

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

ТИЕТТАИТ  $K_4Na_{12}Fe_2^{3+}Si_{16}O_{41}(OH)_4 \cdot 2H_2O$  – МИНЕРАЛ С НОВЫМ ТИПОМ  
МИКРОПОРИСТОГО ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКОГО КАРКАСА© 2021 г. Т. Л. Паниковский<sup>1,2,\*</sup>, И. В. Пеков<sup>3,4</sup>, М. Г. Кржижановская<sup>2</sup>, В. Н. Яковенчук<sup>1</sup>,  
С. Н. Бритвин<sup>1,2</sup>, В. В. Гуржий<sup>2</sup>, В. Н. Бочаров<sup>2</sup>, В. О. Япаскурт<sup>3</sup>, С. В. Кривовичев<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>4</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

\*E-mail: t.panikorskii@ksc.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 30.08.2020 г.

Методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов и порошков, электронно-зондового микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) изучен микропористый силикат тьеттаит из Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов). Уточнена его химическая формула:  $K_4Na_{12}Fe_2^{3+}Si_{16}O_{41}(OH)_4 \cdot 2H_2O$ . КР-спектр тьеттаита содержит линии при 3650, 3450, 1097, 1066, 980, 920, 681, 635, 569, 499, 458, 404, 272, 144 и 78  $cm^{-1}$ . Параметры ромбической элементарной ячейки:  $a = 28.866(7)$ ,  $b = 10.707(3)$ ,  $c = 17.425(7)$  Å,  $V = 5385(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пр. гр. *Стет*. Кристаллическая структура тьеттаита расшифрована впервые на монокристалле и уточнена методом Ритвелда до итоговых факторов расходимости  $R_{wp} = 2.47\%$  и  $R_{Bragg} = 1.38\%$ . Основу структуры составляет микропористый гетерополиэдрический каркас нового типа, образованный одномерными модулями  $[Si_{28}Na_{16}Fe_4K_4O_{110}]^{76-}$ , вытянутыми вдоль оси *c*. Отдельные модули состоят из сложных лент состава  $[Si_{14}O_{39}]^{22-}$  и  $[Fe_2K_2Na_6O_{32}]^{50-}$  и соединяются в каркас через общие вершины статистически заселенных кремнекислородных тетраэдров Si5 и Si6, образуя трехмерную систему пересекающихся каналов с эффективными сечениями  $2.61 \times 7.50$ ,  $2.46 \times 2.92$  и  $3.60 \times 3.90$  Å<sup>2</sup>, тянущихся вдоль направлений [100], [010] и [001]. Наличие системы обширных каналов позволяет рассматривать тьеттаит в качестве перспективного ионита. По информационным параметрам сложности тьеттаит может быть отнесен к минералам с весьма сложной структурой.

DOI: 10.31857/S0023476121010148

## ВВЕДЕНИЕ

Микропористые кристаллические материалы образуют обширное семейство, включающее в себя цеолиты, силикаты с гетерополиэдрическими каркасными и квазикаркасными мотивами, а также некоторые металлоорганические соединения. Они находят применение во многих областях народного хозяйства – в качестве сорбентов, ионных проводников, объектов доставки лекарственных препаратов, молекулярных сит и ионообменников, нелинейно-оптических материалов, фотокатализаторов. Особый интерес среди них представляют силикаты с микропористыми гетерополиэдрическими каркасами, как правило, состоящими из связанных вершинами тетраэдров SiO<sub>4</sub> и октаэдров, центрированных катионами переходных элементов с зарядами от +5 до +2 (Zr, Ti, Nb, Fe, Mn, Zn и др.). Такие каркасы очень

разнообразны по топологии, что обеспечивает широкий диапазон функциональных свойств этих соединений [1–6].

Интерес к природным микропористым силикатам с каркасами гетерополиэдрического строения во многом вызван открытием более чем десятка таких минералов, ярко проявляющих свойства ионитов и молекулярных сит в ультраагпаитовых пегматитах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов на Кольском полуострове: минералов группы зорита [7–9], ситинакита [10], минералов группы иванюкита [11], каменевита [12], линтисита [13], кукисумита [14], елисеевита [15], яковенчукита-(Y) [16] и целого ряда других титано-, ниобо- и цирконосиликатов [17]. Получены и успешно проведены технологические испытания синтетических аналогов некоторых из этих минералов: ETS-4, IONSIV IE-911, SIV, AM-2



**Рис. 1.** Трешиноватые призматические кристаллы тьеттаита (1) (образец P-5991) в ассоциации с натролитом (2), эгирин-авгитом (3), виллиомитом (4) и шафрановским (5).

[18–22]. Исследования ионообменных свойств этих материалов показали высокую эффективность их использования в качестве сорбентов для извлечения Cs, Sr и Co из жидких радиоактивных отходов [23–25]. По оценкам национальной лаборатории Сандия (США) использование IONSIV IE-911 только в хранилищах Хэнфорда (Hanford), США, уже дало экономию более 300 млн USD [26].

Изученный в настоящей работе тьеттаит – минерал-эндемик Хибинского массива. Он был открыт А.П. Хомяковым и соавторами в 1993 г. в образцах из ультращелочных пегматитов на горах Коашва и Расвумчорр, его название происходит от саамского слова тьетта – наука, знание. Авторами оригинального исследования для него была предложена упрощенная формула  $(Na,K)_{17}FeTiSi_{16}O_{29}(OH)_{30} \cdot 2H_2O$  и установлен дифракционный класс. Они предположили, что этот минерал кристаллизуется в пр. гр. *Стст*, *Стс2<sub>1</sub>* или *С2ст* и определили параметры его ромбической элементарной ячейки:  $a = 29.77(1)$ ,  $b = 11.03(2)$ ,  $c = 17.111(5)$  Å [27]. Однако кристаллическая структура тьеттаита не была решена.

