

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

СУЛЬФИТНЫЙ АНАЛОГ АЛЛОРИИТА ИЗ САКРОФАНО (ЛАЦИО, ИТАЛИЯ):
КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

© 2021 г. д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 2, *}, Н. В. Зубкова¹, д. чл. И. В. Пеков^{1, 3},
Г. Гистер⁴, д. чл. Д. Ю. Пушаровский¹

¹Московский государственный университет, геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

²Институт проблем химической физики РАН, просп. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

³Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

⁴Институт минералогии и кристаллографии, Университет Вены, Вена, А-1090 Австрия

*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.10.2020 г.

После доработки 02.10.2020 г.

Принята к публикации 10.12.2020 г.

Изучены химический состав, ИК-спектроскопические характеристики и кристаллическая структура минерала группы канкринита с каркасом афганитового типа, в котором сульфитная группа SO_3^{2-} является доминирующим внекаркасным анионом. Изученный минерал гексагональный, пространственная группа $P-62c$; параметры элементарной ячейки: $a = 12.895(2)$, $c = 21.276(4)$ Å, $V = 3063.8(11)$ Å³. В узком канале, состоящем из канкринитовых полостей располагаются цепочки $\dots(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.16})-[(\text{H}_2\text{O})_{0.75}\text{Cl}_{0.23}\square_{0.02}]-(\text{Na}_{0.70}\square_{0.30})-[(\text{H}_2\text{O})_{0.75}\text{Cl}_{0.23}\square_{0.02}]\dots$. Остальные внекаркасные компоненты заселяют колонки из чередующихся лиоттитовых и канкринитовых полостей. В частности, лиоттитовая полость содержит сульфатные и сульфитные группы с доминированием последних. Высокое содержание групп SO_3^{2-} и низкое содержание групп SO_4^{2-} подтверждается данными ИК-спектроскопии. Изученный минерал является SO_3^{2-} -доминантным аналогом аллориита. Полученная в результате уточнения структуры кристаллохимическая формула $\text{Na}_{2.53}\text{K}_2\text{Ca}_{2.73}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_3)_{0.5}[(\text{SO}_4)_{0.53}(\text{SO}_3)_{0.47}](\text{OH})_{0.99}\text{Cl}_{0.30} \cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 4$) близка к эмпирической. Обсуждаются механизмы генезиса многослойных минералов группы канкринита.

Ключевые слова: минералы группы канкринита, афганит, аллориит, сульфитный анион, кристаллическая структура, инфракрасная спектроскопия, палеовулкан Сакрофано

DOI: 10.31857/S0869605521010044

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы канкринита представляют собой гексагональные или тригональные фельдшпатоиды с алюмосиликатным каркасом, в котором можно выделить четырех-, шести- и двенадцатичленные кольца Si- и Al-центрированных тетраэдров. Традиционно каркасы в структурах этих минералов описывают как состоящие из перпендикулярных оси c слоев, содержащих шестичленные тетраэдрические кольца

(Ballirano et al., 1996; Bonaccorsi, Merlino, 2005). Сами эти шестичленные кольца вокруг осей $[0\ 0\ z]$, $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$, а также слои, образованные ими, обозначают буквами А, В и С соответственно. Расстояние между соседними слоями составляет около 2.6 Å. Внекаркасные компоненты, включая катионы щелочных и щелочноземельных металлов (в основном Na^+ , K^+ и Ca^{2+}), анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^- , F^- , S_n^{m-}) и нейтральные молекулы (H_2O и CO_2), находятся в каналах и колонках полостей, идущих вдоль оси c .

Разнообразие минералов группы канкринита определяется как набором топологических типов алюмосиликатного каркаса, так и составом и распределением внекаркасных компонентов. В настоящее время группа канкринита включает 26 достоверных минеральных видов; к ней можно отнести и ряд недостаточно изученных, потенциально новых минералов. Эти минералы и их синтетические аналоги активно исследуются на предмет их технологически важных свойств, включая ионную проводимость, термолюминесценцию, поведение при нагревании и при высоких давлениях, а также способность стабилизировать и иммобилизовать различные ионы и молекулы (Barrer, Falconer, 1956; Sieber, Meier, 1974; Norby et al., 1991; Bonaccorsi et al., 1995, 2007; Weller, Kenyon, 2004; Hassan et al., 2006; Олысыч и др., 2011; Чуканов и др., 2012; Kriaa et al., 2012; Lotti, 2013; Gatta, Lotti, 2016; Ballirano, 2018).

Среди минералов группы канкринита следует различать двухслойные члены с каркасом канкринитного типа, которые характеризуются простейшей последовательностью укладки алюмосиликатных слоев АВ и параметром c от 5.1 до 5.3 Å, и многослойные представители, каркас которых построен чередованием всех трех видов наложения смежных слоев А, В и С. Количество алюмосиликатных слоев в повторяющихся единицах многослойных членов группы канкринита варьирует от 4 (для минералов с каркасом быстритового типа с параметром c в пределах 10.3–10.8 Å) до 36 (для кирхерита с параметром $c = 95.244$ Å).

В зависимости от закона чередования алюмосиликатных слоев, в структурах многослойных минералов группы канкринита вдоль оси c формируются колонки (каналы), состоящие из полостей разных размеров. Известны пять типов таких полостей (канкринитовая, содалитовая, лосодовая, лиоттитовая и джузеппеттитовая), которые образованы тетраэдрически координированными атомами Si и Al, принадлежащими соответственно трем, четырем, пяти, семи и девяти соседним слоям. В большей части многослойных минералов группы канкринита эти полости (кроме наименьшей из них, канкринитовой) содержат сульфатные группы, максимальное количество которых составляет 1, 2, 3 и 4 для содалитовой, лосодовой, лиоттитовой и джузеппеттитовой полостей соответственно.

Описываемый в настоящей работе минерал относится к топологическому типу афганита, алюмосиликатный каркас которого характеризуется периодом повторяемости, включающим 8 слоев. К этому типу также относятся собственно афганит $(\text{Na}, \text{K})_{22}\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96}](\text{SO}_4)_6\text{Cl}_6$ ($Z = 1$) (Bariand et al., 1968; Ballirano et al., 1997) и аллориит $\text{Na}_{20}\text{K}_6\text{Ca}_6(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_3, \text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$) (Чуканов и др., 2007; Расцветаева и др., 2007). Элементарная ячейка этих минералов содержит шесть канкринитовых и две лиоттитовые полости. Колонки вокруг оси $[0\ 0\ z]$ состоят из пар канкринитовых полостей. Соседние пары канкринитовых полостей повернуты друг относительно друга на 60°. Колонки вокруг осей $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$ состоят из чередующихся канкринитовой и лиоттитовой полостей (рис. 1).

