

УДК 548.736

ЯКУБОВИЧ О. В., МАТВИЕНКО Е. Н., ВОЛОШИН А. В.,
СИМОНОВ М. А.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХИНГАНИТА-(Yb)



Рентгенографически (автодифрактометр, 1345 отражений, 2θ : θ -метод, $\lambda Mo K\alpha$, $\sin \theta/\lambda \leq 1,08 \text{ \AA}^{-1}$) изучена структура нового минерала хинганита $(Y_{0,51}TR_{0,36}Ca_{0,13}) \cdot Fe_{0,065}Be[SiO_4](OH)$, $a=9,888$ (5), $b=7,607$ (3), $c=4,740$ (2) $\text{\AA}$, $\beta=90,45$ (4)°, ф. гр. $P2_1/a$, $Z=2$, $R_{hkl}=6,59\%$ (в изотропном приближении). Полученные структурные данные подтвердили принадлежность хинганита к минералам группы гадолинита-датолита.

Минерал хинганит-(Yb)¹ обнаружен в 1981 г. в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова А. В. Волошиным и Я. А. Пахомовским. Он представлен сферическими агрегатами тонкоиглочатых кристаллов. Состав образцов отвечает химической формуле $(Y_{1,02}TR_{0,72}Ca_{0,16}Fe_{0,08}Pb_{0,01} \cdot Al_{0,04})_{2,03}Be_{1,95}Si_{2,04}O_8(OH)_{2,03}$ или идеализированной $(Y, TR)_2Be_2Si_2O_8(OH)_2$, близкой к формуле гадолинита $FeY_2Be_2Si_2O_{10}$, с оговоркой, что в идеализированной формуле хинганита отсутствует Fe и соответственно два атома O замещены на OH-группы. Параметры моноклинной ячейки хинганита: $a=9,888$ (5), $b=7,607$ (3), $c=4,740$ (2) $\text{\AA}$, $\beta=90,45$ (4)° ($d_0=4,08 \text{ г/см}^3$, $Z=2$) также близки к параметрам гадолинита: $a=9,87$, $b=7,52$, $c=4,71 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ 33'$.

Минерал близкого состава обнаружен в гранитных пегматитах Тувы [1]. В химическом и структурном отношении он остался неизученным. Несколько позже гидротермальным методом получено синтетическое соединение того же состава $H_2(Y, TR)_2Be_2Si_2O_{10}$ [2, 3]. В [2] предложена следующая общая формула для гадолинитов: $H_{2-x}Fe_{2-x-y}^{2+}Fe_y^{3+}Ca_y \cdot (Y, TR)_{4-y}Be_4Si_4O_{20}$, где $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq x+y \leq 2$, причем собственно гадолинит $Fe^{2+}(Y, TR)_2Be_2Si_2O_{10}$, кальциогадолинит $Fe^{3+}Ca(TR, Y)^{3+} \cdot Be_2Si_2O_{10}$ и $H_2(Y, TR)_2Be_2Si_2O_{10}$ являются конечными членами этой группы соединений.

Близость дифрактограмм, параметров элементарных ячеек и химических формул минералов и синтетических соединений группы гадолинита-датолита, с одной стороны, и хинганита, с другой — позволила предположить сходство их кристаллических структур. Исходя из идеализированной химической формулы хинганита $(Y, TR)_2Be_2Si_2O_8(OH)_2$, его следовало рассматривать либо как датолит $Ca_2B_2Si_2O_8(OH)_2$, в котором Ca и B замещены на (Y, TR) и Be, либо как гадолинит $Fe(Y, TR)_2Be_2Si_2O_8O_2$ с вакансиями вместо ионов Fe^{2+} и соответствующей заменой двух O^{2-} на две OH-группы, тем более, что в [4] выдвинуто предположение о непрерывном изоморфизме от датолита до гадолинита.