Других находок этого минерала не было зафиксировано до 2017 г., когда он был обнаружен одним из авторов настоящей работы (И.В. Пековым) в свежескрытом подземной выработкой апатитовом руднике Расвумчорр на одноименной

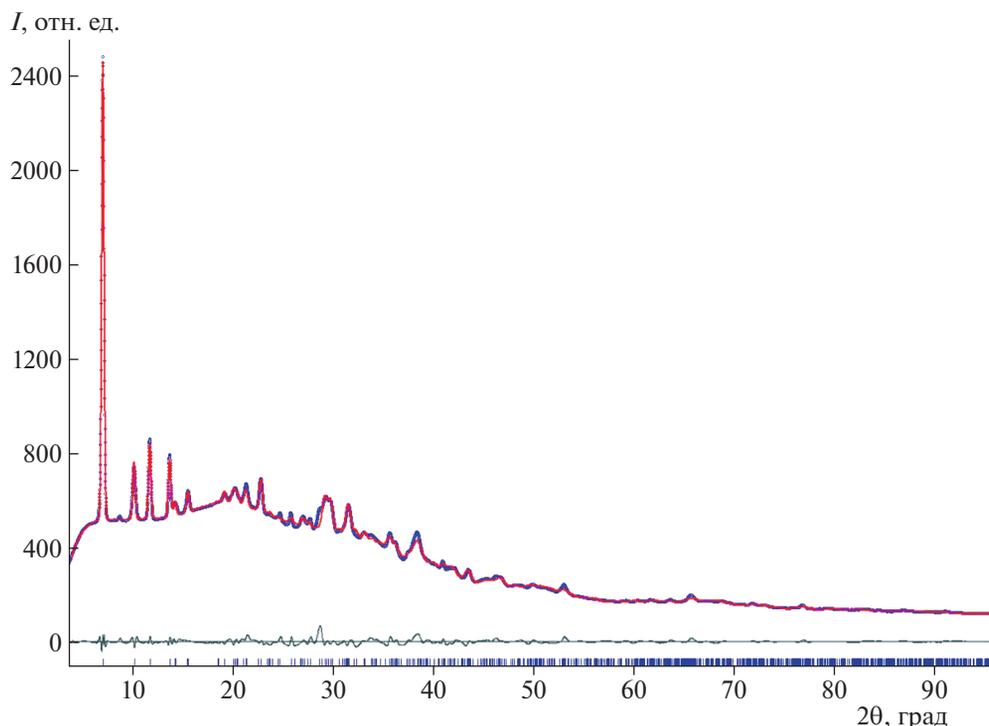
горе в ультраапатитовом пегматите. Из этого материала удалось выделить монокристалл, на котором впервые получена модель кристаллической структуры тьеттаита, уточненная по порошковым рентгенодифракционным данным с помощью метода Ритвельда. В основе структуры этого минерала оказался микропористый гетерополиэдрический каркас нового, необычного типа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Образец.** Изучен образец тьеттаита (P-5991) из пегматита, получившего название Расвумчорр-2017. Главные минералы этого ультращелочного пегматита – микроклин, нефелин, содалит, щелочные пироксены, калийарфведсонит, лампрофиллит, эвдиалит и ломоносавит, в подчиненных количествах присутствуют пектолит, натролит, виллиомит, аннит, фторапатит, шербаковит, лобановит, тинаксит, ловозерит, джерфишерит, расвумит и др. Тьеттаит входит в состав позднегидротермального ультраапатитового парагенезиса и обычно тесно ассоциирует с виллиомитом, шафрановским, захаровитом и натролитом. Выделения минерала достигают 5 мм и представлены прозрачными бесцветными трешиноватыми (по плоскостям спайности) хрупкими призматическими кристаллами (рис. 1) длиной до 1 мм, нередко собранными в хаотические агрегаты. Кристаллы вытянуты вдоль оси *c*; на них зафиксированы грани пинакоидов {100} и {010}.

**Химический состав** тьеттаита из пегматита Расвумчорр-2017 изучен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA-Energy 350. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1 нА, диаметр зонда 5 мкм. Эталоны: альбит (Na), микроклин (K), анортит (Ca, Al, Si), диопсид (Mg), Mn (Mn), Fe (Fe) и  $KTiO(PO_4)$  (Ti). Использование дисперсионного волнового метода в данном случае препятствует неустойчивость минерала под электронным пучком.

**Рентгеноструктурный анализ.** Монокристалльные исследования проводили в Ресурсном центре рентгенодифракционных исследований Санкт-Петербургского государственного университета на дифрактометре Bruker Карра APEXDUO, оснащенный микрофокусным источником рентгеновского излучения (диаметр пучка 0.11 мм, 45 кВ и 0.6 мА) и CCD-детектором. Дифракционные данные были собраны в области обратного пространства, превышающей полусферу, с использованием  $MoK_{\alpha}$ -излучения (шаг сканирования  $1^\circ$ , время экспозиции 80 с). Интенсивности скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 [28]. Поправка



**Рис. 2.** Данные уточнения структуры тьеттаита методом Ритвельда: точки – экспериментальные дифракционные данные, линия – вычисленная дифрактограмма, линия в нижней части рисунка – разностная кривая. Положения пиков показаны вертикальными штрихами.

на поглощение введена полуэмпирически на основе интенсивностей эквивалентных отражений [29]. Параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов по 1420 рефлексам. Расшифровку структуры проводили с помощью комплекса программ SHELX [30]. Ввиду низкого качества кристаллов уточнение кристаллической структуры в пр. гр. *Сттт* привело к фактору сходимости  $R_1 = 0.23$  для 606 независимых рефлексов с  $(|F_o| > 4\sigma F)$ . Для подтверждения правильности полученной модели было проведено уточнение кристаллической структуры по порошковым данным с помощью метода Ритвельда.

*Полнопрофильный анализ с помощью метода Ритвельда.* Дифрактограмма поликристаллического образца тьеттаита получена при помощи дифрактометра Rigaku R-AXIS RAPID II, оснащенного цилиндрическим CCD-детектором ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение,  $d = 127.4$  мм, геометрия Дебая–Шеррера, напряжение 40 кВ, ток 15 мА). Полученные данные были интегрированы при помощи программного пакета Osc2Tab/SQRay [31]. Порошковая дифрактограмма изученного образца практически идентична дифрактограмме голо типа тьеттаита [27]. Уточненные по порошковым данным параметры элементарной ячейки минерала:  $a = 28.866(7)$ ,  $b = 10.707(3)$ ,  $c = 17.425(7)$  Å,

