

МЕХАНИЗМ ДЕКАТИОНИРОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ ГИДРОРАСЦВЕТАЕВИТА

К.А. Розенберг, Р.К. Расцветаева, С.М. Аксенов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва, aks.crys@gmail.com

Минералы группы эвдиалита – микропористые цирконосиликаты натрия и кальция с варьирующим составом катионов Na, Ca, Fe, Mn, REE, Sr, Nb, K, Y, Ti, W и ряда других [Расцветаева и др., 2012; Расцветаева, 2007]. В настоящее время группа эвдиалита объединяет 27 минеральных видов и большое число их разновидностей. Минералы характеризуются тригональной симметрией (пр. гр.: $R\bar{3}m$, $R3m$ или $R3$) и параметрами элементарной ячейки $a \sim 14 \text{ \AA}$, $c \sim 30 \text{ \AA}$ (или $\sim 60 \text{ \AA}$). Благодаря своим структурным особенностям, связанным в первую очередь с избирательной сорбцией элементов из минералообразующих растворов и расплавов, минералы группы эвдиалита используются в качестве индикаторов магматических и метасоматических процессов.

Основу цеолитоподобной структуры минералов группы эвдиалита составляет centrosymmetric каркас $\{M_6Z_3[T_{24}O_{72}]\}^{24-}$, состоящий из 12 слоев полиэдров M -, T - и Z -типов, чередующихся вдоль [001] в последовательности $\dots ZTMT\dots$ и формирующих параметр c элементарной ячейки $\sim 30 \text{ \AA}$. Слои M -типа представлены шестичленными кольцами преимущественно из CaO_6 -октаэдров, T -слои – взаимно изолированными кольцами $[Si_9O_{27}]$ и $[Si_3O_9]$, Z -слои – дискретными ZrO_6 - и/или $Ti(Nb)O_6$ -октаэдрами. В полостях каркаса располагаются крупные катионы и анионы, анионные группы, а также молекулы воды. Упорядочение внекаркасных атомов приводит к структурам, сформированным 24 слоями с удвоением параметра c до $\sim 60 \text{ \AA}$. Такие 24-слойные «мегаэвдиалиты» [Расцветаева, Хомяков, 2003] открыты А.П. Хомяковым в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах на Кольском полуострове. Симметрия «мегаэвдиалитов» такая же, как и у 12-слойных минералов (пр. гр. $R\bar{3}m$, $R3m$, $R3$), а последовательность слоев вдоль [001] описывается как $\dots(ZTMT)(Z^*T^*M^*T^*)\dots$

Из 13 химически и структурно исследованных «мегаэвдиалитов» к настоящему времени утверждены в качестве самостоятельных минеральных видов аллуайвит, лабиринтит, дуалит и расцветаевит, а среди разновидностей структурно изучено несколько гидратированных образцов.

Минералы группы эвдиалита характеризуются ярко выраженными ионообменными свойствами. В частности, расцветаевит $Na_{27}K_8Ca_{12}Fe_3Zr_6Si_{52}O_{144}(OH)_6Cl_2$ неустойчив в водной среде, а при об-

работке в течение суток кипящей дистиллированной водой вокруг зерен появляется тонкая каемка вторичной фазы, являющейся продуктом декатионирования и гидратации исходного образца. Обмен ионов Na^+ на группы H_3O^+ в цеолитных полостях с сохранением структуры расцветаевита объясняет распространенность в Хибинах его гидратных аналогов с периодом $c \sim 60 \text{ \AA}$ [Расцветаева, Хомяков, 2003].

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура гидратированного аналога минерала расцветаевита (условно называемого «гидрорасцветаевитом»), найденного А.П. Хомяковым в ультраагпаитовом пегматите на горе Расвумчорр Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров). Параметры тригональной ячейки $a = 14.2812(2) \text{ \AA}$, $c = 60.533(5) \text{ \AA}$, $V = 10691.54(3) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $R3m$. Структура уточнена до итогового $R = 5.9\%$ в изотропно-анизотропном приближении атомных смещений с использованием 2068 $|F| > 3\sigma(F)$. Все расчеты выполнены по системе программ AREN [Андрианов, 1987].

«Гидрорасцветаевит» в целом аналогичен другим 24-слойным представителям группы эвдиалита («мегаэвдиалитам»), однако характеризуется повышенным содержанием калия и отличается от других высококальциевых минералов (расцветаевита, давинчиита и андриановита) низким содержанием натрия и щелочноземельных элементов, а также высокой степенью гидратации с внедрением в структуру H_3O -групп, которые частично или полностью замещают крупные катионы.