В афганите в проходящем вокруг оси $[0\ 0\ z]$ узком канале, состоящем из канкринитовых полостей, находится цепочка $(\text{Ca} \cdots \text{Cl})_\infty$. Изолированные канкринитовые полости, чередующиеся с лиоттитовыми, образуя колонки вокруг осей $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$, заняты анионами Cl^- , которые могут быть частично замещены F^- . Позиции в цен-

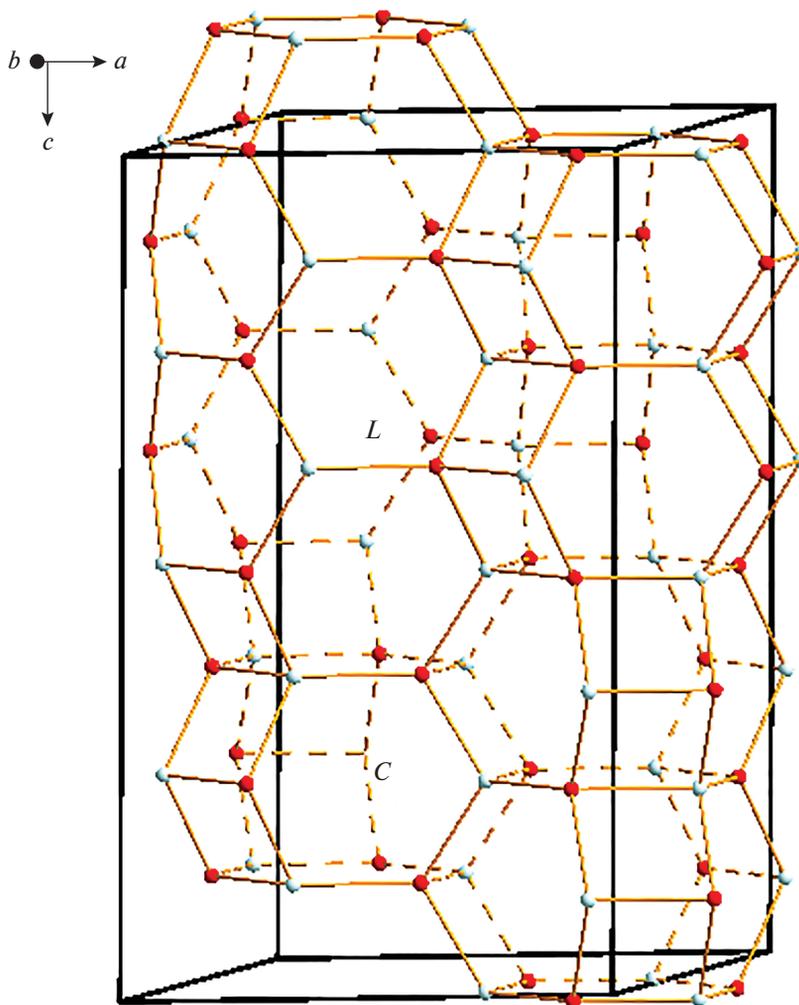


Рис. 1. Колонки из полостей двух типов – канкринитовых (C) и лиоттитовых (L) в каркасе афганитового типа. Показана элементарная ячейка.

Fig. 1. Columns consisting of two kinds of cages (cancrinite C and liottite L) in the afghanite-type framework. The unit cell is outlined.

тральных частях алюмосиликатных колец, общих для лиоттитовой и канкринитовой полостей, заселены ионами Ca^+ . Каждая лиоттитовая полость у афганита содержит три сульфатные группы, имеющие разную ориентацию и окруженные катионами Na^+ и K^+ , позиции которых расщеплены и частично вакантны.

В аллориите, в отличие от афганита, канал из канкринитовых полостей содержит цепочку $(\text{Na} \cdots \text{H}_2\text{O})_\infty$. Сульфатные группы в лиоттитовых полостях аллориита частично замещены группами CO_3^{2-} и SO_3^{2-} .

Кроме афганита и аллориита, каркасом данного типа обладает еще т.н. высоководный аналог афганита, в узком канале у которого располагается цепочка

$(\text{Ca}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Ca}\cdots\text{H}_2\text{O})_\infty$ с упорядоченным распределением ионов Cl^- и молекул H_2O (Победимская и др., 1991). В этом минерале сульфатные группы в лиотитовых полостях также частично замещены группами CO_3^{2-} .

Потенциально новый минерал группы канкринита, данные о котором приведены в настоящей работе, отличается от афганита и аллориита доминированием сульфитных групп (сульфитного аниона) над сульфатными в лиотитовых полостях каркаса афганитового типа. Другой особенностью этого минерала является присутствие существенных количеств ионов OH^- .

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Кратер Сакрофано, в котором был найден описываемый в настоящей работе минерал, относится к наиболее активному аппарату вулканического комплекса Сабатино, расположенному в области Лацио в Италии (De Rita, Zarlenga, 2001; Liotti, Tealdi, 1983; Чуканов и др., 2009). Начало его активности, сопровождавшейся рядом взрывных извержений, датируется временем около 600 тыс лет назад. Наиболее мощное извержение, произошедшее приблизительно 330 тыс лет назад, произвело большое количество пирокластического материала.

Сульфитный аналог аллориита обнаружен в одном из фрагментов крупного взрывного обломка кавернозного, грубо зонального метасоматически измененного сиенита, найденного Э. Курти (E. Curti) в конце 1970-х гг. в небольшом гравийном карьере, разрабатывавшемся в долине Бьякелла (Valle Biachella) в северо-восточной части кальдеры палеовулкана Сакрофано. Ранее в этом же обломке были открыты два других минерала группы канкринита – сакрофанит (Burrigato et al., 1980) и бьякеллаит (Чуканов и др., 2008).

Материал для исследований был предоставлен авторам настоящей работы известным итальянским коллекционером минералов Роберто Аллори. Порода, слагающая изученный образец, преимущественно состоит из санидина и содержит в подчиненных количествах лейцит, гаюин, андрадит, диопсид и биотит. Она содержит полости, на стенки которых нарастают кристаллы санидина, гаюина и различных минералов группы канкринита, в том числе сакрофанита, бьякеллаита, аллориита и лиоттита.

Сульфитный аналог аллориита тесно ассоциирует с бьякеллаитом и лиоттитом. Он образует бесцветные короткопризматические, почти изометричные гексагональные кристаллы размером до 1 мм, нарастающие на стенки полости в сиените и срастающиеся с кристаллами других минералов группы канкринита. В кристаллах наблюдается отчетливая отдельность по (001), характерная для многослойных членов группы канкринита. Некоторые кристаллы содержат вроски агрегатов вторичных высоководных минералов (предположительно, смесей цеолитов и смектитов), располагающиеся вдоль оси c (рис. 2).