$V = 5385(3)$  Å<sup>3</sup>. Уточнение структуры методом Ритвельда проводили в программном комплексе Toras, версия 5.0 [32]. Перед началом уточнения порошковая дифрактограмма была проиндексирована в автоматическом режиме, в результате было получено единственное приемлемое решение по метрике ячейки, совпадающее с полученным ранее в ходе монокристалльного эксперимента. В процессе уточнения для длин и углов связей в кремнекислородных полиэдрах и октаэдре  $\text{FeO}_6$  применяли нежесткие ограничения для стабилизации уточнения. Положения катионов натрия и калия уточняли с использованием функции ANTI-BUMP, не позволяющей другим атомам располагаться слишком близко от K и Na. Тепловые параметры уточняли в изотропном приближении. С целью стабилизации уточнения для атомов одного сорта, таких как Fe, K и Na, были использованы связанные уточняемые тепловые параметры; для атомов кремния и кислорода уточняли одно общее значение тепловых смещений. Экспериментальные данные в сравнении с итоговым вычисленным профилем приведены на рис. 2. Кристаллографические параметры и условия эксперимента представлены в табл. 1. Итоговые координаты атомов и параметры атомных смещений приведены в табл. 2, межатомные расстояния – в табл. 3.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры тьеттаита

Формула	$K_4Na_{12}Fe_2^{3+}Si_{16}O_{41}(OH)_4 \cdot 2H_2O$
Модель	в основе монокристалльные данные ( $R_1 = 0.23$ )
Сингония, пр. гр., $Z$	Ромбическая, <i>Cmcm</i> , 4
$a, b, c, \text{Å}$	28.866(7), 10.707(3), 17.425(7)
Объем ячейки, $\text{Å}^3$	5385(3)
$D_x, \text{г/см}^3$	2.224(1)
Излучение	$CoK_{\alpha 1+2}$
Диапазон $2\theta$ , град	5–120
Число рефлексов	1379
$R_p, \%$	1.66
$R_{wp}, \%$	2.47
$R_{exp}, \%$	6.04
$R_{Bragg}, \%$	1.38
$S$	0.41

**КР-спектроскопия.** Спектр комбинационного рассеяния света (**КР**) получен с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (ресурсный центр “Геомодель” СПбГУ) с поверхности произвольно ориентированного кристалла тьеттаита при комнатной температуре и длине волны 514 нм в диапазоне от 4000 до 80  $\text{см}^{-1}$ . Приведение к базовой линии осуществлено с помощью алгоритмов, имплементированных в программный комплекс OriginPro 8.1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Химический состав** изученного образца тьеттаита (мас. %) таков:  $Na_2O$  22.72,  $K_2O$  9.63,  $CaO$  0.05,  $MgO$  0.06,  $MnO$  0.12,  $Al_2O_3$  0.23,  $Fe_2O_3$  8.16,  $TiO_2$  0.12,  $SiO_2$  54.80,  $H_2O_{\text{выч}}$  4.11, сумма 100.00. Железо принято за  $Fe^{3+}$  на основании структурных данных. Содержание воды, не определявшееся по причине малого количества чистого вещества, вычислено по дефициту суммы электронно-зондового анализа. Эмпирическая формула, рассчитанная на основе структурных данных, для  $Si_{16}(O,OH)_{45}$ :  $(K_{3.59}Na_{12.86}Ca_{0.02})_{\Sigma 16.47}(Fe^{3+}_{1.79}Al_{0.08}Mn_{0.03}Mg_{0.03}Ti_{0.03})_{\Sigma 1.96}Si_{16}O_{41.34}(OH)_{3.66} \cdot 2.17H_2O$ .

**Кристаллическая структура.** Тьеттаит представляет новый тип неорганических микропористых соединений, структурно близкий к квазислоистым гетерокаркасным постройкам [33]. Основной особенностью данной структуры является наличие сложных лент  $[Si_{14}O_{39}]^{22-}$ . Они вытянуты вдоль направления [001] и состоят из связанных вершинами тетраэдров  $SiO_4$ , образующих

восьмичленные ксонолитовые и шестичленные амфиболовые кольца в последовательности... – 6–8–6–6–8–.... (рис. 3а). В тетраэдрических лентах ( $T$ ) шестичленные кольца центрированы катионами  $Na^+$  в семерной координации, что позволяет их в то же время рассматривать как гетерополиэдрические по аналогии с гетерофиллосиликатами [34]. Силикатные ленты объединены общими вершинами со сложными, условно октаэдрическими ( $O$ ) лентами состава  $[Fe_2K_2Na_6O_{32}]^{50-}$ . В каждой ленте ряды октаэдров объединены в бесконечную последовательность –4–3–3–... В основе четверного ряда лежат димеры  $Fe^{3+}$ -центрированных октаэдров ( $\langle Fe^{3+}-O \rangle = 1.997 \text{ Å}$ , табл. 3) с экваториальными ребрами, общими с соседними октаэдрами  $Na$ . Две следующие октаэдрические триады идентичны и состоят из двух октаэдров  $Na$  и смежного полиэдра  $K$  в центре (рис. 3б). Отметим, что калий очень редко встречается в шестивершинниках, и средние длины связей  $\langle K-O \rangle = 2.41 \text{ Å}$  также весьма коротки, что может быть связано с вхождением катионов  $Ca$  в данную позицию.

Аналогично гетерофиллосиликатам гофрированные  $T$ - и  $O$ -ленты в структуре тьеттаита слагают трехслойные  $TOT$ -модули (рис. 4). Бесконечные  $TOT$ -блоки расположены в структуре обсуждаемого минерала в шахматном порядке. Устойчивые модули объединяются в общий каркас через вершины кремнекислородных тетраэдров  $Si5$  и  $Si6$ , характеризующихся заселенностью 50% (рис. 5).

Как и в случае зорита  $Na_6Ti(Ti,Nb)_4(Si_6O_{17})_2(O,OH)_5 \cdot nH_2O$  ( $n = 10-11$ ) [7], кристаллическая структура тьеттаита носит  $OD$ -характер (order–disorder). Заселенность позиции  $Si4$  (0.5) обуславливает разорванный характер силикатных лент и существование четырех различных вариантов заполнения данных позиций (рис. 6а). Вкупе с аналогичной 50%-ной заселенностью позиций  $Si5$  и  $Si6$  это делает разнообразие локальных конфигураций довольно значительным; одна из них представлена на рис. 6б.