Экспериментальный материал, необходимый для определения кристаллической структуры хинганита, — интенсивности 1345 независимых ненулевых ($I \geq 1,96\sigma I$) отражений — получен 2θ : θ -методом с переменной скоростью сканирования 6–24 град/мин ($\lambda Mo K\alpha$, $\sin \theta/\lambda \leq 1,08 \text{ \AA}^{-1}$) на автоматическом четырехкружном дифрактометре P1 «Синтекс» с неокатанного монокристалла ($l_{\max}=0,01 \text{ см}$). Наличие закономерных погасаний в отражениях типа $h0l$ ($h=2n$) и $0k0$ ($k=2n$) однозначно фиксировало федоровскую группу $C_{2h}^5=P2_1/a$, характерную для гадолинита. Все расчеты в процессе определения кристаллической структуры выполнялись на специализированной вычислительной системе E-XTL «Синтекс». Основываясь на

¹ В дальнейшем для краткости мы будем использовать название «хинганит».

координатах x и y более тяжелых атомов Y и Si , установленных для структуры гадолинита [5], и координате z атомов Ca и Si датолита, взятых также из [5], построено трехмерное распределение электронной плотности. На последнем выявились пять независимых атомов O и Be . После уточнения МНК найденной модели структуры фактор расходимости $R_{hkl}=7,33\%$. На построенном затем разностном синтезе электронной плотности в позиции (000), занятой атомами Fe , выявился дополнительный пик. Исходя из данных рентгеноспектрального анализа и анализа межатомных расстояний, позиция (000), окруженная по октаэдру шестью атомами кислорода на расстояниях 2,05–2,31 Å, и в хинганите оказалась занятой ионами Fe^{2+} . Но если в гадолините частная позиция $2a$ занята ионами Fe^{2+} полностью в соответствии со структурной формулой минерала

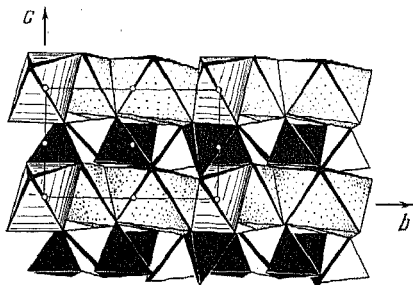


Рис. 1. Чередование слоев из Y -восьмигранников и Fe -октаэдров со слоями из Be - и Si -тетраэдров вдоль оси c кристаллической структуры хинганита

$Fe^{2+}(Y, TR)_2Be_2[SiO_4]_2O_2$, в хинганите уточнение фактора заполнения этой позиции показало, что она заполнена катионами Fe^{2+} лишь на 13%. Полученным результатам отвечал фактор расходимости $R_{hkl}=6,89\%$.

Заключительное уточнение кристаллической структуры хинганита методом наименьших квадратов в изотропном приближении проведено с использованием смешанной кривой атомного рассеяния для позиции Y . Смешанная f -кривая была максимально приближена к составу, полученному в результате рентгеноспектрального анализа хинганита: $Y_{0,51}^{3+}Ca_{0,13}^{2+}Yb_{0,23} \cdot Et_{0,09}Du_{0,04}$. Уточнение проведено до $R_{hkl}=6,59\%$. Найденной структурной

модели хинганита отвечает формула: $(Y_{0,51}^{3+}TR_{0,36}^{3+}Ca_{0,13}^{2+})Fe_{0,065}^{2+}Be[SiO_4](OH)$ ($d_{\text{вмч}}=4,2$ г/см³, $Z=4$). Уточнение структуры МНК в анизотропном приближении не проводилось из-за неучета поглощения ($\mu_r=1,9$). Заключительные координаты базисных атомов, индивидуальные температурные факторы и межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2.

Выделение в анионной части структурной формулы OH -групп проведено на основании анализа баланса валентных усилий. Немного заниженное значение $B_{\text{изо}}=0,1$ для Be возможно связано с частичным замещением его Si , так как, согласно данным рентгеноспектрального анализа, кремния в хинганите больше (2,04), чем бериллия (1,95). На возможность аналогичного замещения в гадолинитах неоднократно указывалось ранее [4].

