

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБОГАЩЕННОГО
ТИТАНОМ И СУРЬМОЙ НЕЖИЛОВИТА© 2023 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, В. М. Гридчина¹, Д. А. Варламов², С. Янчев³¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия³Университет Святых Кирилла и Мефодия, Скопье, Республика Северная Македония

*E-mail: rast@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.

После доработки 23.04.2023 г.

Принята к публикации 02.05.2023 г.

Методами микронзондового и рентгеноструктурного анализа изучена разновидность минерала нежиловита, содержащая сурьму и повышенное количество титана. Дифракционный эксперимент получен от кристалла, который является сростком нежиловита и хегбомита с близкими параметрами элементарной ячейки. Параметры гексагональной ячейки изученного нежиловита: $a = 5.8855(2)$, $c = 23.092(1)$ Å, $V = 692.73(4)$ Å³, пр. гр. $P6_3/mmc$. Модель структуры уточнена по ограниченному числу независимых рефлексов $2\theta > 4\sigma(F)$ до $R = 0.08$. Кристаллохимическая формула ($Z = 2$): $PbZn_2(Ti_{0.9}Al_{0.1})(Al_{0.6}Sb_{0.4})Mn_2^{3+}Fe_6^{3+}O_{18.5}(O,OH)_{0.5}$. Установлено распределение катионов данного состава по позициям структуры. Основу структуры минерала составляют шпинелевые слои, состоящие из связанных ребрами октаэдров Fe^{3+} . Они чередуются с двумя гетерополиэдрическими слоями: в одном слое тетраэдры Zn объединяют (Al,Sb)-октаэдры, а в другом – пятивершинники Ti объединяют димеры из октаэдров Mn^{3+} .

DOI: 10.31857/S0023476123700236, EDN: IDHMCY

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды группы шпинели образуются в рудах метасоматического генезиса, расположенных в пределах так называемой “Смешанной серии” (“Mixed Series”) Пелагонийского массива (Республика Северная Македония) [1–3]. Интерес к этим объектам обусловлен высоким содержанием халькофильных элементов (Pb, Zn, Sb, As) при полном отсутствии сульфидов и сульфосоединений, что приводит к необычайному кристаллохимическому разнообразию минералов. В рудах этого комплекса были открыты пять новых минералов, в том числе нежиловит $PbZn_2(Mn^{4+}, Ti^{4+})_2Fe_8^{3+}O_{19}$, найденный близ деревни Нежилово [4]. Он является цинковым представителем группы магнетопломбита – сложных оксидов с общей формулой AM_2O_{19} , где A – крупные катионы (Pb, Ba, Sr или Ca), M – мелкие катионы с координационными числами от 4 до 6 (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Zn, Mg). Кристаллохимическая формула этих минералов в общем виде $A^{[XIII]}(M1)^{[IV]}(M2)^{[IV]}(M3)_2^{[6]}(M4)^{[6]}(M5)_6^{[6]}O_{19}$, $Z = 2$ [3]. По данным электронной микроскопии кристаллы в виде очень тонких пластинок (до ~0.2 мм

в поперечнике) образуют синтаксические сростки толщиной до ~0.05 мм, состоящие из чередующихся вдоль оси c двух, а иногда и трех минералов. В частности, наблюдается срастание нежиловита с хегбомитом $Al_{18.0}(Fe,Zn)_{5.1}Mg_{3.9}Ti_{1.0}O_{38}(OH)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$) с параметрами тригональной ячейки: $a = 5.722(1)$, $c = 23.026(4)$ Å [5].

Внимание исследователей привлекла разновидность нежиловита необычного состава, обнаруженная на другом участке Нежиловского метасоматического комплекса в долине реки Бабуны в 40 км к юго-западу от Велеса. Эта часть комплекса сформировалась в результате привноса халькофильных элементов при низкой активности серы и высокой активности бария. Такие условия привели к образованию руд уникального типа [6].

