

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. А. БЛИНОВ, А. А. ВОРОНКОВ, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛЕМУАНИТА С НОВЫМ ТИПОМ СМЕШАННОГО КАРКАСА

Природный цирконосиликат — лемуанит — впервые (1969 г.) обнаружен в пегматитовых породах щелочного массива Сент-Илер. Полный химический анализ минерала указывал на приближенную формулу $(\text{Na}, \text{Ca})_3 \cdot \text{Zr}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (аналитик А. В. Быкова). При первичном рентгеновском исследовании ⁽¹⁾ была выявлена моноклинная ячейка: $a' = 10,48$; $b' = 16,20$; $c' = 9,7 \text{ \AA}$; $\beta' = 105^\circ 20'$, в которой при плотности $\rho = 2,26$ содержится $Z = 2$ указанных формульных единицы. Наиболее вероятной была принята федоровская группа (ф.г.) $C2/m$.

Минерал двуосный, положительный, $2v = 80^\circ$; $n_g = 1,570$; $n_m = 1,553$; $n_p = 1,540$. Образцы лемуанита для структурного исследования любезно предоставлены нам Е. И. Семеновым. Уже на первой стадии было обнаружено отличие от ранее установленной ⁽¹⁾ ячейки, а также симметрии: $a = 10,365$; $b = 15,925$; $c = 18,604 \text{ \AA}$; $\beta = 104^\circ 36'$ и ф.г. $C2/c$ или Cc при очевидной взаимосвязи обеих ячеек $a = a'$; $b = b'$; $c = 2c'$.

Наличие на развертках $h0l-h10l$ и $0kl-4kl$ (MoK_α -излучение, $\max \sin \theta/\lambda = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$) уверенно фиксируемых рядов довольно слабых рефлексов с $l = l'/2$ не оставлял сомнений в правильности выбора новой ячейки с оговоркой о четком псевдопериоде $c' = c/2$.

Трехмерная функция Патерсона $P(uvw)$ построена по 1464 независимым $F^2(hkl)$ (полученным на автоматическом дифрактометре Syntex P1) и раскрыта комбинированным методом векторных подсистем и ромбов пиксов ^(2, 3).

Геометрический анализ $P(uvw)$ по ⁽⁴⁾ не позволял отнести минерал к голоэдри, и, несмотря на отсутствие пьезоэффекта, все этапы структурного анализа проводились в рамках ацентричной ф.г. Cc . Копия основной системы, выделенная на первом этапе в полной моноклинной ячейке, включала в себя 24 базисных точки, вместо 20, ожидаемых из химической формулы и отвечающих тяжелым атомам ($4\text{Zr} + 16\text{Si}$). На этой стадии анализа 4 «лишних» точки были приняты за случайные и для расчета первых синтезов электронной плотности $\rho(xyz)$ использовались координаты лишь 16 атомов с f -кривой, равной f_{Si} . Серии разностных синтезов $\Delta\rho(xyz)$ при постоянном обращении к $P(uvw)$ выявили не только окружение более тяжелых (и тем самым позволили их дифференцировать) атомов, но и установили присутствие еще одного независимого атома Si (ф.г. Cc), не учтенного на стадии химического исследования минерала.

Таким образом, структурный анализ привел к отличной от ⁽¹⁾ формуле минерала, а именно $(\text{Na}, \text{Ca})_3\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, с 10 атомами кремния, вместо 8, тремя (Ca, Na), двумя Zr и 26 атомами O. Уточнение координат по разностным рядам и далее методом наименьших квадратов привело на данной стадии уточнения к $R_{\text{hkl}} = 0,083$ (без щелочного катиона Na и без молекулы H_2O). Координаты базисных атомов, отвечающие этому R -фактору, сведены в табл. 1.

Оба независимых Zr локализуются в достаточно правильных октаэдрах с $\text{Zr}-\text{O} = 1,90-2,24 \text{ \AA}$, атомы Si — в тетраэдрах, расстояния Si—O колеблются в пределах $1,53-1,71 \text{ \AA}$.

