

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ
ЭВДИАЛИТА. III. МОДУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА К-АНАЛОГА
ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО ЛАБИРИНТИТА© 2019 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, К. А. Викторова¹, С. М. Аксёнов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 30.05.2018 г.

После доработки 30.05.2018 г.

Принята к публикации 04.06.2018 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура нового модулярного минерала группы эвдиалита из Хибинского массива – высококалиевого аналога лабиринтита. Параметры тригональной ячейки: $a = 14.2167(6)$, $c = 60.798(3)$ Å, $V = 10641.8(1)$ Å³. пр. гр. $R\bar{3}m$. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расхожимости $R = 5.0\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием $1321F > 3\sigma(F)$. Идеализированная формула минерала ($Z = 3$): $\text{Na}_{30}\text{K}_5\text{Fe}_3\text{Ca}_{12}\text{Zr}_6\text{Si}_{52}\text{O}_{144}(\text{OH}, \text{O}, \text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$. Обсуждаются проблемы центросимметричности модулярных представителей группы и изоморфизма в $M2$ -позициях аллуайвитового модуля.

DOI: 10.1134/S0023476119020231

ВВЕДЕНИЕ

Группа цирконосиликата эвдиалита охватывает свыше 30 минеральных видов и разновидностей. Наиболее распространены в группе виды с относительно слабо упорядоченной структурой, описываемой гексагональной решеткой с параметрами $a \sim 14$, $c \sim 30$ Å. Процессы упорядочения катионов, которые могут затрагивать практически все позиции, внутрикаркасные и каркасные (кроме Si-позиций кремнекислородных колец), реализуются как по “горизонтали” (в слоях, перпендикулярных оси третьего порядка), так и вдоль оси. В последнем случае образуются сверхструктуры в ряде минералов с кратно увеличенным периодом c . А.П. Хомяков открыл в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах целое семейство “мегаэвдиалитов”. Образование этих минералов с предельно упорядоченными кристаллическими структурами в ультраагпаитовых породах Хибин и Ловозера он объясняет “спецификой пересыщенных щелочами и летучими низковязких расплавов-растворов, которые обеспечивают существенное снижение температуры и расширение временного интервала кристаллизации, стимулируя формирование дальнего порядка атомов” [1].

Эти уникальные представители минерального мира характеризуются объемом элементарной ячейки ~ 11000 Å³, имеющей форму параллелепипеда с высотой, почти в 4.5 раза превышающей

ребро основания и содержащей около 1000 атомов.

Гетерогенный каркас в этих минералах аналогичен каркасам в структурах других представителей группы эвдиалита и представлен трех- и девятичленными кремнекислородными кольцами и шестичленными кольцами из (Ca,O)-октаэдров, все кольца объединены дискретными (Zr,O)-октаэдрами. В полостях каркаса размещаются щелочные, щелочноземельные катионы, а также примесные катионы переходных металлов и крупные дополнительные анионы.

От обычных слабоупорядоченных высокоупорядоченные эвдиалиты отличаются усложненной последовательностью чередования структурных слоев: $(TZTM)(T^*Z^*T^*M^*)\dots$, где круглыми скобками объединены неэквивалентные четырехслойные модули в пакет толщиной ~ 20 Å, который трижды размножается со смещением по закону R -решетки, образуя структуру из 24 слоев с параметром $c \sim 60$ Å. Модулярный подход позволил описать сложные 24-слойные минералы как состоящие из фрагментов “простых” [2]. Разделение структуры на модули и проведение границ между ними носит условный характер.

Каждый модуль имеет свой состав, соответствующий составу какого-либо известного или потенциально нового “простого” эвдиалита. Наиболее часто прототипами становятся собственно эвдиалит [3], кентбруксит [4] и аллуайвит [5]. Конечно, можно говорить лишь об основных чертах соот-

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

Идеализированная формула	$\text{Na}_{30}\text{K}_5\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{Si}_{52}\text{O}_{144}(\text{OH},\text{O},\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$
$a, c, \text{Å}$	14.2167(6), 60.798(3)
$V, \text{Å}^3$	10641.8(1)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}m, 3$
$D_x, \text{г/см}^3$	2.850
Размеры кристалла, мм	$0.2 \times 0.2 \times 0.3$
Дифрактометр	Smart 1000 CCD
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha; 0.71073$
Тип сканирования	ω
Пределы h, k, l	$-19 < h < 20, -18 < k < 19, -84 < l < 84$
$(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	0.704
Число отражений: измеренных/независимых $c F > 3\sigma F; R_{\text{вср}}, \%$	11923/1321; 2.3
Метод уточнения	МНК по F
$R, \%$	5.0
Программы	AREN [7]

ветствия этих модулей известным структурам-прототипам, а не их абсолютном тождестве.