Нежиловит, как и хегбомит, принадлежит к полисоматической серии тригональных (пр. гр. $P\bar{3}m1$) и гексагональных (пр. гр. $P6_3/mmc$) минералов. Закономерное (гомоосевое) срастание данной разновидности нежиловита с хегбомитом-2N3S обусловлено близостью параметров элементарной ячейки этих минералов.

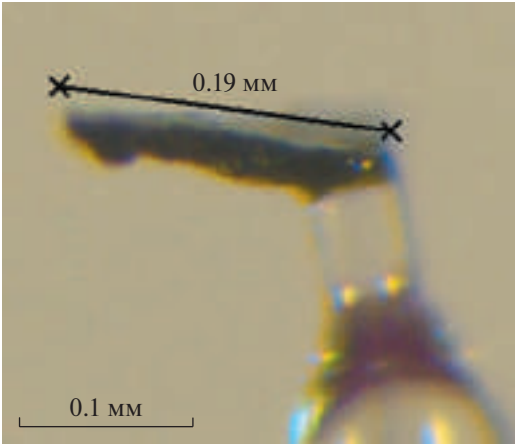


Рис. 1. Фрагмент гомоосевого сростка нежиловита с минералом надгруппы хегбомита на держателе прибора.

В настоящей работе впервые изучена кристаллохимия разновидности нежиловита, которая характеризуется присутствием сурьмы и содержанием титана, в 2 раза большим по сравнению с голотипным образцом.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структурной модели

Упрощенная формула	$\text{PbZn}_2(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1})(\text{Al}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}^{5+})\text{Mn}_2^{3+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{18.5}(\text{O},\text{OH})_{0.5}$
$a, c, \text{\AA}$	5.8855(2), 23.092(1)
$V, \text{\AA}^3$	692.73(4)
Сингония, пр. гр., Z	Гексагональная, $P6_3/mmc$, 2
Размеры кристалла, мм	$0.19 \times 0.05 \times 0.02$
T, K	293
Дифрактометр	XtaLAB Synergy-DW HyPix-Arc 150°
Излучение; $\lambda, \text{\AA}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
Тип сканирования	ω
Учет поглощения; $T_{\min}, T_{\max}$	по огранке; 0.341, 0.601
Пределы h, k, l	$-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10,$ $-38 \leq l \leq 38$
$\theta_{\max}, \text{град}$	75.37
Общее количество отражений, $R_{\text{уср}}$, число независимых отражений с $F > 4\sigma(F)$	22264, 0.05, 231
Метод уточнения	МНК по $ F $
R	0.08
Программа расчетов	AREN [8]

ЭКСПЕРИМЕНТ И УТОЧНЕНИЕ
МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ

Химический состав образцов изучали методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157–180 нм. Состав определяли, анализируя полированную поверхность полиминерального агрегата, в котором нежиловит присутствует в виде отдельных пластинок толщиной до 4 мкм.

Рассчитанная эмпирическая формула (даны пределы содержаний с учетом неоднородности зерен) $\text{Pb}_{0.8-1.0}\text{Ca}_{0-0.2}\text{Zn}_{2.1-2.5}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{1.8-2.0}\text{Ti}_{0.5-0.9}\text{Sb}_{0.15-0.4}\text{Fe}_{5.6-6.3}\text{Al}_{0.7-1.3}\text{O}_{19}$ ($Z = 2$) показывает, что данная разновидность нежиловита характеризуется повышенным, по сравнению с голотипом, содержанием цинка, титана и сурьмы.

Для рентгеноструктурного анализа отобрали несколько образцов. По итогам предварительных экспериментов выбрали образец наилучшего дифракционного качества от фрагмента синтаксического сростка нежиловита с минералом группы хегбомита в виде тонкой пластинки размером $0.19 \times 0.05 \times 0.02$ мм (рис. 1). Полный дифракционный эксперимент получен при температуре 293 К с помощью рентгеновского дифрактометра XtaLAB Synergy-DW с детектором счета фотонов HyPix-Arc 150° (табл. 1). Интегрирование дифракционных пиков, коррекцию на фактор Лоренца и поляризацию излучения провели с использованием комплекса программ CrysAlis-Pro 1.171.42.80a [7].