Бьякеллаит из этой ассоциации содержит вроски лиоттита и проявляет сиреневую люминесценцию в коротковолновых УФ лучах, в отличие от сульфитного аналога аллориита, который характеризуется голубой люминесценцией. Различаются эти минералы и по морфологическим признакам: кристаллы бьякеллаита и лиоттита, образующие гармошкообразные сращения, не имеют четко выраженной огранки, тогда как кристаллы сульфитного аналога аллориита короткопризматические, с дополнительными гранями пинакоида и дипирамид (10–1*n*).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав сульфитного аналога аллориита определен методом электронно-зондового микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и ис-

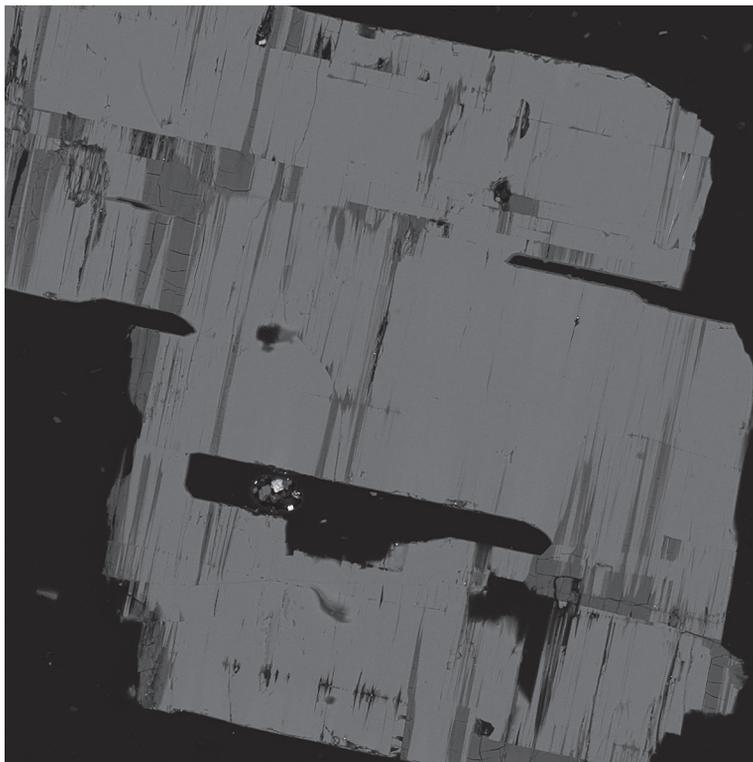


Рис. 2. Кристалл сульфитного аналога аллориита. Темно-серые вrostки – высоководные продукты замещения минерала (предположительно, смеси цеолитов и смектитов). Изображение аншлифа в отраженных электронах. Ширина кадра 0.7 мм.

Fig. 2. Crystal of sulfite-rich alloriite-related mineral. Dark grey inclusions are high-hydrous products of alteration of the mineral (presumably, mixtures of zeolites and smectites). Polished section, BSE image. Field of view width: 0.7 mm.

пользованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм.

Содержание H_2O определено методом газовой хроматографии продуктов прокаливания при температуре 1200 °С с использованием HCN-анализатора Vario MICRO cube analyser (Elementar GmbH, Германия). Содержание CO_2 – ниже порога обнаружения этим методом.

ИК-спектры образцов, предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 cm^{-1} , при разрешающей способности 4 cm^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Рентгеновское исследование монокристалла минерала выполнено при комнатной температуре на дифрактометре Nonius КаppaCCD на MoK α -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) для полной сферы обратного пространства. Данные монокристалльного эксперимента приведены в табл. 1. Кристаллическая структура определена прямыми методами и уточнена с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015). Упорядоченное распределение катионов Al и Si определено на основе анализа межatomных

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры сульфитного аналога аллориита
Table 1. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure of the sulfite-rich alloriite-related mineral

Сингония, пространственная группа, Z	Гексагональная, $P-62c$, 4
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 12.895(2)$, $c = 21.276(4)$
V , Å ³	3063.8(11)
Температура, К	293(2)
Дифрактометр	Nonius KappaCCD
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
$\theta_{\text{мин/макс}}$, °	1.82/28.28
Интервалы сканирования	$-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 17$, $-28 \leq l \leq 26$
Число рефлексов измеренных/независимых	44575/2611 ($R_{\text{int}} = 0.0210$)
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2320
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	186
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0614P)^2 + 8.2333P]$
S	1.064
$R1 [I > 2\sigma(I)]$, $wR2$ [all data]	0.0406, 0.1234
$\Delta\rho_{\text{макс/мин}}$, e/Å ³	1.412/−1.767

Таблица 2. Химический состав сульфитного аналога аллориита (по данным пяти локальных анализов, мас. %)

Table 2. Chemical data for the sulfite-rich alloriite-related mineral based on five spot analyses (wt %)

Компонент	Содержание	Пределы	Эталоны
Na ₂ O	7.48	7.23–7.94	Альбит
K ₂ O	8.29	8.12–8.33	Ортоклаз
CaO	13.37	13.04–13.76	Воластонит
Al ₂ O ₃	26.62	26.28–27.04	Альбит
SiO ₂	31.67	31.50–32.04	Кварц
SO ₂	8.92	8.78–9.00	BaSO ₄
Cl	1.08	1.02–1.19	NaCl
H ₂ O	2.2		
–O=Cl	–0.24		
Сумма	99.39		

Примечание. Вся сера дана как SO₂.

расстояний. Распределение по позициям внекаркасных катионов, анионов Cl, OH-групп и молекул воды определено на основе уточнения электронного содержания позиций, анализа межатомных расстояний в полиэдрах и данных химического состава изученного минерала.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав изученного минерала приведен в табл. 2. Эмпирическая формула минерала, рассчитанная на 12 атомов Si + Al с учетом условия баланса зарядов: (Na_{2.76}K_{2.01}Ca_{2.73})(Si_{6.03}Al_{5.97}O₂₄)(SO₃,SO₄)_{1.59}Cl_{0.35}(OH)_{0.73} · 1.40H₂O.

В ИК-спектрах афганита и аллориита (рис. 3) присутствуют сильные полосы в диапазоне 1100–1200 см^{−1}, относящиеся к асимметричным валентным колебаниям групп SO₄^{2−}. В спектре высоководного минерала аллориита эти полосы уширены вследствие

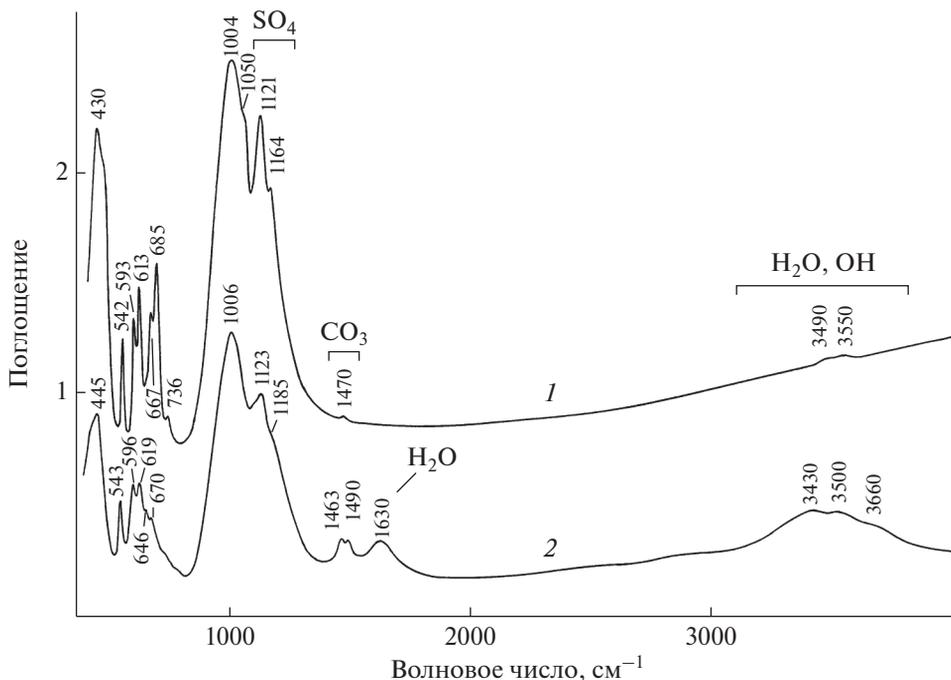


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения афганита из Ляджвардаринского лазуритового месторождения, Таджикистан (1) и голотипного образца аллориита (2).