В настоящей работе исследована кристаллическая структура эвдиалита с удвоенной ячейкой и пр. гр. $R\bar{3}m$ – высококалийевого аналога центросимметричного лабиринтита (далее для краткости “К-лабиринтит”).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К-аналог лабиринтита найден А.П. Хомяковым на г. Расвумчорр в Хибинском массиве (Кольский п-ов) и описан как образец № 3765. Эмпирическая формула, рассчитанная по результатам микронзондового анализа на сумму анионов 153, имеет вид ($Z = 3$): $\text{Na}_{30.01}\text{Ca}_{11.66}\text{K}_{4.64}\text{Sr}_{0.72}\text{Y}_{0.09}\text{Ba}_{0.04}\text{Fe}_{2.55}\text{Mn}_{0.47}\text{Zr}_{5.53}\text{Ti}_{0.37}\text{Nb}_{0.07}\text{Hf}_{0.025}\text{Si}_{51.76}\text{Cl}_{3.4}n\text{H}_2\text{O}$. Плотность, вычисленная с учетом вероятного содержания воды, равна 2.850 г/см^3 .

Параметры элементарной ячейки, данные эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1. С учетом недостаточного количества дифракционных отражений кристаллическую структуру К-лабиринтита определяли в рамках пр. гр. $R\bar{3}m$, а в качестве стартового набора использовали координаты каркасных атомов центросимметричного лабиринтита [6]. Остальные

позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Ряд позиций уточняли с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [7]. Координаты позиций, эквивалентные параметры атомных смещений, кратность и заселенность позиций представлены в табл. 2, характеристики координационных полиэдров – в табл. 3.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Минерал в целом изоструктурен другим 24-слойным представителям группы эвдиалита (рис. 1), но отличается от них индивидуальным составом и строением ряда ключевых позиций.

Полученная в результате исследования сбалансированная по зарядам и в хорошем согласии с эмпирической формулой кристаллохимическая формула минерала ($Z = 3$) отражает основные особенности распределения состава по позициям его структуры: $(\text{Na}_{29.5}\text{Sr}_{0.44}\text{Ba}_{0.06})\text{Ca}_6(\text{Ca}_{5.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Y}_{0.1})[\text{Na}_{0.52}^{\text{IV}}][\text{K}_{4.64}^{\text{VII}}][\text{Fe}_{2.22}^{\text{IV}}][(\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.3})^{\text{V}}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_{0.78}](\text{Zr}_{5.64}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.06})[\text{Si}_{51.7}\text{O}_{144}(\text{OH},\text{O})_{3.7}]\text{Cl}_{3.24}(\text{H}_2\text{O})_{0.76}$, где состав в квадратных скобках отвечает ключевым фрагментам структуры, а римскими цифрами обозначены координационные числа катионов в $M2$ -позициях. Идеализированная формула минерала имеет вид ($Z = 3$): $\text{Na}_{30}\text{K}_5\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{Si}_{52}\text{O}_{144}(\text{OH},\text{O},\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$.

Одна из ключевых позиций ($M2$) находится в центре плоского квадрата, образуемого параллельными ребрами кальциевых октаэдров соседних шестичленных колец. При различных изоморфных замещениях эта позиция может быть сдвинута из центра квадрата, и тогда ее координация дополняется до квадратной пирамиды (или октаэдра) гидроксильными группами или молекулами воды.

$M2$ -фрагмент в эвдиалитовом модуле в структуре К-лабиринтита (рис. 2а) характеризуется присутствием Fe в центре квадрата и двух пятивершинников по обе стороны от него, занятых атомами Mn и Fe (суммарно 0.78 атома с преобладанием Mn). Расстояние катион–анион в квадрате составляет $2.058 \text{ Å} \times 4$, а в $M2.2b$ -квадратных пирамидах ($1.8, 2.10 \times 2, 2.27 \text{ Å} \times 2$). Все три полиэдра реализуются статистически, одновременное их присутствие невозможно из-за укороченных расстояний между ними (расстояние $M2.2a$ – $M2.2b = 0.74(2)$, $M2.2b$ – $M2.2b = 1.48 \text{ Å}$).