Катионы Y^{3+} , TR^{3+} , Ca^{2+} , занимающие одну кристаллографическую позицию в структуре хинганита, расположены в томсоновских кубах с межатомными расстояниями катион — анион в пределах от 2,28 до 2,69 Å при среднем значении 2,42 Å, что соответствует величинам аналогичных расстояний в других соединениях со структурным типом гадолинита [6]. Расстояния $Fe^{2+}-O^{2-}$ в октаэдрах — обычно встречающиеся, от 2,06 до 2,31 Å (среднее 2,21 Å). Два сорта близких по размерам тетраэдров в структуре заполнены атомами Si и Be : $Si-O$ 1,62–1,65 Å (среднее 1,64 Å); $Be-O$ 1,60–1,63 Å (среднее 1,62 Å) при средних значениях $O-O$ 2,67 и 2,64 Å соответственно.

Как и предполагалось, кристаллическая структура хинганита оказалась чрезвычайно близкой к структурам минералов группы гадолинита-датолита [1, 4–8]. Вдоль оси c кристаллической постройки чередуются слои двух типов (рис. 1). На уровнях $z=0$ и 1 расположен слой из связанных

Координаты базисных атомов и изотропные температурные факторы

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{изо}$
Y	0,33301 (9)	0,1089 (1)	0,9987 (2)	0,80 (1)
Si	0,0791 (3)	0,2763 (4)	0,5190 (7)	0,33 (4)
Be	0,335 (1)	0,413 (2)	0,448 (3)	0,1 (2)
Fe	0	0	0	0,9 (3)
O ₁	0,1950 (8)	0,347 (1)	0,300 (2)	0,5 (1)
O ₂	0,1485 (8)	0,109 (1)	0,687 (2)	0,6 (1)
O ₃	0,0332 (8)	0,412 (1)	0,764 (2)	0,5 (1)
O ₄	0,4499 (8)	0,284 (1)	0,326 (2)	0,5 (1)
O ₅ (OH)	0,3305 (8)	0,412 (1)	0,786 (2)	0,5 (1)

Таблица 2

Межатомные расстояния (Å)

Si-тетраэдр		Be-тетраэдр		Fe-октаэдр	
Si—O ₁	1,641 (9)	Be—O ₁	1,63 (2)	Fe—O ₂ (2)	2,253 (8)
—O ₂	1,648 (9)	—O ₂	1,63 (2)	—O ₄ (2)	2,308 (8)
—O ₃	1,618 (8)	—O ₄	1,61 (2)	—O ₅ (2)	2,063 (8)
—O ₄	1,633 (9)	—O ₅	1,60 (1)		
Среднее	1,635	Среднее	1,62	Среднее	2,208
O ₁ —O ₂	2,62 (1) *	O ₁ —O ₂	2,53 (1) ****	O ₂ —O ₄ (2)	2,65 (1) ***
—O ₃	2,77 (1)	—O ₄	2,57 (1) ****	O ₂ —O ₄ (2)	2,72 (1) **
—O ₄	2,63 (1)	—O ₅	2,70 (1) ****	—O ₅ (2)	2,71 (1) ***
O ₂ —O ₃	2,60 (1)	O ₂ —O ₄	2,65 (1) ***	O ₄ —O ₅ (2)	2,67 (1) ***
—O ₄	2,72 (1) **	—O ₅	2,71 (1) ***	—O ₅ ' (2)	3,21 (1)
O ₃ —O ₄	2,68 (1) *	O ₄ —O ₅	2,67 (1) ***	O ₂ —O ₅ (2)	2,92 (1)
Среднее	2,67	Среднее	2,64	Среднее	2,81

Y-восьмивершинник

Y—O ₁	2,686 (8)	O ₂ —O ₅ '	2,71 (1)	O ₁ —O ₂	2,62 (1) *
—O ₁ '	2,460 (8)	—O ₅	2,96 (1)	—O ₅ (2)	2,70 (1) ****
—O ₂	2,339 (8)	—O ₃ '	3,82 (1)	—O ₅ '	3,34 (1)
—O ₃	2,291 (8)	O ₄ —O ₅	2,67 (1)	—O ₄	2,57 (1)
—O ₃ '	2,284 (8)	—O ₃	2,87 (1)	O ₂ —O ₁ '	2,53 (1)
—O ₄	2,344 (8)	—O ₃ '	2,68 (1) *	O ₃ —O ₅ '	2,94 (1)
—O ₅	2,519 (8)	—O ₅ '	3,99 (1)	O ₃ '—O ₁ '	2,92 (1)
—O ₅ '	2,432 (8)	O ₃ —O ₁ '	2,77 (1)	—O ₅	3,18 (1)
Среднее	2,419	—O ₃ '	2,91 (1)		
		Среднее		2,94	

