

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

МИКРОПОРИСТЫЙ ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКИЙ КАРКАС  
НОВОГО ТИПА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ  
ПРИРОДНОГО СУЛЬФАТА ФИЛОКСЕНИТА© 2021 г. Н. В. Зубкова<sup>1,\*</sup>, И. В. Пеков<sup>1</sup>, А. А. Агаханов<sup>2</sup>,  
Д. А. Ксенофонтов<sup>1</sup>, Д. Ю. Пущаровский<sup>1</sup><sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>2</sup> Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия

\*E-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Поступила в редакцию 21.05.2020 г.

После доработки 21.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

На монокристалле методом рентгеноструктурного анализа определена ( $R_1 = 5.67\%$ ) кристаллическая структура нового минерала филоксенита  $(\text{K,Na,Pb})_4(\text{Na,Ca})_2(\text{Mg,Cu})_3(\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Al}_{0.5})(\text{SO}_4)_8$  из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка, Россия). Филоксенит триклинный, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.8410(3)$ ,  $b = 8.9971(3)$ ,  $c = 16.1861(5)$  Å,  $\alpha = 91.927(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.516(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.118(3)^\circ$ ,  $V = 1282.77(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Минерал уникален в структурном отношении. В основе его кристаллической структуры лежит микропористый гетерополиэдрический каркас нового типа, образованный тетраэдрами  $\text{SO}_4$  и октаэдрами  $M(1-4)\text{O}_6$  четырех типов. Его пронизывает трехмерная система каналов, в которых располагаются крупные катионы, занимающие семь разнотипных позиций  $A(1-7)$ . Структурная формула филоксенита ( $Z = 1$ ):  $A^{(2,6)}(\text{K}_{0.90}\text{Na}_{0.07}\text{Pb}_{0.03})_4 A^{(5)}(\text{K}_{0.69}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.03})_2 A^{(7)}(\text{K}_{0.85}\text{Pb}_{0.15})_2 A^{(1)}(\text{Na}_{0.61}\text{Ca}_{0.39})_2 A^{(3)}(\text{Na}_{0.72}\text{Ca}_{0.28}) A^{(4)}(\text{Na}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}) M^{(2)}(\text{Mg}_{0.60}\text{Cu}_{0.40}^{2+})_2 M^{(1)}(\text{Mg}_{0.56}\text{Cu}_{0.44}^{2+})_2 M^{(4)}(\text{Mg}_{0.43}\text{Al}_{0.35}\text{Zn}_{0.22})_2 M^{(3)}(\text{Fe}_{0.42}^{3+}\text{Al}_{0.40}\text{Mg}_{0.18})_2(\text{SO}_4)_{16}$ .

DOI: 10.31857/S0023476121010239

## ВВЕДЕНИЕ

Особое обширное семейство микропористых кристаллических материалов — это оксоли, чьи структуры базируются на гетерополиэдрических каркасах, пронизанных трехмерной системой широких каналов. Возможность перемещения по каналам слабосвязанных компонентов — ионов или молекул — при сохранении каркаса как наиболее стабильного фрагмента структуры обуславливает полезные свойства этих материалов: ионообменные, ситовые, каталитические, электропроводящие и другие. Как правило, такие каркасы образованы кислородными полиэдрами двух типов — тетраэдрами и октаэдрами. Топология гетерополиэдрических каркасов в целом более разнообразна, чем, например, у каркасов чисто тетраэдрических, которые лежат в основе структур “классических” цеолитов, и это делает оксоли с гетерополиэдрическими каркасами весьма перспективными в отношении проявления технологически важных свойств, особенно селективности таких свойств. В связи с этим дан-

ные соединения три десятилетия активно изучаются в структурном аспекте, особое внимание обращается на минералы с гетерополиэдрическими каркасами, разнообразие которых оказалось весьма широким при том, что природные кристаллы зачастую крупнее и совершеннее своих синтетических “родственников”. Среди минералов с октаэдрически-тетраэдрическими каркасами наиболее многообразны титано-, цирконо- и ниобосиликаты, которые в основном рассматриваются как природные прототипы перспективных микропористых материалов [1–3]. Известен ряд природных микропористых фосфатов и арсенатов с каркасообразующими  $\text{Fe}^{3+}$ - и Al-центрированными октаэдрами [4], а недавно в осадочных породах обнаружены алюминибораты подобного строения [5].

