
**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

СУЛЬФИТСОДЕРЖАЩИЙ АНАЛОГ МАРИНЕЛЛИТА

© 2022 г. Н. В. Зубкова^{1, *}, д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 2}, д. чл. Д. А. Варламов^{2, 3},
М. Ф. Вигасина¹, почетн. чл. И. В. Пеков^{1, 4},
Д. А. Ксенофонов¹, почетн. чл. Д. Ю. Пушаровский¹

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

²Институт проблем химической физики РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

³Институт экспериментальной минералогии РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

⁴Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Изучена кристаллическая структура минерала группы канкринита с алюмосиликатным каркасом маринеллитового типа и доминированием сульфитной группы SO_3^{2-} в одной из внекаркасных позиций в лиоттитовой полости. Изученный минерал происходит из палеовулкана, расположенного близ Мальяно (Magliano) (Лацио, Италия) и является одним из главных породообразующих фаз лейцит-нефелинового сиенита. Фактор расходимости составил $R = 5.71\%$ для 6819 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Изученный минерал тригональный, пространственная группа $P31c$, параметры элементарной ячейки: $a = 12.87267(18)$, $c = 31.7393(5)$ Å, $V = 4554.75(15)$ Å³. Полученная по результатам структурного анализа кристаллохимическая формула $\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.82}\text{Ca}_{6.40}(\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144})(\text{SO}_4)_6(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{0.40} \cdot 3.98\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$) хорошо согласуется с данными электронно-зондового анализа. КР-спектр минерала содержит слабую полосу при 682 см^{-1} и плечо при 965 см^{-1} , которые могут относиться к деформационным и валентным колебаниям сульфитных групп SO_3^{2-} .

Ключевые слова: группа канкринита, маринеллит, сульфитный анион, рентгеноструктурный анализ, КР-спектроскопия, щелочная эффузивная порода, Мальяно, Лацио

DOI: 10.31857/S0869605522060107

ВВЕДЕНИЕ

Маринеллит (Bonaccorsi, Orlandi, 2003) – один из наиболее редких минералов группы канкринита. Основой его кристаллической структуры является алюмосиликатный каркас уникального типа, построенный посредством укладки 12 слоев из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 по закону $[ABCBCBACBCBC]_{\infty}$, где буквами *A*, *B* и *C* обозначены три разных способа состыковки соседних слоев (Chukanov et al., 2021b). Маринеллит был впервые описан как аксессуарный минерал щелочной метасоматической породы, содержащей санидин, нефелин, гаюин, кальсилит и джузеппеттит, которая образовалась при взаимодействии трахитовой лавы вулкана Сакрофано (Лацио, Италия) с гипс-доломитовой породой эвапоритового генезиса. Идеализированная формула минерала

$(\text{Na}, \text{K})_{42}\text{Ca}_6[\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144}](\text{SO}_4)_8\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$). Параметры гексагональной элементарной ячейки голотипного образца равны $a = 12.880(2)$, $c = 31.761(6)$ Å, $V = 4563.1(13)$ Å³, пространственная группа $P31c$ или $P\bar{6}2c$. В структуре изученного образца вдоль оси $[0\ 0\ z]$ располагается колонка из лиоттитовых полостей (две полости на элементарную ячейку), а вдоль осей $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$ – колонки из канкринитовых и содалитовых полостей состава $[\text{sod-can-can-sod-can}]_\infty$. Группы SO_4^{2-} распределены между лиоттитовыми и содалитовыми полостями, анионы Cl^- находятся в содалитовых полостях, молекулы воды локализованы в канкринитовых полостях, а крупные катионы распределены по 20 внекаркасным позициям (Bonaccorsi, Orlandi, 2003).

Другие находки маринеллита известны в регионе Кампаньяно (Campanano) в Италии (Bellatreccia et al., 2006) и в продуктах деятельности вулкана Иразу (Irazu) в Коста-Рике (Ulloa et al., 2018), однако стоит отметить, что принадлежность этих образцов к маринеллиту не подтверждена структурными данными.

В настоящей работе изучен аналог маринеллита, в структуре которого имеется SO_3^{2-} -доминантная позиция. Этот минерал происходит из гравийного карьера, расположенного близ Мальяно (Magliano) (Лацио, Италия). Он образует прозрачные бледно-фиолетовые изометричные зерна размером до 1.5 мм в поперечнике в биотитсо-держателем лейцит-нефелиновом сиените. Содержание SO_3^{2-} -содержащего маринеллита в породе достигает 10 об. %. Некоторые зерна минерала содержат ксеноморфные включения нефелина и лейцита (рис. 1).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновское исследование маринеллита выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на $\text{MoK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.71073$ Å) для более чем половины сферы обратного пространства. Обработка эксперимента проводилась с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018). Кристаллическая структура уточнена с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015). Кристаллографические характеристики, данные монокристалльных экспериментов и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1.

КР-спектроскопическое изучение проведено на рамановском микроскопе EnSpectr R532 (Спектр-М, Россия) на кафедре минералогии МГУ имени М.В. Ломоносова. Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча составляла около 9 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение – 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна – $10/20$ мкм при увеличении $40\times$. Спектр был получен в геометрии обратного рассеяния в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 500 экспозициям. Калибровка прибора проводилась по линии кристаллического кремния при 520 см^{-1} .

Исследование химического состава минерала проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощения электронного пучка 110–200 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения не превышал 5 мкм. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм. Для контроля потенциальных “потерь” натрия часть точечных анализов продублирована съемкой площадок 30×30 мкм. Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и использовавшиеся стандарты: $\text{NaK}\alpha$ – альбит; $\text{AlK}\alpha$ – Al_2O_3 , $\text{SiK}\alpha$ – SiO_2 , $\text{SK}\alpha$ – Fe_2O_3 , $\text{ClK}\alpha$ – NaCl , $\text{KK}\alpha$ – ортоклаз, $\text{CaK}\alpha$ – волластонит, $\text{FeK}\alpha$ – металлическое железо.

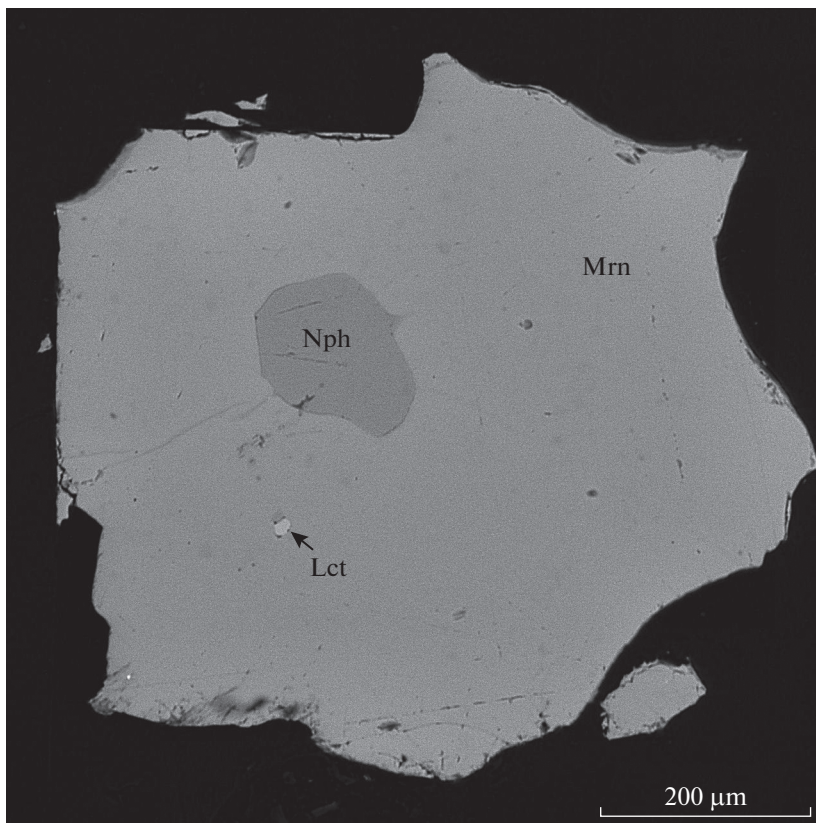


Рис. 1. Зерно сульфитсодержащего маринеллита (Mrn) с включениями нефелина (Nph) и лейцита (Lct). Аншлиф, изображение в отраженных электронах.

