

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАПУСТИНИТА $\text{Na}_{5,5}\text{Mn}_{0,25}\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ – НОВОГО МИНЕРАЛА ГРУППЫ ЛОВОЗЕРИТА

© 2004 г. Н. А. Ямнова, Ю. К. Егоров-Тисменко, И. В. Пеков, Л. В. Щеголькова

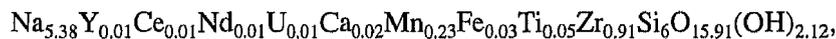
Представлено академиком В.С. Урусовым 27.01.2004 г.

Поступило 02.02.2004 г.

Открытый более шестидесяти лет назад в Ловозерском щелочном массиве на Кольском полуострове Na,Zr-силикат ловозерит стал родоначальником большой группы структурно родственных минералов. К настоящему времени изучены кристаллические структуры более полутора десятков природных и синтетических ловозеритоподобных соединений с общей кристаллохимической формулой $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2\text{MSi}_6\text{O}_9\text{O}_{9-x}(\text{OH})_x$ и видообразующими компонентами: $M = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+}$; $C = \text{Ca}, \text{Mn}, \square$; $A, B = \text{Na}, \square$; $0 \leq x \leq 6$ [1–6]. Основу структурного типа ловозерита составляют шестичленные кремнекислородные кольца, связанные изолированными M - и C -октаэдрами в каркас, пустоты которого заполнены преимущественно крупными катионами Na и в некоторых случаях молекулами H_2O . В качестве основной строительной единицы в структурах всех ловозеритоподобных соединений

можно выделить псевдокубическую “протячейку” (блок) с параметром $a \approx 7.5 \text{ \AA}$ и общей формулой $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2\text{MSi}_6\text{O}_{18}$, в которой катионы занимают строго определенные позиции (рис. 1). Разнообразие минеральных видов в группе ловозерита обусловлено различием как способов сочетания отдельных блоков между собой, так и заполнением катионных позиций внутри блока.

Новый минерал ловозеритовой группы капустинит¹ [7] обнаружен в ультращелочных пегматитах Ловозерского массива. В пегматитовом теле “Палитра” капустинит образует изометричные кристаллы и зерна до 4 см в поперечнике, прозрачные или полупрозрачные, густого темно-вишневого цвета, со стекляннным блеском, без спайности. Эмпирическая формула, рассчитанная по данным электронно-зондового микроанализа:

упрощенная – $\text{Na}_{5,5}\text{Mn}_{0,25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ ($Z = 2$).

Экспериментальный материал для рентгеноструктурного исследования капустинита получен на автоматическом монокристалльном дифрактометре $P\bar{1}$ “SYNTEX”. Основные кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1. Закономерные погасания отражений с индексами hkl , не удовлетворяющих условию $h + k = 2n$, указали на базоцентрированную решетку Бравэ и соответственно на три возможные пространственные группы (пр. гр.): $C2/m$, Cm и $C2$. Все последующие расчеты выполнены с использованием комплекса программ AREN [8]. Поскольку состав, симметрия и параметры элементарных ячеек капустинита и недавно открытого авторами

настоящей работы представителя ловозеритовой группы минерала литвинскита ($\text{Na}, \text{H}_2\text{O}, \square$)₃ ($\square, \text{Na}, \text{Mn}^{2+}$) $\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3(\text{OH}, \text{O})_3]$ ($a = 10.589(7)$, $b = 10.217(8)$, $c = 7.355(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92.91(5)^\circ$, $V = 794.6(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, пр. гр. Cm) [4, 9] оказались близки, при решении структуры капустинита на первом этапе были использованы координаты базисных атомов литвинскита из [4]. Модель структуры уточнена методом наименьших квадратов (МНК) в рамках пр. гр. Cm . Анализ полученной модели капустинита показал, что расположение всех атомов, включая и катионы C -позиций, подчиняется центру инверсии, в отличие от литвинскита, в структуре которого C -позиция является единственной, нарушающей центросимметричность структуры. Дальнейшее уточнение модели проводилось в рамках пр. гр. $C2/m$. Распределение катионов по независимым кристаллографическим позициям установлено уточнением факторов занятости дан-

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

¹Утвержден КНМНМ ММА 2 июня 2003 г.