Гетерополиэдрический каркас тьеттаита характеризуется трехмерной системой пересекающихся каналов, идущих вдоль основных кристаллографических направлений ромбической ячейки (рис. 7). Канал **I**, проходящий вдоль [100], характеризуется восьмиугольным сечением и эффективным диаметром (для неизометричных каналов с эллиптическим сечением, согласно номенклатуре IUPAC, используются длины большой и малой осей минус сумма двух ионных радиусов кислорода 2.7 Å) [35], равным  $2.46 \times 2.92 \text{ Å}^2$ . Канал **II**, параллельный направлению [010], имеет десятиугольное сечение и эффективный диаметр  $2.61 \times 7.50 \text{ Å}^2$ . Вдоль направления [010] идет канал **III**, представляющий собой систему из двух

**Таблица 2.** Координаты атомов, кратность позиций ( $Q$ ) и параметры атомных смещений ( $U$ ) в структуре титтаита

Позиция	$Q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Заселенность (к/ф)*	$U_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
Fe1	8	0.4502(14)	0	1/2	Fe <sub>2</sub>	0.0010(9)
K1	8	1/2	0.923(4)	0.664(2)	K <sub>2</sub>	0.0037(9)
K2	8	1/2	0.456(4)	0.646(3)	K <sub>2</sub>	0.0037(9)
Na1	8	1/2	1.266(7)	0.577(4)	Na <sub>2</sub>	0.0057(10)
Na2	16	0.3580(19)	0.924(5)	0.636(3)	Na <sub>4</sub>	0.0057(13)
Na3	8	0.339(3)	0	1/2	Na <sub>2</sub>	0.0057(13)
Na4	16	0.357(4)	0.464(9)	0.501(12)	Na <sub>2</sub> □ <sub>2</sub>	0.0057(13)
Si1	8	0.445(3)	0.828(5)	1/4	Si <sub>2</sub>	0.0027(5)
Si2	16	0.3959(15)	0.771(4)	0.408(2)	Si <sub>4</sub>	0.0027(5)
Si3	16	0.449(2)	0.700(4)	0.545(3)	Si <sub>4</sub>	0.0027(5)
Si4	16	0.390(4)	0.601(7)	0.698(4)	Si <sub>2</sub>	0.0027(5)
Si5	16	0.291(3)	0.710(10)	0.341(4)	Si <sub>2</sub>	0.0027(5)
Si6	16	0.283(3)	0.412(9)	0.338(5)	Si <sub>2</sub>	0.0027(5)
O1	16	0.399(3)	0.918(8)	0.437(4)	O <sub>4</sub>	0.0027(5)
O2	16	0.450(3)	0.849(7)	0.566(4)	O <sub>4</sub>	0.0027(5)
O3	8	1/2	0.648(10)	0.536(6)	O <sub>2</sub>	0.0027(5)
O4	16	0.422(4)	0.622(6)	0.616(4)	O <sub>4</sub>	0.0027(5)
O5	16	0.422(3)	0.681(7)	0.466(5)	O <sub>4</sub>	0.0027(5)
O6	16	0.340(3)	0.722(8)	0.396(4)	O <sub>4</sub>	0.0027(5)
O7	16	0.419(2)	0.768(7)	0.329(4)	O <sub>4</sub>	0.0027(5)
O8	4	1/2	0.792(15)	1/4	O	0.0027(5)
O9	8	0.439(4)	0.984(7)	1/4	O <sub>2</sub>	0.0027(5)
O10	8	1/2	1.070(10)	0.565(6)	(OH) <sub>2</sub>	0.0027(5)
O11	8	1/2	0.699(12)	0.684(5)	(OH) <sub>2</sub>	0.0027(5)
O12	8	0.290(3)	0.984(9)	3/4	(OH) <sub>2</sub>	0.0027(5)
O13	8	0.390(3)	0.731(9)	3/4	O <sub>2</sub>	0.0027(5)
O14	8	0.413(7)	0.49(2)	3/4	O	0.0027(5)
O15	16	0.337(9)	0.567(12)	0.674(7)	O <sub>2</sub>	0.0027(5)
O16	16	0.332(16)	0.39(3)	0.382(18)	O	0.0027(5)
O17	8	0.290(9)	0.386(14)	1/4	O	0.0027(5)
O18	16	0.266(6)	0.567(17)	0.352(8)	O <sub>2</sub>	0.0027(5)
O19	8	0.303(5)	0.733(13)	1/4	(OH) <sub>1.5</sub>	0.0027(5)
O20	16	0.255(5)	0.818(15)	0.371(9)	(OH) <sub>2</sub>	0.0027(5)
O21	16	0.27769	0.89356	0.40283	[H <sub>2</sub> O] <sub>1.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub>	0.0027(5)
O22	16	0.25469	1.09356	0.50883	[H <sub>2</sub> O] <sub>0.8</sub>	0.0027(5)

\* Коэффициент в формуле.

**Таблица 3.** Межатомные расстояния (Å) в структуре тьеттаита

Fe1–O10 ×2	1.97(8)	Na4–O5	2.92(19)
–O2 ×2	1.99(7)	–O4	3.0(2)
–O1 ×2	2.03(8)	–O15	3.0(3)
⟨Fe–O⟩	1.99	–O4	3.1(2)
K1–O11	2.40(11)	⟨Na4–O⟩	2.78
–O10	2.30(11)	Si1–O8	1.65(7)
–O2 ×2	2.33(8)	–O7 ×2	1.69(8)
–O9 ×2	2.55(9)	–O9	1.69(9)
⟨K1–O⟩	2.41	⟨Si1–O⟩	1.68
K2–O7 ×2	3.18(15)	Si2–O7	1.52(7)
–O4 ×2	2.95(9)	–O5	1.57(8)
–O11	2.85(12)	–O1	1.65(8)
–O3	2.84(11)	–O6	1.69(8)
–O8	3.19(11)	⟨Si2–O⟩	1.61
⟨K2–O⟩	3.02	Si3–O3	1.58(6)
Na1–O10	2.11(13)	–O5	1.59(9)
–O3	2.15(12)	–O2	1.65(8)
–O5 ×2	2.45(8)	–O4	1.67(9)
–O7 ×2	2.87(8)	⟨Si3–O⟩	1.58
–O8	3.07(7)	Si4–O15	1.6(2)
⟨Na1–O⟩	2.511	–O13	1.66(10)
Na2–O1	2.49(9)	–O14	1.68(17)
–O12	2.87(8)	–O4	1.72(11)
–O13	2.96(8)	⟨Si4–O⟩	1.665
–O2	3.06(10)	Si5–O20	1.61(16)
–O21	3.13(5)	–O19	1.65(7)
⟨Na2–O⟩	2.42	–O18	1.68(18)
Na3–O1 ×2	2.07(11)	–O6	1.75(10)
–O22 ×2	2.84(10)	⟨Si5–O⟩	1.67
–O21 ×2	2.85(7)	Si6–O17	1.56(9)
⟨Na3–O⟩	2.59	–O15	1.6(3)
Na4–O16 ×2	2.40(30)	–O20	1.60(16)
–O5	2.61(18)	–O16	1.7(4)
–O6	2.80(20)	⟨Si6–O⟩	1.62

