

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЛЛОРИИТА

© 2007 г. Р. К. Расцветаева, А. Г. Иванова, Н. В. Чуканов, И. А. Верин

Представлено академиком Л.Н. Когарко 13.02.2007 г.

Поступило 13.02.2007 г.

Группа канкринита–содалита в настоящее время включает около 30 минералов, которые активно изучают в связи с их адсорбционными и ионообменными свойствами. В основе строения членов группы лежит каркас из Si- и Al-тетраэдров, объединенных в шестичленные кольца. Кольца одного уровня по z не связаны между собой, а соединяются с кольцами соседних уровней, которые сдвинуты на $1/3$ по x и y . Последовательность чередования колец обозначается буквами A , B и C , где A – кольца вокруг оси $[2/3\ 1/3\ z]$, B – $[1/3\ 2/3\ z]$ и C – $[0\ 0\ z]$. В данной группе известны минералы с количеством слоев от 2 до 28, что соответствует параметрам $c \sim 5\text{--}74$ Å. Каналы и пустоты внутри каркаса заняты крупными катионами, анионами (одноатомными и/или многоатомными), а в некоторых минералах – также молекулами воды. Как это принято для цеолитов, форму пустот и каналов можно представить в виде многогранников, соединив прямыми центры Si- и Al-тетраэдров. В двухслойных (AB) минералах группы канкринита (канкрините и его аналогах с различными дополнительными анионами) имеются широкий канал и компактные канкринитовые полости из пяти шестичленных и шести четырехчленных колец. В многослойных минералах широкий канал отсутствует, а наряду с канкринитовыми формируются более крупные полости, а также их комбинации. В частности, лиоттитовая полость, найденная в структуре лиоттита, строится с помощью 17 шестичленных и шести четырехчленных колец и может комбинироваться с канкринитовой полостью.

Новый представитель группы минерал аллоринит* из вулканического комплекса Сабатино

* Рассмотрено и одобрено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 31 августа 2006 г.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
Российской Академии наук, Москва
Институт проблем химической физики
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.

(Лацио, Италия) [1], исследованный в данной работе, характеризуется 8-слойной упаковкой $ACACBCBC$, найденной ранее в структуре Прибайкальского афганита [2] и афганита из Питильяно (Тоскана) [3]. Параметры тригональной ячейки и характеристика эксперимента приведены в табл. 1, координатные и тепловые параметры атомов – в табл. 2, 3, а некоторые межатомные расстояния и характеристика полиэдров – в табл. 4.

Эмпирическая формула на основе данных микронзондового анализа при $Z = 1$ имеет следующий вид:



Таблица 1. Характеристика кристалла и эксперимента

a , Å	12.892(3)
c , Å	21.340(5)
V , Å ³	3071.61
Пространственная группа; Z	$P31c$; 1
Излучение; λ , Å	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
Плотность ρ (изм), г/см ³	2.35
Размеры кристалла, мм	0.15 × 0.25 × 0.30
Дифрактометр	ENRAF-NONIUS
Область съемки	$-20 < h < 18$ $0 < k < 20$ $0 < l < 34$
$\sin\theta/\lambda$	< 0.81
Общее число отражений	10237 $F > 6\sigma(F)$
Число независимых отражений	3040 $F > 6\sigma(F)$
R -фактор усреднения эквивалентных отражений	0.033
R -фактор анизотропного уточнения	$R = 5.2$
Программа уточнения	AREN [4]
Программа учета поглощения	DIFABS [5]

Рентгеноструктурным анализом аллорита установлена упорядоченность Si и Al в каркасе при средних расстояниях $\langle \text{Si-O} \rangle = 1.59\text{--}1.62$ и $\langle \text{Al-O} \rangle = 1.70\text{--}1.73$ Å. Найденное химическим анализом преобладание Si над Al подтверждается рентгеноструктурным анализом косвенно, на основе средних расстояний Al-O в тетраэдрах: существенно заниженное значение 1.702 Å зафиксировано только в одном Al-тетраэдре и может быть связано с заменой в нем части Al на Si.