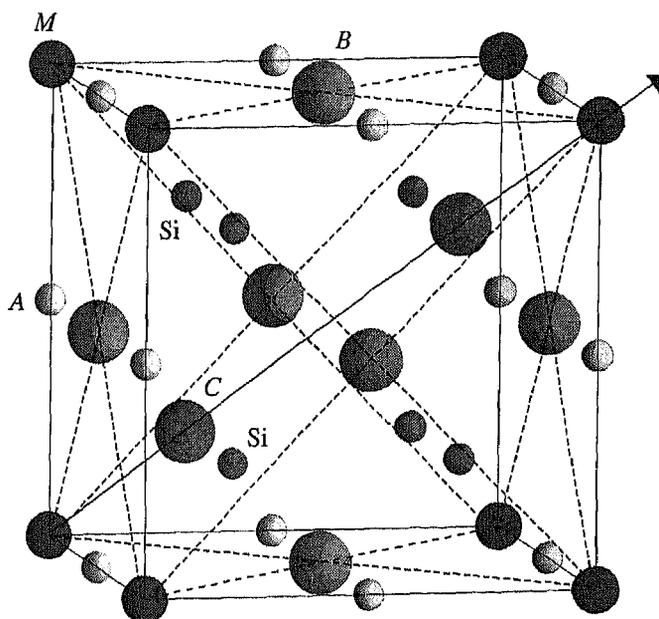


Рис. 1. Схема расположения катионов в псевдокубической "протяжке": *M* – в вершинах ячейки, *A* – центрах ребер, *B* – граней, *C* и *Si* – центрах соответственно двух (расположенных на одной из осей 3-го порядка, сохраняющейся в "протяжке") и шести октантов.

ных позиций при фиксированных $B_{\text{изо}}$ с последующим подбором смешанных кривых атомного рассеяния (*f*-кривых) и учетом данных химического анализа, величин эффективных ионных радиусов катионов и тепловых поправок атомов, а также средних значений расстояний катион–кислород. По аналогии с распределением катионов в структуре литвинскита было предположено, что *M*-позиция в структуре капустинита заполнена практически целиком атомами *Zr*, а *C*-позиция – атомами *Mn* (при условии ~12% их содержания). После уточнения тепловых параметров ($B_{\text{изо}}$) данных позиций оказалось, что значение $B_{\text{изо}}$ для *M*-позиции завышено (~3 Å²), а для *C*-позиции – аномально низко (~0.03 Å²). Величины $B_{\text{изо}}$ нормализовались после подбора смешанных *f*-кривых, отвечающих

статистическому заполнению *M*-позиции (~70%) катионами *Zr* с небольшой примесью *Ti* и *C*-позиции (~25%) оставшейся частью катионов *Zr* и *Mn*. Кроме того, установлено смешанное заполнение катионами *Na* с небольшим количеством *REE* двух независимых *A*-позиций (при уточнении использовалась "усредненная" *f*-кривая *Nd*) и статистическое – катионами *Na* (~ на 80%) двух *B*-позиций, вакантных в структуре литвинскита.

Минимальные заключительные значения факторов достоверности после уточнения модели МНК в изотропном ($R_{hkl} = 0.110$) и анизотропном ($R_{hkl} = 0.075$) приближениях соответствуют приведенным в табл. 2 распределению катионов и развернутой кристаллохимической формуле:



($Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2.81 \text{ г/см}^3$). Четырьмя круглыми скобками в формуле последовательно обозначено содержимое позиций *A*, *B*, *C* и *M*, квадратными – анионы кислорода, частично замещенные на (ОН)-группы и связанные с *M*- и *C*-октаэдрами (первая скобка) и *C*-октаэдрами (вторая скобка). Приведенная формула находится в хорошем соответствии с результатами определения химического состава минерала. Разделение анионной части на O^{2-} и (ОН)⁻ проведено на основе расчета локального баланса валентных усилий с учетом расстояний

катион–анион и статистического заполнения катионных позиций по [10].

Основой структур представителей группы ловозерита (кроме петарасита) является смешанный каркас $\{M\text{Si}_6\text{O}_6(\text{O}_{6-x}\text{OH}_x)(\text{O}_{6-y}\text{OH}_y)\}$ (где $0 \leq x \leq 6$, $x \leq 0.5$), состоящий из гофрированных шестичленных колец ловозеритового типа, образованных *Si*-тетраэдрами, и изолированных *M*-октаэдров (рис. 2а). Шесть атомов кислорода из восемнадцати каждого кольца являются мостиковыми *Si*–*O*–*Si*, еще шесть ($\text{O}_{6-x}\text{OH}_x$) связаны с *M*- и *C*-октаэдрами, а шесть оставшихся "висячих"

