

УДК 548.736.6

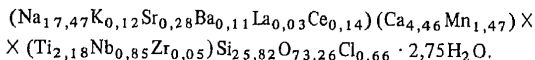
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

© Р.К. РАСЦВЕТАЕВА, А.П. ХОМЯКОВ,
В.И. АНДРИАНОВ, А.И. ГУСЕВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЛЛУАЙВИТА

(Представлено академиком Б.К. Вайнштейном 4 VII 1989)

Аллуайвит — новый титаносиликат, близкий по свойствам к эвдиалиту, — установлен в пегматитах Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) [1]. Он представлен бесцветными прозрачными зернами неправильной формы, размером до 1 мм, плотность 2,76 г/см³. Для рентгеноструктурного анализа отобран монокристалл, обкатанный в сферу диаметром 0,3 мм. Параметры гексагональной ячейки, уточненные на автодифрактометре Энраф—Нониус: $a = b = 14,046(2)$, $c = 60,60(2)$ Å, $V = 10354$ Å³. В полной ячейке содержится 6 единиц эмпирической формулы, рассчитанной по результатам химического анализа,



Дифракционный материал (MoK α -излучение, Энраф—Нониус) составили 1583 независимых $I_{hkl} \geq 3\sigma_I$, из них около 600 отражений с $l \neq 2n$. Все расчеты выполнены по системе программ АРЕН [2].

Сходство параметров ячейки (с учетом удвоения $c = 30,30$ Å $\times 2$) и дебаграмм аллуайвита и эвдиалита позволило предположить и структурную близость обоих минералов. Поэтому в качестве начального приближения были взяты координаты "каркасных" атомов структуры эвдиалита [3], для которых z -координаты пересчитывались по формуле: $z_{\text{алл}} = -\frac{1}{2}z_{\text{эвд}} + 0,5$. К этому набору был применен автоматический метод последовательных приближений [4], который выявил все атомы структуры и наличие центра симметрии в ней. Последующее исследование проводилось в центросимметричной группе $R\bar{3}m$, в рамках которой структура уточнена до $R = 7,3$ и $5,4\%$ в изотропном и анизотропном приближении соответственно (с учетом поглощения). Заключительные координаты атомов приведены в табл. 1, а основные межатомные расстояния — в табл. 2.

Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, аллуайвит является структурным аналогом цирконосиликата эвдиалита, т.е. основой его строения является смешанный каркас из Si-тетраэдров, Ti-октаэдров и Ca-октаэдров, в пустотах которого размещаются главным образом атомы Na, H₂O и Cl (рис. 1). Однако при сохранении структурного мотива эвдиалита титаносиликат характеризуется рядом кристаллохимических особенностей, обусловленных его химическим составом. Достаточно заметная деформация каркаса, вызванная заменой Zr-октаэдров на меньшие по размеру Ti-октаэдры, делает полости в структуре нового минерала более компактными. Следствием этого является их большая приспособленность к размещению таких щелочных катионов, как Na⁺, повышенное содержание которого зафиксировано в новом минерале химическим анализом. По сравнению с эвдиалитом и его разновидностями [3, 5–8], для которых характерно расщепление кристаллографических позиций на несколько подпозиций (например, до 4 в эвколите

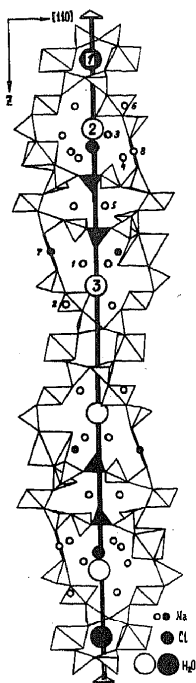


Рис. 1. Фрагмент структуры аллуайвита в проекции на (110). Черным цветом выделены структурные элементы, нарушающие трансляцию эвдиалитовой ячейки вдоль оси z

[7]) со статистическим их заполнением, в структуре аллуайвита натрий меньше разупорядочен в своих полиэдрах. Наиболее высокое значение теплового параметра ($B_{\text{эвк}} = 6,9$) отмечается у Na_5 в полости между девятичленными Si-кольцами (рис. 1), однако на картах электронной плотности расщепление позиции и у этого атома не обнаружено.