Позиции внутрикаркасных атомов за редким исключением заселены частично, с расщеплением и статистическим заполнением. Позиции Ca находятся на осях третьего порядка и расщепляются на две подпозиции с заселенностью 0.8 и 0.2 соответственно и расстоянием между ними 0.65–0.75 Å. Все Na-позиции, кроме Na(2), также расщеплены на две с расстояниями между ними от 0.4 до 1.2 Å и с заселенностью в пределах 0.7–0.8 для основных подпозиций и соответственно 0.3–0.2 для их дополняющих. Атомы серы располагаются в крупной лиоттитовой полости на оси 3 на уровнях $z \sim 0, 0.25$ и 0.5. Их позиции, равно как и атомов кислорода, входящих в их окружение, заселены также статистически, а для тетраэдра $\text{S}(3)\text{O}_4$ установлено две ориентации вдоль оси 3.

Аллорит принадлежит к структурному типу афганита, в котором колонки, составленные из канкринитовых полостей, тянутся вдоль координатной оси $[0\ 0\ z]$, а лиоттитовые полости чередуются с канкринитовыми вдоль оси $[1/3\ 2/3\ z]$ (рис. 1). В канкринитовых колонках афганита из Питильяно [3] установлено чередование $-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{Ca}-\text{Cl}\dots$, а в исследованном нами Прибайкальском образце [2] колонки заполнены в соответствии с несколько иным составом $-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}\dots$. В аллорите при дефиците Ca, восполняемом за счет Na, образуются колонки состава $-\text{Na}-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}-\text{H}_2\text{O}\dots$ (рис. 2). Канкринитовые полости, которые чередуются с лиоттитовой полостью, также различаются по составу: в Прибайкальском афганите они содержат $\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, в то время как в другом образце [3] состав этой полости отвечает Ca_4Cl_2 , а в аллорите $\text{Ca}_4[(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4}]$. Внутри лиоттитовой полости располагаются атомы Na, K и в незначительном количестве Ca, объединенные анионными группами. Анионный состав лиоттитовой полости также отличается в трех рассматриваемых образцах. Наряду с сульфатными группами [3] в структуре Прибайкальской разновидности афганита найдены еще и карбонатные группы. В аллорите же присутствуют три типа анионных группировок – SO_4 , CO_3 и возможное SO_3 (рис. 3). Причем пирамидальные группы CO_3 и SO_3 находятся в центре лиоттитовой полости и их катионы статистически занимают две подпозиции, находящиеся на расстоянии 1.2 Å друг от друга с заселенностью 0.7 атомом серы и

Таблица 2. Координаты атомов каркаса и эквивалентные ($B_{\text{ЭКВ}}$) параметры атомных смещений

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{Å}^2$
Si(1)	0.2506(1)	-0.0002(1)	0.4950(1)	1.69(3)
Si(2)	0.9198(1)	0.5832(1)	0.3693(1)	1.62(3)
Si(3)	0.0026(1)	0.2539(1)	0.2461(1)	1.75(2)
Si(4)	0.9200(1)	0.5835(1)	0.1222(1)	1.63(2)
Al(1)	0.7451(1)	0.9998(1)	0.9951(1)	1.76(3)
Al(2)	0.0832(1)	0.4067(1)	0.8693(1)	1.78(3)
Al(3)	0.0038(1)	0.7464(1)	0.7461(1)	1.61(3)
Al(4)	0.0832(1)	0.4067(1)	0.6222(1)	1.83(2)
O(1)	0.6587(4)	0.0028(4)	0.1846(1)	2.9(1)
O(2)	0.0012(4)	0.3295(4)	0.1858(2)	3.2(2)
O(3)	0.9972(4)	0.6576(4)	0.3106(2)	3.1(2)
O(4)	0.0012(4)	0.3266(4)	0.3091(2)	3.4(2)
O(5)	0.2247(3)	0.1059(4)	0.2468(3)	2.8(2)
O(6)	0.6690(4)	0.0162(4)	0.4313(2)	3.3(2)
O(7)	0.3344(5)	0.0127(4)	0.4364(2)	3.4(2)
O(8)	0.6673(4)	0.0178(4)	0.0571(2)	2.9(2)
O(9)	0.3384(5)	0.0145(4)	0.0525(1)	3.1(2)
O(10)	0.1147(4)	0.2354(5)	0.0076(2)	3.8(2)
O(11)	0.1146(4)	0.2371(5)	0.4873(3)	4.7(2)
O(12)	0.1227(4)	0.2482(4)	0.2476(5)	4.0(2)
O(13)	0.5426(4)	0.4614(4)	0.1227(3)	4.2(3)
O(14)	0.4593(4)	0.5422(4)	0.8717(2)	3.7(2)
O(15)	0.4502(4)	0.2318(3)	0.1293(2)	2.7(2)
O(16)	0.4470(4)	0.2310(3)	0.3652(2)	3.4(2)