Fig. 3. Infrared absorption spectra of (1) afghanite from the Ladjvardara gem lazurite deposit, Tajikistan and (2) alloite holotype sample.

образования водородных связей между молекулами воды и сульфатными анионами, но пик последних с максимумом при 1123 см^{-1} отчетливо проявляется.

В ИК-спектре сульфитного аналога аллориита (рис. 4) полосы асимметричных валентных колебаний групп SO_4^{2-} относительно слабые и проявляются как два плеча – при 1100 и 1180 см^{-1} . Присутствие двух полос в этой области, относящейся к вырожденной моде, подтверждает данные рентгеноструктурного анализа (см. ниже), согласно которым тетраэдр SO_4 искажен. В то же время в спектре сульфитного аналога аллориита наблюдается плечо при 960 см^{-1} , которое отсутствует в спектрах афганита и аллориита и которое с учетом данных рентгеноструктурного анализа и литературных данных (см. Реков, 2012 и литературные ссылки в этой работе) следует отнести к валентным колебаниям группы SO_3^{2-} . В отличие от аллориита и некоторых разновидностей афганита, изученный в настоящей работе минерал не содержит карбонатных групп, что проявляется в отсутствии полос поглощения в диапазоне $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и хорошо согласуется с данными HCN-анализа.

Кристаллическая структура изученного образца уточнена в рамках пространственной группы $P-62c$ до заключительного фактора расхожимости $R = 4.06\%$ для 2320 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ (рис. 5, а, б, табл. 1 и 3). В основе структуры лежит тетраэдрический каркас, построенный из строго упорядоченных тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , аналогичный описанным ранее в структурах афганита $(\text{Na}, \text{K})_{22}\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96}](\text{SO}_4)_6\text{Cl}_6$, его высоководного аналога и аллориита $\text{Na}_{20}\text{K}_6\text{Ca}_6(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_3, \text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

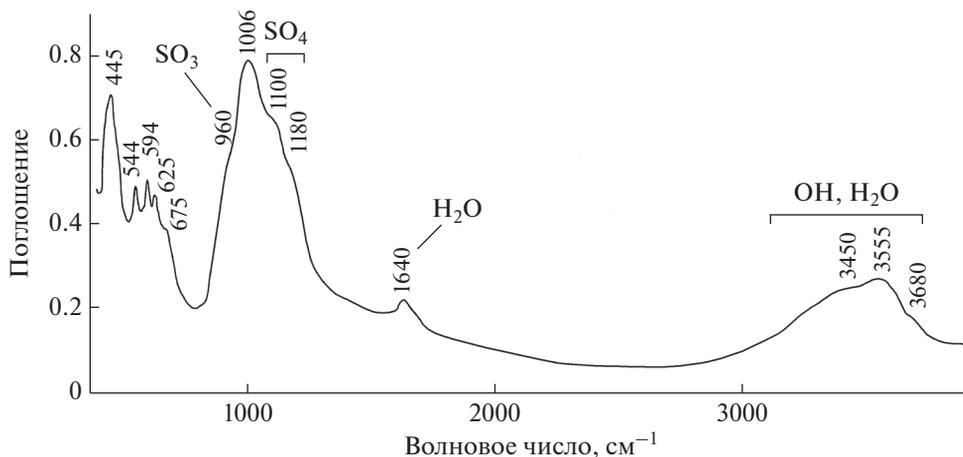


Рис. 4. ИК-спектр сульфитного аналога аллориита.

Fig. 4. IR spectrum of the sulfite-rich alloriite-related mineral.

(Победимская и др., 1991; Расцветаева и др., 1993, 2007; Ballirano et al., 1997; Чуканов и др., 2007; Ballirano, Bossi, 2012) — других представителей группы канкринита с восьмислойной упаковкой слоев из шестичленных колец тетраэдров, составляющих алюмосиликатный каркас.

В каркасе выделяются каналы, построенные из полостей двух типов: каналы из канкринитовых полостей и каналы из чередующихся лиоттитовых и канкринитовых полостей. Каналы первого типа заполнены чередующимися Na- и H₂O-доминантными позициями (Na₂, Na₃ и Ow1 в табл. 3), образующими цепочки ... (Na_{0.84}Ca_{0.16})—[(H₂O)_{0.75}Cl_{0.23}□_{0.02}]—(Na_{0.70}□_{0.30})—[(H₂O)_{0.75}Cl_{0.23}□_{0.02}]... (рис. 6, а). В каналах второго типа на границах лиоттитовых и канкринитовых полостей располагается позиция Ca₂, расщепленная на три подпозиции (Ca_{2a}, Ca_{2b} и Ca_{2c} в табл. 3), а в самой полости — позиция Cl, частично замещенного водой (Ow₂), и OH-группы; в лиоттитовых полостях локализованы S-центрированные полиэдры, а также позиции Ca₁, Na₁ и K, имеющие смешанную заселенность: (Ca_{0.66}Na_{0.24}□_{0.12}), (Na_{0.56}Ca_{0.44}) и (K_{0.67}Na_{0.29}□_{0.04}) соответственно (табл. 3, рис. 6, б).

Атомы S в структуре исследованного минерала занимают две кристаллографически независимые позиции. Позиция S₁, локализованная в краевых частях лиоттитовой полости, заселена атомами серы, которые в 53% локальных ситуаций имеют тетраэдрическую координацию и, следовательно, принадлежат сульфатным группам. Уточнение заселенности позиции OS12 — четвертой вершины тетраэдра — показало ее частичную занятость. Кроме того, расстояние от атома OS12 до двух из трех подпозиций Ca₂ (Ca_{2b} и Ca_{2c}) слишком коротко (табл. 4), что указывает на невозможность их одновременного заполнения, и, таким образом, в 47% локальных ситуаций S₁ имеет тройную координацию и, следовательно, атом серы в этой позиции принадлежит сульфитной группе SO₃²⁻. Позиция S₂ в центре лиоттитовой полости полностью принадлежит сульфитной группе SO₃²⁻, имеющей две статистически чередующиеся ориентации. Координация атомов S показаны на рис. 7, а, б.

