

УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОНОВ В СТРУКТУРЕ САРАНОВСКИТА - НОВОГО СЛОЖНОГО ОКСИДА ГРУППЫ КРИЧТОНИТА

Р.К. Расцветаева¹, Н.В. Чуканов^{2,3}, О.Н. Кажева²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия,
E-mail: rast.crys@gmail.com;

²Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская Область, 142432 Россия;

³Геологический факультет Московского государственного университета,
Москва, 119234 Россия.

CATIONIC ORDERING IN THE STRUCTURE OF SARANOVSKITE, A NEW COMPLEX OXIDE OF THE CRICHTONITE GROUP

R.K. Rastsvetaeva¹, N.V. Chukanov^{2,3}, O.N. Kazheva²

¹Institute of Crystallography n.a. A.V. Shubnikov, FSRC "Crystallography and Photonics," RAS,
Moscow, 119333 Russia,

E-mail: rast.crys@gmail.com;

²Institute of Problems of Chemical Physics, RAS,
Chernogolovka, the Moscow Region, 142432 Russia;

³Geology Department, Moscow State University, Moscow, 119234 Russia.

Исследована кристаллическая структура сарановскита $\text{SrCaFe}^{2+}_2(\text{Cr}_4\text{Ti}_2)\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$ – нового оксида группы кричтонита, найденного на Главном Сарановском месторождении хрома (Средний Урал). Параметры тригональной элементарной ячейки нового минерала: $a = 10.3553(2)\text{Å}$, $c = 20.7301(4)\text{Å}$, $V = 1925.12(8)\text{Å}^3$, $Z = 3$, пр. гр. $R\bar{3}$. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена до итогового фактора расходимости $R = 0.024$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 2144 $F > 3\sigma$. Установлено упорядочение катионов по позициям структуры.

A new mineral saranovskite relating to the crichtonite-group, ideally $\text{SrCaFe}^{2+}_2(\text{Cr}_4\text{Ti}_2)\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$, has been discovered in the Major Sarans Chrome Deposit (Middle Urals, Russia). Its crystal structure was investigated on the base of single-crystal X-ray diffraction data and refined to $R = 0.024$ (2144 independent reflections with $F > 3\sigma$). The new mineral is trigonal, with the unit-cell parameters $a = 10.3553(2)\text{ Å}$, $c = 20.7301(4)\text{ Å}$, $V = 1925.12(8)\text{ Å}^3$ and space group $R\bar{3}$; $Z = 3$. Ordered distribution of cations over six sites was established.

Открытый недавно новый минерал сарановскит, найденный О.К. Ивановым на хромитовом месторождении Главное Сарановское (Средний Урал), относится к группе кричтонита, которая объединяет 15 минералов с пр. гр. $R\bar{3}$ и общей формулой: $\text{XI}^{\text{M0}}\text{M}^{\text{VI}}\text{M}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{VI}}\text{M}^{\text{VI}}\text{M}^{\text{VI}}\text{M}^{\text{VI}}\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_{38}$, где $\text{M0} = \text{Ba, K, Pb, Sr, La, Ce, Na, Ca}$; $\text{M1} = \text{Mn}^{2+}, \text{Y, U, Fe}^{2+}, \text{Zr, Ca, Sc}$; $\text{M2} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg, Zn}$; $\text{M3} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr, V, Mn}^{3+}, \text{Al}$; позиции M4 и M5 заняты преимущественно атомами Ti; римскими цифрами обозначены координационные числа катионов [1]. Индивидуальность каждого минерального вида в группе кричтонита определяется конкретным набором доминирующих катионов в позициях $\text{M0}–\text{M5}$. Ранее нами был открыт и

детально изучен новый, M^0 Pb- и M^2 Zn- доминантный минерал группы кричтонита альмейдаит [2, 3]. Новый сложный оксид группы кричтонита сарановскит, исследованный в данной работе, является первым стронциевым членом этой группы с доминированием Sr среди M3-катионов.

Эмпирическая формула сарановскита, установленная на основе данных локального рентгеноспектрального анализа: $Mg_{0.87}Ca_{0.45}Mn^{2+}_{0.05}Fe^{2+}_{1.98}Fe^{3+}_{0.48}Sr_{0.55}Ba_{0.25}Al_{0.18}Sc_{0.18}Cr_{2.36}Y_{0.24}La_{0.10}Ce_{0.10}Pr_{0.02}Nd_{0.04}Ti_{14.07}Zr_{0.08}O_{38}$ (отношение $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ вычислено из условия баланса зарядов). Отсутствие в минерале ОН-групп подтверждено данными ИК-спектроскопии: полосы поглощения в диапазоне 2000–3900 cm^{-1} отсутствуют.