Эксперимент получен от синтаксического сростка двух фаз с доминированием нежиловитового компонента. Удалось выделить ячейку с гексагональными параметрами, соответствующими элементарной ячейке нежиловита: $a = 5.8855(2)$, $c = 23.092(1) \text{\AA}$, $V = 692.73(4) \text{\AA}^3$, пр. гр. $P6_3/mmc$. Дифракционный эксперимент составили 22264 отражения с $F > 4\sigma(F)$, а после усреднения эквивалентов ($R_{\text{уср}} = 0.05$) набор данных содержал 360 рефлексов с $F > 4\sigma(F)$. Хотя 80% детектированных отражений укладывались в ячейку нежиловита, разделить рефлексы, отвечающие каждой из фаз, не удалось, и уточнение модели осуществляли по ограниченному числу (231) независимых отражений с $F > 4\sigma(F)$. Из-за вклада второго компонента в перекрывающиеся рефлексы R -фактор оставался на уровне ~8%.

При исследовании структуры в качестве стартового набора использовали координаты атомов структуры нежиловита [4]. Катионы распределяли по позициям модели, опираясь на состав,

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные параметры атомных смещений ($B_{\text{изо}}$), позиции Уайкова (Q)

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$B_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
<i>A</i>	2/3	1/3	1/4	2 <i>d</i>	2.58(19)
<i>M1</i>	0	0	0	2 <i>a</i>	0.75(49)
<i>M2</i>	0	0	1/4	2 <i>b</i>	1.0(2)
<i>M3</i>	1/3	2/3	0.0242(2)	4 <i>f</i>	0.69(25)
<i>M4</i>	2/3	1/3	−0.1898(2)	4 <i>f</i>	0.51(30)
<i>M5</i>	0.1689(8)	0.339(1)	−0.1062(1)	12 <i>k</i>	0.85(13)
<i>O1</i>	0	0	0.156(1)	4 <i>e</i>	2.0
<i>O2</i>	1/3	2/3	−0.049(1)	4 <i>f</i>	2.0
<i>O3</i>	0.361(1)	0.180(1)	3/4	6 <i>h</i>	2.0
<i>O4</i>	0.143(4)	0.285(5)	0.053(1)	12 <i>k</i>	2.0
<i>O5</i>	0.500(3)	−0.500(3)	0.351(1)	12 <i>k</i>	2.0

Таблица 3. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ($Z = 2$)	КЧ	Расстояния катион–анион, $\text{\AA}$		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
<i>A</i>	$\text{Pb}_{1.0}$	12	2.88(1)	2.94(1)	2.91
<i>M1</i>	$\text{Al}_{0.6} + \text{Sb}_{0.4}^{5+}$	6	1.90(2)	1.90(2)	1.90
<i>M2</i>	$\text{Ti}_{0.9} + \text{Al}_{0.1}$	5	1.84(1)	2.16(2)	1.97
<i>M3</i>	Zn_2	4	1.68(2)	2.05(2)	1.95
<i>M4</i>	Mn_2^{3+}	6	1.94(1)	2.084(4)	2.01
<i>M5</i>	Fe_6^{3+}	6	1.94(2)	2.13(1)	2.02

Примечание. КЧ – координационное число.

кратность позиций и межатомные расстояния в полиэдрах, с учетом параметров атомных смещений из позиций. Методом наименьших квадратов уточняли позиции атомов и параметры атомных смещений катионов в анизотропном приближении. Для анионов зафиксирован общий изотропный параметр атомных смещений $B_{\text{изо}} = 2 \text{\AA}^2$. Состав позиций *M1* и *M2* уточняли с использованием смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены с помощью комплекса программ AREN [8]. Окончательные координаты атомов и характеристики атомных смещений приведены в табл. 2, межатомные расстояния и состав полиэдров – в табл. 3.

