

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ
ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА. IV. МОДУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ТИТАНОСИЛИКАТА С ЗАМЕЩЕНИЕМ Na НА Mn
В АЛЛУАЙВИТОВОМ МОДУЛЕ© 2019 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, К. А. Викторова¹, С. М. Аксенов¹¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 18.10.2018 г.

После доработки 18.10.2018 г.

Принята к публикации 31.10.2018 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследован новый модулярный титаносиликат группы эвдиалита из Ловозерского массива. Параметры тригональной элементарной ячейки: $a = 14.069(4)$, $c = 60.63(1) \text{ \AA}$, $V = 10393(1) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $R\bar{3}m$. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости $R = 5.6\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием $1210F > 3\sigma(F)$. Идеализированная формула минерала ($Z = 3$): $\text{Na}_{28}\text{Ca}_{12}[\text{Na}_{4.6}][\text{Mn}_{1.4}]\text{Ti}_6[\text{Si}_{52}\text{O}_{132}(\text{O},\text{OH})_{16}](\text{H}_2\text{O})_{3.5}\text{Cl}_{1.5}$. Обсуждаются проблемы модулярных представителей группы при изоморфизме Zr–Ti в позиции каркаса и Na–Mn в M2-позициях аллуайвитового модуля.

DOI: 10.1134/S0023476119040179

ВВЕДЕНИЕ

Группа цирконосиликата эвдиалита охватывает свыше 30 минеральных видов и разновидностей. Наиболее распространены виды с относительно низкоупорядоченной структурой, описываемой гексагональной решеткой с параметрами элементарной ячейки $a \sim 14$, $c \sim 30 \text{ \AA}$. В случае упорядочения катионов образуются сверхструктуры с удвоенным периодом $c \sim 60 \text{ \AA}$. Открытие А.П. Хомяковым в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах целого семейства “мегаэвдиалитов” с предельно упорядоченными кристаллическими структурами [1] позволило пополнить группу эвдиалита четырьмя новыми минеральными видами. Среди них лабиринтит и расцветаевит, которые относятся к цирконосиликатам, и аллуайвит, являющийся титаносиликатом. Четвертый минерал дуалит может быть отнесен как к цирконо-, так и к титаносиликатам.

Эти уникальные представители минерального мира характеризуются объемом элементарной ячейки $\sim 11000 \text{ \AA}^3$, а их гетерогенный каркас состоит из трех- и девятичленных кремнекислородных колец и шестичленных колец, образованных (Ca,O)-октаэдрами. Кольца объединены дискретными Zr(Ti)-октаэдрами в пакет толщиной $\sim 20 \text{ \AA}$, который размножается по закону R-решетки. В полостях каркаса размещаются щелочные, щелочноземельные катионы, а также при-

месные катионы переходных металлов и крупные дополнительные анионы.

Модулярный подход позволяет описать сложные 24-слойные минералы как состоящие из “простых” фрагментов [2]. 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 титаносиликат аллуайвит [5]. Особенностью аллуайвита является высокое содержание натрия, что приводит к заполнению не только N-позиций крупных катионов, но и позиций в M2-микрорегионах (в центре плоского квадрата и прилегающих к нему с двух сторон полиэдров).

В настоящей работе исследована кристаллическая структура потенциально нового титаносиликата группы эвдиалита – аналога аллуайвита с замещением Na на Mn в M2-позиции (далее “Mn-аллуайвит”).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Mn-аллуайвит обнаружен А.П. Хомяковым в пегматитах Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов) в виде бесцветных прозрачных кристаллов, которые находились в тесных сростаниях с типичным аллуайвитом. Это вторая наход-

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

Идеализированная формула ($Z = 3$)	$\text{Na}_{28}\text{Ca}_{12}[\text{Na}_{4,6}][\text{Mn}_{1,4}]\text{Ti}_6[\text{Si}_{52}\text{O}_{132}(\text{O},\text{OH})_{16}](\text{H}_2\text{O})_{3,5}\text{Cl}_{1,5}$
$a, c, \text{Å}$	14.069(4), 60.63(1)
$V, \text{Å}^3$	10393
$D_x, \text{г/см}^3$	2.79
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}m, 3$
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	$-16 < h < 14, 0 < k < 16, 0 < l < 72$
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	0.704
Число независимых отражений с $F > 3\sigma F$	1210
Метод уточнения	МНК по F
$R, \%$	5.6
Программа	AREN [6]

ка титаносиликатного минерала со структурным мотивом эвдиалита.