Таким образом, полученные данные соответствуют кристаллохимической формуле Na_{2.53}K₂Ca_{2.73}(Si₆Al₆O₂₄)(SO₃)_{0.5}[(SO₄)_{0.53}(SO₃)_{0.47}](OH)_{0.99}Cl_{0.30}·0.85H₂O (Z = 4), которая хорошо (в пределах вариаций неоднородности состава и с учетом эксперименталь-

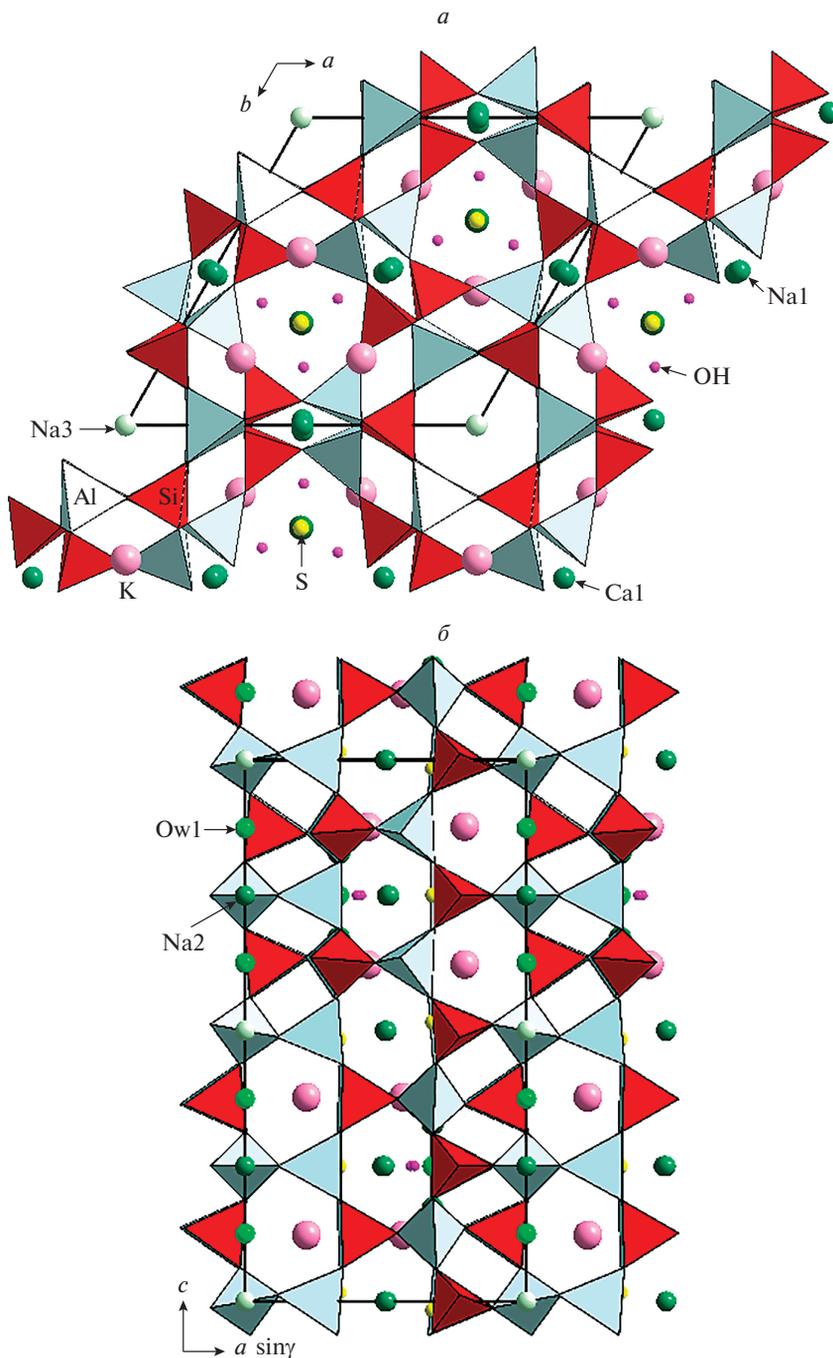


Рис. 5. Кристаллическая структура сульфитного аналога аллорита в проекции вдоль оси c (a) и вдоль оси b (b). Показаны проекции элементарных ячеек.

Fig. 5. Crystal structure of the sulfite-rich alloriite-related mineral projected along c (a) and b (b) axes. The unit cell is outlined.

Таблица 3. Координаты, эквивалентные параметры смещений (U_{eq} , Å²) атомов, заселенности позиций (s.o.f.) и позиции Уайкова в структуре сульфитного аналога аллориита
Table 3. Coordinates, equivalent displacement parameters (U_{eq} , in Å²) of atoms, site occupancy factors (s.o.f.) and Wyckoff positions in the structure of the sulfite-rich alloriite-related mineral

Позиция	x	y	z	U_{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова
Ca1	0.5030(3)	0.0	0.0	0.0252(4)	Ca _{0.66} Na _{0.24}	6g
Ca2a	2/3	1/3	0.1715(3)	0.0117(9)	Ca _{0.532} (12)	4f
Ca2b	2/3	1/3	0.1469(6)	0.0117(9)	Ca _{0.329} (7)	4f
Ca2c	2/3	1/3	0.1193(7)	0.0117(9)	Ca _{0.139} (6)	4f
Na1	0.5125(3)	0.01684(17)	0.75	0.0234(4)	Na _{0.56} Ca _{0.44}	6h
Na2	0.0	0.0	0.75	0.0515(16)	Na _{0.84} Ca _{0.16}	2b
Na3	0.0	0.0	0.0	0.039(2)	Na _{0.70}	2a
Ow1	0.0	0.0	0.8747(3)	0.118(6)	(H ₂ O) _{0.75(5)} Cl _{0.23}	4e
K	0.7806(2)	0.2180(2)	0.87742(7)	0.0348(4)	K _{0.67} Na _{0.29}	12i
Si1	0.07910(12)	0.41619(12)	0.87303(9)	0.0088(3)	Si _{1.00}	12i
Si2	0.7492(2)	0.00290(15)	0.75	0.0087(5)	Si _{1.00}	6h
Si3	0.74971(19)	0.0	0.0	0.0091(5)	Si _{1.00}	6g
Al1	0.59248(14)	0.91571(14)	0.87278(9)	0.0093(4)	Al _{1.00}	12i
Al2	0.0	0.2534(2)	0.0	0.0103(6)	Al _{1.00}	6g
Al3	0.2542(2)	0.99643(18)	0.75	0.0089(6)	Al _{1.00}	6h
S1	2/3	1/3	0.98410(14)	0.0402(6)	S _{1.00}	4f
OS11	0.6060(8)	0.2090(4)	0.9608(3)	0.0570(12)	O _{1.00}	12i
OS12	2/3	1/3	0.0541(5)	0.027(2)	O _{0.53}	4f
S2	2/3	1/3	0.75	0.0674(13)	S _{1.00}	2c
OS2	0.607(2)	0.391(2)	0.7162(6)	0.107(7)	O _{0.5}	12i
O1	0.5515(3)	0.7685(4)	0.86406(16)	0.0208(7)	O _{1.00}	12i
O2	0.0184(5)	0.3485(5)	0.9375(2)	0.0203(10)	O _{1.00}	12i
O3	0.6730(5)	0.0054(5)	0.80996(18)	0.0232(13)	O _{1.00}	12i
O4	0.6635(5)	0.9833(5)	0.9418(2)	0.0246(11)	O _{1.00}	12i
O5	0.0787(4)	0.5413(4)	0.87389(17)	0.0307(8)	O _{1.00}	12i
O6	0.2410(4)	0.1234(7)	0.75	0.0295(11)	O _{1.00}	6h
O7	0.8774(5)	0.1137(5)	0.98794(19)	0.0331(9)	O _{1.00}	12i
O8	0.9991(5)	0.3404(5)	0.813401	0.0182(11)	O _{1.00}	12i
O9	0.1094(6)	0.8783(6)	0.75	0.0195(9)	O _{1.00}	6h
OH	0.1895(6)	0.6019(10)	0.75	0.0207(14)	O _{0.66}	6h
Ow2	2/3	1/3	0.250000	0.064(6)	(H ₂ O) _{0.20} Cl _{0.139(6)}	2d

ной погрешности) согласуется с данными электронно-зондового анализа. Содержание сульфатных и сульфитных групп соответствует данным ИК-спектроскопии.