В фумарольных эксгальциях вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) авторами открыт минерал класса сульфатов, в основе структуры которого лежит микропористый октаэдрически-тетраэдрический каркас нового типа. Этот минерал

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

$T$ , К	293(2)
Сингония, пр. гр., $Z$	Триклинная, $P\bar{1}$ ; 2
$a, b, c$ , Å	8.8410(3), 8.9971(3), 16.1861(5)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	91.927(3), 94.516(3), 90.118(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1282.77(7)
Размеры кристалла, мм <sup>3</sup>	0.04 × 0.16 × 0.16
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4.318
Дифрактометр	Xcalibur S CCD
Излучение, $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
Тип сканирования	$\omega$
$F_{000}$	1145
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ , град	2.63–28.28
Пределы $h, k, l$	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11,$ $-21 \leq l \leq 21$
Общее число отражений/число усредненных отражений ( $N_2$ )/ $R_{\text{ср}}$ /число независимых отражений ( $N_1$ ) ( $I > 2\sigma(I)$ )	24634/6358/0.0498/5367
Метод уточнения	МНК по $F^2$
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) +$ $+(0.0432P)^2 + 6.1877P]$
$S$	1.093
$R_1/wR_1$	0.0567/0.1218
$R_2/wR_2$	0.0697/0.1288
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-1.14/2.52

имеет многокомпонентный, необычно сложный для природных сульфатов химический состав и характеризуется существенным содержанием изоморфных примесей в девяти из одиннадцати кристаллографически независимых позиций катионов металлов, благодаря чему получил название филоксенит – от древнегреческих слов φίλος – друг и ξένος – гость. Упрощенная формула филоксенита –  $(K, Na, Pb)_4(Na, Ca)_2(Mg, Cu)_3(Fe_{0.5}^{3+} Al_{0.5})(SO_4)_8$ . Его подробное минералогическое описание дано в [6], а в настоящей работе охарактеризованы кристаллическая структура и кристаллохимические особенности этого необычного сульфата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Филоксенит установлен в возгонах знаменитой своим минеральным разнообразием fumaroly Ядовитой, расположенной в привершинной части Второго шлакового конуса Северного про-

рыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. и остающейся активной по сей день. Новый минерал обнаружен в зоне с температурой около 250°C, это позволяет считать, что температура его кристаллизации была не ниже. Филоксенит образует прозрачные бесцветные или бледно-желтоватые табличатые кристаллы до 0.3 × 0.6 мм. Его средний химический состав, определенный электронно-зондовым методом, таков: Na<sub>2</sub>O 4.67, K<sub>2</sub>O 13.34, Rb<sub>2</sub>O 0.13, CaO 2.84, PbO 4.54, MgO 6.37, MnO 0.20, CuO 5.40, ZnO 1.48, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.40, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.29, SO<sub>3</sub> 54.62 мас. %, сумма 100.28 мас. %. Он отвечает следующей эмпирической формуле, рассчитанной на 32 атома O:  $(K_{3.30}Na_{1.76}Ca_{0.59}Pb_{0.24}Rb_{0.02})_{\Sigma 5.91}(Mg_{1.84}Cu_{0.79}Al_{0.78}Fe_{0.48}^{3+}Zn_{0.21}Mn_{0.03})_{\Sigma 4.13}S_{7.96}O_{32}$ .

Структурное исследование нового минерала проведено на монокристалле. Экспериментальный набор интенсивностей получен при комнатной температуре в полной сфере обратного пространства с использованием дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенного двухкоординатным CCD-детектором. Обработку эксперимента проводили с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.37.35 [7]. Структура определена прямыми методами и уточнена с использованием комплекса программ SHELX [8] до заключительного  $R = 5.67\%$  для 5367 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$ . Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры филоксенита приведены в табл. 1, координаты атомов, параметры атомных смещений, заселенность позиций и результаты расчета баланса валентных усилий (параметры взяты в [9]) приведены в табл. 2, межатомные расстояния – в табл. 3.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Филоксенит представляет новый, уникальный структурный тип. В кристаллической структуре этого минерала (рис. 1) выделяются одиннадцать кристаллографически неэквивалентных позиций катионов металлов ( $Me$ ): семь позиций крупных катионов  $A$  (K, Na, Ca и Pb<sup>2+</sup>) и четыре октаэдрически координированных позиции катионов среднего размера  $M$  (Mg, Cu<sup>2+</sup>, Zn, Fe<sup>3+</sup> и Al). Распределение катионов по позициям выполнено с учетом электронно-зондовых данных и основано на уточненном электронном содержании позиций ( $e_{ref}$ ) вкпе с результатами анализа межатомных расстояний  $Me-O$  и расчета баланса валентных усилий для всех позиций (табл. 2).