Химический состав образца, определенный методом электронно-зондового анализа и пересчитанный на сумму катионов, равную 108 ($Z = 6$), отвечает следующей эмпирической формуле (с учетом вариации состава отдельных зерен): $\text{Na}_{17.2-18.6}\text{K}_{0.04-0.06}\text{Ca}_{4.31-4.68}\text{Sr}_{0.04-0.18}\text{Ba}_{0.01-0.03}\text{Mn}_{1.15-1.34}\text{Ce}_{0.19-0.23}\text{Si}_{25.4-26.7}\text{Ti}_{1.98-2.26}\text{Zr}_{0.03-0.14}\text{Nb}_{0.63-0.78}\text{Cl}_{0.62-0.7}$. Для рентгеноструктурного анализа был выбран обломок монокристалла изометричной формы. Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1.

Учитывая близость химического состава образца к составу аллуйвита, в качестве стартового набора для исследования структуры использовали координаты атомов каркаса аллуйвита [5]. 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 [6]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

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

Атом	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Ti	0.1633(1)	0.3266(1)	0.0831(1)	18	1	0.85(4)
M1.1	0.2620(1)	0.2620(1)	0	18	1	0.99(6)
M1.2	0.3333	0.4060(1)	0.1667	18	1	1.04(6)
M2.1a	0	0.5	0	9	0.53(3)	6.3(8)
M2.1b	0.5580(5)	0.1156(7)	0.0019(1)	18	0.23(1)	2.2(3)
M2.2	0.3333	0.1667	0.1667	9	1	3.2(3)
N1	0.2175(7)	0.1088(5)	0.0765(1)	18	1	3.9(2)
N2	0.1083(6)	0.5542(4)	0.0893(1)	18	1	3.2(2)
N3	0.0920(3)	0.1841(4)	0.1480(1)	18	1	2.7(2)
N4	0.2172(3)	0.4344(4)	0.0282(1)	18	1	2.7(2)
N5	0.5056(9)	0.2528(6)	0.0886(1)	18	0.70(1)	3.7(2)
M3	0.6667	0.3333	0.1389(1)	6	1	1.9(2)
M4	0.6667	0.3333	0.0449(1)	6	1	1.4(2)
Cl	0.3333	0.6667	0.0215(1)	6	0.73(1)	2.6(2)
OH1	0.6667	0.3333	0.0700(2)	6	1	2.0(6)
OH2	0	0	0.1706(6)	6	1	7(1)
H ₂ O1	0.3333	0.6667	0.1667	3	1	5(1)
H ₂ O2	0	0	0.1159(6)	6	1	9(1)
H ₂ O3	0.3333	0.6667	0.0507(9)	6	0.27(5)	6(1)

Примечание. Координаты атомов Si и O, входящих в каркас, аналогичны координатам аллуйвита [5] и здесь опущены.