Модель структуры содержит слои, состоящие из тетраэдров, пятивершинников и октаэдров. Если нахождение цинка в тетраэдре не вызывало сомнений, то распределение катионов по позициям в пятивершиннике и октаэдрах усложнялось из-за практически одинаковых в них расстояний $M\text{--O}$. С учетом рассеивающей способности атомов установлено доминирование Fe^{3+} в октаэдрах шпинелевого слоя и Al в октаэдрах полиэ-

рического слоя. Атомы Mn^{3+} заполняют октаэдры другого полиэдрического слоя.

Несмотря на относительно невысокую точность определения межатомных расстояний, достоверность распределения катионов по позициям структурной модели доказана расчетом локального баланса валентностей [9] (табл. 4). Повышенная валентность $3+$ для атомов железа и марганца, а также $5+$ для сурьмы подтверждается с учетом окислительной обстановки в породах Пелагонийского массива.

ОПИСАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 2$), которая находится в хорошем соответствии с эмпирической: $\text{Pb}^{[\text{XIII}]}(\text{Zn}_2)^{[\text{IV}]}(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1})^{[\text{VI}]}(\text{Al}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}^{5+})^{[\text{VI}]}(\text{Mn}_2^{3+})^{[\text{VII}]}(\text{Fe}_6^{3+})^{[\text{VI}]}(\text{O}_{18.5}(\text{O}, \text{OH})_{0.5}$, где римскими цифрами в квадратных скобках обозначены координационные числа атомов.

Таблица 4. Локальный баланс валентностей

Позиция	O1	O2	O3	O4	O5	$V_{\text{кат}}$
Zn		$1.07 \times 1 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$		$0.39 \times 3 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$		2.24
Fe^{3+}	$0.43 \times 1 \rightarrow$ $\times 3 \downarrow$	$0.34 \times 1 \rightarrow$ $\times 3 \downarrow$		$0.47 \times 2 \rightarrow$ $\times 2 \downarrow$	$0.61 \times 2 \rightarrow$ $\times 2 \downarrow$	2.90
Mn^{3+}			$0.41 \times 3 \rightarrow$ $\times 2 \downarrow$		$0.60 \times 3 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$	3.03
$\text{Al}_{0.6}^{3+}$				$0.51 \times 6 \rightarrow$		3.06
$\text{Sb}_{0.4}^{5+}$				$0.90 \times 6 \rightarrow$ $0.70_{\text{ср}} \times 1 \downarrow$		5.40
Ti^{4+}	$0.39 \times 2 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$		$0.96 \times 3 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$			3.66
Pb^{2+}			$0.11 \times 6 \rightarrow$ $\times 2 \downarrow$		$0.13 \times 6 \rightarrow$ $\times 1 \downarrow$	1.44
$V_{\text{ан}}$	1.68	2.09	2.00	2.03	1.95	

Примечание. Валентные усилия на связи анион–катион суммируются по строкам для катионов и столбцам для анионов. Направления суммирования указаны стрелками. Целые множители соответствуют числу связей данного катиона с симметрично-эквивалентными анионами или данного аниона с симметрично-эквивалентными катионами.

Упрощенная формула минерала имеет вид ($Z = 2$):
 $\text{PbZn}_2(\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1})(\text{Al}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}^{5+})(\text{Mn}^{3+})_2\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{18.5}(\text{O},\text{OH})_{0.5}$.