Октаэдры  $M(1)O_6$  и  $M(2)O_6$  заполнены Mg и Cu<sup>2+</sup> с небольшим доминированием магния и характеризуются некоторым  $[4 + 2]$  искажением в результате воздействия эффекта Яна–Теллера,

**Таблица 2.** Координаты атомов, параметры атомных смещений ( $U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2$ ), кратность позиций ( $Q$ ), заселенность позиций (s.o.f.) и результаты расчета баланса валентных усилий (BVS) в структуре филоксенита

Позиция	x	y	z	$U_{\text{эКВ}}$	$Q$	s.o.f.	BVS
A(1)	0.74349(15)	0.48751(15)	0.24774(8)	0.0164(6)	2	Na <sub>0.613(13)</sub> Ca <sub>0.387(13)</sub>	1.44
A(2)*	0.31375(15)	0.69733(14)	0.51769(8)	0.0374(3)	2	K <sub>0.90</sub> Na <sub>0.07</sub> Pb <sub>0.03</sub>	0.94
A(3)	0.0	0.0	0.5	0.0185(9)	1	Na <sub>0.720(18)</sub> Ca <sub>0.280(18)</sub>	1.28
A(4)	0.5	0.0	0.0	0.0230(10)	1	Na <sub>0.808(19)</sub> Ca <sub>0.192(19)</sub>	1.30
A(5)*	0.84173(18)	0.68828(19)	0.03522(9)	0.0465(4)	2	K <sub>0.69</sub> Na <sub>0.28</sub> Pb <sub>0.03</sub>	1.11
A(6)*	0.0727(2)	0.80671(18)	0.27360(9)	0.0540(4)	2	K <sub>0.90</sub> Na <sub>0.07</sub> Pb <sub>0.03</sub>	0.92
A(7)	0.42652(8)	0.18785(8)	0.23443(4)	0.0261(3)	2	K <sub>0.8457(15)</sub> Pb <sub>0.1543(15)</sub>	1.36
M(1)	0.12017(10)	0.36790(10)	0.37236(6)	0.0131(3)	2	Mg <sub>0.555(5)</sub> Cu <sub>0.445(5)</sub>	2.24
M(2)	-0.14364(11)	0.10406(10)	0.11773(6)	0.0153(3)	2	Mg <sub>0.596(5)</sub> Cu <sub>0.404(5)</sub>	2.02
M(3)*	0.34873(11)	0.60822(11)	0.11890(6)	0.0132(2)	2	Fe <sub>0.42</sub> Al <sub>0.40</sub> Mg <sub>0.18</sub>	2.93
M(4)*	0.61708(12)	0.86883(12)	0.37359(7)	0.0127(2)	2	Mg <sub>0.43</sub> Al <sub>0.35</sub> Zn <sub>0.22</sub>	2.55
S(1)	0.16333(13)	-0.09426(14)	0.09410(8)	0.0172(3)	2	S <sub>1.00</sub>	6.16
S(2)	0.62506(13)	0.83870(13)	0.17200(7)	0.0128(2)	2	S <sub>1.00</sub>	6.13
S(3)	0.58310(13)	0.34871(13)	0.07630(7)	0.0129(2)	2	S <sub>1.00</sub>	6.04
S(4)	0.89258(13)	0.63800(12)	0.41843(7)	0.0123(2)	2	S <sub>1.00</sub>	6.04
S(5)	0.84717(13)	0.13263(12)	0.32682(7)	0.0128(2)	2	S <sub>1.00</sub>	6.07
S(6)	0.34000(13)	0.09189(12)	0.42164(7)	0.0125(2)	2	S <sub>1.00</sub>	6.18
S(7)	0.07582(14)	0.38707(14)	0.15826(8)	0.0183(3)	2	S <sub>1.00</sub>	6.14
S(8)	0.39482(15)	0.58341(14)	0.32308(8)	0.0204(3)	2	S <sub>1.00</sub>	6.27
O(1)	0.2675(4)	0.5354(4)	0.3672(2)	0.0249(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.21
O(2)	0.4510(4)	0.7185(4)	0.3671(2)	0.0258(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.15
O(3)	0.1768(4)	-0.2561(4)	0.1085(2)	0.0242(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.14
O(4)	0.0138(4)	0.2602(4)	0.1059(3)	0.0277(9)	2	O <sub>1.00</sub>	2.08
O(5)	-0.0360(5)	0.5013(4)	0.1690(3)	0.0310(9)	2	O <sub>1.00</sub>	2.00
O(6)	-0.0006(4)	-0.0653(4)	0.0920(2)	0.0258(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.12
O(7)	0.5085(5)	0.4723(5)	0.3146(3)	0.0326(10)	2	O <sub>1.00</sub>	2.04
O(8)	0.2029(4)	0.4435(4)	0.1139(3)	0.0318(10)	2	O <sub>1.00</sub>	2.20
O(9)	0.3311(5)	0.6276(5)	0.2390(3)	0.0345(10)	2	O <sub>1.00</sub>	2.03
O(10)	0.2405(5)	-0.0126(5)	0.1633(3)	0.0424(11)	2	O <sub>1.00</sub>	2.00
O(11)	0.2256(5)	-0.0633(5)	0.0155(3)	0.0401(11)	2	O <sub>1.00</sub>	1.94
O(12)	0.1354(6)	0.3353(5)	0.2393(3)	0.0444(12)	2	O <sub>1.00</sub>	1.93
O(13)	0.1587(4)	0.4189(4)	0.5054(2)	0.0247(8)	2	O <sub>1.00</sub>	1.96
O(14)	0.4746(4)	0.0394(4)	0.3825(2)	0.0256(9)	2	O <sub>1.00</sub>	2.18
O(15)	0.9005(4)	0.0710(4)	0.2498(2)	0.0259(8)	2	O <sub>1.00</sub>	1.96
O(16)	0.7436(4)	0.7290(4)	0.1846(2)	0.0271(9)	2	O <sub>1.00</sub>	2.09
O(17)	0.5821(4)	0.9012(4)	0.2517(2)	0.0216(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.07
O(18)	0.2296(4)	-0.0252(4)	0.4275(3)	0.0317(10)	2	O <sub>1.00</sub>	1.99
O(19)	0.4626(4)	0.2438(4)	0.0498(2)	0.0195(7)	2	O <sub>1.00</sub>	2.01
O(20)	0.6099(5)	0.8472(5)	0.4946(2)	0.0343(10)	2	O <sub>1.00</sub>	2.01
O(21)	0.6749(4)	0.9597(4)	0.1215(2)	0.0242(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.11