Таблица 1. Основные экспериментальные данные для капустинита

Характеристика	Значение
Симметрия	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/m$
Параметры элементарной ячейки	$a = 10.69(1) \text{ \AA}$
	$b = 10.31(1) \text{ \AA}$
	$c = 7.407(9) \text{ \AA}$
	$\beta = 92.4(1)^\circ$
	$V = 816(2) \text{ \AA}^3$
Число формульных единиц (Z)	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{ г/см}^3$	2.81
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	1.67
Линейные размеры кристалла	$0.150 \times 0.200 \times 0.200 \text{ мм}$
Автоматический монокристалльный дифрактометр	SYNTEX $P\bar{1}$
Тип излучения	$\text{MoK}\alpha$
Монохроматор	Графит
Метод сканирования	$2\theta : \theta$
Минимальное, максимальное $\sin \theta / \lambda$	0.067, 0.993
Скорость сканирования	4–24 град/мин
Интервалы сканирования	$0 \leq h \leq 13$
	$-20 \leq k \leq 17$
	$-14 \leq l \leq 13$
Количество зарегистрированных отражений с $I > 1.96 \sigma(I)$	1253
Количество независимых отражений	839
Комплекс вычислительных программ	AREN
Фактор достоверности R_{hkl} :	
	изотропное приближение
анизотропное приближение	0.075

($\text{O}_{6-y}\text{OH}_y$) – только с C -октаэдрами. При этом отношение O/OH зависит от валентности M - и C -катионов и степени заполнения сочлененных между собой по общей грани M - и C -октаэдров. В полостях каркаса зафиксированы четыре типа позиций крупных катионов: $A(1)$, $A(2)$, $B(1)$ и $B(2)$.

Отличие структур капустинита $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ и литвинскита $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{ZrSi}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6$ заключается в заполнении катионных позиций: M -октаэдры (пределы расстояний $M\text{--O}$ 2.05–2.10 \AA , среднее 2.08 \AA) в капустините заселены лишь на 70%, а в литвинските – полностью. В centrosимметричной структуре капустинита (пр. гр. $C2/m$) две связанные центром инверсии C -позиции (пределы расстояний $C\text{--O}$ 2.25–2.58 \AA , среднее 2.08 \AA) принадлежат одной правильной системе точек (4i) и заселены (~ на 25%) атомами Zr и Mn ($\text{Zr} \geq \text{Mn}$), а в ацентричной структуре литвинскита эти же C -позиции относятся к разным правильным системам точек, и заселенность лишь одной из них (~ на 35%) Na и Mn при вакантности другой объясняет отсутствие центра инверсии и, следовательно, понижение симметрии по сравнению с капустинитом до пр. гр. Cm (рис. 26). В структуре капустинита наблюдается почти полное заселение внекаркасных позиций: суммарное содержание Na и примесных REE составляет 5.4 атомных единицы из 6 возможных: A -позиции заняты целиком, B -позиции – заполнены статистически ~ на 80% атомами Na и на 20% вакантны. Это второе отличие капустинита от литвинскита, у которого позиция $A(1)$ заселена Na на 80%, $A(2)$ занята Na и H_2O , а позиции B вакантны (рис. 26).

В капустините впервые для ловозеритоподобных соединений, не только природных, но и синтетических, зафиксирована дефектность каркаса, выраженная в существенной (30%) вакантности M -октаэдра и сопровождающаяся входением высоковалентного Zr^{4+} в сравнительно крупный C -октаэдр вместе с Mn^{2+} . Такое распределение катионов, скорее всего, связано с высокотемпературными (по нашим оценкам, не ниже 400°C, исходя из минерального парагенезиса) условиями кристаллизации капустинита непосредственно из пегматитового расплава, в отличие от других членов группы ловозерита, чаще всего имеющих вторичную природу и более низкие температуры образования. Структурная неупорядоченность капустинита нашла отражение и в наименьшей среди всех членов группы ловозерита величине двупреломления света, а также наилучшей разрешенности полос в ИК-спектре [7].