Лемуанит. Координаты базисных атомов

АТОМ	x/a	y/b	z/c	АТОМ	x/a	y/b	z/c
Zr ₁	0,244	0,262	0,003	O ₉	0,127	0,350	0,295
Zr ₂	0,253	0,755	-0,004	O ₁₀	0,176	0,362	0,443
Si ₁	0,442	0,293	0,380	O ₁₁	0,363	0,378	0,362
Si ₂	0,444	0,703	0,384	O ₁₂	0,178	0,636	0,297
Si ₃	0,043	0,207	0,110	O ₁₃	0,114	0,640	0,441
Si ₄	0,051	0,797	0,113	O ₁₄	0,360	0,622	0,363
Si ₅	0,498	0,198	0,248	O ₁₅	0,032	0,233	0,192
Si ₆	0,496	0,804	0,249	O ₁₆	0,077	0,747	0,197
Si ₇	0,288	0,103	0,125	O ₁₇	0,434	0,257	0,298
Si ₈	0,284	0,904	0,126	O ₁₈	0,447	0,753	0,311
Si ₉	0,214	0,397	0,370	O ₁₉	0,354	0,228	0,413
Si ₁₀	0,199	0,597	0,366	O ₂₀	0,379	0,767	0,436
Ca	0,001	0,609	0,996	O ₂₁	0,098	0,430	0,178
O ₁	0,319	0,004	0,136	O ₂₂	0,092	0,818	0,426
O ₂	0,196	0,498	0,376	O ₂₃	0,407	0,323	0,079
O ₃	0,333	0,145	0,058	O ₂₄	0,394	0,696	0,060
O ₄	0,126	0,114	0,117	O ₂₅	0,126	0,277	0,070
O ₅	0,382	0,133	0,206	O ₂₆	0,124	0,733	0,065
O ₆	0,305	0,874	0,049	(H ₂ O) ₁	0,006	0,461	0,011
O ₇	0,136	0,884	0,129	X ₁	0,408	0,501	0,067
O ₈	0,405	0,869	0,202	X ₂	0,088	0,992	0,454

Примечание. X — предположительно атомы Na или молекулы H₂O.

Архитектурной основой лемуанита (рис. 1, 2) можно считать трехмерную вязь из дискретных Zr-октаэдров и Si-тетраэдров, обобществляющих все свои кислородные вершины; таким образом, лемуанит может быть отнесен к представителям смешанных каркасов, с функциональным равнопривием тетраэдрических и октаэдрических атомов⁽⁵⁾.

Кремнекислородная часть каркаса достаточно своеобразна и сложна: это ажурное переплетение шестичленных колец разной пространственной ориентировки и разной степени искажения. Наиболее полно мотив из Si-тетраэдров выступает на рис. 2, где ощутимо проявляется C-центрировка ячейки лемуанита. Каждое кольцо бериллового типа⁽⁷⁾ (темные тетраэдры) связывается светлыми тетраэдрами с четырьмя аналогичными кольцами. Поскольку на каждом стыке роль мостиков выполняют два тетраэдра, здесь также возникает еще одно шестичленное кольцо (две диортогруппы — заштрихованы — и два тетраэдра светлых). Именно эти кольца, подобные бавенитовым⁽⁸⁾, хорошо выделяются на рис. 1. Объединение колец двух типов порождает бесконечные ленты, параллельные [110] и [110]. В пределах одной системы (одного направления) соседние ленты не соприкасаются, но разделены интервалом, равным ширине ленты. В то же время ленты разных систем пересекаются на кольце бериллового типа, которое, таким образом, одновременно участвует в формировании лент обоих направлений.

Если за повторяющийся инкремент кремнекислородного радикала принять берилловое кольцо с 4 довесками (светлыми тетраэдрами (на рис. 2)), то мы приходим к формуле [Si₁₀O₂₆] или [Si₅O₁₃]_∞ — с мотивом из пентагрупп, уже встречавшихся в зуньите⁽⁹⁾. Входящие в состав этой группы Si-тетраэдры можно условно разделить на три сорта: центральный Si-тетраэдр (выделен на рис. 2) не имеет не поделенных с другими Si-тетраэдрами вершин. У его темных соседей по одной свободной вершине, у светлых — по две. Свободные вершины всех тетраэдров, расположенных на границе кремнекислородного слоя, замыкаются на Zr-октаэдры. Как и в любых других каркасах смешанного типа, Zr-октаэдр сцеплен с 6 тетраэдра-