Fig. 1. Sulfite-bearing marinellite (Mrn) grain with inclusions of nepheline (Nph) and leucite (Lct). BSE image of a polished section.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

КР (рамановская) спектроскопия

КР (рамановский) спектр изученного образца приведен на рис. 2. Там же для сравнения приведен КР-спектр францинита — чисто сульфатного многослойного минерала группы канкринита с идеализированной формулой $(\text{Na}, \text{K})_{30}\text{Ca}_{10}(\text{Si}_{30}\text{Al}_{30}\text{O}_{120})(\text{SO}_4)_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$). Полосы при 992 см^{-1} и в диапазонах $1100\text{--}1170$ и $610\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ относятся соответственно к симметричным валентным, асимметричным валентным и деформационным колебаниям групп SO_4^{2-} . Полоса при 682 см^{-1} и плечо при 965 см^{-1} в КР-спектре образца, изученного в настоящей работе, могут относиться к деформационным и валентным колебаниям сульфитных групп SO_3^{2-} . К сожалению, наиболее сильная полоса валентных колебаний SO_3^{2-} не наблюдается в виде самостоятельного пика из-за перекрывания с сильной полосой SO_4^{2-} в области $900\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$. Остальные полосы в КР-спектрах, приведенных на рис. 2, относятся к колебаниям алюмосиликатного каркаса.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита
Table 1. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite

Сингония, пространственная группа	Тригональная, $P31c$
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 12.87267(18), c = 31.7393(5)$
$V, \text{Å}^3$	4554.75(15)
Температура, К	293(2)
Дифрактометр	Xcalibur S CCD
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
$\theta_{\text{мин}} / \text{макс}, ^\circ$	3.151 / 28.279
Интервалы сканирования	$-10 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 16, -41 \leq l \leq 42$
Число рефлексов измеренных/независимых	42925 / 7480 ($R_{\text{int}} = 0.0357$)
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	6819
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	524
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1004P)^2 + 10.9025P]$
S	1.038
$R1, wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0571, 0.1601
$R1, wR2 [\text{all data}]$	0.0619, 0.1661
$\Delta\rho_{\text{макс/мин}}, \text{e}/\text{Å}^3$	1.031/−1.987

Таблица 2. Химический состав SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита (по данным шести локальных анализов, мас. %)

Table 2. Chemical data for the SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite (based on six analyses, wt %)

Компонент	Содержание	Пределы	Эталоны
Na_2O	14.01	13.67–14.47	Альбит
K_2O	8.44	8.30–8.78	Ортоклаз
CaO	5.52	5.41–5.63	Волластонит
Al_2O_3	27.90	27.31–28.53	Альбит
SiO_2	32.79	32.49–32.93	Кварц
SO_3	9.72	9.43–10.16	BaSO_4
Cl	1.09	0.97–1.20	NaCl
H_2O	0.95	0.95	
–O=Cl	–0.24		
Сумма	100.18		

Примечание. Вся сера дана как SO_3 .

Химический состав

Данные о химическом составе изученного образца приведены в табл. 2. Сбалансированная по зарядам эмпирическая формула минерала ($Z = 1$): $(\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.81}\text{Ca}_{6.49})(\text{Si}_{35.95}\text{Al}_{36.05}\text{O}_{24})(\text{SO}_4, \text{SO}_3)_{8.00}\text{Cl}_{2.03}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}$. По сравнению с голотипным образцом маринеллита, изученный в настоящей работе образец более низконатриевый и более высокохлористый при относительно более высоком содержании кальция.

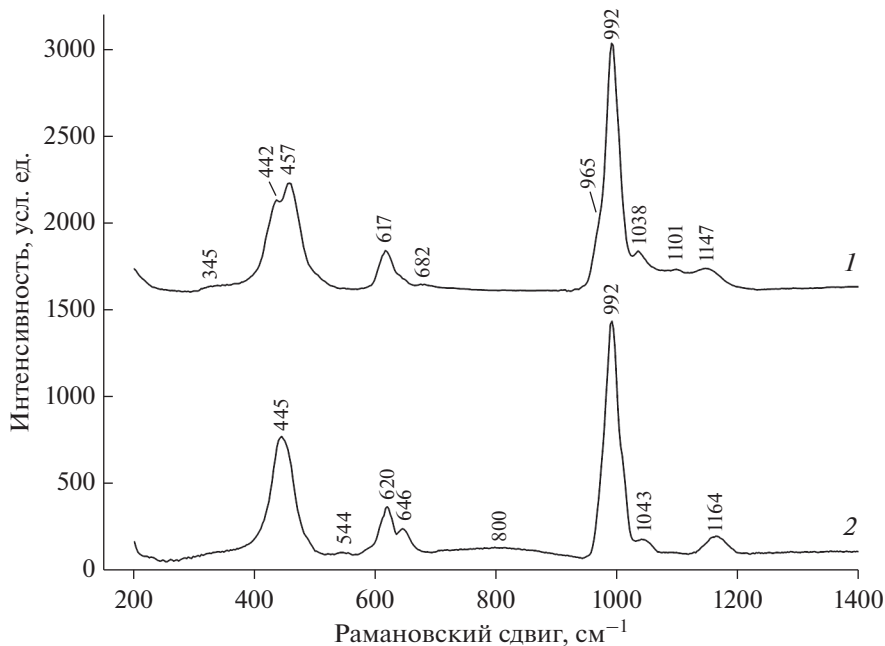


Рис. 2. КР-спектры изученного в настоящей работе образца SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита (1) и франзинита из месторождения пемзы Тоско близ Питильяно, Италия (2).

Fig. 2. Raman spectra of the SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite studied in this work (1) and franzinite from the Tosco pumice deposit, near Pitigliano, Italy (2).

Кристаллическая структура – общая характеристика

Кристаллическая структура изученного образца SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита уточнена в рамках пространственной группы $P31c$ [параметры элементарной ячейки: $a = 12.87267(18)$, $c = 31.7393(5)$ Å, $V = 4554.75(15)$ Å³] до заключительного значения $R = 5.71\%$ для 6819 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Координаты атомов и параметры атомных смещений приведены в табл. 3, межатомные расстояния – в табл. 4. Предполагаемое распределение катионов по позициям дано в табл. 5.