Таблица 2. Окончание

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экви}}$	<i>Q</i>	s.o.f.	BVS
O(22)	0.7635(4)	0.7003(4)	0.3659(2)	0.0221(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.02
O(23)	0.7022(4)	0.2769(4)	0.1302(2)	0.0218(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.00
O(24)	0.7272(4)	0.2404(4)	0.3103(2)	0.0213(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.03
O(25)	0.7935(4)	0.0120(4)	0.3783(2)	0.0226(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.02
O(26)	0.0113(4)	0.7486(4)	0.4354(2)	0.0214(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.04
O(27)	-0.0544(4)	0.5134(4)	0.3651(2)	0.0222(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.05
O(28)	0.5242(4)	0.4698(4)	0.1301(2)	0.0201(7)	2	O <sub>1.00</sub>	2.08
O(29)	-0.0271(4)	0.2018(4)	0.3802(2)	0.0234(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.07
O(30)	0.2827(4)	0.2158(4)	0.3718(2)	0.0233(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.22
O(31)	0.4899(4)	0.7740(4)	0.1244(2)	0.0211(8)	2	O <sub>1.00</sub>	2.06
O(32)	0.6507(4)	0.4162(4)	0.0065(2)	0.0187(7)	2	O <sub>1.00</sub>	2.02

\*Заселенность позиций получена на основании уточнения электронного содержания позиций, анализа межатомных расстояний, расчета баланса валентных усилий и с учетом данных химического состава.

