомы	Кратность позиций	Коефф. заполнения	x/a	y/b	z/c	B_j
Ca	0,33	0,94	0,0000	0,0000	0,0000	0,86
Na1	1,00	0,40	0,136(1)	0,289(2)	0,258(2)	2,06
Na2	1,00	0,80	0,028(1)	0,512(1)	0,025(1)	1,84
Na3	1,00	0,60	0,388(1)	0,192(2)	0,777(1)	1,92
Na4	0,33	1,00	0,6667	0,3333	0,229(1)	2,16
Al, Si1	1,00	1,00	0,2538(5)	0,2519(5)	0,0142(5)	0,93
Al, Si2	1,00	1,00	0,6705(5)	0,0809(5)	0,2597(5)	0,50
S1, Al1	1,00	1,00	0,0799(5)	0,4149(5)	0,7601(5)	0,84
S1, Al2	1,00	1,00	0,2571(5)	0,0022(5)	0,0143(5)	0,18
Cl	0,33	0,48	0,000	0,000	0,245(2)	2,24
S1	1,00	0,40	0,551(2)	0,269(3)	0,744(2)	3,05
S2	1,00	0,23	0,582(2)	0,276(2)	0,527(2)	0,74
S3	1,00	0,25	0,588(2)	0,284(2)	-0,014(1)	1,49
S4	1,00	0,30	0,616(2)	0,263(2)	0,904(2)	2,75
O1	1,00	1,00	0,346(1)	0,011(1)	0,398(1)	1,83
O2	1,00	1,00	0,238(1)	0,119(1)	-0,017(1)	2,71
O3	1,00	1,00	0,679(1)	0,002(1)	0,149(1)	0,71
O4	1,00	1,00	0,659(1)	0,013(1)	0,401(1)	1,45
O5	1,00	1,00	0,229(1)	0,116(1)	0,505(1)	1,85
O6	1,00	1,00	0,074(1)	0,539(1)	0,740(1)	1,04
O7	1,00	1,00	0,225(2)	0,451(1)	0,767(1)	2,23
O8	1,00	1,00	-0,004(1)	0,306(1)	0,153(1)	1,91
O9(H ₂ O)	0,33	0,48	0,000	0,000	0,753(5)	1,47

На этом этапе расшифровка структуры велась методом последовательных приближений и параллельно проводились уточнения координат атомов методом наименьших квадратов с использованием программ BLOCK и FMLS. После определения положения всех атомов каркаса R -фактор имел значение 34%. Переход к группе $P31c$ также не дал удовлетворительных результатов, и лишь в группе $P31c$ удалось достичь значения фактора расходимости 19% по массиву интенсивностей объемом 1422 отражения.

Из разностного синтеза были определены положения атомов Na, Cl, H₂O и серы, а также положение атомов K, которые вместе с Na статистически занимают частную позицию $2/3 \ 1/3 \ 0,229$. В результате уточнения координат атомов, кратностей и B_j методом наименьших квадратов R -фактор снизился до 9%, а с учетом анизотропии тепловых колебаний — до 7,8%. В табл. 1 приведены кратности, координатные параметры атомов, тепловые поправки и коэффициенты заполнения позиций.

Рентгеноструктурное исследование показало, что быстрина является каркасным алюмосиликатом. Его каркас построен из канкринитовых пакетов (рис. 1, 2). Широкие полости на осях третьего порядка $[1/3 \ 2/3 \ 0]$ и $[2/3 \ 1/3 \ 0]$, образованные по окружности 12 тетраэдрами, перекрываются шестерными кольцами. В результате образуются колонки из полостей, ограниченных 11 шестерными и 6 четверными кольцами (Al, Si)O₄-тетраэдров. Элементарная ячейка быстрина содержит две таких колонки. По координатной оси третьего порядка проходит колонка, составленная из канкринитовых пустот, каждая из которых ограничена 5 шестерными и 6 четверными кольцами. Канкринитовые колонки статистически заполнены анионами Cl⁻ и молекулами H₂O. В такой же позиции в плоскостях шестерных колец