Примечание. Звездочками отмечены общие ребра: * — Si-тетраэдра и Y-восьмивершинника; ** — Si-тетраэдра и Fe-октаэдра; *** — Be-тетраэдра и Fe-октаэдра; **** — Be-тетраэдра и Y-восьмивершинника.

по общим ребрам Y-восьмивершинников и Fe-октаэдров, аналогичный гадолинитовому (рис. 2). Однако, если в гадолините октаэдры заняты катионами Fe²⁺ полностью, в случае хинганита они заполнены лишь на 13%. Прямое следствие нехватки ионов Fe²⁺ в хинганите по сравнению с гадолинитом — замена одного атома O на OH-группу. Слои другого типа на уровне $z=0,5$ представляют собой сетки из связанных через общие вершины Si- и Be-тетраэдров (рис. 2). Внутри сеток можно выделить четырех- и восьмичленные кольца. Если рассматривать структуру хинганита с точки зрения классической систематики силикатов, то его аналогично другим минералам группы гадолинита-датолита следует считать островным ортосиликатом. С другой стороны, хинганит — слоистый бериллосиликат, характеризующийся анионным радикалом $[\text{BeSiO}_4(\text{OH})]_{\infty}^{3-}$.

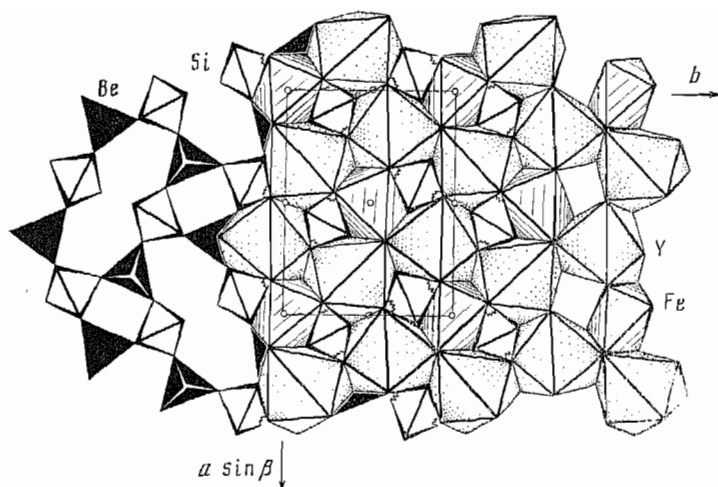


Рис. 2. Проекция $xу$ кристаллической структуры хинганита
На переднем плане (правая сторона чертежа) стенка из Y, Fe-полиэдров, глубже (левая сторона чертежа) — Si, Be-стенка состава $[\text{SiBeO}_4(\text{OH})]^{3-\infty\infty}$

Авторы благодарят Е. П. Железина за помощь в получении экспериментального материала.

Литература

1. Семенов Е. И., Дусматов В. Д., Самсонова Н. С. Кристаллография, 1963, 8, 677.
2. Ito J. Proc. Acad. Japan, 1965, 41, 404.
3. Ito J., Hafner S. S. Amer. Mineralogist, 1974, 59, 700.
4. Александрова И. Т., Гинзбург А. И., Куприянова И. И., Сидоренко Г. А. Геология месторождений редких элементов. Вып. 26. М.: Недра, 1966, с. 66.
5. Павлов П. В., Белов Н. В. Кристаллография, 1959, 4, 324.
6. Bakakin V. V., Belov N. V., Borisov S. V., Solovieva L. P. Amer. mineralogist, 1970, 55, 1167.
7. Ito T., Mori H. Acta crystallogr., 1953, 6, 24.
8. Pant A. K., Cruickshank D. W. J. Z. Kristallogr., 1967, 125, 286.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Геологический институт Кольского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
15.IV.1982
С доработки
5.VII.1982