характерного для октаэдров, центрированных  $\text{Cu}^{2+}$ . Самый малообъемный октаэдр  $M(3)\text{O}_6$  заселен в основном катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}$  приблизительно в равных количествах; в нем также зафиксирована незначительная примесь  $\text{Mg}$ . В позиции  $M(4)$  находятся  $\text{Mg}$  (преобладает),  $\text{Al}$  и  $\text{Zn}$ .

Октаэдры  $M(1-4)\text{O}_6$  и тетраэдры  $\text{SO}_4$ , объединяясь между собой по кислородным вершинам, формируют в структуре филоксенита гетерополиэдрический каркас ранее неизвестного типа (рис. 2). Все октаэдры в этом каркасе одиночные, изолированные друг от друга, и у каждого из них все шесть вершин поделены с сульфатными

тетраэдрами с образованием кислородных мостиков  $M-O-S$ . У каждого из тетраэдров  $\text{SO}_4$  три O-вершины поделены с  $M$ -октаэдрами, а четвертая является “висячей”, будучи координированной только крупными катионами  $A$ . Таким образом, основу структуры филоксенита составляет отрицательно заряженный разорванный гетерополиэдрический (тетраэдрически-октаэдрический) каркас  $[M_4(\text{SO}_4)_8]^{7-}$ . Этот каркас является микропористым: его пронизывает трехмерная система достаточно широких (приблизительно 4.5 Å в поперечнике) каналов. Каналы, протягивающиеся вдоль направлений  $[101]$ ,  $[011]$  и  $[110]$ , показаны на рис. 2а, 2б и 2в соответственно.

В этих каналах каркаса располагаются крупные катионы  $A$  (рис. 1). Три из семи  $A$ -позиций –  $A(1)$ ,  $A(3)$  и  $A(4)$  – Na-доминантные с ощутимой примесью Ca. Оставшиеся четыре  $A$ -позиции являются K-доминантными, причем в позиции  $A(2)$ ,  $A(5)$  и  $A(6)$  входят небольшие примеси Na и Pb, а в позиции  $A(7)$  K замещается только Pb.

Кристаллохимическая формула филоксенита выглядит следующим образом ( $Z = 1$ ):  
 $A^{(2,6)}(\text{K}_{0.90}\text{Na}_{0.07}\text{Pb}_{0.03})_4 A^{(5)}(\text{K}_{0.69}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.03})_2 A^{(7)}(\text{K}_{0.85}\text{Pb}_{0.15})_2$   
 $A^{(1)}(\text{Na}_{0.61}\text{Ca}_{0.39})_2 A^{(3)}(\text{Na}_{0.72}\text{Ca}_{0.28}) A^{(4)}(\text{Na}_{0.81}\text{Ca}_{0.19})$   
 $M^{(2)}(\text{Mg}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})_2 M^{(1)}(\text{Mg}_{0.56}\text{Cu}_{0.44})_2 M^{(4)}(\text{Mg}_{0.43}\text{Al}_{0.35}\text{Zn}_{0.22})_2$   
 $M^{(3)}(\text{Fe}_{0.42}^{3+}\text{Al}_{0.40}\text{Mg}_{0.18})_2 (\text{SO}_4)_{16}$ .

Поскольку в основе структуры филоксенита лежит микропористый гетерополиэдрический каркас с трехмерной системой достаточно широких каналов, можно предположить наличие полезных свойств у этого минерала и гипотетических структурно родственных ему сульфатов. Например, если в  $A$ -позициях возникают