небольших сообщающихся эквивалентных каналов, имеющую  $\infty$ -образную в сечении форму; каждый из этих “субканалов” характеризуется эффективным диаметром  $3.60 \times 3.90 \text{ \AA}^2$ . Общий отрицательный заряд каркаса компенсируется катионами в позициях K2 и Na4, находящихся в каналах I. Атомы Na и K расположены в крупных полиэдрах  $NaO_8$  ( $\langle Na-O \rangle = 2.779 \text{ \AA}$ ) и  $KO_9$  ( $\langle K-O \rangle = 3.020 \text{ \AA}$ ) соответственно и частично координированы молекулами  $H_2O$ . Наличие системы пересекающихся каналов, заполненных ионами калия и натрия, делают тьеттаит потенциальным иононом.

Таким образом, тьеттаит демонстрирует совершенно новый тип гетерополиэдрического каркаса, сочетающий в себе некоторые черты цеолитов и гетерофиллосиликатов. Для него неизвестно аналогов или сколь-либо близких “родственников” среди минералов и синтетических неорганических соединений.

*Роли железа и титана.* Для голотипного тьеттаита А.П. Хомяковым и соавторами приведена следующая эмпирическая формула:  $(Na_{12.51}K_{4.25}Ca_{0.11})_{16.87}Fe_{1.02}Ti_{0.99}Si_{16}O_{29.10}(OH)_{29.80} \cdot 1.84H_2O$ . Эти исследователи предполагали, что присутствующие в минерале в сопоставимых количествах титан и железо могут занимать разные кристаллографические позиции [27]. Однако настоящее структурное исследование показало, что в тьеттаите существует лишь одна кристаллографическая позиция, в которую входят и трехвалентное железо, и титан. Исследованный образец представлен низкотитанистой разновидностью тьеттаита, тогда как оба образца (с гор Коашва и Расвумчорр), охарактеризованных в [27], относятся к обогащенной титаном разновидности минерала. Однако во всех этих трех образцах Fe преобладает над Ti (в атомных количествах), таким образом, тьеттаит с полным основанием можно считать Fe-доминантным минералом. Он бесцветный, что косвенно говорит о присутствии только одной валентной формы железа, и структурные данные свидетельствуют о том, что это  $Fe^{3+}$ . Уточненную формулу минерала можно записать как  $K_4Fe_2^{3+}[Na_{10}\square_2]_{12}Si_{16}O_{37}(OH)_{10} \cdot 2.3H_2O$ . По результатам полученных данных и предыдущих исследований для тьеттаита можно предложить следующую идеализированную формулу (формулу конечного члена):  $K_4Na_{12}Fe_2^{3+}Si_{16}O_{41}(OH)_4 \cdot 2H_2O$ .

*КР-спектроскопия.* КР-спектр тьеттаита представлен на рис. 8. Полосы поглощения в области  $1100-1000 \text{ см}^{-1}$  отнесены к асимметричным валентным колебаниям Si–O–Si, полоса при  $920 \text{ см}^{-1}$  – к симметричным колебаниям тех же связей [36–38]. Наиболее интенсивная полоса при  $681 \text{ см}^{-1}$  и ее плечо при  $635 \text{ см}^{-1}$  соответству-

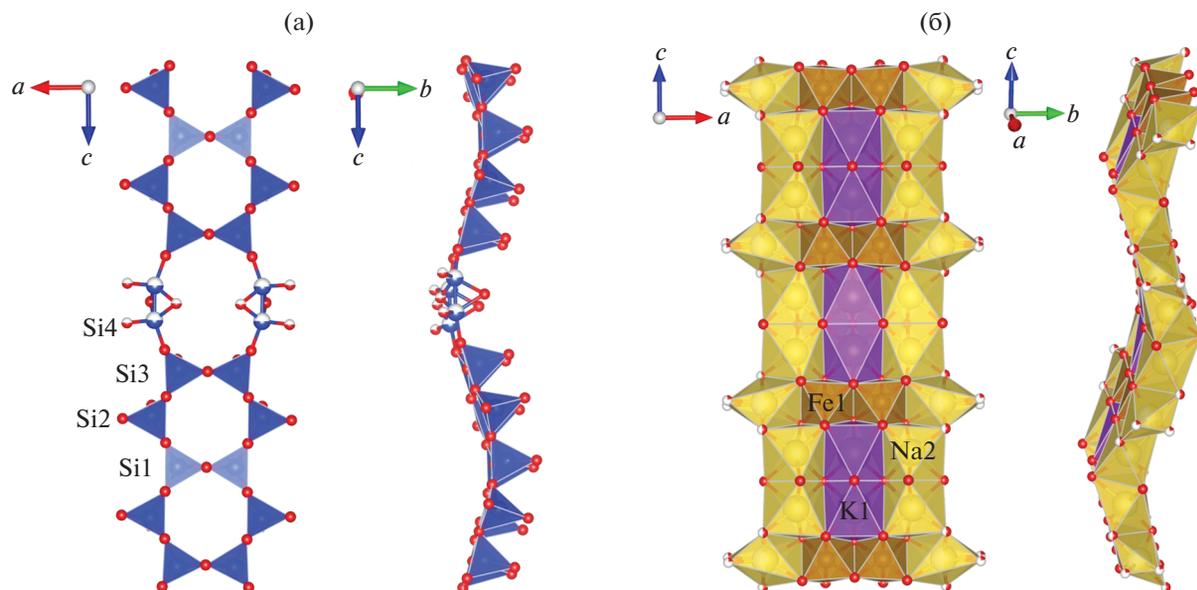


Рис. 3. Бесконечные одномерные силикатные ленты состава  $[\text{Si}_{14}\text{O}_{39}]^{22-}$  в структуре тиктаита (а) и “октаэдрические” ленты  $[\text{Fe}_2\text{K}_2\text{Na}_6\text{O}_{32}]^{50-}$  (б).