В целом, полученная структура подтверждает модель, предложенную для маринеллита (Bonaccorsi, Orlandi, 2003). Основу структуры составляет алюмосиликатный тетраэдрический каркас с полностью упорядоченным распределением катионов Si и Al в тетраэдрах. В каркасе выделяются два типа каналов: колонки из лиоттитовых полостей, расположенные вдоль оси $[0\ 0\ z]$, и колонки из чередующихся канкринитовых и содалитовых полостей вдоль осей $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$ (рис. 3). В полостях располагаются внекаркасные компоненты: катионы, анионы и молекулы воды. Распределение катионов по позициям получено с учетом анализа межатомных расстояний и уточнения электронного содержания позиций. В структуре выявлено две позиции, заполненные преимущественно калием, одна позиция кальция, расщепленная на две подпозиции, и девять Na-доминантных позиций, семь из которых характеризуются расщеплением. При расчете катионного наполнения позиций (все Na-доминантные позиции уточнены как двухкомпонентные, содержащие Na и Ca) получен следующий состав катионной части: $\text{Na}_{29.96}\text{K}_{10.56}\text{Ca}_{7.48}$, что несколько отличается от данных хими-

Таблица 3. Координаты, эквивалентные параметры смещений (U_{eq} , Å²) атомов, заселенности позиций (s.o.f.)* и позиции Уайкова в структуре SO₃²⁻-содержащего аналога маринеллита
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 SO₃²⁻-bearing analogue of marinellite

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова
Si1	0.25141(3)	0.00043(5)	0.01279(2)	0.00890(14)	Si _{1.00}	6c
Si2	0.91580(5)	0.58341(4)	0.09607(2)	0.00855(14)	Si _{1.00}	6c
Si3	0.91884(5)	0.58263(5)	0.42901(2)	0.00922(15)	Si _{1.00}	6c
Si4	0.58580(5)	0.67063(5)	0.18037(2)	0.00899(15)	Si _{1.00}	6c
Si5	0.58653(5)	0.66985(5)	0.34645(2)	0.00927(16)	Si _{1.00}	6c
Si6	0.58510(4)	0.91709(4)	0.76338(2)	0.00728(11)	Si _{1.00}	6c
Al1	0.74655(5)	-0.00087(7)	0.01271(3)	0.01187(17)	Al _{1.00}	6c
Al2	0.41579(5)	0.08149(5)	0.09666(2)	0.00946(17)	Al _{1.00}	6c
Al3	0.41157(5)	0.08193(5)	0.42925(2)	0.00977(17)	Al _{1.00}	6c
Al4	0.57974(5)	0.92306(5)	0.18004(2)	0.01126(17)	Al _{1.00}	6c
Al5	0.58147(5)	0.92282(5)	0.34585(2)	0.00931(16)	Al _{1.00}	6c
Al6	0.41427(4)	0.07670(4)	0.26235(3)	0.00848(14)	Al _{1.00}	6c
K1	0.23093(5)	0.11505(7)	0.18683(2)	0.03530(16)	K _{0.9650(16)}	6c
K2	0.22902(6)	0.11642(8)	0.34724(3)	0.0484(2)	K _{0.9240(18)}	6c
Ca1a	0.0	0.0	0.50149(4)	0.0289(2)	Ca _{0.7389(5)} **	2a
Ca1b	0.0	0.0	0.52743(11)	0.0289(2)	Ca _{0.2608(5)} **	2a
Na1	0.15683(10)	0.31191(8)	0.10066(2)	0.0270(2)	Na _{1.093(2)}	6c
Na2	0.68817(8)	0.84645(11)	0.26677(4)	0.0302(3)	Na _{1.00}	6c
Na3a	0.15730(13)	0.84103(13)	0.42694(4)	0.0223(4)	Na _{0.633(2)}	6c
Na3b	0.20069(18)	0.7960(2)	0.44043(5)	0.0347(6)	Na _{0.546(3)}	6c
Na4a	1/3	2/3	0.14902(12)	0.0375(10)	Na _{0.602(5)}	2b
Na4b	1/3	2/3	0.16859(18)	0.0375(10)	Na _{0.398(5)}	2b
Na5a	1/3	2/3	0.34121(10)	0.0453(8)	Na _{0.855(5)}	2b
Na5b	1/3	2/3	0.36652(15)	0.0278(11)	Na _{0.406(5)}	2b
Na6a	2/3	1/3	0.05908(7)	0.0216(5)	Na _{0.704(4)}	2b
Na6b	2/3	1/3	0.0950(8)	0.224(10)	Na _{0.339(7)}	2b
Na7a	2/3	1/3	0.24590(10)	0.0491(8)	Na _{0.8165(5)}	2b
Na7b	2/3	1/3	0.2834(2)	0.0132(16)	Na _{0.1834(5)}	2b
Na8a	2/3	1/3	0.41486(19)	0.0591(8)	Na _{0.481(6)}	2b
Na8b	2/3	1/3	0.45466(12)	0.0591(8)	Na _{0.819(6)}	2b
Na9a	-0.0058(3)	0.4956(2)	0.01168(7)	0.0378(4)	Na _{0.531(2)}	6c
Na9b	0.07991(19)	0.5374(2)	0.02400(6)	0.0378(4)	Na _{0.548(3)}	6c
Na9c	0.2196(6)	0.5928(5)	0.0298(2)	0.0378(4)	Na _{0.166(3)}	6c
O1	0.56608(14)	0.11817(11)	0.26082(6)	0.0190(4)	O _{1.00}	6c
O2	0.42767(15)	0.87363(14)	0.17848(5)	0.0182(4)	O _{1.00}	6c
O3	0.4321(2)	0.87656(14)	0.34314(5)	0.0206(3)	O _{1.00}	6c
O4	0.98666(18)	0.64446(16)	0.13906(7)	0.0421(6)	O _{1.00}	6c
O5	0.97846(17)	0.6518(2)	0.47301(6)	0.0423(6)	O _{1.00}	6c
O6	0.6826(3)	0.0097(2)	0.05853(7)	0.0546(9)	O _{1.00}	6c
O7	0.64805(17)	0.98780(18)	0.39300(7)	0.0399(6)	O _{1.00}	6c

Таблица 3. Окончание

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова
O8	0.44422(18)	0.2228(2)	0.09898(6)	0.0378(5)	O _{1.00}	6c
O9	0.30808(13)	1.00418(15)	0.05954(6)	0.0214(5)	O _{1.00}	6c
O10	0.64427(15)	0.67291(15)	0.39311(6)	0.0213(3)	O _{1.00}	6c
O11	0.88334(16)	0.12751(16)	0.00285(7)	0.0353(6)	O _{1.00}	6c
O12	0.6627(2)	0.0058(2)	0.72586(7)	0.0528(8)	O _{1.00}	6c
O13	0.32455(13)	0.02951(13)	0.22624(5)	0.0099(4)	O _{1.00}	6c
O14	0.66426(17)	0.01245(19)	0.30621(6)	0.0321(5)	O _{1.00}	6c
O15	0.59570(14)	0.79713(19)	0.17165(5)	0.0205(4)	O _{1.00}	6c
O16	0.66629(17)	0.65176(16)	0.31161(6)	0.0259(3)	O _{1.00}	6c
O17	0.59422(13)	0.79785(18)	0.75543(5)	0.0240(5)	O _{1.00}	6c
O18	0.5562(2)	0.10906(17)	0.43255(7)	0.0408(5)	O _{1.00}	6c
O19	0.33174(5)	0.98250(7)	0.02169(2)	0.0225(6)	O _{1.00}	6c
O20	0.7942(2)	0.5761(3)	0.42025(6)	0.0612(8)	O _{1.00}	6c
O21	0.66197(18)	0.65244(17)	0.14443(6)	0.0262(5)	O _{1.00}	6c
O22	0.59194(15)	0.79624(19)	0.33956(5)	0.0261(5)	O _{1.00}	6c
O23	0.91824(19)	0.4649(2)	0.08514(6)	0.0372(6)	O _{1.00}	6c
O24	0.11352(17)	0.89187(18)	0.01681(7)	0.0355(6)	O _{1.00}	6c
S1	0.0	0.0	0.11768(3)	0.0303(3)	S _{1.00}	2a
OS1a	0.0602(3)	0.1223(3)	0.13399(15)	0.1190(15)	O _{1.00}	6c
OS1b	0.0	0.0	0.07094(15)	0.083(2)	O _{0.7389(5)**}	2a
S2	0.0	0.0	0.26768(6)	0.0556(4)	S _{1.00}	2a
OS2a	0.0477(5)	0.1190(4)	0.24660(18)	0.0556(4)	O _{0.5}	6c
OS2b	0.0716(5)	0.1159(4)	0.29068(19)	0.0556(4)	O _{0.5}	6c
OS2c	0.0	0.0	0.22244(13)	0.0556(4)	O _{0.5}	2a
OS2d	0.0	0.0	0.31423(13)	0.0556(4)	O _{0.5}	2a
S3	0.0	0.0	0.41151(8)	0.0812(6)	S _{1.00}	2a
OS3a	0.0815(3)	0.1230(3)	0.39238(12)	0.0812(6)	O _{1.00}	6c
OS3b	0.0	0.0	0.4531(7)	0.0812(6)	O _{0.2608(5)**}	2a
S4	1/3	2/3	0.46181(7)	0.1409(13)	S _{1.00}	2b
OS4a	0.2106(3)	0.6401(7)	0.47704(14)	0.1409(13)	O _{0.5}	6c
OS4b	0.2738(14)	0.5427(2)	0.4432(2)	0.1409(13)	O _{0.5}	6c
OS4c	1/3	2/3	0.41664(11)	0.1409(13)	O _{0.5}	2b
OS4d	1/3	2/3	0.51224(14)	0.1409(13)	O _{0.5}	2b
Cl _a	0.2774(4)	0.7529(4)	0.07938(14)	0.0455(11)	Cl _{0.167}	6c
Cl _b	0.3673(4)	0.6925(5)	0.05721(12)	0.0455(11)	Cl _{0.167}	6c
Ow ₁	0.3204(17)	0.6311(6)	0.2571(2)	0.0434(16)	O _{0.23}	6c
Ow ₂	0.6545(12)	0.3526(16)	0.3353(3)	0.119(8)	O _{0.27}	6c
Ow ₃	2/3	1/3	0.16904(19)	0.077(3)	O _{0.69}	2b