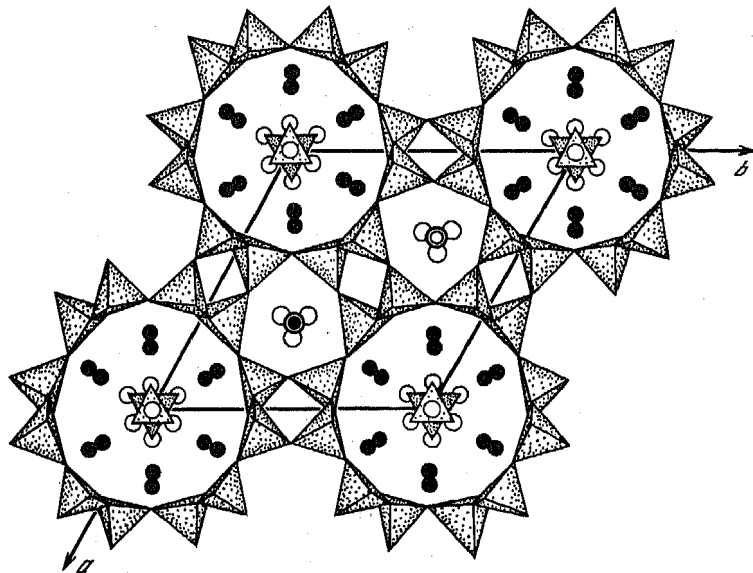


Рис. 1. Структура высококремнистого канкринита

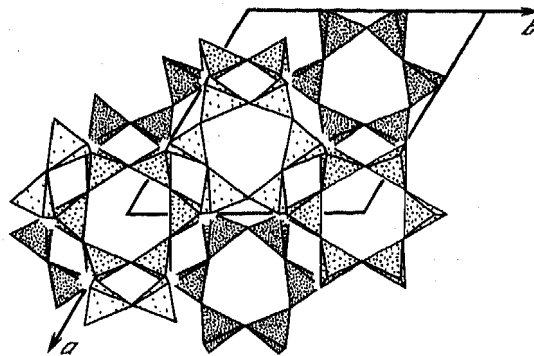


Рис. 2. Каркас структуры быстрига

располагаются катионы Ca^{2+} . Таким образом, в окружение каждого Са входит 6 атомов кислорода двух общих позиций, анион Cl^- и H_2O на координатной оси третьего порядка. Катионы Na2 центрируют четверные кольца и окружены атомами кислорода 5 общих позиций. Полости содержат катионы Na^+ и K^+ и серу. Натрий статистически заполняет две общих позиции (Na1 и Na3) и вместе с К — частную на оси третьего порядка на уровне шестичленного кольца (Na4).

Особый интерес для минералогии представляет распределение сульфидной серы в быстритовой полости. На основе разностных синтезов выявлено четыре позиции, которые заняты статистически атомами серы. На уровне 12-членного кольца в центре полости, вокруг оси третьего порядка располагаются треугольники S_3^{2-} . Анализ расстояний и степени заполнения позиций позволяет сделать вывод о том,

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре быстрина, А

		Al, Si1-тетраэдр	
(Al, Si1) -O2	1,66(2)	O2-O3	2,87(2)
O3	1,68(2)	O4	2,78(2)
O4	1,72(2)	O3-O4	2,68(2)
O5	1,67(2)	O5	2,78(2)
		O4-O5	2,74(3)
		Al, Si2-тетраэдр	
(Al, Si2) -O3	1,61(2)	O3-O4	2,68(2)
O4	1,71(2)	O6	2,62(3)
O6	1,68(2)	O7	2,81(2)
O7	1,65(2)	O4-O6	2,70(3)
		O4-O7	2,74(2)
		O6-O7	2,71(3)
		Si, Al1-тетраэдр	
(Si, Al1) -O1	1,72(2)	O1-O6	2,78(3)
O6	1,63(2)	O7	2,75(3)
O7	1,71(3)	O8	2,65(2)
O8	1,66(2)	O6-O7	2,71(3)
		O8	2,75(2)
		O7-O8	2,80(3)
		Si, Al2-тетраэдр	
(Si, Al2) -O1	1,62(2)	O1-O2	2,67(3)
O2	1,67(2)	O5	2,68(3)
O5	1,72(2)	O8	2,65(2)
O8	1,63(2)	O2-O5	2,61(3)
		O8	2,77(2)
		O5-O8	2,73(3)
Ca-полиэдр		Na1-полиэдр	
Ca-O2	2,66(2) × 3	Na1-O1	2,68(3)
O5	2,55(1) × 3	O2	2,51(0)
Cl	2,62(1)	O3	2,52(1)
Cl	2,73(1)	O4	2,98(1)
O9	2,65(1)	O5	2,80(1)
O9	2,70(1)	O8	2,19(3)
		S1	2,88(2)
Na2-полиэдр		Na3-полиэдр	
Na2-O1	2,48(2)	Na3-O1	2,68(2)
O3	2,68(2)	O2	2,74(2)
O4	2,39(2)	O3	2,64(2)
O6	2,55(2)	O4	2,76(2)
O8	2,83(2)	O8	2,59(2)
S2	2,85(3)	S1	2,89(3)
S1	2,79(2)	S4	2,89(3)
		Na4-полиэдр	
Na4-O6	2,88(2) × 3	S1-S2	2,34-2,98
O7	2,44(1) × 3	S4	1,92-2,69
S3	2,69(2) × 3	S3-S4	1,89