Аналогично, более упорядочены и крупные анионы, расположенные в центре полостей, на тройных осях. Так, молекула $(\text{H}_2\text{O})_3$, слабо связанная с Na_1 ($\text{Na}-\text{H}_2\text{O} = 3,01 \text{ \AA}$), имеет максимальное значение $B_{\text{эвк}}$ ($10 \text{ \AA}^2$). Хотя на разностных синтесах проявляется сильная анизотропия тепловых колебаний в плоскости, перпендикулярной тройной оси, при уточнении МНК максимумы на оси и вокруг нее разделить не удастся. Лишь в одной из пяти полостей на оси 3-го порядка фиксируются 2 подпозиции на расстоянии $1,8 \text{ \AA}$ друг от друга. Одну из них статистически занимает кристаллогидратная молекула $(\text{H}_2\text{O})_2$ (коэффициент заселенности 0,2), а вторую — атом Cl с заселенностью 0,8, который входит в окружение Na_3 и Na_4 на расстояниях от них 2,91 и 2,98 $\text{ \AA}$ соответственно. Третья молекула — $(\text{H}_2\text{O})_1$ — находится также на оси, в центре полости, образуемой шестичленным кольцом из Са-октаэдров с примыкающими к нему сверху и снизу тройными кремнекислородными кольцами. Эта компактная закрытая полость, способная принять в себя крупный щелочной катион или молекулу воды, во всех изученных разновидностях эвдиалита остается вакантной. В данном минерале она занята на 2/3 молекулой H_2O и 1/3 атомом К. Важно отметить, что вторая такая же полость в ячейке остается "пустой", что является

одной из причин "потери" трансляции вдоль z и появления периода 60,60 $\text{ \AA}$. По конфигурации заселенная полость существенно отличается от вакантной: расстояния от ее центра до шести "каркасных" атомов O сокращаются с 2,80 до 2,66 $\text{ \AA}$, а валентный угол Si—O—Si увеличивается с 60 до 103,9°.

Деформация каркаса в сочетании с химическими факторами — безжелезистостью минерала при избытке Na — делает возможным размещение части атомов Na в промежутке между Са-октаэдрами двух соседних колец. Таким образом, уникальная плоская четверная координация, установленная для Fe^{2+} в джиллеспите и эвдиалите, в структуре данного минерала фиксируется для катионов Na^+ . Локальный баланс валентностей (по [9]) на анионах O_{14} и O_{15} (табл. 3), образующих плоские квадраты, выполняется при размещении в них атомов Na, но допускает и замещение Na на двухвалентный катион. Таким катионом мог бы быть в данном минерале не крупный Mn^{2+} , однако при 25% дефиците Са в структуре этот элемент изоморфно замещает Са в октаэдрах каркаса. В одном из двух плоских квадратов позиция Na заселена полностью с расстояниями Na_7-O 2,29 $\text{ \AA} \times 4$. Во втором же она занята на 22%, и расстояния Na_8-O сокращаются до 2,18 $\text{ \AA} \times 4$. Недозаселенная Na_8 -позиция дополняется двумя другими (Na_4), расположенными по обе стороны от кислородного квадрата на расстояниях 1,41 $\text{ \AA}$ с суммарной заселенностью 0,78. Их координация увеличивается до 7 за счет ближайших атомов O каркаса и атома Cl на 3-й оси. Как

Таблица 1

Аллуайвит. Координаты атомов, число атомов в полной ячейке и изотропные тепловые параметры