* Заселенность ряда катионных позиций Na уточнена с использованием кривой рассеяния Na как доминирующего катиона, что привело к заселенности >1.00 для позиций, где Na статистически замещается катионами Ca (см. табл. 5).

** На заселенность подпозиций Ca и атомов кислорода в вершинах SO₄ тетраэдров наложены ограничения таким образом, чтобы эти значения были равными для атомов, которые могут присутствовать в структуре одновременно (см. текст).

Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога мариnellита**Table 4.** Selected interatomic distances (Å) in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite

Si1–O11	1.5769(17)	Si2–O23	1.580(3)	Si3–O20	1.588(3)
Si1–O19	1.5997(8)	Si2–O6	1.601(3)	Si3–O18	1.596(3)
Si1–O24	1.6246(17)	Si2–O4	1.611(2)	Si3–O7	1.599(2)
Si1–O9	1.6434(19)	Si2–O8	1.621(3)	Si3–O5	1.6274(19)
⟨Si1–O⟩	1.611	⟨Si2–O⟩	1.603	⟨Si3–O⟩	1.603
Si4–O15	1.593(3)	Si5–O16	1.603(2)	Si6–O1	1.590(2)
Si4–O21	1.596(2)	Si5–O22	1.608(3)	Si6–O12	1.606(2)
Si4–O2	1.602(2)	Si5–O3	1.636(3)	Si6–O17	1.617(2)
Si4–O13	1.6356(17)	Si5–O10	1.649(2)	Si6–O14	1.621(2)
⟨Si4–O⟩	1.607	⟨Si5–O⟩	1.624	⟨Si6–O⟩	1.609
Al1–O5	1.680(2)	Al2–O8	1.668(3)	Al3–O20	1.704(4)
Al1–O24	1.6973(19)	Al2–O9	1.7092(17)	Al3–O18	1.717(3)
Al1–O6	1.709(3)	Al2–O23	1.722(3)	Al3–O10	1.725(2)
Al1–O11	1.7378(16)	Al2–O21	1.765(2)	Al3–O19	1.7579(9)
⟨Al1–O⟩	1.706	⟨Al2–O⟩	1.716	⟨Al3–O⟩	1.726
Al4–O4	1.698(2)	Al5–O14	1.6796(18)	Al6–O17	1.705(2)
Al4–O2	1.730(2)	Al5–O3	1.707(3)	Al6–O13	1.7140(15)
Al4–O12	1.741(3)	Al5–O22	1.713(3)	Al6–O1	1.7502(18)
Al4–O15	1.753(3)	Al5–O7	1.719(2)	Al6–O16	1.769(2)
⟨Al4–O⟩	1.731	⟨Al5–O⟩	1.705	⟨Al6–O⟩	1.735
K1–OS1a	2.779(5)	K2–OS3a	2.414(4)	Ca1a–OS1b	2.204(5)
K1–OS1a	2.803(5)	K2–OS2b	2.705(6)	Ca1a–O24	2.519(3) × 3
K1–OS2c	2.8116(18)	K2–O16	2.714(2)	Ca1a–O11	2.723(2) × 3
K1–OS2a	2.812(6)	K2–OS2d	2.7598(18)	Ca1b–OS3b	2.36(2)
K1–O21	2.819(2)	K2–O14	2.773(2)	Ca1b–O24	2.494(3) × 3
K1–O12	2.829(3)	K2–OS3a	2.867(4)	Ca1b–O11	2.833(3) × 3
K1–O17	2.9224(17)	K2–OS2b	2.996(6)		
K1–O13	2.953(2)	K2–O7	3.002(2)		
K1–O4	2.955(3)	K2–O10	3.092(2)		
K1–OS2a	3.047(6)	K2–O20	3.177(3)		
Na1–OS1a	2.364(4)	Na2–OS2a	2.250(4)	Na3a–O10	2.253(2)
Na1–O9	2.407(2)	Na2–OS2b	2.316(5)	Na3a–O7	2.391(3)
Na1–Cl _a	2.473(6)	Na2–O13	2.3662(19)	Na3a–OS3a	2.430(4)
Na1–O15	2.4776(17)	Na2–O12	2.496(3)	Na3a–O11	2.541(3)
Na1–O6	2.538(3)	Na2–O22	2.548(2)	Na3a–OS4b	2.576(3)
Na1–O4	2.680(2)	Na2–O14	2.624(3)	Na3a–O5	2.786(2)
Na1–O21	2.711(3)	Na2–O16	2.771(3)	Na3a–O19	2.8829(16)
Na1–O24	2.846(2)			Na3a–O22	2.956(2)
Na3b–OS4a	2.377(9)	Na4a–O2	2.492(2) × 3	Na4b–O2	2.3315(18) × 3
Na3b–O10	2.515(3)	Na4a–Cl _a	2.727(6) × 3	Na4b–Ow1	2.838(9) × 3
Na3b–O7	2.639(3)	Na4a–Cl _b	2.941(5) × 3	Na4b–O15	2.9265(16) × 3
Na3b–O11	2.672(3)	Na4a–O15	3.0118(18) × 3	Na4b–Cl _a	3.21(7) × 3
Na3b–O5	2.718(3)				
Na3b–O19	2.790(2)				
Na5a–O3	2.3421(17) × 3	Na5b–O3	2.456(2) × 3	Na6a O8	2.784(2) × 3
Na5a–OS4c	2.394(5)	Na5b–OS4b	2.799(8) × 3	Na6a O23	2.925(2) × 3
Na5a–Ow1	2.700(8) × 3	Na5b–O22	3.007(2) × 3	Na6a OS4a	2.975(5) × 3
Na5a–O22	2.8835(17) × 3				