Для описания кристаллической структуры «мегаэвдиалитов» удобно выделять модули в пределах координаты по z от (-0.083) до 0.083 и от 0.083 до 0.249 так, что псевдоцентры инверсии на уровнях $z = 0$ и 0.1667 находятся в середине каждого модуля (рис. 1). В данной структуре состав позиций каркаса – Zr, Ca и Si – в обоих модулях практически одинаков, а различия касаются особенностей распределения внекаркасных атомов. Основные особенности состава и структуры «гидрорасцветаевита» отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 3$): $\{[Zr_3Ca_6(Si_3O_9)_2(Si_9O_{27})_2][Na_{2.1}^{IV}Mn_{0.9}^{V}] [Si_{1.79}Ti_{0.21}] [(H_3O)_6Na_6K_3] [(H_3O)_{0.12}][Cl_2(OH)_{2.42}]\} \{[Zr_3(Ca_{5.87}Ce_{0.13})(Si_3O_9)_2(Si_9O_{27})_2] [Fe^{IV}_3] [Si_{1.94}Nb_{0.06}] [(H_3O)_{4.55}(H_2O)_{1.45}Na_5K_3Sr] [(H_3O)_{0.19}]$

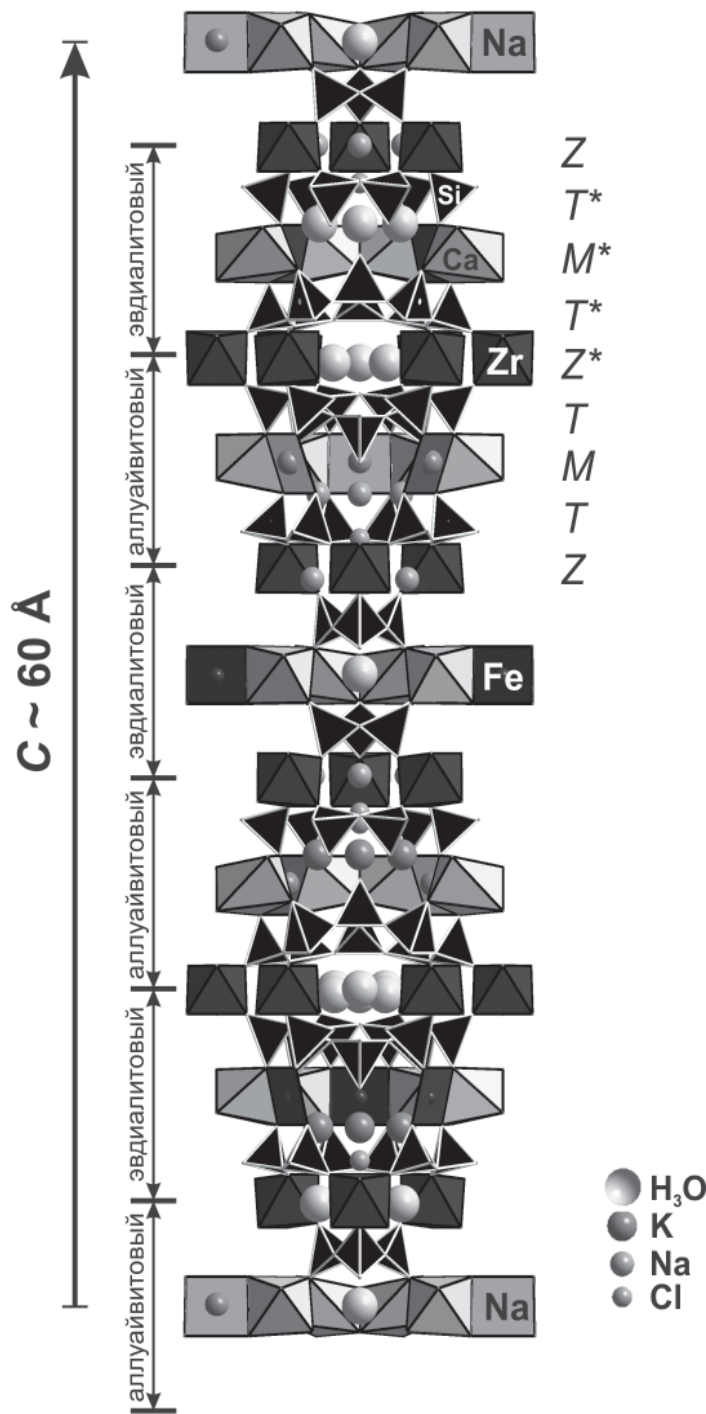


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры «гидрорасцветаевита»

$[Cl_{1.41}(OH)_{2.12}(H_2O)_{0.54}]$, где фигурными скобками выделены составы двух модулей, а квадратными – составы каркасных и внекаркасных позиций.