В отличие от других высоконатриевых членов группы ловозерита – цирсиалита $\text{Na}_6\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18}$ и казаковита $\text{Na}_6\text{MnTiSi}_6\text{O}_{18}$, легко гидролизующихся во влажном воздухе, капустинит устойчив в атмосферных условиях и даже, как показывают

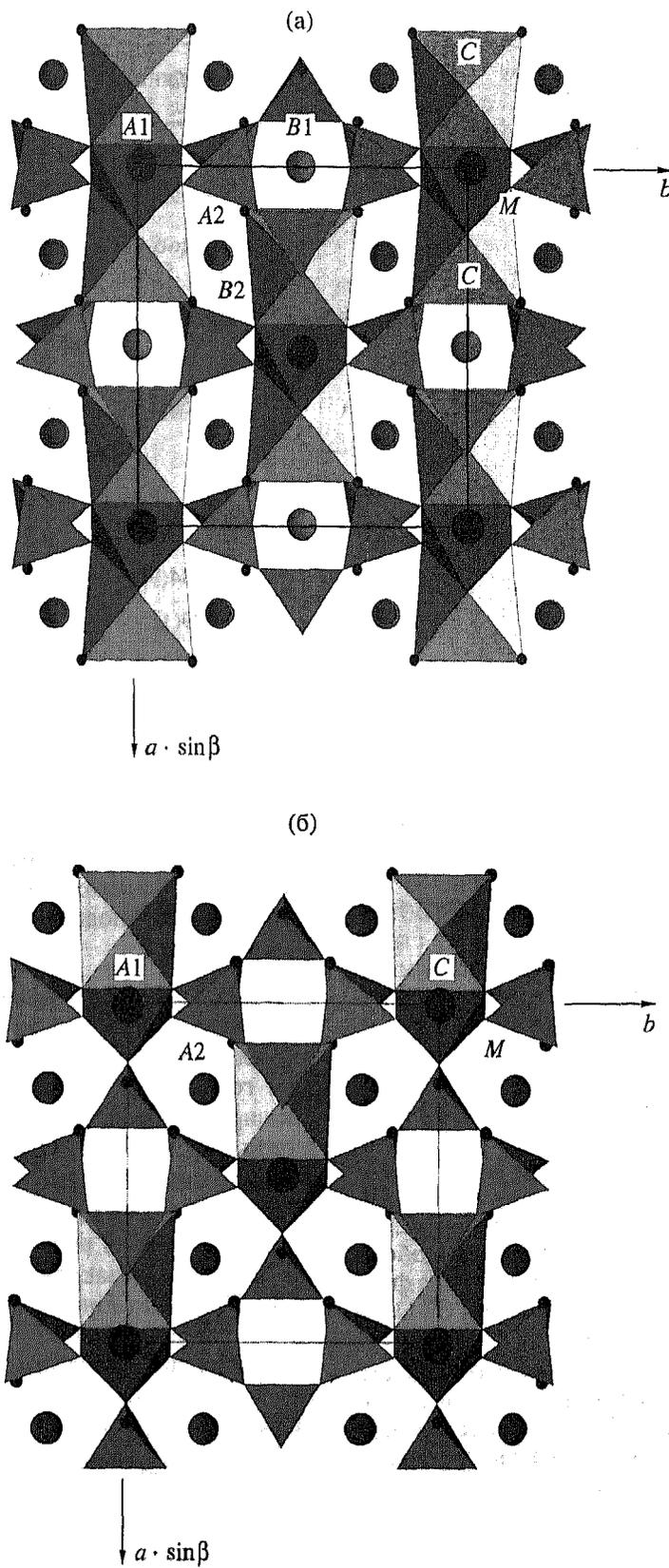


Рис. 2. Проекция структур капустинита (а) и литвинчикита (б) на плоскость xz . Малыми черными кружками обозначены анионы кислорода, частично замещенные на ОН-группы.

Таблица 2. Координаты базисных атомов и индивидуальные тепловые параметры в структуре капустинита

Атом	Кратность позиции	Заполнение позиции	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2$
A(1)	2	0.96Na + 0.04Nd	0	0	0.5	2.8(2)
A(2)	4	0.97Na + 0.03Nd	0.25	0.25	0	2.3(2)
B(1)	2	0.75Na	0	0.5	0	2.4(3)
B(2)	4	0.82Na	0.25	0.25	0.5	2.5(2)
C	4	0.13Zr + 0.12Mn	0.2508(6)	0	0.7471(8)	1.1(1)
M	2	0.65Zr + 0.05Ti	0	0	0	1.10(6)
Si(1)	8	Si	0.4911(3)	0.2259(3)	0.2829(3)	1.30(5)
Si(2)	4	Si	0.2853(4)	0	0.2664(6)	1.32(7)
O(1)	4	O, OH	0.814(2)	0	0.921(2)	2.9(2)
O(2)	4	O	0.785(2)	0	0.557(2)	2.3(2)
O(3)	8	O	0.624(1)	0.1234(9)	0.756(2)	2.7(2)
O(4)	8	O	0.052(1)	0.139(1)	0.808(1)	2.5(2)
O(5)	8	O, OH	0.616(1)	0.168(2)	0.213(2)	3.1(2)
O(6)	4	O	0	0.249(1)	0.5	2.6(2)