Таблица 3. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Ti	4.2Ti + 1.8Nb	6	1.916(9)	1.965(3)	1.946
M1.1	4.62Ca + 0.99Na + 0.21Ce + 0.18Sr	6	2.292(8)	2.36(1)	2.325
M1.2	4.62Ca + 0.99Na + 0.21Ce + 0.18Sr	6	2.306(7)	2.404(5)	2.346
M2.1a	1.59Na	4	2.195(7)	2.195(7)	2.195
M2.1b	1.38Mn	7	2.42(1)	3.02(1)	2.78
M2.2	3Na	4	2.269(7)	2.269(7)	2.269
M3	2Si	4	1.44(3)	1.66(1)	1.61
M4	2Si	4	1.52(1)	1.58(1)	1.56
N1	6Na	8	2.46(1)	2.75(1)	2.60
N2	6Na	8	2.34(1)	2.79(1)	2.60
N3	6Na	6	2.369(8)	3.28(1)	2.79
N4	6Na	6	2.372(5)	2.75(1)	2.55
N5	4Na + 2OH	8	2.26(1)	2.97(1)	2.73

Примечание. SiO₄-тетраэдры опущены ввиду их стандартных значений.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хотя титаносиликатный минерал является структурным аналогом цирконосиликатов группы эвдиалита, замещение в его каркасе атома Zr меньшим по размеру атомом Ti, как и в алуайвите, приводит к большей компактности структуры в целом. Параметр элементарной ячейки $a = 14.069$ Å меньше, чем у цирконосиликатных минералов, в которых он изменяется в пределах 14.179–14.281 Å. Аналогично меньше и параметр $c = 60.63$ Å (пределы 60.67–60.969 Å). В связи с большей компактностью полостей размещенные в них атомы Na занимают свои позиции целиком, без расщепления на две или три подпозиции, как в случае циркониевых представителей группы. Можно предположить, что вынос Na из этих минералов затруднен, и замещение его крупными оксониевыми группировками или катионами К маловероятно.

Основные особенности состава и строения модулярной структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 3$): $\text{Na}_{28.2}[\text{Ca}, \text{Na}]_6[\text{Ca}, \text{Na}]_6(\text{Ti}_{4.2}\text{Nb}_{1.8})[\text{Na}_3^{\text{IV}}][(\text{Na}_{1.59}^{\text{IV}})(\text{Mn}_{1.38}^{\text{IV}})]\text{Si}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2(\text{OH})_2][\text{Si}_3\text{O}_9]_4[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{O}, \text{OH})_{31.4}]\text{Cl}_{1.46} \cdot 3.54\text{H}_2\text{O}$, где квадратными скобками обозначен состав “ключевых” позиций структуры, а цифры в надстрочных квадратных скобках соответствуют координационным числам катионов. Идеализированная формула ($Z = 3$): $\text{Na}_2\text{Ca}_{12}[\text{Na}_{4.6}][\text{Mn}_{1.4}]\text{Ti}_6[\text{Si}_{52}\text{O}_{132}(\text{O}, \text{OH})_{16}](\text{H}_2\text{O})_{3.5}\text{Cl}_{1.5}$.

По составу минерал близок к алуайвиту: среднее содержание в нем CaO и MnO составляет 9.0 и

2.8 мас. % соответственно против 8.6 и 3.6 мас. % в алуайвите. Однако распределение этих элементов существенно различается в обоих минералах, чем, вероятно, и обусловлен ряд особенностей Mn-алуайвита. При 25%-ном дефиците Ca в структуре алуайвита Mn изоморфно замещает этот элемент в октаэдрах шестичленного кольца. В данном минерале подобный дефицит восполняется главным образом атомами Na (~1 атом) с небольшой примесью Ce и Sr.

По содержанию SiO₂ Mn-алуайвит отвечает эвдиалиту с максимальным содержанием кремния. Наличие дополнительных тетраэдров кремния, которые встраиваются в середину девятичленных колец [Si₉O₂₇] (ключевые позиции M3 и M4), приводит к полной трансформации этих колец в десятичленные дисковые радикалы [Si₁₀O₂₈]. Аналогично алуайвиту в структуре исследованного минерала установлены два типа таких дисков. В одном дополнительный тетраэдр вокруг позиции M3 ориентирован так же, как и основные тетраэдры кольца, в другом (M4) – в противоположную по отношению к кольцевым тетраэдрам сторону. Упорядоченная ориентация M3- и M4-тетраэдров вдоль оси z является основной причиной удвоения периода c и centrosymmetrichности структуры.