В аллуайвитовом модуле К-лабиринтита позиция $M2$ также расщеплена на три: одна в центре квадрата $M2.1a$ и две $M2.1b$ -подпозиции по обеим сторонам от него (рис. 2б). Центр “квадрата” заселен 0.81 атомами Na ($M2.1a$ –O = $2.179 \text{ Å} \times 4$), а $M2.1b$ -подпозиции крупных восьмивершинни-

Таблица 2. Координаты, кратность (Q) и заселенность (q) позиций, эквивалентные параметры атомных смещений

Атом	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Zr	0.1634(1)	0.3267(1)	0.0832(1)	18	1	2.20(5)
M1.1	0.0738(2)	0.6667	0.1667	18	1	1.96(9)
M1.2	0	0.2628(1)	0	18	1	1.37(4)
M2.1a	0	0.5	0	9	0.27(2)	8.2(4)
M2.1b	0.1254(4)	0.5623(3)	0.9964(1)	18	0.73(1)	2.94(7)
M2.2a	0.3333	0.1667	0.1667	9	0.74(1)	2.14(6)
M2.2b	0.394(2)	0.197(1)	0.1655(3)	18	0.13(2)	2.6(3)
N1	0.2274(7)	0.1138(5)	0.0750(1)	18	1	4.0(2)
N2	0.1416(7)	0.5707(5)	0.0855(1)	18	1	4.3(2)
N3a	0.0935(2)	0.1872(3)	0.1439(1)	18	0.60(1)	1.09(9)
A3b	0.1189(6)	0.2378(9)	0.1342(1)	18	0.40(1)	2.3(2)
N4	0.2178(2)	0.4356(3)	0.0273(1)	18	1	2.11(9)
N5	0.5052(9)	0.2526(6)	0.0864(1)	18	1	4.2(3)
M3a	0.6667	0.3333	0.1236(2)	6	0.44(2)	1.7(2)
M3b	0.6667	0.3333	0.1420(3)	6	0.41(1)	1.7(2)
M4a	0.6667	0.3333	0.0289(2)	6	0.45(1)	3.0(2)
M4b	0.6667	0.3333	0.0467(1)	6	0.55(1)	1.5(2)
С11	0.3333	0.6667	0.0217(1)	6	0.70(1)	1.9(3)
С12	0.3333	0.6667	0.0541(3)	6	0.30(1)	2.6(6)
С13	0	0	0.0972(4)	6	0.27(2)	4.8(4)
С14	0	0	0.1189(3)	6	0.35(2)	3.3(3)
ОН1	0.6667	0.3333	0.0970(1)	6	0.44(2)	2.6(3)
ОН2	0.6667	0.3333	0.0740(1)	6	0.55(3)	2.2(3)
ОН3	0.6667	0.3333	0.0010(1)	6	0.45(2)	3.3(3)
ОН4	0.6667	0.3333	0.1690(1)	6	0.41(2)	2.8(2)
ОН5	0.548(1)	0.274(7)	0.167(2)	18	0.13(2)	3.4(3)
H ₂ O	0	0	0.1373(7)	6	0.38(4)	1.5(9)

Примечание. Каркасные позиции, аналогичные позициям атомов Si и O в [6], опущены.

ков с расстояниями до анионов 2.507–2.985 Å заняты суммарно 4.38 атомами калия. Поскольку расстояние между Na в центре квадрата и К-подпозициями (1.559 Å) укорочены, присутствие Na и К в них статистическое, в то же время позиции M2.1b–M2.1b разнесены на расстояние 3.118(8) Å и могут заселяться одновременно, формируя К-полиэдры с общей квадратной гранью.

В центросимметричных эвдиалитах M3- и M4-позиции на оси Z, находящиеся в разных модулях, связаны центром симметрии. Они попарно расщеплены и заняты дополнительными (к каркасным) атомами кремния. Тетраэдры M3a и M3b (аналогично M4a и M4b) соединяются треугольными гранями и заселены статистически пример-

но одинаково. В позициях M3a и M3b присутствуют небольшие вакансии.

В изученном минерале существенных различий в составе N-позиций для крупных катионов в разных модулях нет, все они заняты преимущественно натрием. В отличие от центросимметричного лабиринтита [6] в структуре его К-аналога N-позиции заселены полностью, без расщепления. Исключение составляет N3-позиция, что, по-видимому, связано с ее усложненным составом. Если подпозиция N3b в компактном пятивершиннике (N3b–O = 2.29–2.57 Å) занята только натрием, то в крупный семивершинник N3a (N3a–O = 2.61–2.92 Å) наряду с натрием входят атомы стронция и бария.