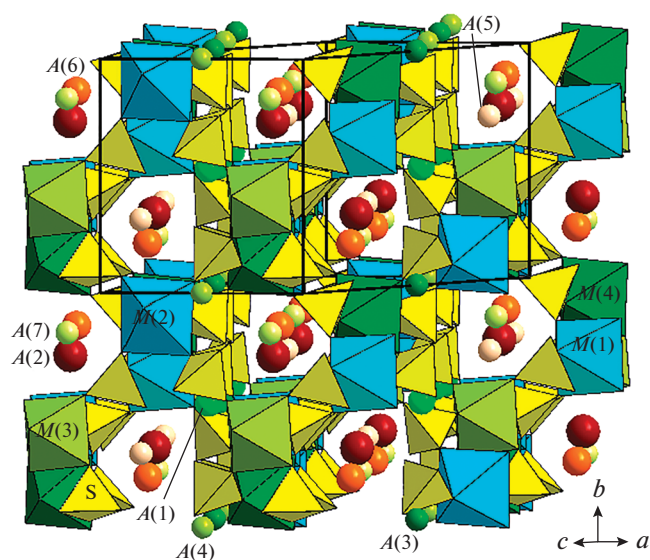


Рис. 1. Кристаллическая структура филоксенита. Обозначения позиций соответствуют табл. 2.

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в структуре филоксенита

<i>M</i> (1)–O(30)	1.987(4)	<i>M</i> (3)–O(31)	1.938(4)	S(1)–O(10)	1.443(4)
–O(29)	1.994(4)	–O(3)	1.953(4)	–O(11)	1.460(4)
–O(1)	1.998(4)	–O(8)	1.958(4)	–O(6)	1.471(4)
–O(27)	2.025(4)	–O(9)	1.964(4)	–O(3)	1.485(4)
–O(12)	2.179(5)	–O(28)	1.992(4)	⟨S(1)–O⟩	1.465
–O(13)	2.186(4)	–O(32)	2.035(4)	S(2)–O(16)	1.448(4)
<i>M</i> (2)–O(4)	2.000(4)	<i>M</i> (4)–O(20)	1.981(4)	–O(17)	1.467(4)
–O(6)	2.035(4)	–O(2)	1.988(4)	–O(21)	1.471(4)
–O(21)	2.068(4)	–O(14)	1.996(4)	–O(31)	1.478(4)
–O(23)	2.085(4)	–O(22)	2.003(4)	⟨S(1)–O⟩	1.466
–O(15)	2.173(4)	–O(17)	2.005(4)	S(3)–O(19)	1.451(4)
–O(11)	2.239(5)	–O(25)	2.017(4)	–O(32)	1.467(3)
<i>A</i> (1)–O(5)	2.417(4)	<i>A</i> (5)–O(16)	2.647(4)	–O(23)	1.478(4)
–O(7)	2.423(4)	–O(8)	2.653(5)	–O(28)	1.492(4)
–O(16)	2.432(4)	–O(6)	2.712(4)	⟨S(1)–O⟩	1.472
–O(24)	2.482(4)	–O(4)	2.756(4)	S(4)–O(26)	1.449(4)
–O(27)	2.508(4)	–O(5)	2.928(5)	–O(13)	1.456(4)
–O(28)	2.609(4)	–O(32)	2.974(4)	–O(22)	1.490(4)
–O(23)	2.643(4)	–O(19)	2.998(4)	–O(27)	1.491(4)
–O(22)	2.656(4)	–O(3)	3.135(4)	⟨S(1)–O⟩	1.472
<i>A</i> (2)–O(1)	2.798(4)	–O(21)	3.194(4)	S(5)–O(24)	1.454(3)
–O(2)	2.818(4)	<i>A</i> (6)–O(26)	2.783(4)	–O(15)	1.460(4)
–O(13)	2.846(4)	–O(15)	2.847(4)	–O(29)	1.476(4)
–O(24)	2.872(4)	–O(9)	2.879(5)	–O(25)	1.489(4)
–O(26)	2.936(4)	–O(3)	2.932(4)	⟨S(1)–O⟩	1.470
–O(20)	2.998(5)	–O(10)	2.938(5)	S(6)–O(18)	1.445(4)
–O(18)	3.000(4)	–O(18)	3.100(5)	–O(14)	1.463(4)
–O(25)	3.246(4)	–O(16)	3.208(4)	–O(30)	1.466(4)
–O(29)	3.248(4)	–O(6)	3.211(4)	–O(20)	1.479(4)
–O(14)	3.312(4)	–O(5)	3.280(5)	⟨S(1)–O⟩	1.463
<i>A</i> (3)–O(18)	2.431(4) × 2	–O(27)	3.306(4)	S(7)–O(5)	1.443(4)
–O(26)	2.465(4) × 2	–O(1)	3.328(4)	–O(12)	1.465(4)
–O(25)	2.583(4) × 2	–O(22)	3.370(4)	–O(4)	1.477(4)
–O(29)	2.699(4) × 2	<i>A</i> (7)–O(10)	2.614(4)	–O(8)	1.478(4)
<i>A</i> (4)–O(19)	2.345(3) × 2	–O(30)	2.652(4)	⟨S(1)–O⟩	1.466
–O(21)	2.441(4) × 2	–O(14)	2.787(4)	S(8)–O(7)	1.430(4)
–O(11)	2.524(4) × 2	–O(24)	2.871(4)	–O(1)	1.452(4)
–O(31)	2.915(4) × 2	–O(7)	2.895(4)	–O(2)	1.455(4)
		–O(12)	2.904(5)	–O(9)	1.498(4)
		–O(17)	2.936(4)	⟨S(1)–O⟩	1.459
		–O(19)	3.088(4)		
		–O(23)	3.187(4)		
		–O(28)	3.247(4)		