Таблица 4. Окончание

Na6b—Ow3	2.35(3)	Na7a—Ow3	2.440(7)	Na7b—O1	2.505(2) × 3
Na6b—O8	2.483(2) × 3	Na7a—O1	2.4467(14) × 3	Na7b—O17	3.041(3) × 3
Na6b—OS4d	2.63(3)	Na7a—Ow2	2.860(9) × 3		
Na6b—O23	2.823(4) × 3	Na7a—O17	2.9241(15) × 3		
Na8a—Ow2	2.549(11) × 3	Na8b—O18	2.597(2) × 3	Na9c—Cla	2.397(8)
Na8a—O18	2.563(2) × 3	Na8b—O20	2.920(3) × 3	Na9c—Cla	3.258(9)
Na8a—O20	2.713(3) × 3	Na8b—Clb	3.279(5) × 3	Na9c—O18	3.332(7)
				Na9c—O19	3.333(6)
				Na9c—O9	3.508(6)
Na9a—O19	2.308(3)	Na9b—O19	2.583(3)	S1—OS1a	1.458(4) × 3
Na9a—O5	2.462(4)	Na9b—O23	2.651(3)	S1—OS1b	1.483(5)
Na9a—O23	2.483(3)	Na9b—O5	2.749(4)		
Na9a—OS4a	2.577(5)	Na9b—O6	2.754(4)	S2—OS2a	1.493(5) × 3
Na9a—O6	2.746(5)	Na9b—Clb	2.764(6)	S2—OS2d	1.477(4)
Na9a—O18	2.819(3)	Na9b—Cla	2.847(5)	<S2—O>	1.489
Na9a—O9	2.907(4)	Na9b—O9	2.868(3)		
		Na9b—O18	2.921(3)	S2—OS2b	1.495(5) × 3
		Na9b—Clb	2.952(7)	S2—OS2c	1.436(4)
		Na9b—Cla	3.193(4)	<S2—O>	1.480
		Na9b—Clb	3.376(4)		
S3—OS3a	1.522(3) × 3	S4—OS4a	1.519(5) × 3	S4—OS4b	1.503(4) × 3
S3—OS3b	1.32(2)	S4—OS4c	1.434(4)	S4—OS4d	1.601(5)
<S3—O>	1.47	<S4—O>	1.498	<S4—O>	1.528

Таблица 5. Распределение катионов по внекаркасным позициям в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллитаTable 5. Cation arrangement in extra-framework sites in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marionellite

Позиция	Заселенность позиций*	e_{ref} **	Катионное содержание	e_{calc} **
K1	$\text{K}_{0.965}$	18.34	$\text{K}_{0.93}\text{Na}_{0.07}$	18.44
K2	$\text{K}_{0.924}$	17.56	$\text{K}_{0.83}\text{Na}_{0.17}$	17.64
Ca1	$\text{Ca}_{1.00}$ ***	20.00	$\text{Ca}_{1.00}$	20.00
Na1	$\text{Na}_{1.093}$	12.02	$\text{Na}_{0.87}\text{Ca}_{0.13}$	12.17
Na2	$\text{Na}_{1.00}$ ***	11.00	$\text{Na}_{1.00}$	11.00
Na3	$\text{Na}_{1.179}$	12.97	$\text{Na}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}$	13.07
Na4	$\text{Na}_{1.00}$ ***	11.00	$\text{Na}_{1.00}$	11.00
Na5	$\text{Na}_{1.261}$	13.87	$\text{Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}$	13.97
Na6	$\text{Na}_{1.043}$	11.47	$\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}$	11.54
Na7	$\text{Na}_{1.00}$ ***	11.00	$\text{Na}_{1.00}$	11.00
Na8	$\text{Na}_{1.300}$	14.30	$\text{Na}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}$	14.33
Na9	$\text{Na}_{1.245}$	13.70	$\text{Na}_{0.67}\text{K}_{0.21}\text{Ca}_{0.12}$ ****	13.76

* Заселенность позиций рассчитана как сумма заселенностей всех подпозиций в случае расщепляющихся катионных позиций.

** e_{ref} и e_{calc} — уточненное и рассчитанное электронное содержание позиции.

*** Для позиции Na2 уточнение заселенности показало полную заселенность и было зафиксировано, для расщепленных позиций Ca1, Na4 и Na7 уточнение заселенности подпозиций проведено таким образом, что суммарная заселенность позиций равна 1.00.

**** Избыточный (не вошедший в позиции K1 и K2) калий отнесен к крупной Na-доминантной позиции Na9 для удобства расчетов.

ческого состава. Это позволило предположить, что небольшое количество К распределено по Na-доминантным позициям. Для удобства расчетов часть калия, не вошедшая в позиции K1 и K2 (в количестве 1.26 атомов на формулу, которых не хватает для соответствия между структурными данными и данными химического анализа), помещена в позицию Na9 (табл. 5). Состав катионной части в таком случае оказывается $\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.82}\text{Ca}_{6.40}$, что хорошо соответствует электронно-зондовым данным.

Для удобства сравнения с литературными данными уточнение кристаллической структуры нашего минерала было также проведено в той же пространственной группе *P-62c*, что и в первом структурном исследовании маринеллита (Bonaccorsi, Orlandi, 2003). Это максимально высокосимметричная неизоморфная подгруппа гексагональной пространственной группы $P6_3/mmc$, характерная для тетраэдрического каркаса и позволяющая упорядоченное распределение катионов Si и Al по тетраэдрическим позициям. Полученное значение $R = 9.07\%$ для 3666 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ в гексагональной пространственной группе выше фактора расходимости в тригональной группе *P31c* (табл. 1). Анализ межатомных расстояний в тетраэдрических позициях для модели в тригональной пространственной группе показал, что средние расстояния $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ варьируют от 1.603 до 1.624 Å, $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ – от 1.705 до 1.735 Å, для структуры в гексагональной группе $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ варьируют от 1.568 до 1.600 Å, $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ – от 1.707 до 1.725 Å. Таким образом, в изученном образце средние расстояния в тетраэдрическом каркасе в группе *P31c* составляют 1.610 Å для $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и 1.720 Å для $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$, а в группе *P-62c* – 1.592 Å для $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и 1.716 Å для $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$. Это несколько отличается от значений, полученных для голотипного маринеллита (Bonaccorsi, Orlandi, 2003): для группы *P31c* средние расстояния составили 1.63 и 1.71 Å, а для группы *P-62c* – 1.65 и 1.68 Å для $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ соответственно. Таким образом, для гексагональной группы в первом структурном исследовании маринеллита средние расстояния $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ оказались очень близки, что также послужило авторам аргументом для понижения симметрии. В изученном нами образце средние расстояния $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ существенно различаются как в тригональной, так и в гексагональной группах. Одним из основных аргументов для понижения симметрии в работе (Bonaccorsi, Orlandi, 2003) являлось упорядоченное расположение анионов Cl^- и SO_4^{2-} в содалитовых полостях. В изученном нами образце также зафиксировано упорядоченное расположение этих анионов, однако в отличие от структуры оригинального маринеллита (Bonaccorsi, Orlandi, 2003), нами выявлено дополнительное расщепление позиций Cl и присутствие слабозаселенной позиции Na9c. Расположение этих дополнительных позиций (Cl_a и Na9c) близко к возможным позициям атомов кислорода сульфатного тетраэдра в случае полностью разупорядоченного расположения атомов Cl и тетраэдров SO_4 . В то же время, дополнительные позиции атома хлора, замещающего сульфатный тетраэдр, и атома S, замещающего Cl, выявить не удалось. Кроме того, зафиксировано некоторое различие в расположении и заполнении катионных позиций, которые в гексагональной группе были бы эквивалентны. Таким образом, предпочтение было отдано модели в тригональной симметрии, однако изученный нами образец SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита отличается существенно более высокой степенью разупорядоченности внекаркасных компонентов, что приближает этот образец к более высокосимметричной структурной модели. Как и в работе (Bonaccorsi, Orlandi, 2003), при уточнении структуры в ходе настоящей работы возникли сложности с уточнением позиционных и тепловых параметров некоторых атомов кислорода сульфатных тетраэдров, что привело к необходимости наложения ряда ограничений для расстояний S–O и тепловых параметров в сульфатных тетраэдрах в процессе уточнения: для S2-, S3- и S4-центрированных полиэдров значения параметров смещений для катионов S и связанных с ними атомов O были уточнены как одинаковые для каждого полиэдра (табл. 3).