0.3 атомом углерода. Геометрически SO_3 -группу можно достроить до тетраэдра с помощью позиции C, статистически дополнив ее атомом кислорода. Однако при уточнении смешанной позиции (C + O) при полной заселенности мы сталкиваемся с фактом аномально высокого значения теплового параметра. Наличие SO_3 -группы отмечено нами ранее в структуре тункита [6] также в центре лиоттитовой полости при статистическом замещении ее SO_4 -группой.

Позиция Cl фиксируется в канкринитовой полости, зажатой между двумя лиоттитовыми, на оси 3 с заселенностью 0.2. Ее дополняет позиция вокруг оси 3, отождествляемая нами с O-атомом гидроксильной группы. В колонке, образуемой канкринитовыми полостями также фиксируется расщепление позиций O на две: на оси и вокруг нее. Отождествление атомов кислорода с молеку-

Таблица 3. Координаты атомов, эквивалентные ($B_{\text{экр}}$) параметры атомных смещений и заселенность (q) позиций внутрикаркасных атомов

Атом	x/a	y/b	z/c	q	$B_{\text{экр}}, \text{\AA}^2$
Ca(1a)	0.6667	0.3334	0.1400(1)	0.80(2)	3.31(4)
Ca(1b)	0.6667	0.3334	0.1048(3)	0.20(2)	2.2(1)
Ca(2a)	0.6667	0.3334	0.3581(2)	0.75(2)	4.21(4)
Ca(2b)	0.6667	0.3334	0.3276(6)	0.25(3)	4.0(1)
Ca(3)	0	0	0.2059(6)	0.23(4)	4.69(9)
K	0.2174(1)	0.4341(2)	0.3732(1)	0.72(2)	2.89(3)
Na(1)	0.2234(4)	0.4452(5)	0.3550(2)	0.28(3)	1.0(2)
Na(2)	0.2190(1)	0.4376(2)	0.1246(1)	1	2.5(1)
Na(3a)	0.4958(2)	0.5132(2)	0.2463(1)	0.81(2)	2.21(4)
Na(3b)	0.478(1)	0.529(1)	0.2574(5)	0.19(1)	2.8(2)
Na(4a)	-0.0008(2)	0.4966(2)	0.4962(1)	0.80(1)	2.44(3)
Na(4b)	0.550(5)	0.487(6)	-0.008(3)	0.20(1)	6.7(1)
Na(5)	0	0	0.2530(6)	0.77(3)	4.7(1)
Na(6a)	0	0	0.4993(6)	0.75(3)	4.4(1)
Na(6b)	0	0	0.443(1)	0.25(1)	4.2(3)
S(1a)	0.3334	0.6667	0.4675(1)	0.80(2)	3.80(5)
S(1b)	0.3334	0.6667	0.4847(5)	0.20(3)	1.6(2)
O(1a.1)	0.214(1)	0.609(1)	0.4428(7)	0.68(2)	3.7(1)*
O(1b.1)	0.207(2)	0.603(2)	0.474(1)	0.32(1)	3.7(2)*
O(1.2)	0.6667	0.3334	0.046(1)	0.80(3)	3.9(1)*
S(2)	0.3334	0.6667	0.2473(3)	0.70(1)	2.95(7)
O(2)	0.2132(8)	0.600(1)	0.2234(6)	0.70(3)	3.5(1)*
S(3a)	0.3334	0.6667	0.0207(1)	0.75(2)	2.97(6)
O(3a.1)	0.2070(6)	0.6032(6)	0.0405(3)	1	4.75(7)
O(3a.2)	0.6667	0.3334	0.4493(9)	0.61(3)	5.1(3)
S(3b)	0.3334	0.6667	0.066(3)	0.25(1)	2.5(1)*
O(3b)	0.3334	0.6667	0.136(2)	0.25(1)	4.2(4)
C	0.3334	0.6667	0.304(2)	0.31(4)	3.9(4)
O _c	0.236(2)	0.616(2)	0.297(1)	0.30(1)	5.3(2)
H ₂ O(1a)	0	0	0.3610(7)	0.75(5)	3.5(2)*
H ₂ O(1b)	0	0	0.401(4)	0.25(2)	4.3(4)*
H ₂ O(2a)	0	0	0.1217(7)	0.78(3)	4.6(3)*
H ₂ O(2b)	0.067(3)	0.046(4)	0.114(1)	0.22(1)	3.6(2)*
H ₂ O(3)	0.611(4)	0.209(5)	0.240(1)	0.23(1)	3.5(2)*
Cl	0.6667	0.3334	0.240(1)	0.17(1)	4.96(8)