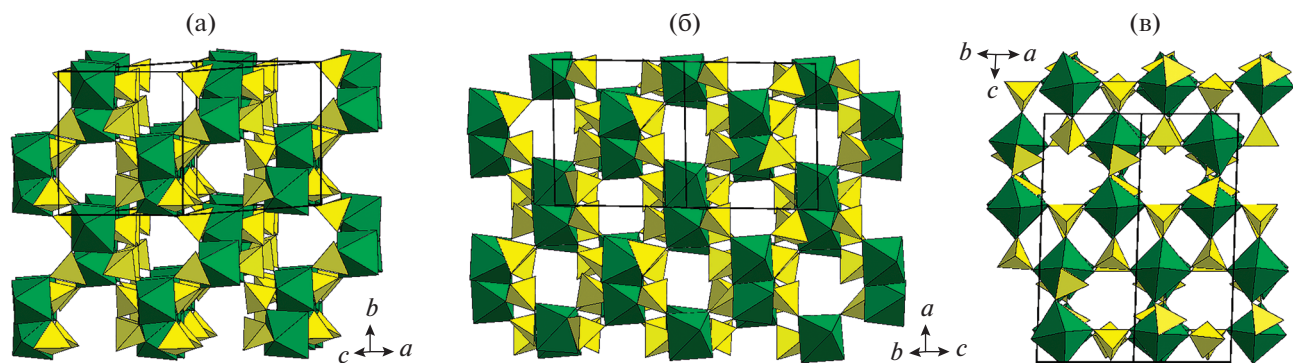


Рис. 2. Гетерополиэдрический разорванный каркас в структуре филосенита, показанный в трех проекциях: [101] (а), [011] (б) и [110] (в), демонстрирующих трехмерную систему широких каналов. Октаэдры  $MO_6$  показаны без разделения на  $M(1-4)$ .

вакансионные дефекты, то такой кристалл может быть перспективен с точки зрения ионной проводимости.

Структуру филосенита можно также описать как построенную из зигзагообразных “цепочек”, состоящих из октаэдров  $MO_6$  и тетраэдров  $SO_4$ . Цепочки, протягивающиеся в разных направлениях, включают в себя разные комбинации октаэдров  $M(1)$ ,  $M(2)$ ,  $M(3)$  и  $M(4)$ . В качестве примера на рис. За приведена цепочка, вытянутая вдоль [101], в которой принимают участие  $M$ -октаэдры всех четырех сортов.

Топологически схожие металл-сульфатные полиэдрические цепочки, в которых, однако, принимают участие не октаэдры, а пентагональные бипирамиды  $UO_7$ , зафиксированы в ритвельдите  $Fe(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)_5$  [10] (рис. 3б), бобкуките  $Na(H_2O)_2Al(H_2O)_6[(UO_2)_2(SO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 8H_2O$  [11], оппенгеймерите  $Na_2(H_2O)_2[(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)]$  [12], сворностите  $K_2Mg[(UO_2)(SO_4)_2] \cdot 8H_2O$  [13], а также в ряде синтетических соединений.