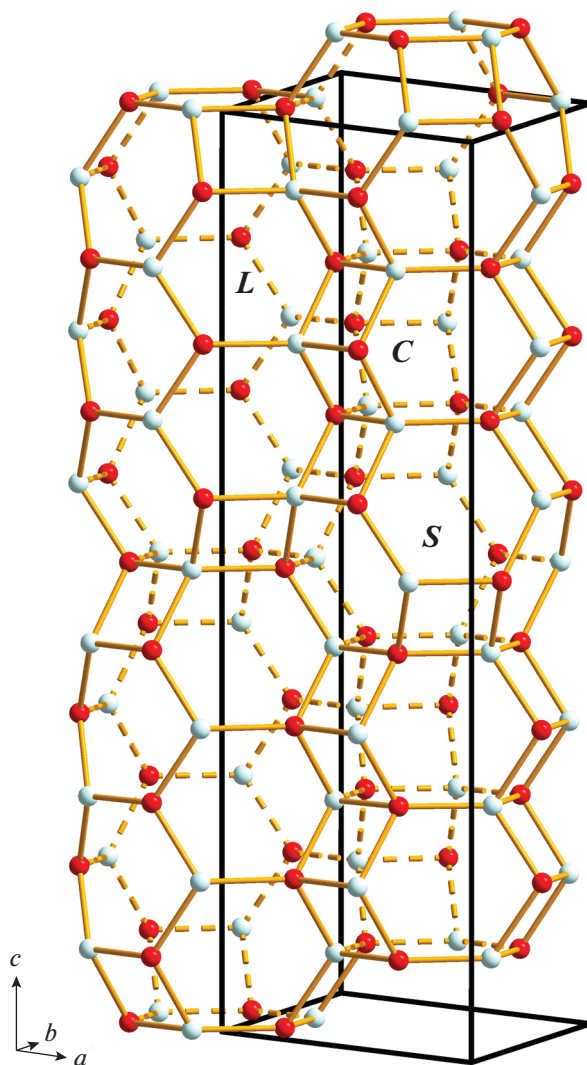


Рис. 3. Колонки из лиоттитовых (L) полостей и чередующихся полостей двух типов – канкринитовых (C) и содалитовых (S) в структуре маринеллита. Красными и белыми шариками показаны узлы $AlSiO$ -каркаса, а черными линиями – элементарная ячейка.

Fig. 3. Columns consisting of liottite cages (L) and alternating cages of two kinds (cancrinite cages C and sodalite cages S) in marionellite. Knots of $AlSiO$ framework are shown by red and white spheres. The unit cell is outlined.

Лиоттитовые полости

В структуре изученного образца каждая лиоттитовая полость содержит три атома серы ($S1-3$), расположенные на оси 3-го порядка, совпадающей с центральной осью полости. Также на оси 3-го порядка находится расщепленная позиция Ca (подпозиции $Ca1a$ и $Ca1b$, заполненные катионами кальция статистически с заселенностями 74 и 26% соответственно). Первая из этих подпозиций попадает в одну лиоттитовую полость, а вторая – в соседнюю. Вокруг расщепленной позиции Ca располагаются поли-

эдры, центрированные атомами S1 и S3. Одна из вершин каждого S1-, S3-тетраэдра, локализованная на оси 3, располагается слишком близко к одной из подпозиций Ca, то есть их одновременное существование невозможно, и полиэдры атомов S1 и S3 представляют собой статистически замещающие друг друга сульфатные и сульфитные группы. В результате получены следующие соотношения сульфатных и сульфитных групп: $[(\text{SiO}_4)_{0.74}(\text{SiO}_3)_{0.26}]$ и $[(\text{S}_3\text{O}_4)_{0.26}(\text{S}_3\text{O}_3)_{0.74}]$. Таким образом, изученный минерал следует считать скорее не маринеллитом, а его аналогом, SO_3^{2-} -доминантным в позиции S3. Атом S2, располагающийся в центре лиоттитовой полости, имеет тетраэдрическую координацию, причем для тетраэдра S_2O_4 характерны две возможные ориентации. На уровне атомов S (вдоль оси *c*) располагаются по три катионные позиции: Na1, Na2 и Na3a. Между этими позициями локализованы катионные позиции K1 и K2. На рис. 4 показаны две лиоттитовые полости, заполненные внекаркасными катионами и анионными группами.

Канкринитовые полости

В структуре изученного минерала выделяются три кристаллографически неэквивалентные канкринитовые полости (рис. 5). Две из них имеют общие основания, а оба основания третьей совпадают с основаниями соседних содалитовых полостей. Канкринитовые полости вмещают катионные позиции Na8a, Na7a, Na7b, Na6b и Na5a и три позиции молекул воды. Все позиции располагаются вдоль центральной оси полостей (рис. 5) и являются фрагментами цепочек $(\text{Na}\cdots\text{H}_2\text{O})_\infty$, характерных для представителей группы канкринита, содержащих колонки из канкринитовых полостей. Необходимо отметить, что все катионные позиции в канкринитовых полостях содержат, помимо Na, примесь Ca (и, возможно, K), однако только позиции Na5a и Na8a, локализованные на границах канкринитовых и содалитовых полостей, характеризуются значительными примесями Ca (K), в то время как в Na7a и Na7b катионов Ca (K) нет, а в позиции Na6b их содержание не превышает 6%.

Содалитовые полости

В структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита выделяются две независимые содалитовые полости с различным заполнением. В одной из этих полостей располагается тетраэдр S_4O_4 , характеризующийся двумя возможными ориентациями, и катионные позиции Na6a, Na5b и Na3b. В изученном минерале в этой полости небольшая часть сульфатных групп может быть замещена сульфитными, как это описано выше для тетраэдров, центрированных атомами S1 и S3, в лиоттитовых полостях. Основанием для такого предположения является слишком короткое расстояние между позициями Na6a и OS_4d , характеризующихся заселенностями 70 и 50% соответственно. Однако в позицию Na6a входит небольшое количество Ca, а также может входить и K, что существенно затрудняет расчет количества сульфитных групп, находящихся в этой полости (в таблицах и при расчете формулы изученного маринеллита некоторое количество сульфитных групп в содалитовой полости не учитывалось). В другой полости локализованы позиции аниона Cl^- и катионные позиции Na4a, Na4b, Na8b, Na9a, Na9b и Na9c (рис. 6). Как было сказано выше, позиции Cl a и Na9c близки к гипотетическим положениям атомов кислорода возможного сульфатного тетраэдра, нахождение которого в этой содалитовой полости приблизило бы симметрию изученного образца к гексагональной.

Таким образом, результаты структурного анализа приводят к кристаллохимической формуле $\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.82}\text{Ca}_{6.40}(\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144})(\text{SO}_4)_6(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{0.40}\cdot 3.98\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$), которая хорошо согласуется с данными электронно-зондового анализа. Присутствие суль-

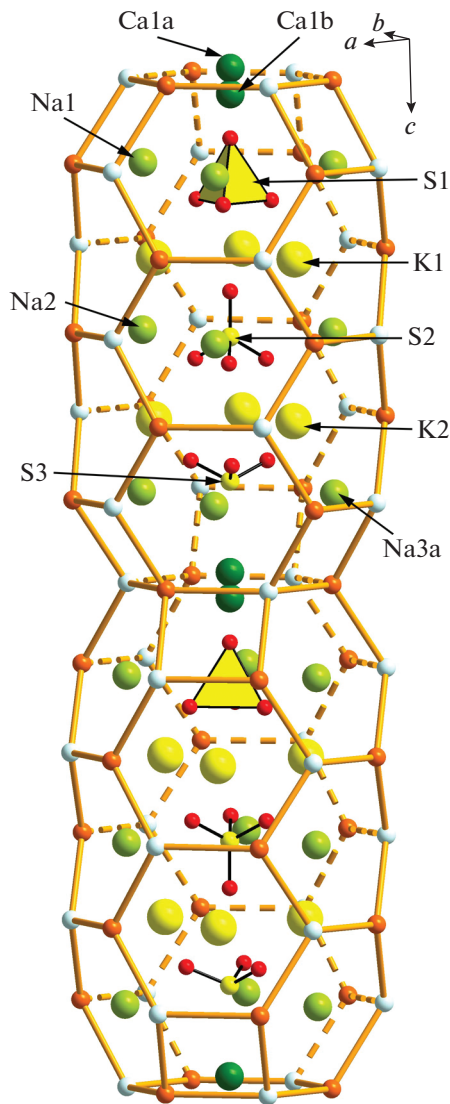


Рис. 4. Заполнение колонок из лиоттитовых полостей в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита. Атомы S1 показаны в тетраэдрическом окружении, а S3 – как пирамидальная сульфитная группа; тетраэдры S_2O_4 в двух возможных ориентациях представлены в соседних полостях.