наши опыты [7], в воде при комнатной температуре. Эта стабильность имеет кристаллохимическое объяснение – вхождение гидроксильных групп (OH)⁻ вместо ионов O²⁻ в “висячие” вершины Si-тетраэдров разорванного каркаса. В работе [3] объясняется неустойчивость ловозеритоподобной структуры вхождением в данные позиции только ионов кислорода с образованием на них избытка отрицательного заряда. Стабильность на воздухе структуры капустинита, содержащего практически такое же количество Na, как и неустойчивые цирсиналит и казаковит, связана с тем, что два иона кислорода (в расчете на Si₆) замещены OH-группами. Н.М. Черницова с соавторами [1] на основе расчета локального баланса валентностей показали, что минимальное количество протонов, необходимое для стабилизации ловозеритоподобной структуры, должно равняться именно двум на формулу, что и подтверждается отношением O : OH ~ 16 : 2 в структуре капустинита.

Отметим, что дополнительную устойчивость капустиниту может придавать альтернативное заполнение катионами M- и C-октаэдров (C-октаэдры заселены на ~25%, а степень вакантности име-

ющих с ними общую грань M-октаэдров ~30%). Это снимает кулоновское отталкивание между близко расположенными M- и C-катионами, неизбежное в кристаллах, где при полностью занятых M-позициях наблюдается и частичное заполнение C-октаэдров.

В работе [7] капустинит рассматривается в качестве протоминерала, за счет которого в гидротермальных условиях формируется литвинскит в виде гомоосевых псевдоморфоз, подобно тому, как цирсиналит выступает протофазой для ловозерита Na₂CaZrSi₆O₁₄(OH)₄ · H₂O, а казаковит – для тисиналита Na₃MnTiSi₆O₁₅(OH)₃. При переходе капустинита в литвинскит осуществляется не только частичный вынос Na, как при изменении цирсиналита и казаковита, но, видимо, и упорядочение M- и C-катионов: Zr концентрируется в M, а Mn – в более крупных C-октаэдрах (причем лишь в одном из них). Механизм процесса трансформации капустинита Na_{5,5}Mn_{0,25}ZrSi₆O₁₆(OH)₂ в литвинскит Na_{2,6}Mn_{0,2}ZrSi₆O₁₃(OH)₅ · 0.4H₂O, согласно нашим структурным данным, таков:

Позиция	A(1)	A(2)	B(1)	B(2)	C'	C''	M	T ₆ (O, OH) ₁₈
Капустинит	Na	Na ₂	Na _{0,8} □ _{0,2}	Na _{1,6} □ _{0,4}	□ _{0,7} Zr _{0,15} Mn _{0,15}	□ _{0,7} Zr _{0,15} Mn _{0,15}	Zr _{0,7} □ _{0,3}	Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Литвинскит	Na _{0,8} □ _{0,2}	Na _{1,6} (H ₂ O) _{0,4}	□	□ ₂	□ _{0,6} Na _{0,2} Mn _{0,2}	□	Zr	Si ₆ O ₁₃ (OH) ₅

Из этой схемы видно, что В-катионы выщелачиваются полностью, а А-катионы – лишь частично, как и при переходах цирсианита в ловозерит [5] и казаковита в тисиналит [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А. и др. // Зап. ВМО. 1975. № 1. С. 18–27.
2. Тамазян Р.А., Малиновский Ю.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 2. С. 398–405.
3. Пятенко Ю.А., Курова Т.А., Черницова Н.М. и др. Ниобий, тантал и цирконий в минералах. М.: ИМГРЭ, 1999. 213 с.
4. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Екименкова И.А. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 230–233.
5. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 6. С. 1019–1023.
6. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Щеголькова Л.В. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 602–607.
7. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А. и др. // Зап. ВМО. 2003. № 6. С. 1–14.
8. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 6. С. 1387–1391.
9. Пеков И.В., Екименкова И.А., Чуканов Н.В. и др. // Зап. ВМО. 2000. № 1. С. 45–53.
10. Brese N.E., O'Keeffe M. // Acta crystallogr. B. 1991. V. 47. P. 192–197.