* Звездочками отмечены $B_{\text{экр}}$.

Таблица 4. Состав некоторых позиций и характеристика их координационных полиэдров*

Позиция	Состав (Z = 1)	КЧ	Расстояние катион-анион, Å		
			мин.	макс.	средн.
Ca(1a)	1.6Ca	6	2.427(4)	2.836(1)	2.63
Ca(2a)	1.5Ca	6	2.454(4)	2.807(6)	2.63
K	4.3K	6	2.67(1)	2.903(5)	2.79
Na(2)	4.32Na + 1.68K	6	2.759(5)	3.027(5)	2.87
Na(3a)	5.0Na + 0.5Ca	7	2.24(1)	2.899(7)	2.59
Na(4a)	4.2Na + 0.6Ca	8	2.458(7)	2.849(7)	2.60
Na(5)	1.54Na	8	2.30(2)	2.80(2)	2.62
Na(6a)	1.5Na	8	2.61(2)	2.95(2)	2.68
S(1a)	1.6S	4	1.42(1)	1.67(2)	1.48
S(2)	1.4S	3	1.43(1)	1.43(1)	1.43
S(3a)	1.5S	4	1.47(1)	1.52(2)	1.48
S(3b)	0.5S	4	1.50(7)	1.51(2)	1.51
C	0.6C	3	1.1(1)	1.1(1)	1.1

* Слабозаселенные позиции лигандов не учитывались.

лами H₂O (и в меньшей степени OH-группами) решалось на основе баланса зарядов. При этом принималось во внимание, что из-за преобладания Si над Al замена части каркасных O атомов на OH-группы маловероятна, что подтверждается и ИК-

спектрами, которые свидетельствуют об отсутствии OH-групп, связанных с каркасными катионами. На основе рентгеноструктурного анализа установлена следующая кристаллохимическая формула (Z = 1): {Si₂₆Al₂₂O₉₆}{(Na_{3.54}Ca_{0.46})[(H₂O)_{3.54}(OH)_{0.46}]}{(Na_{16.85}K₆Ca_{1.15})[(SO₄)₄(SO₃, CO₃)₂]}{Ca₄[(OH)_{1.6}Cl_{0.4}]}, где фигурными скобками выделены соответственно составы каркаса, колонки из канкринитовых полостей, лиоттитовой и примыкающей к ней канкринитовой полости.