Fig. 4. The content of liottite cages in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marionellite. The S1 atoms are shown in tetrahedral coordination and S3 as a pyramidal sulfite group; S_2O_4 tetrahedra in two possible orientations are shown in neighboring cages.

фитных групп согласуется и с данными КР-спектроскопии. Небольшое количество ОН-групп (размещающихся, вероятно, в позициях молекул воды) добавлено в формулу для соблюдения электронейтральности.

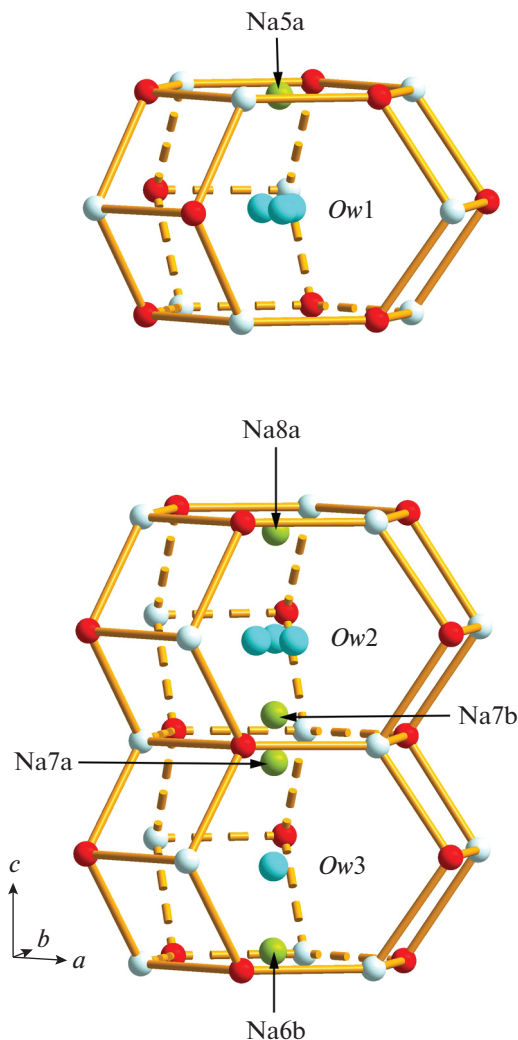


Рис. 5. Канкринитовые полости в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита.

Fig. 5. Cancrinite cages in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite.

Роль сульфитных анионов в минералах группы канкринита

Изученный в настоящей работе член группы канкринита является потенциально новым минеральным видом – аналогом маринеллита с доминированием сульфитных анионов в одной из внекаркасных позиций. Нахождение ионов SO_3^{2-} в многослойных минералах группы канкринита отмечалось неоднократно.

Так, детальное изучение кристаллической структуры аллориита (Расцветаева и др., 2007) позволило выявить присутствие в этом минерале сульфитных групп, которые, в отличие от минерала, изученного в настоящей работе, занимают позицию в центральной части лиоттитовой полости.

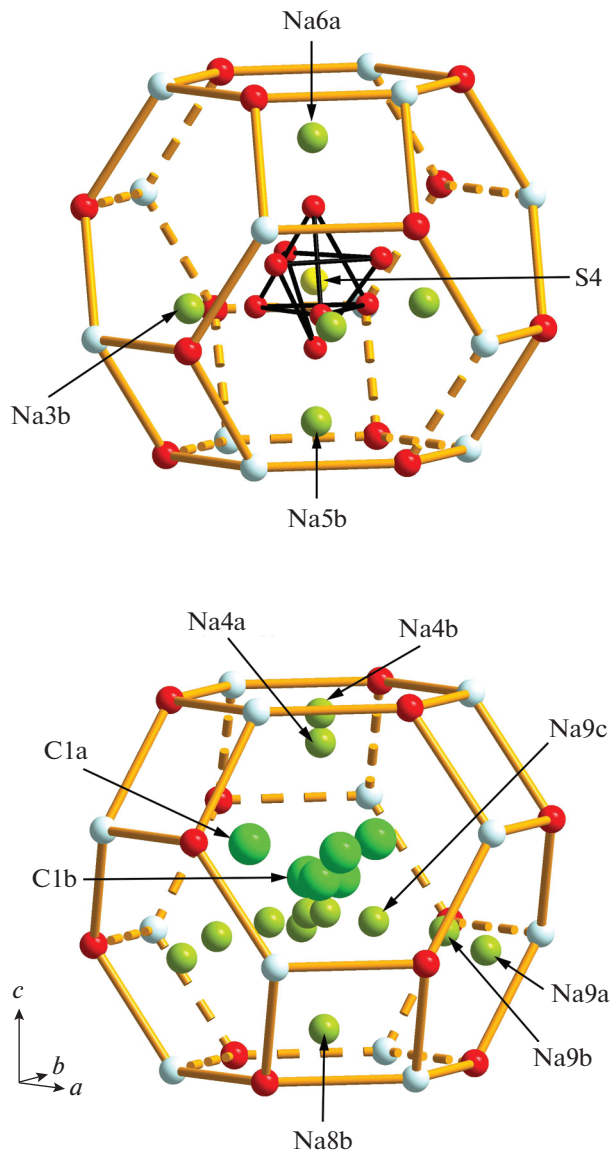


Рис. 6. Содалитовые полости в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита. Показаны две возможные ориентации тетраэдра S4O_4 .

Fig. 6. Sodalite cages in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marionellite. Two possible orientations of the S4O_4 tetrahedron are shown.

Схожее с тем, что установлено для SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита, заполнение лиоттитовых полостей (с замещением сульфатных тетраэдров сульфитными группами в периферических частях полости) описано недавно для сульфитного анало-

га аллориита $\text{Na}_{2.53}\text{K}_2\text{Ca}_{2.73}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_3)_{0.5}[(\text{SO}_4)_{0.53}(\text{SO}_3)_{0.47}](\text{OH})_{0.99}\text{Cl}_{0.30}\cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ (Чуканов и др., 2021), однако атом серы в центральной части полости в этом минерале, в отличие от SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита, полностью принадлежит сульфитной группе, имеющей две статистически чередующиеся ориентации.

Открытый недавно новый фтор-сульфитный минерал группы канкринита штойделит с каркасом того же, что и у аллориита, афганитового типа и идеализированной формулой $(\text{Na}_3\Box)[(\text{K}, \text{Na})_{17}\text{Ca}_7]\text{Ca}_4(\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_3)_6\text{F}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Chukanov et al., 2022a)

содержит SO_3^{2-} -доминантную позицию, располагающуюся в центральной части лиоттитовой полости и примесные сульфитные группы в ее периферических частях.