Аналогично упорядочены крупные катионы в позициях N1–N5. При высоком содержании натрия они целиком заполняют полости каркаса, размещаясь в позициях N1–N4, и на 2/3 позицию N5 из-за присутствия в полости OH-группы – “носика” M4-тетраэдра кремния.

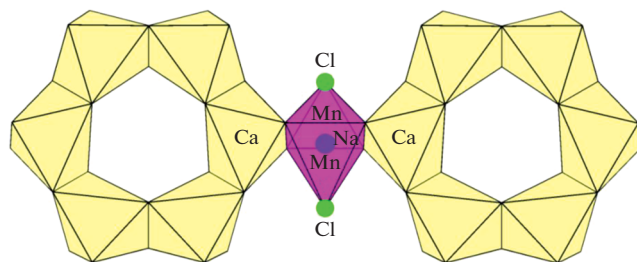


Рис. 1. Распределение Mn и Na в $M2$ -микрообласти аллуайвита модуля.

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.

В одном модуле “Mn-аллуайвита” позиция $M2.2$ в центре “квадрата” целиком занята натрием со средним расстоянием Na–O, равным 2.269 Å. Во втором модуле в позиции “квадрата” ($M2.1a$) находятся 1.59 атомов натрия со средним расстоянием Na–O = 2.195 Å, а по обе стороны квадрата в позициях $M2.1b$, связанных центром симметрии, суммарно находятся 1.38 атомов марганца. В этом модуле расстояния Mn–O до вершин квадрата составляют 2.42×2 и 2.78×2 Å, а атом Cl на оси 3 (расстояние Mn–Cl = 3.0 Å) достраивает эти полиэдры до пятивершинников (рисунок 1). С учетом еще двух атомов O с большими расстояниями Mn–O, равными 3.02(1) Å, Mn-полиэдры достраиваются до семивершинников. Связанные центром симметрии Mn-полиэдры реализуются одновременно, так как расстояние 2.82(1) Å между центрирующими их катионами допустимо при наличии у этих полиэдров общей квадратной грани. А катионы, координированные четырьмя, пятью (семью) атомами, чередуются статистически из-за укороченных расстояний 1.413(8) Å между ними.

Таким образом, в Mn-аллуайвите, как и в аллуайвите, статистически сохраняется линейная группировка из трех полиэдров (квадрат и два полиэдра на базе этого квадрата по обе стороны от него), но вместо группировки Na-семивершинник–Na-квадрат–Na-семивершинник в данном минерале чередуются Mn-семивершинник–Na-квадрат–Mn-семивершинник.

Возможность изоморфизма натрия и марганца в $M2$ -модуле обсуждалась ранее на основе локального баланса зарядов при исследовании структуры аллуайвита [5], но он обнаружен в данном образце, поскольку недостающее количество Ca в октаэдрах шестичленного кольца восполнено в основном за счет атомов Na, а высвободившийся Mn разместился в позициях Na-семивершинников. По-видимому, эта инверсия отразилась на оптических свойствах обоих минералов: средний показатель преломления Mn-аллуайвита отличается более низкой величиной (1.612 против 1.621 в аллуайвите).

ВЫВОДЫ

Исследованный минерал близок по составу и свойствам к типичному аллуайвиту – безжелезистому титан-доминантному члену группы эвдиалита, найденному на Кольском п-ве в пегматитах Ловозерского щелочного массива, но существенно отличается от него составом и строением “приквадратного” модуля, что позволяет рассматривать его как потенциально новый минеральный вид. Замена Na-семивершинника в нем на пяти-, (семи)вершинник Mn сближает минерал с рядом цирконосиликатных представителей группы эвдиалита.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00739) в части рентгеноструктурного анализа, (проект № 18-29-12005) в части сравнительного анализа микропористых минералов группы эвдиалита, а также при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН 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. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Андрианов В.И., Гусев А.И. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1379.
6. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.