

УДК 736.6

© 1992 г. РАСЦВЕТАЕВА Р. К., ХОМЯКОВ А. П.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО
АНАЛОГА ИЛЕРИТА

Выполнено рентгеноструктурное исследование природного редкоземельного аналога минерала илерита $\text{Na}_2(\text{Na}_{2,4}\text{K}_{0,6})[(\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,1})(\text{Y}_{0,8}\text{TR}_{0,2})(\text{Si}_6\text{O}_{18})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Параметры ячейки: $a = 10,825(5)$, $c = 15,809(4)$ Å, $V = 1604(2)$ Å³, пр. гр. R32, $Z = 3$, $\rho_{\text{экср}} = 2,67$, $\rho_{\text{выч}} = 2,73$ г/см³. Структура уточнена до $R = 3,4\%$ (дифрактометр «Энраф-Нониус», $570|F| \geq 3\sigma_F$) с учетом смешанных кривых рассеяния. Найдены и уточнены позиции атомов H. Проведен кристаллохимический анализ в сравнении с другими представителями структурного типа илерита.

Редкоземельный аналог илерита (для краткости условно обозначим его как «TR-илерит») найден А. П. Хомяковым в Хибинском массиве. Минерал бесцветный, образует изометричные, хорошо ограниченные кристаллы. Его состав (микрозондовый анализ) отвечает эмпирической формуле $\text{Na}_{4,34}\text{K}_{0,57}(\text{Y}_{0,69}\text{TR}_{0,17})(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,20}\text{Nb}_{0,11})\cdot\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TR} = \text{Dy}_{0,06}\text{Gd}_{0,05}$ и др.; $\rho_{\text{экср}} = 2,67$ г/см³. Параметры ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке определены на дифрактометре «Энраф-Нониус» (Mo-излучение): $a = 10,825(5)$, $c = 15,809(4)$ Å, $V = 1604(2)$ Å³. Набор дифракционных данных получен на том же автодифрактометре с образца, обкатанного в сферу диаметром 0,3 мм ($1528|F| \geq 3\sigma_F$, пр. гр. R32). После усреднения эквивалентных отражений ($R_{\text{уср.}} = 0,033$) получено 570 экспериментальных независимых ненулевых $|F| \geq 3\sigma_F$.

Сходство метрики ячейки и рентгенограммы порошка минерала с соответствующими данными для илерита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ позволило в качестве стартовых использовать координаты неводородных атомов из работы [1]. Уточнение этой модели в изотропном приближении снизило R с 18,7 до 11,9%. При этом выявилось несоответствие тепловых параметров сортам атомов, отождествленных с Zr: в позиции M2 на оси третьего порядка значение U_j было в 2 раза меньше, чем в позиции M1. С использованием смешанных кривых Zr и Ti, Y и Dy, Na и K в позициях M1, M2, Na2 соответственно уточнение позиционных и тепловых параметров снизило R_{hkl} до 5,6%. Введение поправки на поглощение по программе DIFABS ($\mu = 42$ см⁻¹) привело к $R_{\text{hkl}} = 4,1$, а учет анизотропии тепловых колебаний к 3,4%. Из рассчитанного на этом этапе разностного синтеза локализованы пики, отвечающие атомам водорода, позиционные параметры которых уточнены при фиксированных тепловых. Все расчеты выполнены по системе программ AREN [2] на ЭВМ РС-АТ. Заключительные координаты, температурные факторы $B_{\text{экв}}$ и основные межатомные расстояния представлены в табл. 1 и 2.

Результаты рентгеноструктурного исследования на основе данных химического анализа приводят к кристаллохимической формуле минерала: $\text{Na}_2(\text{Na}_{2,4}\text{K}_{0,6})[(\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,1})(\text{Y}_{0,8}\text{TR}_{0,2})(\text{Si}_6\text{O}_{18})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $Z = 3$, $\rho_{\text{выч.}} = 2,73$ г/см³; квадратными скобками выделен состав смешанного каркаса.

Высокозарядные катионы располагаются в двух позициях (M1 и M2) на осях третьего порядка. Позиция M1 занята катионами Zr, Ti и Nb, в то время как в M2 располагаются более крупные Y и TR. Расстояния M—O 2,08 и 2,26 Å отражают размеры соответствующих этим катионам октаэдров при длинах ребер в среднем 2,96 и 3,25 Å. Щелочные катионы также занимают две позиции в структуре TR-илерита с образованием октаэдра Na1 на оси 3 и семивершинника Na2 на оси 2. Средние расстояния Na—O существенно различны — 2,40 и 2,65 Å соответственно. В более просторном полиэдре часть атомов Na изоморфно замещается на K.

Как видно из рисунка, исследованный минерал относится к структурному типу илерита, который представляет собой смешанный каркас из винтовых цепочек $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, объединенных вершинами M-октаэдров. В пустотах каркаса располагаются ионы Na и молекулы H₂O. Октаэдрические позиции нежесткого каркаса и его пустоты допускают определенные вариации химического состава, что делает перспективным пополнение семейства илерита новыми членами, в частности открытыми в последние годы цирконосиликатами — комковитом $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9\cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ [3, 4] и $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5].