Все перечисленные минералы происходят из щелочных эффузивных пород палеовулканов Италии. Кроме того, частичное замещение сульфатной группы на сульфитную в лиоттитовой полости зафиксировано в структуре тункитоподобного минерала $[\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144}][\text{Na}_{31.1}\text{Ca}_{3.94}\text{K}_{0.96}(\text{SO}_4)_{9.3}(\text{SO}_3)_{0.7}][\text{Ca}_{12}\text{Cl}_8]$ из Тултуйского лазуритового месторождения в Прибайкалье (Розенберг и др., 2004).

Мы предполагаем, что присутствие в минерале группы канкринита сульфитных анионов может свидетельствовать об относительно восстановительных условиях минералообразования. Еще более низкая фугитивность кислорода в минералообразующей системе может приводить к появлению в составе минералов групп канкринита и содалита серы уже в сульфидной форме – в виде анионов HS^- [в сапожниковите $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$] или различных полисульфидных анионов и молекул (в минералах ряда быстрил – сульфгидрилбыстрил в группе канкринита и членах группы содалита из лазуритовых месторождений). В первом случае дополнительным маркером восстановительных условий является тесно ассоциирующий с сапожниковитом оксалатный член группы канкринита кианоксалит $\text{Na}_7(\text{Al}_{5-6}\text{Si}_{6-7}\text{O}_{24})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5-1.0}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Chukanov et al., 2022b), а во втором – самородная сера (Иванов, Сапожников, 1985).

Все SO_3^{2-} -содержащие члены группы канкринита из щелочных пород палеовулканов Италии характеризуются очень высоким, необычным для минералов этой группы содержанием калия. Скорее всего, эта закономерность имеет геохимическую, а не кристаллохимическую природу, т.к. изученные высококалийевые образцы минералов группы канкринита из других объектов (Пушаровский и др., 1989; Олысыч, 2010) группу SO_3^{2-} не содержат.

Минералогическое и структурное исследование сульфитсодержащего аналога маринеллита выполнено при поддержке РФФ, грант № 22-17-00006, <https://rscf.ru/project/22-17-00006/> (НВЗ, НВЧ, МФВ, ИВП). Диагностика ассоциирующих минералов и интерпретация КР-спектра выполнены в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов В.Г., Сапожников А.Н. Лазуриты СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 172 с.
- Олысыч Л.В. Структурная и генетическая минералогия группы канкринита в интрузивных щелочных комплексах. Дис. канд. геол.-минер. наук. М.: МГУ, 2010. 307 с.
- Пушаровский Д.Ю., Ямнова Н.А., Хомяков А.П. Кристаллическая структура высококалийевого вишневета // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 1. С. 67–70.
- Расцветаева Р.К., Иванов А.Г., Чуканов Н.В., Верин И.А. Кристаллическая структура аллориита // Доклады Академии наук. 2007. Т. 415. № 2. С. 815–819.
- Розенберг К.А., Сапожников А.Н., Расцветаева Р.К., Болотина Н.Б., Кашаев А.А. Кристаллическая структура нового представителя группы канкринита с 12-слойной упаковкой тетраэдрических колец // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 4. С. 714–721.
- Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Гистер Г., Пушаровский Д.Ю. Сульфитный аналог аллориита из палеовулкана Сакрофано (Лацио, Италия): кристаллохимия и генетические особенности // Записки РМО. 2021. Ч. 150. № 1. С. 48–62.

Sulfite-Bearing Analogue of Marinellite

N. V. Zubkova^{a, *}, N. V. Chukanov^{a, b}, D. A. Varlamov^{b, c}, M. F. Vigasina^a, I. V. Pekov^{a, d},
D. A. Ksenofontov^a, and D. Yu. Pushcharovskiy^a

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

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

^cInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

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

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Abstract—The crystal structure of a cancrinite-group mineral with a marinellite-type aluminosilicate framework and dominance of the sulfite group SO_3^{2-} at one of the extra-framework sites situated in the liottite cavity has been studied. The mineral originates from a paleovolcano located near Magliano (Latium, Italy) and is one of the main rock-forming components of a leucite-nepheline syenite. The divergence factor is equal to $R = 5.71\%$ for 6819 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$. The mineral is trigonal, space group $P31c$, the unit cell parameters are: $a = 12.87267(18)$, $c = 31.7393(5)$ Å, $V = 4554.75(15)$ Å³. The crystal chemical formula $\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.82}\text{Ca}_{6.40}(\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144})(\text{SO}_4)_6(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{0.40} \cdot 3.98\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$) obtained based on XRD structure analysis agrees well with the electron probe data. The Raman spectrum of the mineral contains a weak band at 682 cm^{-1} and a shoulder at 965 cm^{-1} , which can be attributed to bending and stretching vibrations of SO_3^{2-} sulfite groups.

Keywords: cancrinite group, marinellite, sulfite anion, X-ray structure analysis, Raman spectroscopy, alkaline volcanic rock, Magliano, Latium

REFERENCES

- Bellatreccia F., Pucci R., Della Ventura G., Mattei L. Secondo ritrovamento di marinellite nel Lazio. *Il Cercapietre*. **2006**. P. 4–13 (in Italian).
- Bonaccorsi E., Orlandi P. Marinellite, a new feldspathoid of the cancrinite-sodalite group. *Eur. J. Miner.* **2003**. Vol. 15. P. 1019–1027.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Pushcharovskiy D.Yu. Sulfite analogue of alloriite from Sacrofano, Latium, Italy: crystal chemistry and specific features of genesis. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021a**. N 1. P.48–62 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2021**. Vol. 63. No. 8. P. 793–804).
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K. Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite- and sodalite-related materials: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2021b**. Vol. 323. Article N. 111098.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., V. Van K.V., Ermolaeva V.N., Vozchikova S.A., Pushcharovskiy D.Yu. Steudelite, $(\text{Na}_3\text{□})[(\text{K},\text{Na})_{17}\text{Ca}_7]\text{Ca}_4(\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_3)_6\text{F}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new cancrinite-group mineral with afghanite-type framework topology. *Phys. Chem. Miner.* **2022a**. Vol. 49. N 1. <https://doi.org/10.1007/s00269-021-01172-4>
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Shendrik R.Yu., Varlamov D.A., Vigasina M.F., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Pushcharovskiy D.Yu. Sapozhnikovite, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Miner. Mag.* **2022b**. Vol. 86. N 1. P. 49–59.
- Ivanov V.G., Sapozhnikov A.N. Lazurites of the USSR. Novosibirsk: Nauka, **1985**. 172 p. (in Russian).
- Olysykh L.V. Structural and genetic mineralogy of the cancrinite group in intrusive alkaline complexes. Ph.D. thesis. Moscow: MSU, **2010**. 307 p. (in Russian).
- Pushcharovskiy D.Yu., Yamnova N.A., Khomyakov A.P. Crystal structure of high-potassium vishnevite. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1989**. Vol. 34. P. 37–39
- Rastsvetaeva R.K., Ivanova A.G., Chukanov N.V., Verin I.A. Crystal structure of alloriite. *Doklady Earth Sci.* **2007**. Vol. 415. N 5. P. 815–819.
- Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK. **2018**.
- Rozenberg K.A., Sapozhnikov A.N., Rastsvetaeva R.K., Bolotina N.B., Kashaev A.A. Crystal structure of a new representative of the cancrinite group with a 12-layer stacking sequence of tetrahedral rings. *Cryst. Rep.* **2004**. Vol. 49. N 4. P. 635–642.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.
- Ulloa A., Gázquez F., Sanz-Arraz A., Medina J., Rull F., Calaforra J.M., Alvarado G., Martínez M., Avaró G., De Moor J., De Waele J. Extremely high diversity of sulfate minerals in caves of the Irazú Volcano (Costa Rica) related to crater lake and fumarolic activity. *Int. J. Speleol.* **2018**. Vol. 47. P. 229–246.