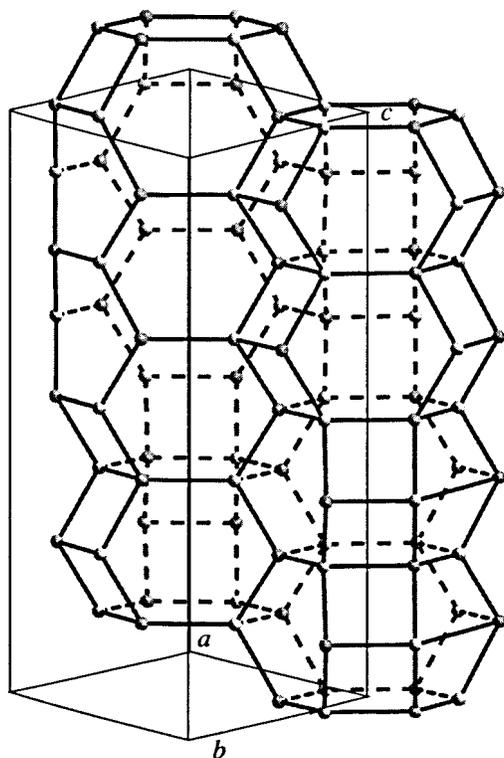


Рис. 1. Каркас структуры аллорита: колонка из канкринитовых полостей вокруг [0 0 z] и колонка из чередующихся полостей – лиоттитовой и канкринитовой – вокруг [1/3 2/3 z].

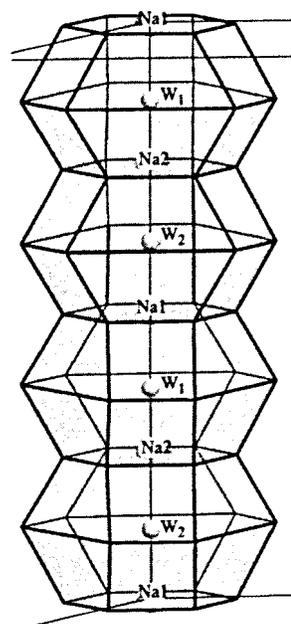


Рис. 2. Заполнение колонки из канкринитовых полостей атомами Na (крупные шары) и молекулами H₂O (мелкие шары).

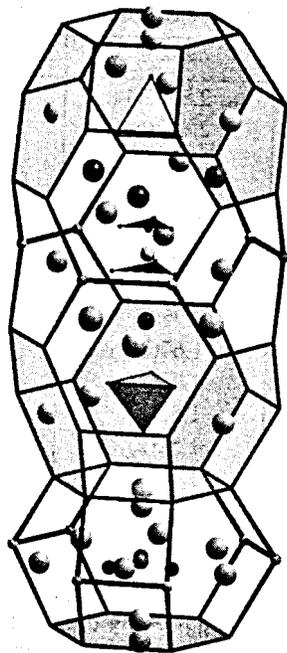


Рис. 3. Заполнение лиоттитовой полости атомами Na, K и Ca (шары), тетраэдрами SO_4 , треугольными группами SO_3 (серый треугольник) и CO_3 (черный треугольник).

Таким образом, в структуре высоконатриевого водного минерала аллорита по сравнению с двумя ранее исследованными образцами афганита установлены новый тип чередования катионов и анионов в колонках из канкринитовых полостей и предполагаемое присутствие SO_3 -групп среди анионных группировок в лиоттитовой полости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-05-00094) и гранта ведущей научной школы (НШ-4964.2006.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Задов А.Е. // Зап. РМО. 2007. Ч. 136. № 1. С. 86.
2. Расцветаева Р.К., Победимская Е.А., Терентьева Л.Е., Сапожников А.Н. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 2. С. 94.
3. Ballirano P., Bonaccorsi E., Maras A., Merlino S. // *Euro. J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 21.
4. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228-231.
5. Walker N., Stuart D. // *Acta crystallogr. A.* 1983. V. 39. № 2. P. 158-166.
6. Розенберг К.А., Сапожников А.Н., Расцветаева Р.К. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 4. С. 714-721.