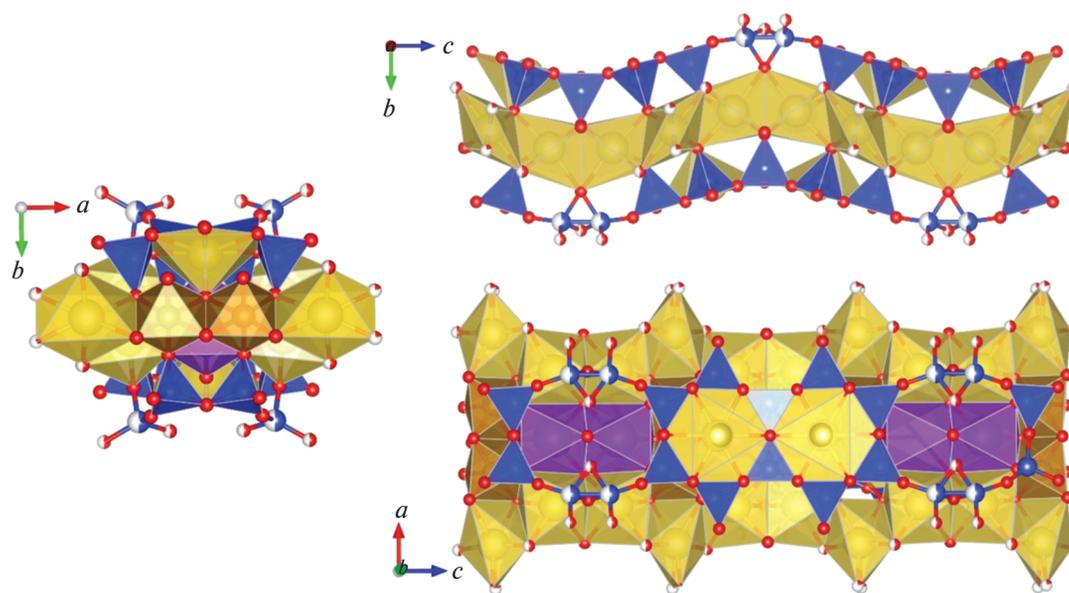


Рис. 4. Проекция на плоскости  $ab$ ,  $bc$  и  $ac$  гофрированных одномерных гетерополиэдрических  $TOT$ -блоков, вытянутых вдоль направления  $[001]$  в структуре тиктаита.

ют деформационным колебаниям Si–O-связей в тетраэдрах [35]. Узкие полосы средней интенсивности с максимумами при 569, 499, 458 и 404  $\text{см}^{-1}$  также отвечают различным деформационным модам колебаний тетраэдрических групп [38]. Слабая полоса при 272  $\text{см}^{-1}$  отнесена к деформационным колебаниям Fe–O в октаэдрах, а поло-

сы при 144 и 78  $\text{см}^{-1}$  отвечают трансляционным колебаниям [39, 40].

В КР-спектре тиктаита также присутствуют полосы, соответствующие различным типам водородсодержащих групп. Наиболее вероятно, что широкая полоса при 3450  $\text{см}^{-1}$  и узкая полоса при 3650  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям O–

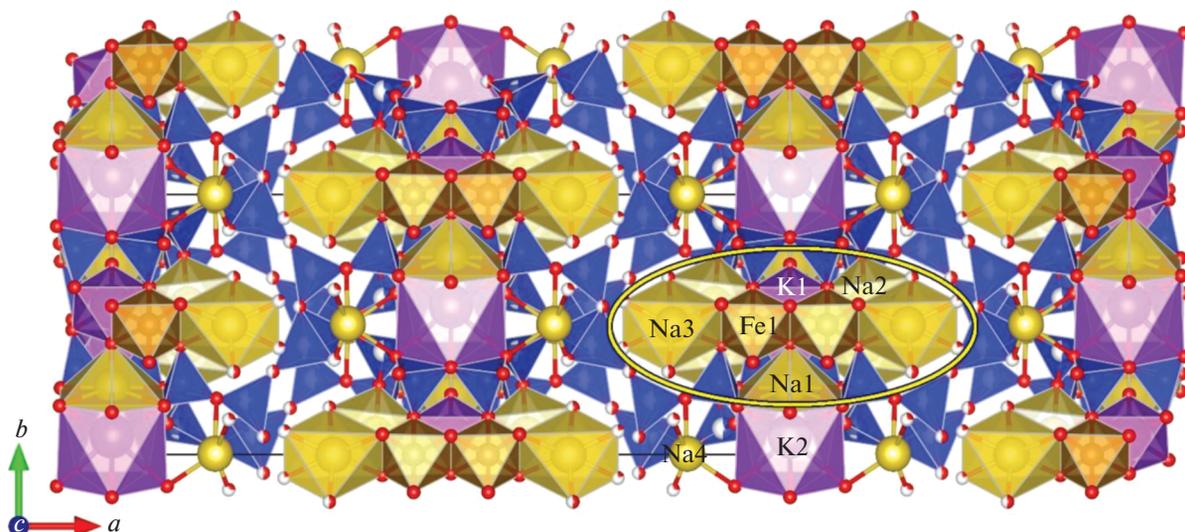


Рис. 5. Общий вид кристаллической структуры тьеттаита в проекции на плоскость  $ab$ . Расположение  $TOT$ -модуля выделено овалом.