Уточнение структуры в более низкосимметричной пространственной группе $P31c$, ранее описанной для афганита (Ballirano et al., 1997; Ballirano, Bossi, 2012) и аллориита (Расцветаева и др., 2007; Чуканов и др., 2007), не показало отличий в распределении внекаркасных катионов и анионов при близком значении фактора расходимости. Единственным отличием является расщепление позиций Ca на границах лиоттитовой и канкринитовой полостей на две, а не три подпозиции. С учетом этого факта для исследованного минерала принята модель в более высокосимметричной пространственной группе $P-62c$.

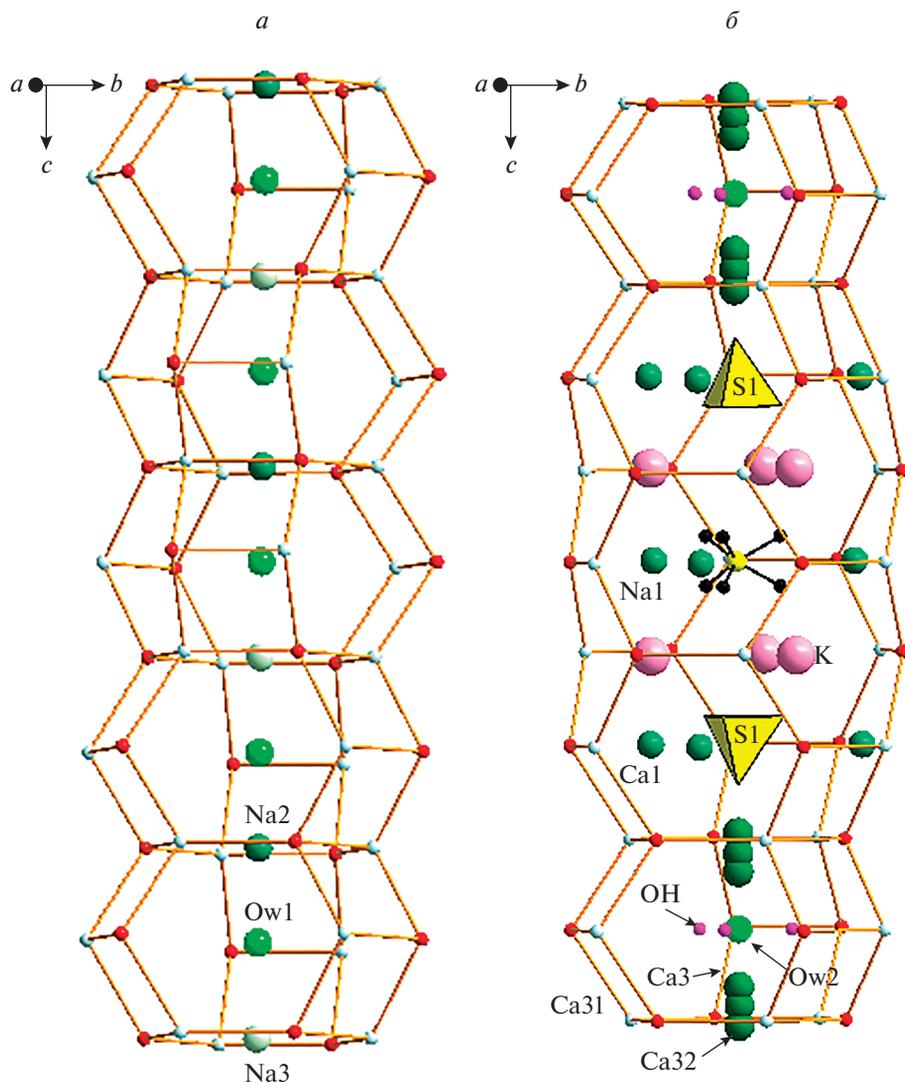


Рис. 6. Наполнение каналов в структуре сульфитного аналога аллориита: канал первого типа, состоящий из канкринитовых полостей (а), и канал второго типа, состоящий из чередующихся канкринитовых и лиоттитовых полостей (б). Атом S2 и атомы кислорода сульфитной группы S_2O_3 показаны желтым и черными шариками соответственно.

Fig. 6. Filling of the two types of channels in the structure of the sulfite-rich alloriite-related mineral: (a) the first type channel built by cancrinite cages, (b) the second type channel built by alternating cancrinite and liottite cages. S2 site and O atoms of the sulfite group are shown as yellow and black circles, respectively.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее интригующими вопросами, связанными с генезисом многослойных минералов группы канкринита, являются механизм реализации регулярной повторяемости последовательности чередования слоев, формирующих алюмосиликатный каркас, и присутствие нескольких минералов данного типа в одной ассоциации.

Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре сульфитного аналога аллориита
Table 4. Selected interatomic distances (Å) in the structure of the sulfite-rich alloriite-related mineral

Ca1–OS11	2.478(5) × 2	K–O3	2.775(6)
–O2	2.502(6) × 2	–O8	2.799(6)
–O4	2.512(6) × 2	–OS11	2.823(9)
–O5	2.823(4) × 2	–OS11	2.861(9)
Ca2a–O11	2.319(7) × 3	–O2	2.951(6)
–OS12	2.498(13)	–O4	2.957(6)
–O1	2.552(4) × 3	–OS2	2.97(2)
Ca2b–O1	2.449(4) × 3	–OS2	2.99(2)
–O11	2.721(12) × 3	–O7	3.252(5)
–O5	2.878(5) × 3	Si1–O2	1.605(5)
Ca2c–O1	2.463(4) × 3	–O5	1.616(6)
–Ow2	2.781(16)	–O8	1.619(4)
–O5	2.847(4) × 3	–O1	1.623(5)
Na1–OH	2.304(7)	Si2–O6	1.567(9)
–OS2	2.337(10)	–O9	1.590(8)
–O3	2.498(6) × 2	–O3	1.620(5) × 2
–O8	2.506(5) × 2	Si3–O7	1.584(6) × 2
–O5	2.844(4) × 2	–O4	1.606(5) × 2
Na2–O9	2.581(4) × 3	Al1–O1	1.706(5)
–Ow1	2.652(7) × 2	–O5	1.712(6)
–O6	2.692(5) × 3	–O4	1.718(5)
Na3–O7	2.652(4) × 6	–O3	1.733(5)
–Ow1	2.666(7) × 2	Al2–O7	1.722(6) × 2
S1–OS11	1.474(5) × 3	–O2	1.743(5) × 2
–OS12	1.489(11)	Al3–O9	1.722(8)
S2–OS2	1.494(5) × 3	–O6	1.728(9)
		–O8	1.738(4) × 2

Во фрагменте кавернозного сиенита, в котором был найден сульфитный аналог аллориита, были также идентифицированы сакрофанит, бякеллаит, аллориит и лиоттит. Некоторые из этих минералов находятся в одной полости и образуют тесные сростания, другие же (в частности, аллориит и его сульфитный аналог) пространственно разобщены и находятся в разных миароловых полостях. Текстурные особенности породы с этими минералами (наличие упомянутой выше грубой зональности) и присутствие андрадита и диопсида в ассоциации с минералами группы канкринита позволяют предположить, что первичная магматическая порода претерпела метасоматические изменения, в результате которых происходила кристаллизации различных многослойных минералов группы канкринита. Разнообразие топологических типов алюмосиликатных каркасов этих минералов и вариативность состава внекаркасных компонентов может объясняться разнообразием локальных обстановок в процессе их кристаллизации вследствие значительных градиентов температуры и активностей летучих компонентов и быстрым изменением этих характеристик во времени вследствие остывания в приповерхностных условиях.