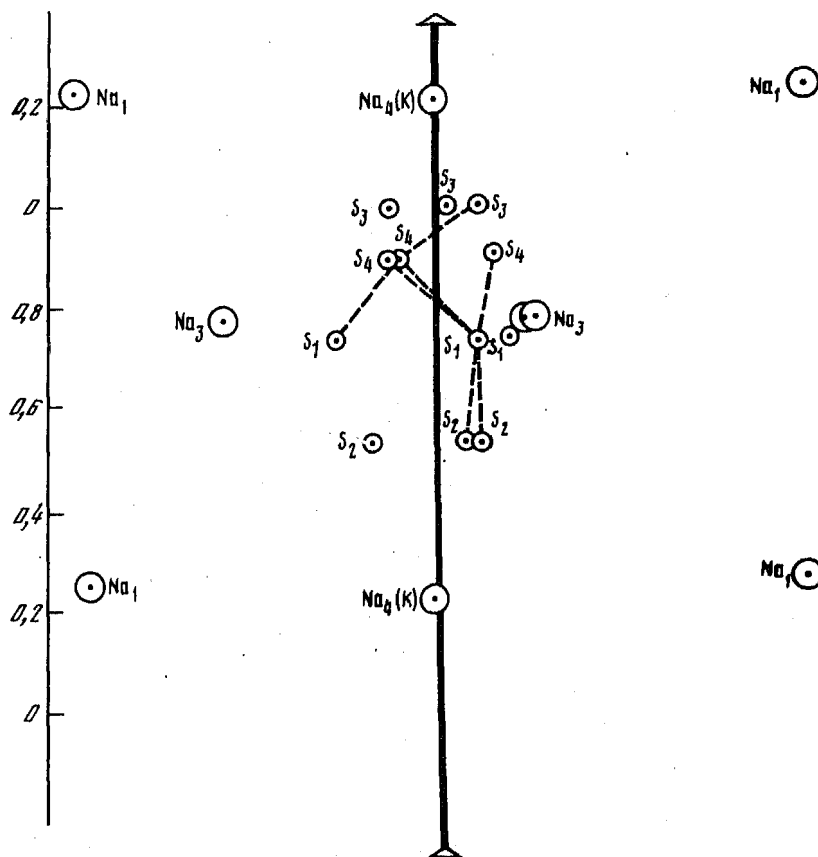
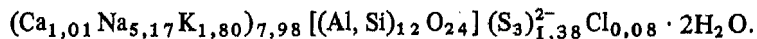


Рис. 3. Схема статистического размещения атомов (Na, K) и S в быстриковой пустоте

что сера присутствует в структуре предпочтительно в виде групп S_3 , вероятно, распа­дающихся на молекулярные группы S_2 и одиночные атомы S. Возможные варианты конфигурации групп приведены на рис. 1. Атомы S_1 отстоят один от другого на расстоянии 2,23 Å и образуют центральный треугольник с максимальным запол­нением позиции. Статистически размещенные атомы S_2 , S_3 и S_4 вместе с S_1 образуют систему наклоненных к оси третьего порядка треугольников. Расстояния в группах следующие: $S_1-S_2 = 2,34-2,98$; $S_1-S_4 = 1,92-2,69$; $S_3-S_4 = 1,89$ Å. Сульфид­ная сера вместе с кислородом входит в полиэдрическое окружение атомов Na. При учете внекаркасных атомов Cl^- , молекулярных ионов и молекул H_2O структур­ная формула быстриита принимает следующий вид:



Необычность формулы можно объяснить, если обратиться к структуре алюмогер­маната $Na_8 [Al_6 Ge_6 O_{24}] CO_3 \cdot 2H_2O$, синтезированного ранее Л.Н. Демьянец и др. [3]. Сопоставление элементарных ячеек и координатных параметров двух струк­тур (табл. 1, 3) показало, что быстриит и алюмогерманат натрия принадлежат к одно­му структурному типу. Каркас обеих структур отличается от канкринита отсутст­вием сквозных широких каналов, оконтуренных только 12-членными кольцами. Вследствие разворота канкринитовых пакетов каналы разделяются шестерными

Таблица 3

Координаты базисных атомов алюмогерманата Na [3]

Атомы	Кратность позиции	Коэф. заполнения	x/a	y/b	z/c	B _j
Ge1	1	1	0,0002(3)	0,2523(2)	0,0000	0,3713
Ge2	1	1	0,4177(2)	0,3336(2)	0,7511(3)	0,040(3)
Al1	1	1	0,7456(7)	0,0011(7)	0,0000(8)	0,4(1)
Al2	1	1	0,4173(7)	0,0845(7)	0,7511(8)	0,5(1)
Na1	0,33	1	0	0	0,412(2)	2,2(4)
Na2	0,33	1	2/3	1/3	0,609(2)	1,8(3)
Na3	1	1	0,552(1)	0,102(1)	0,046(1)	1,8(2)
Na4	1	1	0,386(1)	0,192(1)	0,253(2)	1,9(2)
O1	1	1	0,099(2)	0,201(2)	0,473(2)	1,7(4)
O2	1	1	0,035(2)	0,376(2)	0,408(2)	1,4(3)
O3	1	1	0,284(2)	-0,005(2)	0,6541(2)	0,9(3)
O4	1	1	0,278(2)	0,140(2)	0,447(2)	0,9(3)
O5	1	1	0,474(2)	0,239(2)	0,732(2)	1,9(3)
O6	1	1	0,287(2)	0,294(2)	0,653(2)	1,4(3)
O7	1	1	0,342(2)	0,380(2)	0,407(2)	0,9(3)
O8	1	1	0,524(2)	0,052(2)	0,694(2)	1,3(2)
O9	1	1	0,553(3)	0,277(3)	0,138(3)	3,5(5)
O10(H ₂ O)	1	0,33	0,615	0,202(1)	0,404(1)	2,6(6)
O11(H ₂ O)	1	0,42	0,017(1)	0,058(1)	0,198(1)	2,4(1)
O12(H ₂ O)	0,33	0,22	0	0	0,207	3(1)
C	0,33	1	2/3	1/3	0,154(6)	1,5(5)

кольцами на объемные "быстритовые" полости, занятые в Na-алюмогерманате группами $[\text{CO}_3]^{2-}$ и H_2O , а в быстрите — некомпланарными молекулами S_3 и H_2O .

Таким образом, расшифровка кристаллической структуры нового минерала быстрита выявила кристаллохимическое подобие молекул S_3 группам CO_3 , но метрика ячейки быстрита (параметр c алюмогерманата 10,493 Å, а параметр c быстрита 10,697 Å) свидетельствует о растяжении каркаса по оси c , вероятно, вызванном заполнением его полостей наклоненными к оси третьего порядка группами из атомов S и частичной заменой Na на K.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Поступило
22 V 1991

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.Г., Сапожников А.Н. Лазуриды СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 165 с.
2. Brown F.W.L. — CR, 1973, vol. 276(D), № 1, p. 1-4.
3. Соколов Ю.А., Максимов Б.А., Галушкин Р.В. и др. — Кристаллография, 1981, т. 26, вып. 2, с. 287-292.
4. Соколов Ю.А., Максимов Б.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. — ДАН, 1977, т. 237, № 3, с. 585-588.