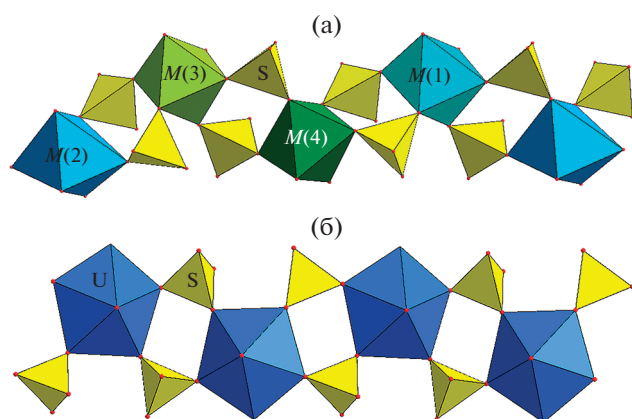


Рис. 3. Гетерополиэдрические цепочки в структурах филосенита (а) и ритвельдита (по данным [10]) (б).

Филосенит имеет некоторое структурное родство с кубическим (пр. гр.  $P2_13$ ) сульфатом лангбейнитом  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  [14]: мотивы расположения катионов  $Me$  у этих минералов схожи (рис. 4). Вместе с тем структура лангбейнита содержит каркас, в котором все кислородные вершины являются мостиковыми. В отличие от нее в структуре филосенита присутствует разорванный каркас, содержащий, в том числе, концевые (“висячие”) О-вершины. Формализованная структурная формула филосенита, согласно [15], должна быть представлена в виде  $A_{12}^{[8,9,10,12]3} \infty [M^c S_2^t O_8]_8$ , где в в первых квадратных скобках даны координационные числа  $A$ -катионов,  $\infty$  обозначает наличие трехмерного каркаса, в котором принимают участие октаэдрически координированные  $M$ -катионы ( $M^c$ ), тетраэдрически координированные S-атомы ( $S^t$ )

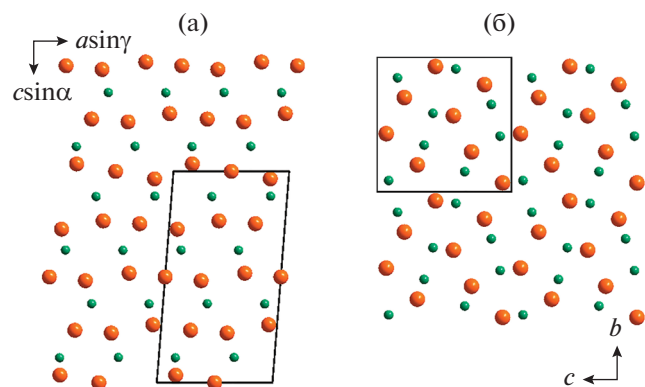


Рис. 4. Распределение катионов  $Me$  в структуре филосенита (а) и лангбейнита (по данным [14]) (б). Позиции катионов  $A$  в филосените и  $K$  в лангбейните показаны крупными шариками, позиции катионов  $M$  в филосените и  $Mg$  в лангбейните — мелкими шариками.

и атомы кислорода, заключенные во вторые квадратные скобки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пуцаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
2. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 227.
3. Chukanov N.V., Pekov I.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57: Micro- and mesoporous mineral phases / Eds. Ferraris G., Merlino S. P. 105.
4. Krivovichev S.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57: Micro- and mesoporous mineral phases / Eds. Ferraris G., Merlino S. P. 17.
5. Pekov I.V., Zubkova N.V., Chaikovskiy I.I. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 4. P. 301.
6. Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V. et al. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2020. № 4 (в печати).
7. Agilent Technologies, CrysAlisPro Software system, version 1.171.37.35, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK (2014).
8. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
9. Brese N.E., O'Keeffe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
10. Kampf A.R., Sejkora J., Witzke T. et al. // J. Geosci. 2017. V. 62. P. 107.
11. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J. // Mineral. Mag. 2015. V. 79. P. 695.
12. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V. et al. // Mineral. Mag. 2015. V. 79. P. 1123.
13. Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A.V. et al. // J. Geosci. 2015. V. 60. P. 113.
14. Mereiter K. // Neues Jb. Mineral. Mt. 1979. P. 182.
15. Pushcharovsky D.Y., Lima-de-Faria J., Rastsvetaeva R.K. // Z. Kristallogr. Cryst. Mat. 1998. B. 213. S. 141.