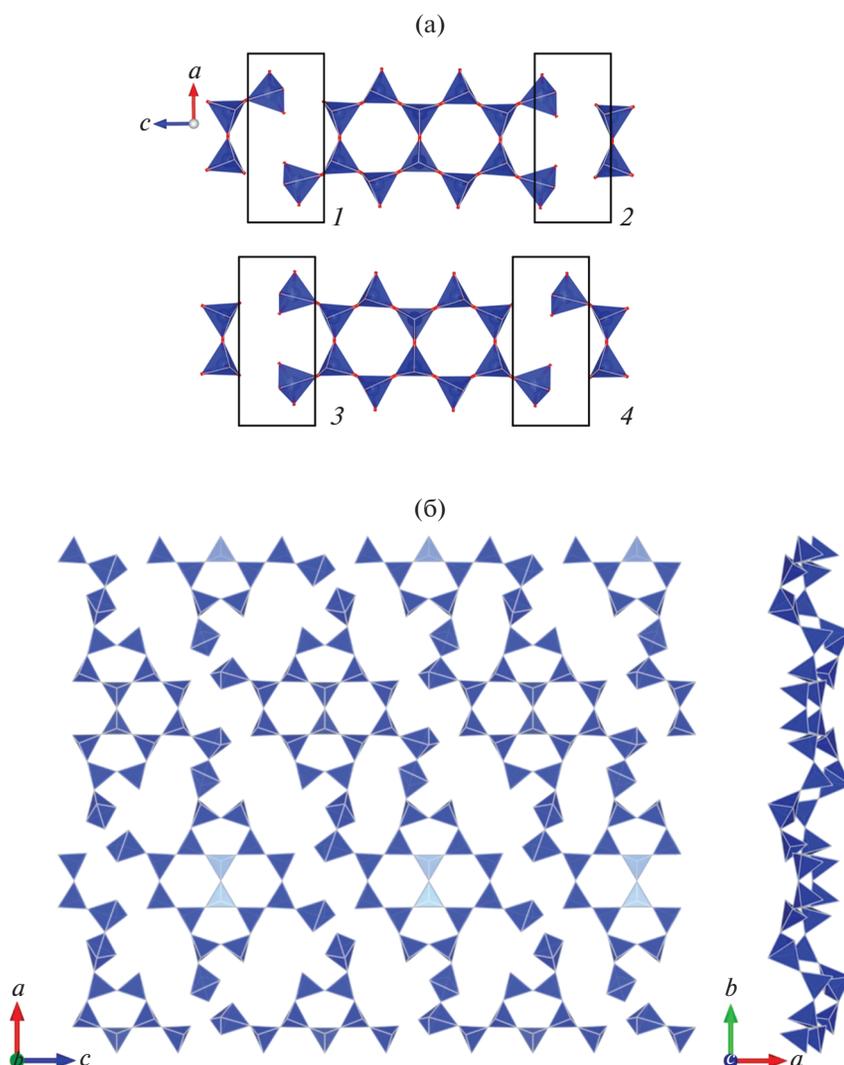
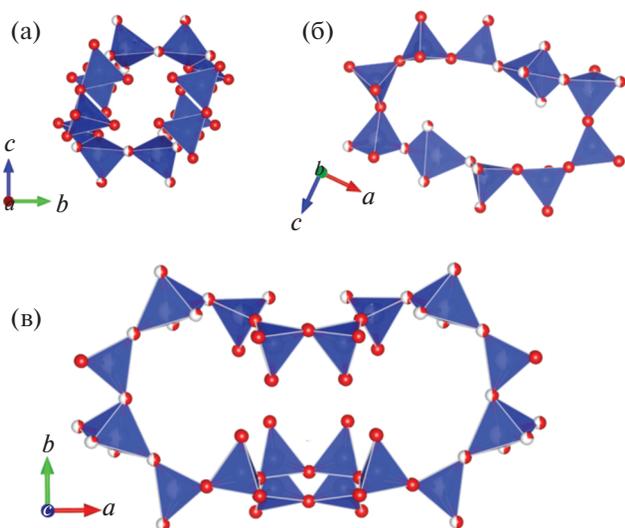


Рис. 6. Возможные варианты реального расположения кремнекислородных тетраэдров: позиции (Si4) в лентах состава  $[Si_{14}O_{39}]^{22-}$  показаны цифрами 1–4, проекция на плоскость  $ac$  (а), в кремнекислородном слое с учетом статистической заселенности позиций Si4, Si5, Si6, проекция на плоскости  $ac$  и  $ab$  (б).



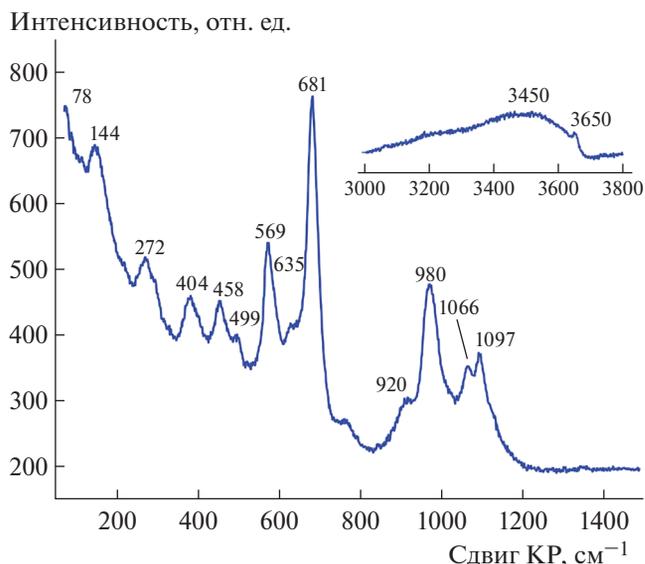
**Рис. 7.** Проекция каналов в структуре тьеттаита: восьмиугольный канал I, тянущийся вдоль [100], с эффективным сечением  $2.46 \times 2.92 \text{ \AA}$  (а); десятиугольный канал II, параллельный направлению [010], с эффективной шириной  $2.61 \times 7.50 \text{ \AA}$  (б);  $\infty$ -образный канал III, состоящий из двух смежных “субканалов” с эффективной шириной  $3.60 \times 3.90 \text{ \AA}$  (в).

H-связей, соответственно, молекул воды и гидроксильных групп [40, 41].

**Сложность кристаллической структуры.** Расчет информационных параметров сложности [42–44] кристаллической структуры тьеттаита без учета заселенностей, но с учетом мнимых атомов водорода [45] привел к следующим значениям: число атомов на приведенную ячейку  $v = 266$ , количество информации на атом и ячейку ( $I_G$  и  $I_{G,\text{total}}$ ) – 5.371 и 1428.705 бит соответственно. Это позволяет отнести тьеттаит к весьма сложным минералам по структуре с количеством информации на ячейку, превышающим 1000 бит [43, 44]. Однако структурная сложность тьеттаита все же почти на порядок ниже сложности структуры недавно охарактеризованного ильмайтита  $\text{Na}_{11}\text{KVaCe}_2\text{Ti}_{12}\text{Si}_{37.5}\text{O}_{94}(\text{OH})_{31} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  [46], который является третьим по сложности минералом, известным на 2020 г. (для него параметр  $I_{G,\text{total}}$  составляет 12684.86 бит на ячейку).