Структура нежиловита состоит из 10 слоев, перпендикулярных оси c гексагональной ячейки

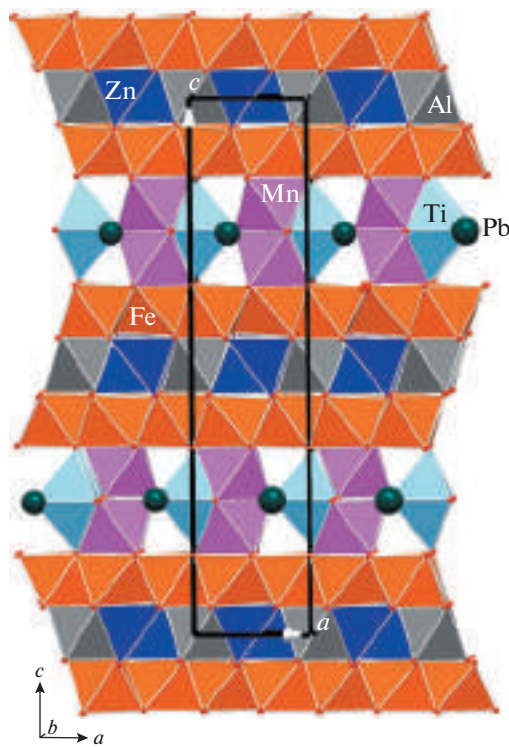


Рис. 2. Общий вид структуры нежиловита вдоль оси c .

(рис. 2). Четыре слоя состоят из Fe-октаэдров, связанных по ребрам в шестичленные кольца, с расстояниями Fe–O в пределах 1.94(2)–2.13(1) Å (рис. 3а). Два слоя содержат объединенные вершины октаэдры и тетраэдры в соотношении 1 : 1 (рис. 3б). В тетраэдрах находится цинк с расстояниями Zn–O в пределах 1.68(2)–2.05(2) Å, а октаэдры заняты Al, Al–O = 1.90(2) Å. Увеличенные расстояния в Al-октаэдре обусловлены вхождением в него более крупных атомов сурьмы, которые составляют 40% смешанного состава. Для алюминия характерна как тетраэдрическая, так и октаэдрическая координация, при которой он формирует разнообразные постройки от дискретных октаэдров до каркасных. Например, в структуре ташелгита [10], сложного по составу и строению оксида, роль алюминия многоплановая. Атомы Al занимают позиции в тетраэдрах (расстояния Al–O в пределах 1.65–1.85 Å) и преимущественно в октаэдрах с расстояниями Al–O 1.68–2.14 и 1.76–2.06 Å.

Октаэдрический и гетерополиэдрический слой, соединяясь вершинами и ребрами полиэдров, образуют блоки, характерные для структур шпинели и минералов полисоматической серии хегбомита. В минералах группы хегбомита шпинелевые блоки (S -блоки) регулярно чередуются с блоками ноланитового типа (N -блоки) в разных пропорциях [5]. Полиэдрический слой в N -блоке состоит из октаэдров и тетраэдров в соотношении 1 : 1 и топологически аналогичен нежиловитовому в проекции на плоскость (001) (рис. 4а). Хотя в этой проекции гетерополиэдрические слои нежи-