Дифракционный эксперимент получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction с CCD-детектором. Параметры тригональной элементарной ячейки равны: $a = 10.3553(2)$, $c = 20.7301(4)$ Å, $V = 1925.12(8)$ Å³, $Z = 3$, пр. гр. $R\bar{3}$. Кристаллическая структура решена прямыми методами по программе [4] и уточнена до итогового фактора расходимости $R = 0.024$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 2144 отражений с $F > 3\sigma$ и смешанных кривых атомного рассеяния и контролировалось расчетом локального баланса валентностей на анионах. Первоначальное распределение катионов по позициям проводилось на основе данных химического состава, с учетом соответствия параметров атомных смещений сорту катиона (при условии минимального R – фактора), а также стандартных кристаллохимических характеристик элементов.

Кристаллохимическая формула сарановскита ($Z = 3$) имеет вид: $M^0[(Sr_{0.55}Ba_{0.25}Ln_{0.10}Ca_{0.10})^{XII}]^{M^1}[Y_{0.25}Ln_{0.16}Ca_{0.36}Fe^{2+}_{0.08}Zr_{0.10}Mn_{0.05}]^{VI}]^{M^2}[(Fe^{2+}_{1.12}Mg_{0.88})^{IV}]^{M^3}[(Cr^{3+}_{2.34}Ti_{2.28}Fe^{2+}_{0.91}Fe^{3+}_{0.11}Al_{0.18}Sc^{3+}_{0.18})^{VI}]^{M^4}[(Ti_{5.82}Fe^{3+}_{0.18})^{VI}]^{M^5}[Ti_{6.0}^{VI}]O_{38}$, где Ln – лантаноиды, римскими цифрами обозначены координационные числа катионов, а отношение $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ установлено на основе баланса зарядов. В позиции M^0 доминируют атомы Sr, в M^1 – двухвалентные катионы $(Ca^{2+}_{0.36}Fe^{2+}_{0.08}Mn^{2+}_{0.05})_{\Sigma 0.49}$, а в M^3 – трехвалентные катионы, среди которых преобладает Cr. Таким образом, упрощенная формула сарановскита имеет вид: $SrCaFe^{2+}_2(Cr_4Ti_2)Ti_{12}O_{38}$.

Топологически структура нового минерала аналогична структуре других членов группы. Ее основой является каркас из анионной плотнейшей упаковки, в котором можно выделить 9 слоев, чередующихся в последовательности $chhchh\dots$ (рис. 1–3), где XII M⁰-катионы занимают одну из анионных позиций в кубическом слое, которая заполняется крупными катионами Sr и Ba со средним расстоянием $M^0-O = 2.789$ Å. Наиболее крупные из октаэдрических катионов, Ca, Y и Ln, располагаются в M^1 -полиэдре со средним расстоянием $M^1-O = 2.204$ Å. Более мелкие катионы Fe^{2+} и Mg^{2+} занимают M^2 -тетраэдр с расстоянием $M^2-O = 1.981$ Å. В позиции M^3 со средним расстоянием катион–анион 1.985 Å доминирует Cr и в подчиненных количествах присутствуют Ti и Fe.

Остальные две позиции центрируют искаженные октаэдры, которые близки по размерам и заселены титаном. Средние расстояния катион–анион в них изменяются в пределах от 1.86 до 2.15 Å. Найденное в результате уточнения кристаллической структуры распределение катионов по позициям подтверждается данными о локальных зарядах: суммы валентных усилий составляют 2.16 для M^0 , 3.24 для M^1 , 1.94 для M^2 , 3.29 для M^3 , 4.04 для M^4 и 3.99 для M^5 . Таким образом, при достигнутом низком значении R -фактора модель структуры согласована по катионному составу, параметрам атомных смещений, межатомным расстояниям и валентностям на анионах.