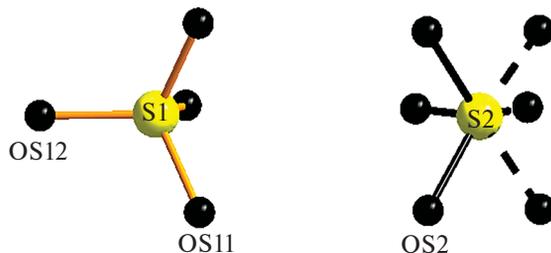


Рис. 7. Координация атомов S в структуре сульфитного аналога аллориита. Показаны две альтернативные ориентации сульфитной группы S_2O_3 .

Fig. 7. Coordination of S atoms in the structure of the sulfite-rich alloriite-related mineral. Two possible orientations of the sulfite group S_2O_3 are shown.

Более сложной проблемой представляется расшифровка механизма, согласно которому тот или иной закон чередования слоев периодически воспроизводится (в структуре кирхерита период повторяемости вдоль оси c составляет 36 слоев!). Механизм послойного роста вдоль оси c не может объяснить этот факт, так как непонятно, почему после формирования по определенному закону пачки из соответствующего данному минералу количества слоев следующие слои присоединяются, следуя той же закономерности, код которой не может быть ими “считан” напрямую, так как эта информация “законсервирована” внутри растущего кристалла.

Нарушение периодичности чередования полостей в каналах (колонках полостей, располагающихся вокруг осей $[0\ 0\ z]$, $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$) должно приводить к возникновению механических напряжений внутри кристалла и, следовательно, является термодинамически невыгодным. Однако этого фактора недостаточно для объяснения механизма формирования многослойных структур. Возможно, ключ к пониманию этого механизма лежит в данных, полученных для кристаллизации многослойных политипов карбида кремния (Schaffer, 1969). Количество слоев в повторяющейся единице этих соединений вдоль оси c гексагональной ячейки может достигать 1200, что соответствует параметру c , равному 3016 Å. Было показано, что кристаллизация многослойных политипов карбида кремния происходит по дислокационному механизму и высота ступеньки слоя, нависающего на винтовую дислокацию, совпадает с величиной параметра c (см. обзор Schaffer, 1969). Таким образом, рост кристалла происходит преимущественно путем присоединения новых ячеек в направлении, перпендикулярном оси c . Этот механизм хорошо согласуется с морфологией кристаллов многослойных минералов группы канкринита, которые в большинстве своем короткопризматические, изометричные или таблитчатые, часто несовершенные и гармошкообразные, тогда как для двухслойных минералов группы канкринита более характерны призматические до длиннопризматических кристаллы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-29-12007_мк (структурное исследование, кристаллохимический и минералогенетический анализ). Изучение химического состава и ИК-спектроскопические исследования минерала выполнены по теме Государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7. Авторы благодарны Р. Аллори за предоставленный для исследований образец и С.Н. Бритвину за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Олысыч Л.В., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Термическая эволюция и термодинамика карбонатно-оксалатного минерала группы канкринита // Геохимия. **2011**. Т. 49. № 7. С. 772–778.
- Победимская Е.А., Расцветова Р.К., Терентьева Л.Е., Сапожников А.Н. Кристаллическая структура афганита // ДАН СССР. **1991**. Т. 320. № 4. С. 882–886.
- Расцветова Р.К., Победимская Е.А., Терентьева Л.Е., Сапожников А.Н. Структурные особенности афганита и его место среди минералов группы канкринита // Кристаллография. **1993**. Т. 38. Вып. 2. С. 94–103.
- Расцветова Р.К., Иванова А.Г., Чуканов Н.В., Верин И.А. Кристаллическая структура аллориита // Докл. РАН. **2007**. Т. 415. № 2. С. 815–819.
- Чуканов Н.В., Расцветова Р.К., Пеков И.В., Задов А.Е. Аллориит $\text{Na}_5\text{K}_{1.5}\text{Ca}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{OH})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – новый минерал группы канкринита // ЗРМО. **2007**. № 1. С. 82–89.
- Чуканов Н.В., Расцветова Р.К., Пеков И.В., Задов А.Е., Аллори Р., Зубкова Н.В., Густер Г., Пушаровский Д.Ю., Ван К.В. Бьякеллит $(\text{Na,Ca,K})_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – новый минерал группы канкринита // ЗРМО. **2008**. № 3. С. 57–66.
- Чуканов Н.В., Неделько В.В., Блинова Л.Н., Коршунова Л.А., Олысыч Л.В., Лыкова И.С., Пеков И.В., Буль И.-Х., Делмайер В. Роль дополнительных анионов в микропористых алюмосиликатах с каркасом канкринитового типа // Хим. физ. **2012**. Т. 31. № 9. С. 15–23.

**Sulfite Analogue of Alloriite from Sacrofano, Latium, Italy:
Crystal Chemistry and Specific Features of Genesis**

N. V. Chukanov^{a, b, *}, N. V. Zubkova^a, I. V. Pekov^{a, c}, G. Giester^d, and D. Yu. Pushcharovskiy^d

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

^bInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

^cVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
Moscow, Russia

^dInstitute of Mineralogy and Crystallography, University of Vienna,
Vienna, Austria

*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

The chemical composition, IR spectroscopic characteristics, and crystal structure of the cancrinite group mineral with an afghanite-type framework, in which the SO_3^{2-} sulfite group is the dominant extra-framework anion, have been investigated. The studied mineral is hexagonal, space group *P*-62*c*; unit cell parameters are: $a = 12.895(2)$, $c = 21.276(4)$ Å, $V = 3063.8(11)$ Å³. A narrow channel, consisting of cancrinite cavities, hosts the ... $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.16})$ – $[(\text{H}_2\text{O})_{0.75}\text{Cl}_{0.23}\square_{0.02}]$ – $(\text{Na}_{0.70}\square_{0.30})$ – $[(\text{H}_2\text{O})_{0.75}\text{Cl}_{0.23}\square_{0.02}]$... chains. The rest of the extra-framework components populate the columns consisting of alternating liottite and cancrinite cages. In particular, the liottite cage contains sulfate and sulfite groups with the latter dominating. The high content of SO_3^{2-} groups and the low content of SO_4^{2-} groups are confirmed by IR spectroscopy. The studied mineral is the SO_3^{2-} -dominant analogue of alloriite. The crystal chemical formula $\text{Na}_{2.53}\text{K}_2\text{Ca}_{2.73}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_3)_{0.5}[(\text{SO}_4)_{0.53}(\text{SO}_3)_{0.47}](\text{OH})_{0.99}\text{Cl}_{0.30} \cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 4$) obtained as a result of structure refinement is close to the empirical one. The mechanisms of genesis of multilayer minerals of the cancrinite group are discussed.