Атом	x/a	y/b	z/c	Q	$B_{экв}$
Ti	0,3419 (1)	0,1710 (1)	0,4163 (1)	18	1,31 (3)
Ca ₁	0,7376 (1)	0	0	18	0,64 (3)
Ca ₂	0,7396 (1)	0,7396 (1)	0,5	18	0,68 (3)
Si ₁	0,2063 (1)	0,4127 (1)	0,4608 (1)	18	0,97 (4)
Si ₂	0,5249 (2)	0,2625 (1)	0,3735 (1)	18	1,32 (5)
Si ₃	0,0848 (2)	0,5424 (1)	0,3712 (1)	18	1,04 (4)
Si ₄	0,4047 (1)	0,5953 (1)	0,2095 (1)	18	0,94 (4)
Si ₅	0,3496 (1)	0,2847 (1)	0,2157 (1)	36	0,94 (3)
Si ₆	0,0625 (1)	0,3426 (1)	0,2842 (1)	36	1,22 (3)
Si ₇	0,3333	0,6667	0,3781 (1)	6	1,2 (1)
Si ₈	0,3333	0,6667	0,4715 (1)	6	1,8 (1)
Na ₁	0,4863 (4)	0,2432 (2)	0,4820 (1)	18	3,0 (1)
Na ₂	0,5575 (2)	0,4429 (2)	0,4090 (1)	18	3,5 (1)
Na ₃	0,2360 (4)	0,1180 (3)	0,3622 (1)	18	2,9 (1)
Na ₄	0,2246 (2)	0,4492 (3)	0,3351 (1)	18	3,6 (1)
Na ₅	0,4140 (2)	0,5860 (2)	0,4221 (1)	18	6,9 (2)
Na ₆	0,1043 (4)	0,5522 (3)	0,0894 (1)	18	3,1 (1)
Na ₇	0,3333	0,1667	0,1667	9	3,0 (1)
M (Na ₈)	0,5	0,5	0	9	5,3 (5)
O ₁	0,1715 (3)	0,3434 (4)	0,3914 (1)	18	1,7 (1)
O ₂	0,0258 (6)	0,5130 (4)	0,3481 (1)	18	1,7 (1)
O ₃	0,5527 (3)	0,4473 (3)	0,3124 (1)	18	2,5 (1)
O ₄	0,1825 (2)	0,3651 (3)	0,4848 (1)	18	1,3 (1)
O ₅	0,4433 (3)	0,5567 (3)	0,2307 (1)	18	2,5 (1)
O ₆	0,4738 (6)	0,2369 (4)	0,3982 (1)	18	2,2 (1)
O ₇	0,0623 (2)	0,1247 (4)	0,4543 (1)	18	1,9 (1)
O ₈	0,4895 (2)	-0,0210 (4)	0,4442 (1)	18	1,4 (1)
O ₉	0,6035 (2)	0,3959 (2)	0,3720 (1)	18	2,0 (1)
O ₁₀	0,4313 (3)	0,5687 (3)	0,1862 (1)	18	2,5 (1)
O ₁₁	0,3919 (3)	0,6081 (3)	0,3672 (1)	18	7,7 (2)
O ₁₂	0,2691 (4)	0,0390 (4)	0,3980 (1)	36	1,9 (1)
O ₁₃	0,2781 (4)	0,3745 (4)	0,4458 (1)	36	1,9 (1)
O ₁₄	0,0729 (3)	0,7026 (4)	0,3097 (1)	36	1,7 (1)
O ₁₅	0,6897 (3)	0,6147 (4)	0,1907 (1)	36	1,6 (1)
O ₁₆	0,0542 (5)	0,4395 (4)	0,3877 (1)	36	2,8 (1)
O ₁₇	0,4424 (3)	0,3594 (3)	0,2333 (1)	36	1,8 (1)
O ₁₈	0,2734 (3)	0,5467 (4)	0,4591 (1)	18	2,6 (1)
O ₁₉	0,3333	0,6667	0,4041 (1)	6	1,5 (2)
O ₂₀	0,3333	0,6667	0,4964 (2)	6	3,6 (3)
(H ₂ O) ₁	0	0	0,5	3	4,8 (3)
(H ₂ O) ₂	0,6667	0,3333	0,4483 (4)	6	10 (1)
(H ₂ O) ₃	0,3333	0,6667	0,050 (1)	6	3,3 (1,5)
Cl	0	0	0,3543 (1)	6	2,3 (1)

Примечание. Позиция Ti соответствует составу $(Ti_{0,77} + Nb_{0,23})$, $(H_2O)_1 = (O_{0,67} + K_{0,33})$, $M = Na$. Коэффициент заселенности позиции $Na_4 - 0,78$; $Cl - 0,8$; $(H_2O)_3 - 0,2$; $M - 0,22$.