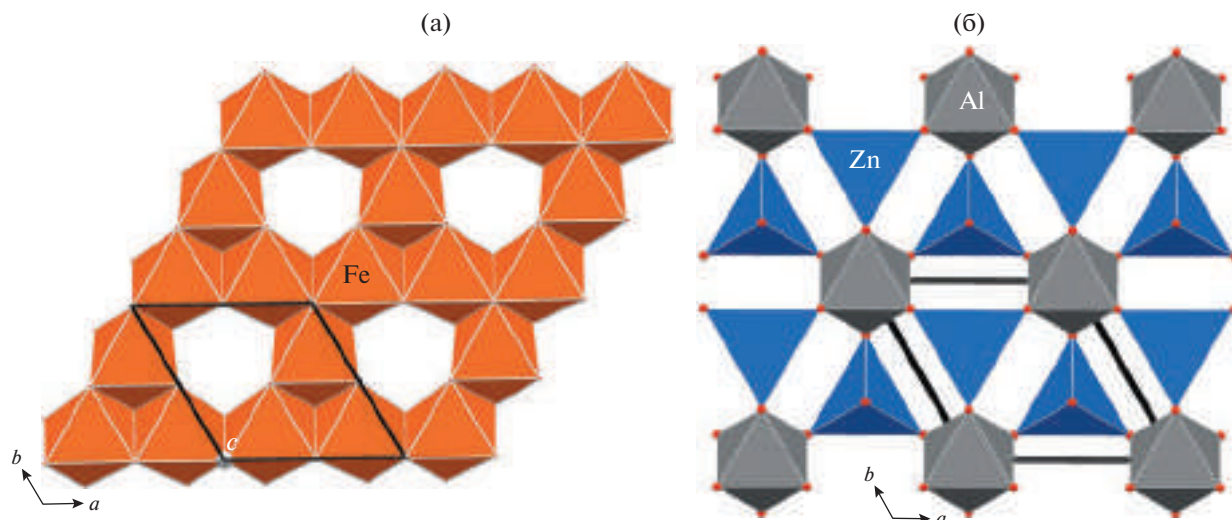


Рис. 3. Фрагменты структуры нежиловита в проекции на плоскость (001): а – октаэдрический слой, б – полиэдрический слой из тетраэдров и октаэдров.

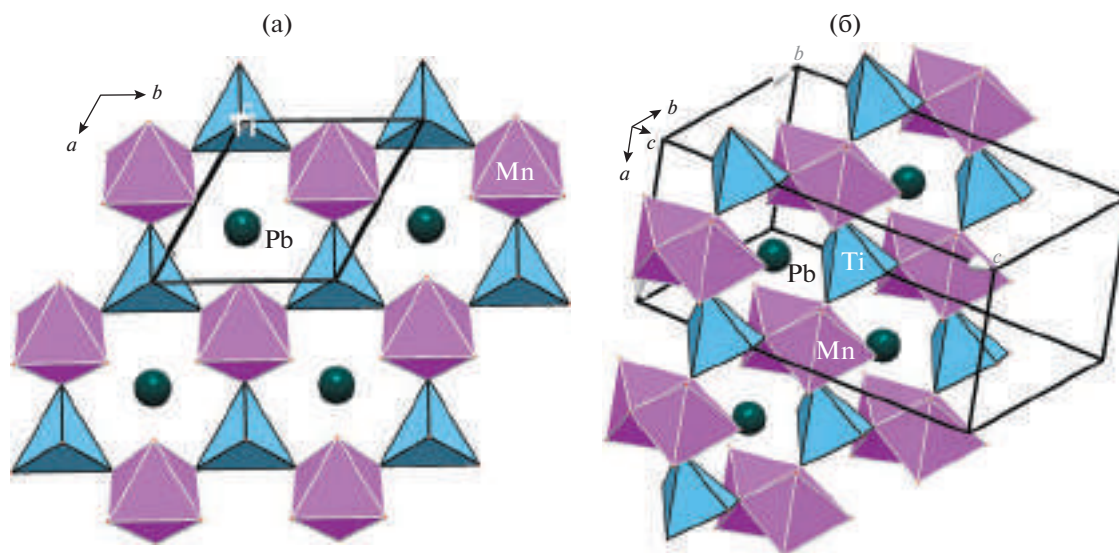


Рис. 4. Фрагмент структуры нежиловита: а – слой из пятивершинников и октаэдрических димеров в проекции на плоскость (001), б – в перспективном ракурсе.

ловита и хегбомита выглядят одинаково, устройство слоя в нежиловите иное: при наклоне оси 3 видно, что октаэдры объединяются гранями в димеры, а вместо тетраэдров находятся пятивершинники (рис. 4б). Слияние двух гетерополиэдрических слоев ноланитового блока и последующая его трансформация приводят к образованию крупной полости в структуре нежиловита. Эта полость занята Pb в 12-вершиннике с расстояниями в пределах 2.88(1)–2.94(1) Å, что является главным различием в составе обоих минералов.