Важное структурное отличие TR-илерита состоит в том, что одна из двух Zr-позиций занята Y (и TR), а в другом своем положении Zr на 30% замещен на Ti и Nb. Незэквивалентность

Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв}}$
Si	0,4216(2)	0,4094(2)	0,2472(1)	0,52(3)
M1	0	0	0	0,68(3)
M2	0,3333	0,6667	0,1663(1)	0,66(2)
Na1	0	0	0,1955(4)	2,2(1)
Na2	0,359(1)	0	0,5	4,1(2)
O1	0,096(1)	0,176(1)	0,0795(3)	1,0(1)
O2	0,104(1)	0,207(1)	0,5732(3)	1,2(1)
O3	0,659(1)	0	0	0,9(1)
O4	0,641(1)	0	0,5	1,3(2)
H ₂ O	0,501(1)	0,140(1)	0,0593(4)	1,7(1)
H1	0,53(2)	0,43(2)	0,04(1)	
H2	0,48(2)	0,68(2)	0,00(1)	

Примечание. M1 = (Zr_{0,7}Nb_{0,1}Ti_{0,2}), M2 = (Y_{0,8}TR_{0,2}), позиция Na2 соответствует Na_{2,4}K_{0,6}.

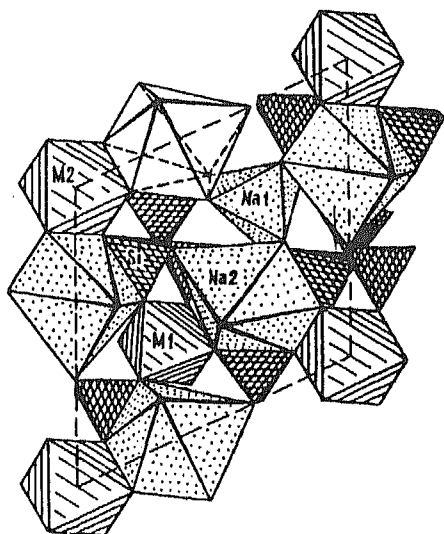
Таблица 2

Межатомные расстояния (Å)

Si—O2	1,591(9)	M1—O1	2,077(6)	×6
O1	1,595(9)	O—O	<2,96>	
O4	1,640(4)	M2—O2	2,260(6)	×6
O3	1,658(3)	O—O	<3,25>	
	<1,621>	Na1—H ₂ O	2,322(8)	×3
O1—O4	2,621(6)	O1	2,470(7)	×3
O3	2,654(8)		<2,396>	
O2—O3	2,612(7)	Na2—H ₂ O	2,335(7)	×2
O4	2,670(10)	O2	2,672(8)	×2
O3—O4	2,654(1)	O1	2,743(3)	×2
	<2,646>	O4	3,05(1)	
			<2,650>	

«циркониевых» позиций является основной причиной псевдопериодичности вдоль оси с данного минерала. Вторая особенность TR-илерита по сравнению с илеритом и комковитом (Са, Zr-минерал структурно не исследован) обусловлена содержанием в нем большого количества щелочей. Если в Ва, Zr- и Са, Zr-минералах число атомов Ва(Са) равно числу M-катионов, а в илерите отношение Na : Zr = 2, то в TR-илерите Na : M = 2,5. Вследствие этого Na1 и Na2-позиции в структуре TR-илерита заселены полностью, что увеличивает прочность его каркаса. Помимо ионов Na (и K) в укреплении каркаса участвуют водородные связи, образуемые протонами молекул воды, входящей в Na-полиэдры обоих типов. Расстояния Na1 и Na2 до молекул H₂O — самые короткие в обоих полиэдрах и составляют 2,32 и 2,33 Å соответственно. Протоны образуют средние по силе связи: расстояния до акцепторов (O3 и O2) составляют 1,9(1) и 1,7(1) Å при углах Од—Н1...О3 = 165(12) и Од—Н2...О2 = 147(15)°. Молекула воды характеризуется расстояниями Н1 и Н2 до О-донора 1,0(2) и 1,0(1) Å, (Н1—Н2 = 1,4(2) Å, ∠ Н1—Од—Н2 = 90(2)°).

Сравнение метрики ячеек четырех минералов, принадлежащих к структурному типу илерита, показывает, что удлинение параметра a от 10,44 до 10,525 Å в Са- и Ва-цирконосилкатах до 10,556 и 10,825 Å в илерите и TR-илерите коррелирует со степенью заселенности позиции Na2. В структуре комковита (и, по-видимому, Са-минерала) она вакантна, в илерите



Структура редкоземельного аналога илерита в проекции на плоскость (001) Штриховкой выделены октаэдры высокозарядных катионов и Si-тетраэдры, точками — Na-полиэдры

заселена частично, а в *TR*-илерите — полностью. Основная же причина резкого увеличения параметра *a* в *TR*-илерите — замена одного из двух компактных Zr-октаэдров на более рыхлый Y-октаэдр. В отношении параметра *c* такая корреляция сглажена, очевидно, за счет незначительных деформаций Si-цепочек.

Список литературы

1. Илюшин Г. Д., Воронков А. А., Невский Н. Н. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 5. С. 1118.
2. Андрианов В. И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
3. Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П. и др. // Минерал. журн. 1990. № 3. С. 69.
4. Соколова Е. В., Аракчеева А. В., Волошин А. В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 6. С. 1384.
5. Boggs R. C. // Amer. Mineralog. 1988. V. 73. № 9-10. P. 1191.

Институт кристаллографии
РАН

Поступила в редакцию
12.05.1992

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
РАН