Таблица 2

Аллуайвит. Характеристика координационных полиэдров

Атом	К.ч.	М—О, Å			Атом	К.ч.	М—О, Å		
		min	max	среднее			min	max	среднее
Ti	6	1,91	1,96	1,94	Si ₈	4	1,51	1,64	1,61
Ca ₁	6	2,28	2,36	2,32	Na ₁	5	2,37	3,01	2,56
Ca ₂	6	2,32	2,41	2,35	Na ₂	8	2,44	2,72	2,59
Si ₁	4	1,57	1,63	1,62	Na ₃	7	2,37	2,91	2,59
Si ₂	4	1,57	1,64	1,62	Na ₄	7	2,41	3,01	2,74
Si ₃	4	1,57	1,63	1,61	Na ₅	8	2,25	2,98	2,73
Si ₄	4	1,55	1,65	1,61	Na ₆	8	2,30	2,85	2,60
Si ₅	4	1,58	1,67	1,63	Na ₇	4	2,29	2,29	2,29
Si ₆	4	1,58	1,64	1,62	M(Na ₈)	4	2,18	2,18	2,18
Si ₇	4	1,57	1,58	1,57					

Примечание. М — одно- или двухвалентный не крупный катион. Точность межатомных расстояний 0,01 Å.

Таблица 3

Аллуайвит. Локальный баланс валентностей по [9] на анионах каркаса

Анионы O _i	Вклад каркасных катионов		Вклад цеолитных катионов		V _i + W _i	Δ _i
	катионы	V _i	катионы	W _i		
O ₁	Si ₂ × 2	1,84	Na ₆	0,16	2,00	0
O ₂	Ca ₁ + Si ₃	1,80	Na ₃	0,14	1,94	0,06
O ₃	Ca ₁ + Si ₃	1,87	Na ₃	0,18	2,05	0,05
O ₄	Ca ₂ + Si ₁	1,80	Na ₁	0,21	2,01	0,01
O ₅	Ti + Si ₄	1,79	Na ₆	0,19	1,98	0,02
O ₆	Ti + Si ₂	1,64	Na ₂	0,25	1,89	0,11
O ₇	Si ₄ × 2	1,70	Na ₆	0,17	1,87	0,13
O ₈	Si ₃ × 2	1,76	Na ₂ + Na ₃	0,30	2,06	0,06
O ₉	Si ₂ × 2	1,86	Na ₂	0,13	1,99	0,01
O ₁₀	Ca ₂ + Si ₄	1,93	—	—	1,93	0,07
O ₁₁	Si ₃	0,97	Si ₇ + Na ₄	1,23	2,20	0,20
			Si ₇	1,01	1,98	0,02
O ₁₂	Ti + Si ₆	1,68	Na ₃ + Na ₆	0,29	1,97	0,03
O ₁₃	Si ₇ + Si ₃	1,79	Na ₄ + Na ₆	0,22	2,01	0,01
O ₁₄	Ca ₁ + Si ₆	1,48	Na ₃ + Na ₄	0,44	1,92	0,08
			Na ₃ + Na ₈	0,36	1,84	0,16
O ₁₅	Ca ₂ + Si ₁	1,52	Na ₁ + Na ₇	0,48	2,00	0
O ₁₆	Si ₃ + Si ₆	1,85	Na ₂ + Na ₃	0,22	2,07	0,07
O ₁₇	Ti + Si ₃	1,74	Na ₂	0,14	1,88	0,12
O ₁₈	Si ₁	0,94	Si ₆ + Na ₃	1,07	2,01	0,01

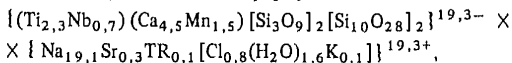
Примечание. Общий критерий качества баланса $D = 3\%$, максимальное индивидуальное отклонение $|\Delta| = 10\%$ (8%). Катионы Si₇ и Si₈ по аналогии с эвдиалитом отнесены к цеолитным. Для O₁₁ и O₁₄ во второй строке указаны вклады статистически возможных катионов.