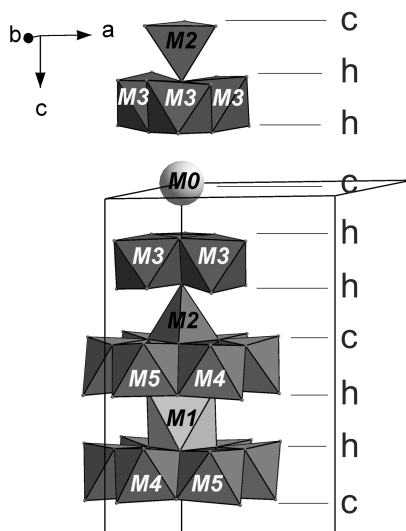


Рис. 1 - Укладка M0-M5-полиэдров вдоль оси 3 порядка

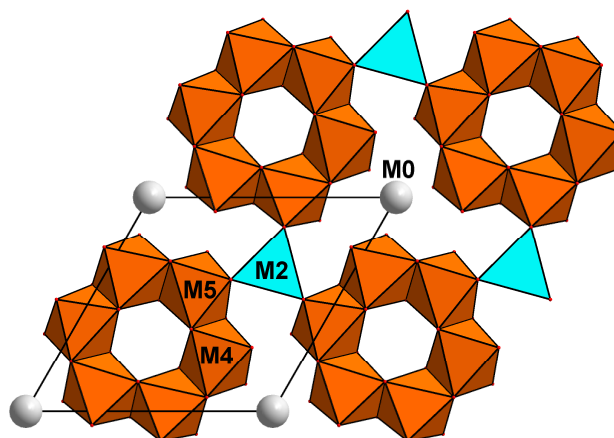


Рис. 2 - Слой из M2-, M4- и M5-октаэдров на уровне $c = 0.06$

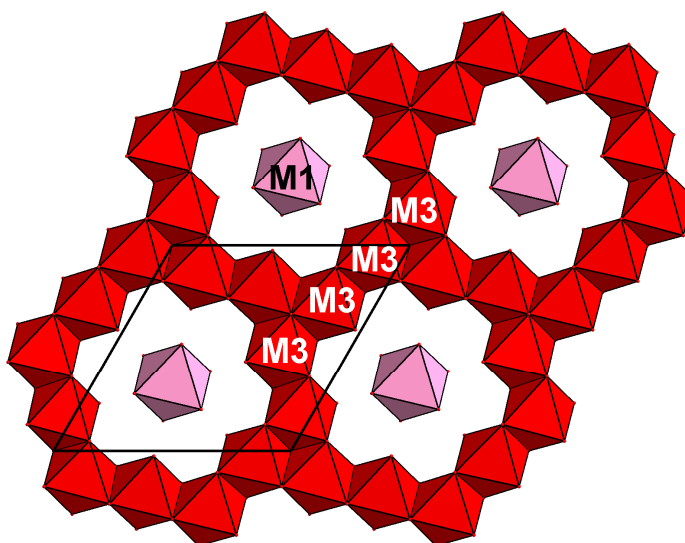


Рис. 3 - Слой из M3-октаэдров на уровне $c = 0.16$

Сравнительная характеристика минералов группы кричтонита дана в таблице.

Таблица:

Доминирующие компоненты в ключевых позициях структуры минералов группы кричтонита.

Минерал	Ключевые позиции				Ссылки
	M0	M1	M2	M3	
Ландауит		Mn ²⁺			[5]
Ловерингит	Ca	Zr	Mg	Fe ³⁺	[6]
Линдслейит	Ba	Zr	Mg	Cr ³⁺	[7]
Матиасит	K	Zr	Mg	Cr ³⁺	[8]
Давидит-(La)	La	Y	Fe ²⁺	Fe ³⁺	[9]
Давидит-(Ce)	Ce	Y	Fe ²⁺	Fe ³⁺	[9]
Кричтонит	Sr	In ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	[10]
Дессоит-(Y)	Sr	Y	Fe ²⁺	Fe ³⁺	[11]
Сенаит	Pb	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	[12]
Грамаччиолиит-(Y)	Pb	Y	Fe ²⁺	Fe ³⁺	[13]
Клеусонит	Pb	U ⁴⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺	[14]
Пазероит	Pb	In ²⁺	Fe ³⁺	V ⁵⁺	[1]
Мапиквируит	Sr	U ⁴⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	[15]
Альмейдаит	Pb	Mn ²⁺	Zn	Fe ³⁺	[2]
Сарановскит	Sr	Ca	Fe ²⁺	Cr ³⁺	Настоящая работа

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в части рентгеноструктурного анализа), в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7 (в части ИК-спектроскопического анализа и определения химического состава) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12005) (в части кристаллохимического анализа).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. *Mills S.J., Bindi L., Cadoni M. et al.* Eur. J. Mineral. 2012. V. 24. P. 1061-1067.
2. *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Менезис Л.А.Д.* Доклады АН. Химия. 2014. Т. 455. С. 53–57.
3. *Аксенов С.М., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* Сборник трудов 16-го Международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-16. 2013. Т.1. С. 12-14.
4. *Андреанов В.И.* Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
5. *Grey I.E., Gatehouse B.M.* Canad. Mineral. 1978. V. 16. P. 63-68.
6. *Gatehouse B.M., Grey I.E., Campbell I.H., Kelly P.R.* Amer. Mineral. 1978. V. 63. P. 28-36.
7. *Zhang J., Ma J., Li, L.* Geol. Rev. 1988. V. 34. P. 132-144. (in Chinese).
8. *Gatehouse B.M., Grey I.E., Smyth J.R.* Acta Cryst. 1983. V. C39. P. 421-422.
9. *Gatehouse B.M., Grey I.E., Kelly P.R.* Amer. Mineral. 1979. V. 64. P. 1010-1017.
10. *Grey I.E., Lloyd D.J., White J.S.* Amer. Mineral. 1976. V. 61. P. 1203-1212.
11. *Orlandi P., Pasero M., Duchi G., Olmi F.* Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 807–811.
12. *Grey I.E., Lloyd D.J.* Acta Cryst. 1976. V. B32. P. 1509-1513.
13. *Orlandi P., Pasero M., Rotiroti N. et al.* Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 171-175.
14. *Wulser P.A., Meisser N., Brugger J. et al.* Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. P. 933-942.
15. *Biagioni C., Orlandi P., Pasero M. et al.* Eur. J. Mineral. 2014. V. 26. P. 427–437.