

Ю.А. МАЛИНОВСКИЙ, С.В. БАТУРИН, академик Н.В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Fe-ТИХИТА

Кристаллы натриевого карбонат-сульфата Fe-тихита обнаружены А.П. Хомяковым (ИМГРЭ) в щелочных породах Кольского полуострова. Уже во время первичной рентгеновской идентификации этого минерала стало ясно, что исследуемый образец отличается от ранее известного весьма редкого тихита $\text{Na}_6\text{Mg}_2[\text{CO}_4][\text{CO}_3]_4$ ⁽¹⁾. В очень давней работе ⁽²⁾ приведены результаты расшифровки структуры тихита, выполненной, по-видимому, не на основании экспериментальных исследований, а исходя из кристаллохимических соображений.

Качественный лазерный микроанализ исследуемых кристаллов показал наличие в них не только Mg, но и Fe, Mn. Увеличенные по сравнению с тихитом параметры элементарной ячейки, другой дифракционный класс, несколько отличный качественный состав кристаллов и недостаточно надежные данные о структуре тихита — все это стимулировало проведение детального рентгеноструктурного исследования данных кристаллов.

Для получения трехмерного экспериментального набора интенсивностей был отобран почти изометричный (0,25 × 0,23 × 0,35 мм) монокристалл. Параметр кубической решетки a , определенный по развертке слоевой линии и уточненной на автодифрактометре РТ "Синтекс", равен 13,962(5) Å, $V = 2721,7 \text{ Å}^3$. Экспериментальный материал для структурной расшифровки — 544 независимых ненулевых отражения — получен на том же дифрактометре (λMo, плоский графитовый монохроматор, $2\theta/\theta$ -метод, переменная 6–24° в 1 мин скорость сканирования, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,08 \text{ Å}^{-1}$, $0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 21$, $0 \leq l \leq 30$, $h \leq k \leq l$). Перевод интенсивностей в $|F_{hkl}|$ ($|F_3| \geq 3,92 \sigma |F|$) выполнен без учета поглощения, при $\mu = 26,4 \text{ см}^{-1}$, а $\max \mu r = 0,46$. Все расчеты проведены с помощью специализированной вычислительной системы E-XTL "Синтекс".

Закономерные погасания дифракционной картины подтвердили однозначно определенную (в лауэ-классе $m\bar{3}$) по разверткам слоевых линий федоровскую группу $Fd\bar{3}$. Правила погасаний для данной группы нарушали лишь два очень слабых отражения — 0.0.14 и 0.2.12, исключенные из дальнейших расчетов.

Анализ расположения патерсоновских максимумов показал сходство исследуемой структуры и тихита. Ряд факторов расходимости, рассчитанных с использованием координат атомов тихита, подтвердил этот вывод. Поэтому при уточнении модели структуры методом наименьших квадратов за исходные были взяты координаты атомов тихита. На первом этапе уточнены координаты атомов в изотропном приближении до $R = 0,167$. Относительно высокое значение фактора расходимости и аномальная тепловая поправка у атома Mg очевидно свидетельствовали о изоморфном заполнении этой позиции еще и атомами Fe (Mn).

Следующим шагом было уточнение долей Mg и Fe в этой позиции. С использованием комбинированной f -кривой при последующем изотропном уточнении R -фактор снизился до 0,058. Финальное уточнение в полноматричном анизотропном приближении привело к $R = 0,029$.

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов в структуре Fe-тихита

Атом	Кратность позиции	x/a	y/b	z/c
Fe	16	0,5	0,5	0,5
Na	48	0,90822(7)	0,125	0,125
S	8	0,125	0,125	0,125
C	32	0,28077(9)	0,28077(0)	0,28077(0)
O ₁	32	0,93631(8)	0,93631(0)	0,93631(0)
O ₂	96	0,22233(8)	0,26721(8)	0,35078(7)

Т а б л и ц а 2

Изотропные и анизотропные температурные поправки

Атом	B_j	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe	0,56(1)	0,57(1)	0,57(0)	0,57(0)	-0,02(1)	-0,02(0)	-0,02(0)
Na	1,42(3)	0,96(3)	1,66(4)	1,75(4)	0	0	0,66(3)
S	0,85(3)	0,83(2)	0,83(0)	0,83(0)	0	0	0
C	0,66(4)	0,66(2)	0,66(0)	0,66(0)	-0,00(3)	-0,00(0)	-0,00(0)
O ₁	1,41(5)	1,41(3)	1,41(0)	1,41(0)	-0,26(3)	-0,26(0)	-0,26(0)
O ₂	0,94(2)	0,94(3)	1,24(4)	0,78(3)	0,00(3)	0,29(3)	0,17(3)

П р и м е ч а н и е. Изотропные температурные поправки соответствуют координатам атомов при $R = 0,058$.