Таблица 3. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Zr	5.64Zr + 0.30Ti + 0.06Nb	6	1.923(8)	2.180(9)	2.067
M1.1	6Ca	6	2.336(7)	2.409(6)	2.381
M1.2	5.7Ca + 0.20Sr + 0.10Y	6	2.287(6)	2.406(9)	2.344
M2.1a	0.81Na	4	2.179(8)	2.179(8)	2.179
M2.1b	4.38K	7	2.507(8)	2.985(7)	2.74
M2.2a	2.22Fe	4	2.058(4)	2.058(4)	2.058
M2.2b	0.48Mn + 0.30Fe	5	1.8(1)	2.27(1)	2.11
M3a	0.88Si	4	1.54(8)	1.61(1)	1.55
M3b	0.82Si	4	1.64(2)	1.71(1)	1.69
M4a	0.9Si	4	1.51(1)	1.69(1)	1.56
M4b	1.1Si	4	1.58(1)	1.66(1)	1.60
N1	6Na	8	2.49(1)	2.73(1)	2.66
N2	6Na	8	2.43(1)	3.10(1)	2.69
N3a	3.10Na + 0.44Sr + 0.06Ba	7	2.614(7)	2.923(7)	2.73
N3b	2.4Na	5	2.29(1)	2.57(1)	2.45
N4	6Na	7	2.379(9)	2.87(4)	2.60
N5	6(Na, H ₃ O)	7	2.1(1)	3.09(2)	2.72

Примечание. Расстояния в каркасных тетраэдрах кремния близки к стандартным значениям и потому не приводятся. КЧ – координационное число.

Данный минерал структурно близок и к расцветаевиту [8], в котором также можно выделить аллуайвитовый M2-фрагмент, образованный центральной Na-позицией, окруженной атомами K, и эвдиалитовый фрагмент (Fe-квадрат) с “кентбрукситовой” составляющей (пятивершинник Fe и Mn). Однако есть различия в составе внекаркасных N-позиций. В расцветаевите в эвдиалитовом модуле одна из внекаркасных катионных позиций (N4) занята K (остальные заняты Na) в отличие от аллуайвитового модуля, в котором все внекаркасные катионные N-позиции преимущественно натриевые.

ПРОБЛЕМА ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОСТИ ЭВДИАЛИТОВ И ИЗОМОРФИЗМ Na–K В АЛЛУАЙВИТОВЫХ МОДУЛЯХ

Среди исследованных мегаэвдиалитов есть представители трех групп симметрии (четвертая группа $R\bar{3}$ пока не найдена). Если centrosимметричная группа $R\bar{3}m$ сравнительно редка для “одноэтажных” эвдиалитов, то для эвдиалитов с удвоенным параметром c она встречается наравне с $R3m$ и $R3$ [2]. В их числе – аллуайвит [5], гипер-

марганцевый эвдиалит [9] и centrosимметричный лабиринтит [6], найденный А.П. Хомяковым в Хибинском массиве вместе с лабиринтитом. Повышенное содержание атомов Na в лабиринтите [10] не способствует стабилизации структуры с удвоенным объемом элементарной ячейки, что служит причиной понижения его симметрии до $R3$. Повышение симметрии до $R\bar{3}m$ в структурах его Na- [6] и K-аналогов является, по-видимому, стабилизирующим фактором.

В 12-слойных эвдиалитах [2] M2-позиция в плоском квадрате и сопряженные с ней позиции по обе стороны квадрата заняты чаще всего атомами Fe и Mn соответственно. Однако в низкожелезистых образцах эвдиалита позиция в квадрате может заселяться атомами натрия, как в образце № 3248, найденном в Ловозерском массиве А.П. Хомяковым [11]. При этом размеры “квадрата” существенно увеличиваются (средние значения расстояний катион–анион 2.0 и 2.2 Å в Fe- и Na-квадратах соответственно).

Модулярные эвдиалиты (ацентричные и centrosимметричные) отличаются от типовых 12-слойных эвдиалитов, прежде всего, присутствием двух ключевых M2-фрагментов с различ-

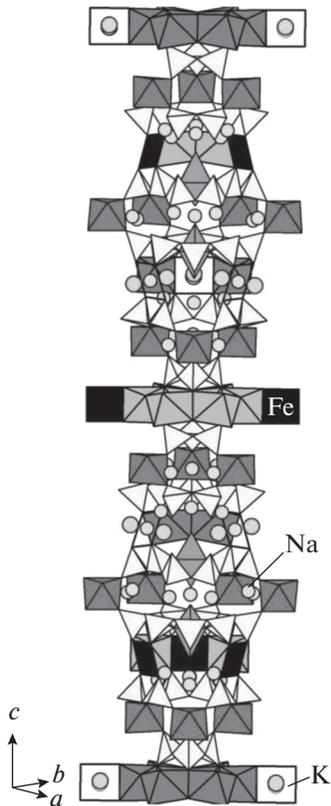


Рис. 1. Общий вид структуры К-лабиринтита вдоль оси *c*.