Отличия в составе изученной в настоящей работе разновидности нежиловита от голотипа не-

жиловита [4] касаются главным образом распределения катионов по позициям двойного слоя. Так, в пятивершиннике исследованного минерала находится Ti (с небольшой примесью Al) с расстояниями Ti–O в пределах 1.84(1)–2.16(2) Å, а в октаэдре располагается Mn^{3+} с расстояниями Mn^{3+} –O 1.94(1)–2.084(4) Å. В октаэдрах с общей гранью расстояние между центрирующими их катионами Mn^{3+} – $Mn^{3+} < 3$ Å и составляет 2.78(1) Å. В голотипном образце нежиловита [4] пятивершинник с расстояниями 1.84(2)–2.46(2) Å занят Fe^{3+} с небольшой примесью Mn^{4+} , а в октаэдр помещен Mn^{4+} и Ti, в то время как Mn^{3+} находится в

октаэдрическом слое совместно с Fe^{3+} . Как было показано выше, октаэдр $M1$ в полиэдрическом слое шпинелевого блока в обоих минералах занят Al , но в голотипе он занят этим элементом целиком, а в исследованном минерале с меньшим количеством Al и значительным количеством Sb эти элементы дополняют друг друга.

ВЫВОДЫ

Результаты рентгеноструктурного исследования образца нежиловита в сростании с хегбомитом- $2N3S$ позволяют считать, что полученная модель соответствует химическому составу и распределение катионов по позициям структуры достоверно в достаточной степени. Это дает основание для дальнейшего использования найденной модели при уточнении структуры по дифракционным данным для монокристалла. В случае находки монокристаллических образцов высокотитанового нежиловита или нежиловита с высоким содержанием сурьмы эта модель будет интересна при исследовании соответствующих потенциально новых минералов.

Поскольку минералы группы магнетоплюмбита обладают ферримангнитными свойствами, которые находят применение в технике, присутствие сурьмы может влиять на эти свойства. Исследование разновидности нежиловита, содержащей Sb , и информация о позиции этого элемента в структуре минерала могут быть полезны при синтезе материалов с магнитными свойствами.

Авторы выражают благодарность Н.В. Чуканову за предоставленные кристаллы и участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chukanov N.V., Jančev S., Pekov I.V.* // *Macedonian J. Chem.* 2015. V. 34. № 1. P. 115.
<https://doi.org/10.20450/mjccce.2015.612>
2. *Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Янчев С., Чуканов Н.В.* // *Записки РМО.* 2018. Ч. 147. № 3. С. 27.
<https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1473.02>
3. *Чуканов Н.В., Воробей С.С., Ермолаева В.Н. и др.* // *Записки РМО.* 2018. Ч. 147. № 3. С. 44.
<https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1473.03>
4. *Bermanec V., Holtstam D., Sturman D. et al.* // *Can. Mineral.* 1996. V. 34. P. 1287.
5. *Hejny C., Armbruster Th.* // *Am. Mineral.* 2002. V. 87. P. 277.
<https://doi.org/10.2138/am-2002-2-309>
6. *Jančev S.* // *Geologica Macedonica.* 2003. V. 17. № 1. P. 59.
7. Rigaku Oxford Diffraction, 2022, CrysAlisPro Software system, version 1.171.42.80a, Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, UK.
8. *Андрианов В.И.* // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. Вып. 3. С. 592.
9. *Brown I.D., Altermatt D.* // *Acta Cryst. B.* 1985. V. 41. P. 244.
<https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>
10. *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Верин И.А.* // *Dokl. Chem.* 2010. V. 434. P. 233.
<https://doi.org/10.1134/S0012500810090065>