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы в структуре Fe-тихита

[CO ₃]-треугольник		[SO ₄]-тетраэдр		Fe-октаэдр		Na-октаэдр	
C-O ₂	1,287(1) × 3	S-O ₁	1,483(1) × 4	Fe-O ₂	2,132(1) × 6	Na-O ₁	2,485(1) × 2
O ₂ -O ₂	2,230(2) × 3	O ₁ -O ₁	2,421(1) × 6	O ₂ -O ₂	2,881(2) × 6	Na-O ₂	2,388(1) × 2
O ₂ CO ₂	120,0°	O ₁ SO ₁	109,47(4)°	O ₂ -O ₂	3,145(2) × 6	Na-O ₂	2,409(1) × 2
				Среднее	3,013	Среднее	2,427
				O-O			
				O ₂ FeO ₂	95,01(4)° и 84,99(4)°		

Т а б л и ц а 4

Баланс валентных усилий в структуре Fe-тихита по (°)

Анион	S	C	Na	Fe	ΣV_{ij}	Δ
O ₁	1 × 1,500		3 × 0,157		1,971	0,029
O ₂		1 × 1,333	1 × 0,173	1 × 0,333	2,009	0,009
			1 × 0,170			
			$D = 0,95\%$			

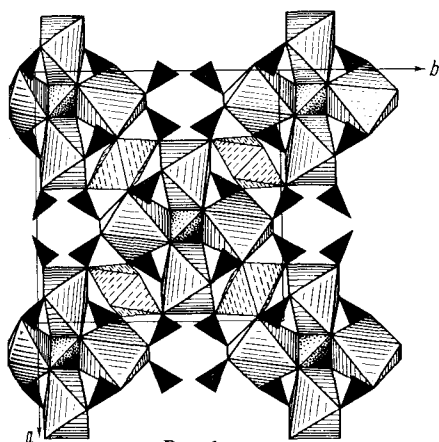


Рис. 1

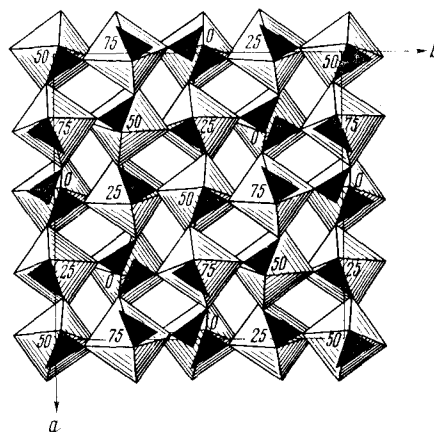


Рис. 2

Рис. 1. Сочетание кластеров из Na-октаэдров и $[\text{SO}_4]$ -тетраэдров друг с другом и с $[\text{CO}_3]$ -треугольниками (выделены черным). Na-октаэдры над $[\text{SO}_4]$ -тетраэдрами не показаны. Штриховыми линиями выделены вертикальные октаэдры вышележащих кластеров

Рис. 2. Проекция ажурного каркаса из Fe-октаэдров и $[\text{CO}_3]$ -треугольников на плоскость ab . Цифры — высота атомов Fe по оси z в сотых долях ячейки

Рис. 3. Взаимное расположение кластеров на уровнях $z = 1/8$ и $3/8$ и Fe-октаэдров ($z = 1/4$). Диагональные ряды Fe-октаэдров показаны более густой штриховкой

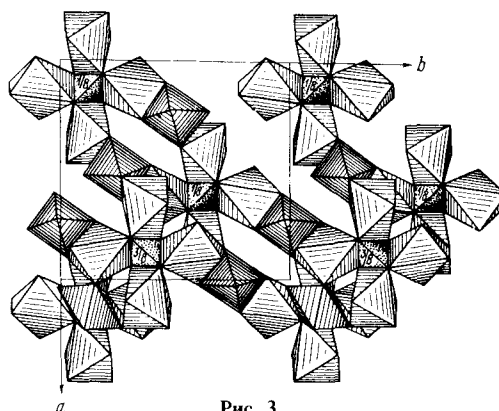


Рис. 3

Построенный нулевой синтез электронной плотности практически не содержал остаточных максимумов. Заключительные координаты атомов структуры, температурные поправки и межатомные расстояния приведены в табл. 1–3 соответственно. Расчет баланса валентных усилий (табл. 4) на анионах выполнен с учетом межатомных расстояний по методике, предложенной в (3).

Таким образом, формула минерала, установленная на основании только рентгеновских данных — без разделения Fe и Mn и по аналогии с тихитом — принимает вид $\text{Na}_6(\text{Fe}_{1,468}\text{Mg}_{0,532})[\text{SO}_4][\text{CO}_3]_4$.

В ней не учитывается тот факт, что часть атомов Fe замещена Mn. На основании результатов количественного рентгеновского микрозондового определения состава исследуемого минерала (Na_2O 32,30%, FeO 15,26%, MnO 4,35%, MgO 2,77%, SO_3 14,00%, CO_2 30,89%) по аналогии с тихитом и с учетом стехиометрии формулы ($\Sigma = 99,57\%$, микроанализатор "Камебакс", аналитик С.М. Сандомирская) с учетом усредненной рассеивающей способности атомов в позиции занятой Fe, Mg, Mn, которая рассчитывалась по рентгеновским данным при уточнении модели структуры, формула минерала запишется как $\text{Na}_6(\text{Fe}_{1,241}\text{Mn}_{0,358}\text{Mg}_{0,401})[\text{SO}_4][\text{CO}_3]_4$. Отсюда следует, что исследуемый образец представляет собой новую существенно железистую разновидность минерала тихита — Fe-тихит. Рентгеновская и измеренная плотности Fe-тихита и число формульных единиц равны соответственно: $\rho_{\text{выч}} = 2,78 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{изм}} = 2,7 \text{ г/см}^3$, $Z = 8$.