ным содержанием. Присутствие Fe- и Na-квадратов в одной структуре в большинстве случаев — главная причина удвоения периода и образования модулярных эвдиалитов. Компактные Fe- и Mn-полуоктаэдры на основе квадратов трансформируются в крупные натриевые семи- или восьмивершинники со средним расстоянием катион—анион ~ 2.7 Å. В 12-слойных эвдиалитах эта трансформация наблюдается относительно редко, как, например, в той же низкожелезистой разновидности эвдиалита, в которой “приквдратный” Na-восьмивершинник характеризуется расстояниями катион—анион в пределах 2.40–2.97 Å [11]. В структурах 24-слойных эвдиалитов крупные “приквдратные” полиэдры встречаются значительно чаще. Впервые они найдены в аллуйвите [5], в структуре которого связанные центром симметрии семивершинники заняты атомами натрия с расстояниями в них 2.41–3.01 Å (<2.74> Å). В структуре гипермарганцевого эвдиалита [9] один M2-фрагмент преимущественно содержит марганец (пятивершинник), а второй — натрий (квадрат). В обоих случаях эти полиэдры реализуются статистически наравне с крупными Na-полиэдрами со средними расстояниями в них 2.74 и 2.66 Å соответственно. Два семивершинни-

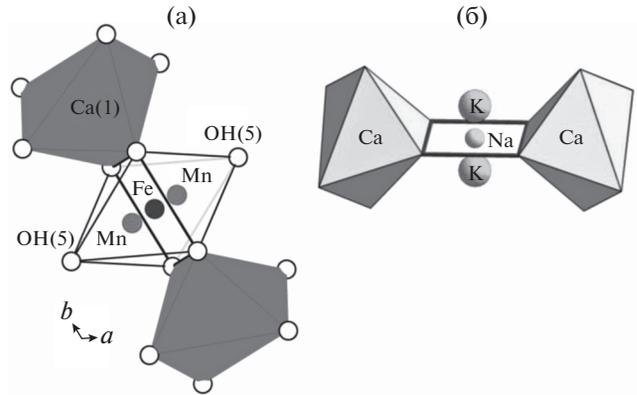


Рис. 2. M2-фрагмент в эвдиалитовом (а) и аллуйвитовом (б) модулях в структуре К-лабиринтита.

ка Na по обеим сторонам Fe-квадрата присутствуют также в модулярной структуре низкожелезистой разновидности эвдиалита (образец № 3043-7) со средними расстояниями в них 2.72 и 2.76 Å [12]. В высоконатриевом лабиринтите [10] аллуйвитовый модуль характеризуется группировкой из трех Na-полиэдров: двух семивершинников и одной позиции между ними с квадратной координацией. Причем позиции в семивершинниках заняты не только натрием, но также Sr и Се. Подобные полиэдры обнаружены также в расцветаевите [8], в котором повышенное содержание К приводит к замещению в них Na на К. А в аллуйвитовом модуле centrosymmetric аналога лабиринтита [6] позиция в соответствующем полиэдре с еще большими расстояниями катион—анион 2.538–3.12 Å (<2.80> Å) занята калием с примесью стронция.

Таким образом, повышенное содержание калия в данном минерале приводит к замещению натрия не в *N*-позициях структуры, а в M2-фрагментах, что роднит его с расцветаевитом и centrosymmetric аналогом лабиринтита.

ВЫВОДЫ

По данным А.П. Хомякова [8] расцветаевит $\text{Na}_{27}\text{K}_8\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{Si}_{52}\text{O}_{144}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ — первый детально охарактеризованный минерал группы эвдиалита, содержащий калий в качестве видообразующего элемента. Исследованный К-лабиринтит также содержит значительное количество калия, и при столь необычном для эвдиалитов высоком содержании калия минерал можно охарактеризовать двояко — либо считать его “Na-расцветаевитом” с преимущественно натриевыми внекаркасными катионными позициями, либо “К-лабиринтитом” как продуктом изменения

расцветаевита с выносом К и реликтовым его сохранением в М2-позициях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00739_а) в части структурных исследований и Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в части кристаллохимического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6 (Приложение). С. S78.
2. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
3. *Расцветаева Р.К., Андрианов В.И.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 5. С. 1122.
4. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 207.
5. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2007. № 2. С. 39.
6. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Докл. РАН. 2004. Т. 399. № 6. С. 791.
7. *Андрианов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
8. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 4. С. 715.
9. *Расцветаева Р.К., Иванова А.Г., Хомяков А.П.* // Докл. АН. 2006. Т. 410. № 1. С. 101.
10. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 822.
11. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 784.
12. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 757.