Keywords: cancrinite-group minerals, afghanite, alloriite, sulfite anion, crystal structure, infrared spectroscopy, Sacrofano paleovolcano

REFERENCES

- Ballirano P. The thermal behaviour of sacrofanite. *Eur. J. Mineral.* **2018**. Vol. 30. P. 507–514.
- Ballirano P., Maras A., Buseck P.R. Crystal chemistry and IR spectroscopy of Cl- and SO_4 -bearing cancrinite-like minerals. *Amer. Miner.* **1996**. Vol. 81. P. 1003–1012.

- Ballirano P., Bonaccorsi E., Maras A., Merlino S. Crystal structure of afghanite, the eight-layer member of the cancrinite-group: evidence for long-range Si, Al ordering. *Eur. J. Miner.* **1997**. Vol. 9. P. 21–30.
- Ballirano P., Bosi F. Thermal behavior of afghanite, an ABABACAC member of the cancrinite group. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 630–640.
- Bariand P., Cesbron F., Giraud R. Une nouvelle espèce minérale: l'afghanite de Sar-e-Sang, Badakhshan, Afghanistan. Comparaison avec les minéraux du groupe de la cancrinite. *Bull. soc. fr. Minéral.* **1968**. Vol. 91. P. 34–42 (in French with English abs.).
- Barrer R.M., Falconer J.D. Ion exchange in feldspathoids as a solid-state reaction. *Proc. Royal Soc.* **1956**. Vol. 236. P. 227–249.
- Bonaccorsi E., Merlino S. Modular microporous minerals: Cancrinite-davyne group and C–S–H phases. *Revs. Miner. Geochem.* **2005**. Vol. 57. P. 241–290.
- Bonaccorsi E., Comodi P., Merlino S. Thermal behavior of davyne-group minerals. *Phys. Chem. Miner.* **1995**. Vol. 22. P. 367–374.
- Bonaccorsi E., Della Ventura G., Bellatreccia F., Merlino S. The thermal behaviour and dehydration of pitiglianoite, a mineral of the cancrinite-group. *Microp. Mesopor. Mater.* **2007**. Vol. 99. P. 225–235.
- Burrato F., Parodi G.C., Zanazzi P.F. Sacrofanite – a new mineral of the cancrinite group. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **1980**. Vol. 140(1). P. 102–110.
- Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Zadov A.E. Alloriite, $\text{Na}_5\text{K}_{1.5}\text{Ca}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{OH})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral species of the cancrinite group. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2007**. N 1. P. 82–89 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits). **2007**. Vol. 49. N 8. P. 752–757).
- Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Zadov A.E., Allori R., Zubkova N.V., Giester G., Pushcharovsky D.Yu., Van K.V. Biachellaite, $(\text{Na,Ca,K})_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral species of the cancrinite group. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2008**. N 3. P. 57–66 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits). **2009**. Vol. 51. N 7. P. 588–594).
- Chukanov N.V., Nedelko V.V., Blinova L.N., Korshunova L.A., Olysykh L.V., Lykova I.S., Pekov I.V., Buhl J.C., Depmeier W. The role of additional anions in microporous aluminosilicates with cancrinite-type framework. *Rus. J. Phys. Chem. B*. **2012**. Vol. 6(5). P. 15–23.
- De Rita D., Zarlenga F. Middle Pleistocene geology of the “Bassa Campagna Romana”. *Working Papers of Int. Congress “World of Elephants”*. Rome, **2001**. P. 38–42.
- Gatta G.D., Lotti P. Cancrinite-group minerals: Crystal-chemical description and properties under nonambient conditions – a review. *Amer. Miner.* **2016**. Vol. 101. P. 253–265.
- Hassan I., Antao S.M., Parise J.B. Cancrinite: crystal structure, phase transitions, and dehydration behavior with temperature. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 1117–1124.
- Kriaa A., Ben Saad K., Hamzaoui A.H. Synthesis and characterization of cancrinite-type zeolite, and its ionic conductivity study by AC impedance analysis. *Rus. J. Phys. Chem. A*. **2012**. Vol. 86(13). P. 2024–2032.
- Liotti L., Tealdi E. Il vulcanesimo Sabatino ed i minerali della caldera di Sacrofano. *Rivista Minerologica Italiana*. **1983**. Vol. 2. P. 35–58.
- Lotti P. Cancrinite-group minerals at non-ambient conditions: a model of the elastic behavior and structure evolution. Ph. D. Thesis. Università Degli Studi di Milano, **2013**. 306 pp.
- Norby P., Krogh Andersen I.G., Krogh Andersen E., Colella C., de’Gennaro M. Synthesis and structure of lithium cesium and lithium thallium cancrinites. *Zeolites*. **1991**. Vol. 11(3). P. 248–253.
- Olysykh L.V., Vigasina M.F., Mel’chakova L.V., Ogorodova L.P., Pekov I.V., Chukanov N.V. Thermal evolution and thermochemistry of the cancrinite group carbonate-oxalate mineral. *Geochem. Int.* **2011**. Vol. 49(7). P. 731–737.
- Pekov I.V., Chukanov N.V., Britvin S.N., Kabalov Yu.K., Göttlicher J., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Krivovichev S.V., Schüller W., Ternes B. The sulfite anion in ettringite-group minerals: a new mineral species hielscherite, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{SO}_3) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, and the thaumasite-hielscherite solid-solution series. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. P. 1133–1152.
- Pobedimskaya E.A., Rastsvetaeva R.K., Terent’eva L.E., Sapozhnikov A.N. Crystal structure of afghanite. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1991**. Vol. 320(4). P. 882–886 (in Russian).
- Rastsvetaeva R.K., Ivanova A.G., Chukanov N.V., Verin I.A. Crystal structure of alloriite. *Dokl. Earth Sci.* **2007**. Vol. 415. N 5. P. 815–819.
- Rastsvetaeva R.K., Pobedimskaya E.A., Terent’eva L.E., Sapozhnikov A.N. Structural features of afghanite and its place among the cancrinite minerals. *Crystallogr. Rep.* **1993**. Vol. 38. P. 185–189.
- Schaffer P.T.B. A review of the structure of silicon carbide. *Acta Cryst. B*. **1969**. Vol. 25. P. 477–488.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.
- Sieber W., Meier W.M. Formation and properties of Losod, a new sodium zeolite. *Helv. Chim. Acta*. **1974**. Vol. 57. P. 1533–1549.
- Weller M.T., Kenyon N.J. Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials 2004. In: van E. Steen, L.H. Callanan, M. Claeys. (Eds.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 154. Amsterdam: Elsevier, **2004**. P. 1349–1355.