## ВЫВОДЫ

Исследование кристаллической структуры тьеттаита, впервые проведенное для этого минерала, показало его принадлежность к новой группе микропористых соединений. Уточнена формула минерала:  $\text{K}_4\text{Na}_{12}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_{16}\text{O}_{41}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Основу структуры тьеттаита составляют бесконечные одномерные модули состава  $[\text{Si}_{28}\text{Na}_{16}\text{Fe}_4\text{K}_4\text{O}_{110}]^{76-}$ , уложенные в шахматном порядке и объединен-



**Рис. 8.** КР-спектр тьеттаита.

ные в трехмерный каркас общими вершинами  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров. Присутствие в каркасе статистически заселенных позиций кремния позволяет отнести минерал к классу OD-структур и ставит его в один ряд с зоритом, каулситом, чароитом [47] и денисовитом [48]. Анализ трехмерной системы пересекающихся каналов, тянущихся вдоль направлений [100], [010] и [001] и обладающих эффективными сечениями  $2.61 \times 7.50$ ,  $2.46 \times 2.92$  и  $3.60 \times 3.90 \text{ \AA}^2$  соответственно, предполагает наличие у тьеттаита ионообменных свойств. Заполнение каналов катионами с высокой миграционной способностью ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) позволяет предположить, что способность тьеттаита к ионному обмену может быть сопоставима с ионообменными свойствами зорита, ситинакита и иванюкита – Na–T. По информационным параметрам сложности тьеттаит может быть отнесен к минералам с весьма сложной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-29-12039 – КР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и № 18-29-12007 – изучение химического состава тьеттаита).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chukanov N.V., Pekov I.V. // Rev. Mineral Geochem. 2005. V. 57. P. 105.
2. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 205.
3. Oleksienko O., Wolkersdorfer C., Sillanpaa M. // Chem. Eng. J. 2017. V. 317. P. 570.
4. Doustkhah E., Ide Y. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 9957. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06222J>

5. *Ferraris G.* // Minerals as Advanced Materials I. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. P. 236.
6. *Krivovichev S.V.* // Rev. Mineral Geochem. 2005. V. 57. P. 17.
7. *Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А. и др.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1973. Т. 102. № 1. С. 54.
8. *Сандомирский П.А., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 6. С. 1198.
9. *Men'shikov Yu.P., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A. et al.* // Am. Mineral. 2006. V. 91. P. 922.
10. *Меньшиков Ю.П., Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1992. Т. 121. № 1. С. 94.
11. *Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. et al.* // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1450.
12. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O. et al.* // Eur. J. Miner. 2019. V. 31. P. 557.
13. *Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Мерлино С., Пазеро М.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1990. № 119. Вып. 3. С. 76.
14. *Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н.* // Минерал. журн. 1991. Т. 13. № 2. С. 63.
15. *Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Krivovichev S.V. et al.* // Am. Mineral. 2011. V. 96. P. 1624.
16. *Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu. et al.* // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 1525.
17. *Pekov I.V., Chukanov N.V.* // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 145.
18. *Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A. et al.* // Minerals as Advanced Materials II / Ed. Krivovichev S.V. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. P. 229.
19. *Doebelin N., Armbruster T.* // Mater. Res. Bull. 2007. V. 42. P. 113.
20. *Philippou A., Anderson M.W.* // Zeolites 1996. V. 16. P. 98.
21. *Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I.* // React. Funct. Polym. 2000. V. 43. P. 85.
22. *Dadachov M.S., Harrison W.T.A.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 134. № 2. P. 409.
23. *Anthony R.G., Dosch R.G., Gu D., Philip C.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. P. 2702.
24. *Xu H., Navrotsky A., Nyman N., Nenoff N.M.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2004. V. 72. P. 209.
25. *Armaroli T., Busca G., Milella F. et al.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1699.
26. *Miller J.E., Brown N.E.* // Technical Report of Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States). 1997. <https://doi.org/10.2172/469131>
27. *Хомяков А.П., Павлов В.П., Рогачев Д.Л. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1993. Т. 122. № 1. С. 121.
28. Bruker-AXS // APEX2. 2014. Version 2014.11-0. Madison, Wisconsin, USA.
29. *Blessing B.* // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 33.
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
31. *Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г.* // Записки Рос. минерал. о-ва. 2017. Т. 146. № 3. С. 104.
32. Bruker AXS. Topas V 5.0. 2014. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany.
33. *Ferraris G.* // Z. Kristallogr. 2008. B. 223. S. 76.
34. *Sokolova E., Cámara F.* // Mineral. Mag. 2017. V. 81. № 6. P. 1457.
35. *McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 58. P. 3.
36. *Sitarz M., Mozgawa W., Handke M.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 404. P. 193.
37. *Frost R.L., Bouzaid J.M., Martens W.N., Reddy B.J.* // J. Raman Spectr. 2007. V. 38. P. 135.
38. *Kirkpatrick R.J., Yarger J.L., McMilan P.F. et al.* // Adv. Cement Based Mater. 1997. V. 5. P. 93.
39. *Паникоровский Т.Л., Калашикова Г.О., Житова Е.С. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2017. Т. 146. № 2. С. 113.
40. *Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Ya.A. et al.* // Mineral. Petrol. 2018. V. 112. P. 111.
41. *Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Боровикова Е.Ю. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 209.
42. *Krivovichev S.* // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 393.
43. *Krivovichev S.V.* // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 275.
44. *Krivovichev S.V.* // Ang. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654.
45. *Pankova Ya.A., Gorelova L.A., Krivovichev S.V., Pekov I.V.* // Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. P. 277.
46. *Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Cámara F. et al.* // IUCrJ. 2020. V. 7. P. 121.
47. *Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Czank M. et al.* // Mineral. Mag. 2010. V. 74. P. 159.
48. *Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Schowalter M. et al.* // IUCrJ. 2017. V. 4. P. 223.