Об индивидуальности состава и строения модуля можно судить в первую очередь по ключевым $M2$ -позициям в центрах плоских квадратов, образованных параллельными ребрами кальциевых $M1$ -октаэдров соседних шестичленных колец. В минералах группы эвдиалита эта позиция чаще всего занята атомами железа, но в ряде случаев железо

замещается натрием. Впервые такое замещение было отмечено в структуре аллуайвита. В соответствии с этим в структуре «гидрорасцветаевита» один из модулей можно условно назвать «эвдиалитовым», а другой – «аллуайвитовым». В «эвдиалитовом» модуле «гидрорасцветаевита» $M2^*$ -позиция в центре плоского квадрата целиком занята атомами Fe с расстояниями Fe-O = 2.01–2.07 Å. В «аллуайвитовом» модуле аналогичная $M2$ -позиция на 2/3 занята атомами натрия со средними расстояниями Na-O = 2.2 Å. Осевые позиции в «аллуайвитовом» и «эвдиалитовом» модулях статистически заняты атомами Si, Ti и Si, Nb соответственно. Оксоний в структуре «гидрорасцветаевита» замещает щелочные и щелочноземельные катионы полностью или частично в крупных $N1-N5$ -полиэдрах, играя роль моновалентного катиона и компенсируя дефицит положительных зарядов при декатионировании минерала.

Таким образом, при одинаковом составе каркаса модули различаются соотношением и распределением внекаркасных атомов, что явилось причиной удвоения ячейки минерала. Понижение симметрии до ацентричной группы $R3m$ обусловлено, главным образом, упорядочением крупных катионов K, Na, Sr, а также H_3O -групп по позициям, связанным псевдоцентром. «Гидрорасцветаевит» – четвертый после давинчиита $Na_{12}K_3Ca_6Fe_3Zr_3(Si_{26}O_{73}OH)Cl_2$ [Расцветаева, 2007], расцветаевита и андриановита $Na_{12}(K,Sr,Ce)_3Ca_6Mn_3Zr_3Nb(Si_{25}O_{73})(O,H_2O,OH)$ [Расцветаева и др., 2012], содержащий калий в качестве видообразующего элемента - представляет собой существенно декатионированный гидратный аналог расцветаевита [Хомяков и др., 2006]. Генетические связи между минералами сростков находят свое отражение в установленном А.П. Хомяковым [Хомяков и др., 2012] эволюционном ряду: давинчиит → расцветаевит → «гидрорасцветаевит», каждый последующий член которого является продуктом псевдоморфного замещения предыдущего. Эта особенность минералов, по мнению А.П. Хомякова, приводит к заключению о принадлежности второго и третьего членов ряда, т.е. расцветаевита и «гидрорасцветаевита», к особой генетической группе трансформационных минеральных видов [Хомяков, 1990]. К ней относятся минералы, которые в отличие от обычных полигенных минералов, способных кристаллизоваться из расплава или раствора, образуются исключительно путем твердофазных превращений соответствующих протофаз с унаследованием от последних основных особенностей их состава и структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов В.И. AREN-85 – система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, SM-4 и ЕС // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228–231.
2. Расцветаева Р.К. Структурная минералогия группы эвдиалита // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 50–67.
3. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. Кристаллохимия модулярных эвдиалитов // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6 (Приложение). С. 78–90.
4. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. 2012. Нижний Новгород: Издательство ННГУ. 229 с.
5. Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука. 1990. 196 с.
6. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Аракчеева А.В. Расцветаевит – новый минерал с модулярной эвдиалитоподобной структурой и кристаллохимическая систематика группы эвдиалита // ЗРМО. 2006. № 1. С. 49–65.
7. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А. Давинчиит – новый K, Na-упорядоченный минерал группы эвдиалита из Хибинского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия // ЗРМО. 2012. № 2. С. 10–21.