Na_8 , так и Na_4 занимают свои полиэдры статистически, причем связанные центром симметрии Na_4 -полиэдры реализуются одновременно, так как расстояние между их катионами (2,82 Å) допустимо при наличии у этих полиэдров общей квадратной грани. Поскольку при статистическом заполнении этих трех позиций число атомов Na может меняться от 9 (кратность позиции в центре симметрии) до 18, то тем самым данный участок структуры может регулировать общий заряд каркаса с переменным отношением Ti : Nb.

По содержанию SiO_2 аллуайвит отвечает максимально кремнистому эвдиалиту. Наличие 12 (на всю ячейку) дополнительных тетраэдров кремния, которые встраиваются в середину 9-членных колец $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]^{18-}$, приводит к полной трансформации этих колец в 10-членные дисковые радикалы $[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]^{16-}$. В структуре минерала установлено 2 типа таких дисков. В одном дополнительный Si_8 -тетраэдр ориентирован таким же образом, что и основные тетраэдры кольца, во втором Si_7 -тетраэдр повернут "носиком" в противоположную по отношению к кольцевым тетраэдрам сторону. Упорядоченная ориентация $\text{Si}_{7,8}$ -тетраэдров (на рис. 1 выделены черным) вдоль оси z является основной причиной удвоения периода c и центросимметричности структуры.

Структурные и химические различия аллуайвита и эвдиалита определяют и различия их физических свойств. Так, центросимметричность структуры титанового аналога исключает возможность пьезоэффекта в этом минерале в отличие от таких разновидностей эвдиалита, как барсановит [5, 8] и некоторые эвколиты [7]. Поскольку по спектроскопическим данным [10] окраска эвдиалитов связана с присутствием железа и зависит от его положения в структуре, то бесцветность аллуайвита можно объяснить его безжелезистостью. С последним связано, по-видимому, и яркое красно-оранжевое свечение минерала в ультрафиолетовых лучах, в то время как в эвдиалитах люминесценция гасится из-за переноса энергии к ионам Fe^{2+} .

Таким образом, структуры аллуайвита и эвдиалита представляют собой редкий пример изоморфизма Zr и Ti. Однако, являясь конечным титановым членом эвдиалитового ряда и оставаясь в рамках структурного типа эвдиалита, аллуайвит характеризуется четко выраженной структурной индивидуальностью, которая отражается и в его кристаллической формуле:



где фигурными скобками выделены составы каркасной и цеолитной частей структуры.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
Академии наук СССР
Институт минералогии, геохимии
и кристаллических редких элементов
Москва

Поступило
6 VII 1989

ЛИТЕРАТУРА

1. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. — Зап. ВМО, 1989, ч. 118, № 6, с. 100–110.
2. Андрианов В.И. — Кристаллография, 1987, т. 32, № 1, с. 228–231.
3. Расцветаева Р.К., Андрианов В.И. — ДАН 1987, т. 293, № 5, с. 1122–1126.
4. Андрианов В.И. — Кристаллография, 1989, т. 34, № 3, с. 592–597.
5. Расцветаева Р.К., Пушаровский Ю.Д. и др. В сб.: Сравнительная кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987, с. 153–160.
6. Расцветаева Р.К., Боруцкий Б.Е. — Минерал. журн., 1988, т. 10, № 1, с. 48–57.
7. Расцветаева Р.К., Боруцкий Б.Е., Гусев А.И. — Кристаллография, 1988, т. 33, № 2, с. 353–358.
8. Расцветаева Р.К., Разманова З.П. и др. — Зап. ВМО, 1990, ч. 118, № 3, с. 150–155.
9. Пятенко Ю.А. — Кристаллография, 1972, т. 17, № 4, с. 773–779.
10. Польшин Э.В., Платонов А.Н. и др. — Минерал. журн., 1987, т. 9, № 6, с. 36–48.