Структура Fe-тихита сложена полиэдрами четырех сортов: искаженными крупными Na-октаэдрами, почти правильными Fe(Mg, Mn)-октаэдрами, правильными $[\text{SO}_4]$ -тетраэдрами и $[\text{CO}_3]$ -треугольниками. Точечная симметрия позиции S соответствует 23 (тетраэдрический осевой комплекс), а атома С — 3. Каждый тетраэдр имеет общие ребра с шестью Na-октаэдрами. Четыре из них лежат в плоскости ab на одной высоте с тетраэдром (вдоль оси z). Два других Na-октаэдра — выше и ниже четверки — завершают этот "октаэдрически" симметричный комплекс-гроздь (рис. 1). Такие грозди дополнительно скреплены $[\text{CO}_3]$ -треугольниками, объединяющими общие вершины троек соседних Na-октаэдров, причем плоскости четырех треугольников каждого комплекса антипараллельны граням $[\text{SO}_4]$ -тетраэдра, образуя тем самым пустые октаэдры, примыкающие к граням тетраэдра.

Описанные комплексы являются основными строительными деталями структуры. Связь между комплексами одного слоя, например в плоскости ab (рис. 1), осуществляется за счет Na-октаэдров из аналогичных выше- и нижележащих комплексов. Одним из ребер эти Na-полиэдры стягивают внешние вершины Na-октаэдров одной грозди, а другим подобным же образом соединяются с соседней гроздью, формируя трехмерный каркас. Мелкие и более правильные Fe-октаэдры размещены в пустотах этого крупнокатионного каркаса. Все вершины Fe-октаэдров поделены с $[\text{CO}_3]$ -треугольниками, которые объединяют формально изолированные октаэдры в ажурную трехмерную вязь (рис. 2). "Алмазные" плоскости симметрии d , на которых сосредоточены атомы Fe, на $1/8$ смещены вдоль координатного направления, относительно уровня $[\text{SO}_4]$ -тетраэдров. В результате снизу и сверху комплексы из Na-октаэдров переложены рядами Fe-октаэдров (рис. 3). Каждый Fe-полиэдр делит два ребра с Na-октаэдрами двух соседних комплексов одного слоя и еще два ребра с полиэдрами вышележащего слоя. Ряды Fe-октаэдров меняют свое направление от слоя к слою, в соответствии с направлением трансляционной составляющей d -плоскостей. Таким образом, структура Fe-тихита может быть описана как трехмерный каркас из связанных друг с другом крупных Na- и более мелких Fe-октаэдров, сцементированный изолированными (орто) $[\text{SO}_4]$ -тетраэдрами и $[\text{CO}_3]$ -треугольниками.

Заполнение пространства катионными полиэдрами в Fe-тихите достаточно равномерное и полное. Сохраняется лишь одна крупная полость, ограниченная четырьмя треугольниками $[\text{CO}_3]$, расположенными по вершинам пустого тетраэдра (рис. 1). Нужно отметить, что несмотря на значительное отличие координат атомов, найденных нами и приведенных в ⁽²⁾, модель структуры тихита (Fe-тихита) по сравнению с данными авторов работы ⁽²⁾ принципиально почти не изменилась.

Межатомные расстояния, приведенные в табл. 3, хорошо согласуются с аналогичными литературными данными для структур Na-сульфатов и карбонатов. На основании результатов расшифровки можно отметить близость структур Fe-тихита и нортупита $\text{Na}_3\text{Mg}[\text{CO}_3]_2\text{Cl}$, состав которых различается лишь заменой $[\text{SO}_4]$ -тетраэдра на два атома Cl ⁽²⁾. Соответственно этому центр тяжести гантели Cl-Cl в нортупите занимает положение атома S в Fe-тихите. Координационный полиэдр Na при этом расширяется до восьмивершинника неправильной формы. Ф.г. симметрии Fe-тихита $Fd3$ близка "алмазной" $Fd3m$ с аналогичным набором клиноплоскостей d . На рис. 2 хорошо видны цепочки Fe-октаэдров и CO_3 -треугольников, размноженных d -плоскостями вдоль всех трех координатных направлений.

Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт
цветных и благородных металлов, Москва

Поступило
26 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K.L. Keester, G.G. Johnson, V. Vand, Am. Mineral., v. 54, № 1—2, 302 (1969). ² H. Shiba, T. Watanabe, C.R. Acad.Sci., Paris, v. 193, 1421 (1931). ³ Ю.А. Пятенко, Кристаллография, т. 11, № 4, 773 (1972).