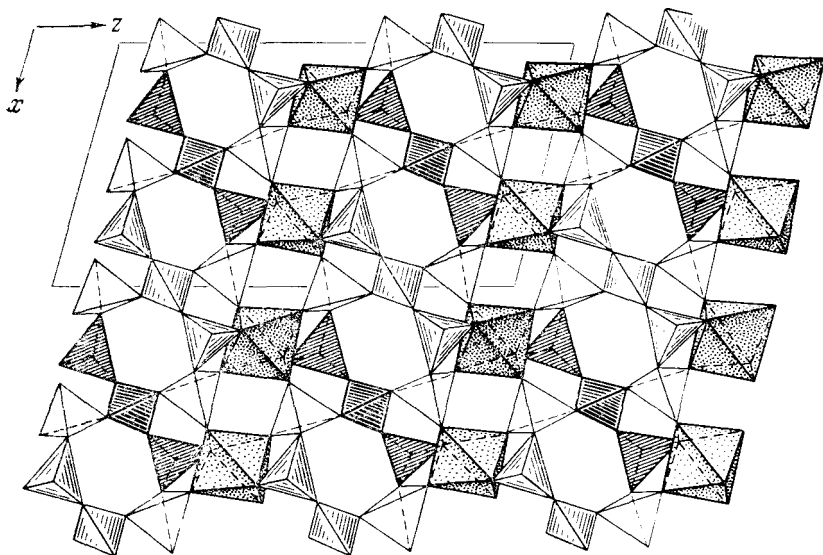


Рис. 1. Структура лемуанита. Проекция смешанного каркаса из Zr-октаэдров и Si-тетраэдров на плоскость xz . Заштрихованные «триортогруппы» — половины шестичленных колец бериллового типа

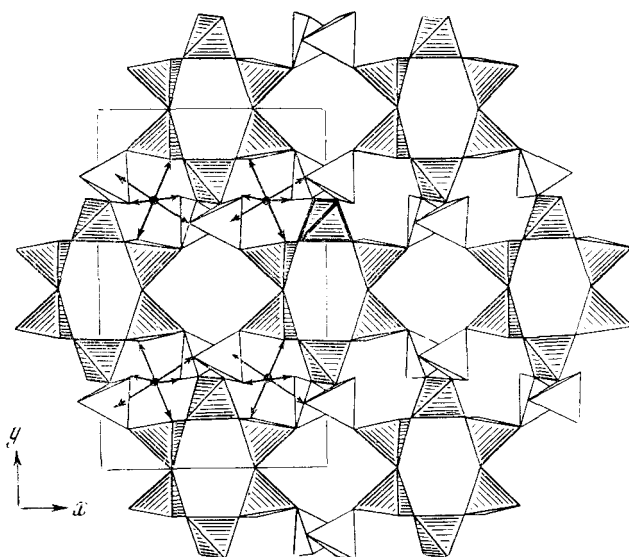


Рис. 2. Кремнекислородный мотив в структуре лемуанита — система пересекающихся лент из гексагональных колец двух типов. Жирной линией выделено ядро «зуньтовой» пентагруппы; стрелками обозначены связи Zr—O

ми по всем своим вершинам. Поскольку Zr-октаэдры дискретны и не имеют свободных вершин, все анионы — атомы O — смешанного каркаса непосредственно связаны с кремнием.

Поэтому простым присоединением соответствующего стехиометрии числа атомов Zr к радикалу $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]$ с добавлением еще одного подстрочного значка ∞ приходим к общей формуле каркаса $\{\text{Zr}[\text{Si}_5\text{O}_{13}]\}_{\infty\infty}^{2-}$.

Легко видеть, что она выводится из обобщенной формулы смешанных каркасов ⁽⁶⁾, $\text{M}_m\text{T}_n\text{O}_{3m+2n}$ при $m=1$ и $n=5$. Каркас подобной композиции

установлен впервые, и, таким образом, лемуанит заполняет собой одну из пустовавших до сих пор клеток сводной таблицы цирконосиликатов с разным отношением $m : n$ (6).

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 IV 1974

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Perroult, E. I. Semenov et al., *Canad. Mineralogist.*, v. 9, 585 (1969). ² Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *ЖСХ*, т. 12, № 4, 643 (1971). ³ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, *ДАН*, т. 192, № 1, 86 (1970). ⁴ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., *Сборн. Прямые и патерсоновские методы расшифровки кристаллических структур*, Кишинев, 1972. ⁵ А. А. Воронков, Р. Г. Сизова и др., *Кристаллография*, т. 18, № 1, 112 (1973). ⁶ А. А. Воронков, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *Сборн. Рентгенография минерального сырья*, Л., 1974. ⁷ Н. В. Белов, *Структура ионных кристаллов и металлических фаз*, М., 1947. ⁸ Ю. А. Харитонов, Э. А. Кузьмин и др., *ЖСХ*, т. 12, № 1, 87 (1971). ⁹ Н. В. Белов, *Минералогич. сборн. Львовск. геологич. общ.*, № 17, 11 (1963).