

Список литературы

- Габуда С. П., Козлова С. Г. ЯМР и катион-катионные взаимодействия с участием неподеленных 2 электронных пар // Журн. структ. хим. 1997. Т. 38. С. 173—195.
- Кривовичев С. В., Филатов С. К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.
- Либав Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988.
- Сережкин В. Н., Чуваев В. Ф., Ковба Л. М., Трунов В. К. Кристаллическая структура синтетического иригинита // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. С. 873—876.
- Boucher M. L., Peacor D. R. The crystal structure of alamosite, $PbSiO_3$ // Zs. Krist. 1968. Bd 126. S. 98—111.
- Brown I. D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // Acta Cryst. 1985. Vol. B41. P. 244—247.
- Gabuda S. P., Kozlova S. G., Terskikh V. V. et al. 207Pb NMR study of novel Pb-Pb chemical bonding in lead monoxides, α -PbO and β -PbO // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 305. P. 353—358.
- Krivovichev S. V., Brown I. D. Are the compressive effects of encapsulation an artifact of the bond valence parameters? // Zs. Krist. 2001. Vol. 216. P. 245—247.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of basic lead carbonates. I. Crystal structure of synthetic shannonite, $Pb_2O(CO_3)$ // Miner. Mag. 2000a. Vol. 64. P. 1063—1068.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of basic lead carbonates. II. Crystal structure of synthetic «plumbonacrit», $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$ // Miner. Mag. 2000b. Vol. 64. P. 1069—1076.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of basic lead carbonates. III. Crystal structure of $Pb_3O_2(CO_3)$ and $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ // Miner. Mag. 2000b. Vol. 64. P. 1077—1088.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. II. The structure and formula of iriginite // Canad. Miner. 2000r. Vol. 38. P. 847—851.
- Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of lead oxide phosphates: crystal structures of $Pb_4O_5(PO_4)_2$, $Pb_8O_5(PO_4)_2$ and $Pb_{10}(PO_4)_6O$ // Zs. Krist. 2003. Vol. 218. P. 357—365.
- Li Y., Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of lead oxide hydroxide nitrates. I. The crystal structure of $[Pb_6O_4](OH)(NO_3)(CO_3)$ // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 153. P. 365—370.
- Liebau F. Structural chemistry of silicates. Springer, 1985. 348 p.
- Mackay A. L. The unit cell and space-group of alamosite ($PbSiO_3$) // Miner. Mag. 1952. Vol. 29. P. 933—954.
- Merwin H. E. The optical properties of azurite and alamosite // J. Wash. Acad. Sci. 1914. N 4. P. 253—254.
- Palache C., Merwin H. E. Alamosite, a new lead silicate from Mexico // Amer. J. Sci. 1909. Vol. 27. P. 399—401.
- Pyykö P. Strong closed-shell interactions in inorganic chemistry // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. P. 597—636.

Поступила в редакцию
3 февраля 2004 г.

УДК 549.621.4 + 548.734 + 548.736.6

ЗВМО, № 5, 2004 г.
Zapiski VMO, N 5, 2004

© Д. чл. А. Н. САПОЖНИКОВ, д. чл. В. И. ЛЕВИЦКИЙ, Д. И. ЧЕРЕПАНОВ, Л. Ф. СУВОРОВА,
Л. А. БОГДАНОВА

О ВЛИЯНИИ ХЛОРА НА КОНФИГУРАЦИЮ КАРКАСОВ КАНКРИНИТОПОДОБНЫХ МИНЕРАЛОВ

A. N. SAPOZHNIKOV, V. I. LEVITSKY, D. I. CHEREPANOV, L. F. SUVOROVA, L. A. BOGDANOVA.
ABOUT INFLUENCE OF CHLORINE UPON THE FRAMEWORK CONFIGURATION IN
CANCRINITE-LIKE MINERALS

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а; e-mail: sapozh@igc.irk.ru

Toungkite with the perfect structure has been discovered in host metasomatites of the Tultuy lazurite deposit in Baikal region. It occurs in association with calcite, diopside, afghanite, anisotropic and isotropic lazurites. The mineral is trigonal, diffraction class 3, cell parameters $a = 12.753$, $c = 32.257$ Å. Recalculation of microprobe analysis data by 12 (Si + Al), with $Z = 6$, provides the following its formula: $(Ca_{2.58}Na_{5.18}K_{0.15})_{7.91}(Si_{15.99}Al_{6.01})_{12}O_{24}(SO_4)_{1.83}Cl_{1.33}$. The model of its structure out of 114 independent at-

oms with the ABABACABAC packing of rings was compiled by comparison with structural parameters of tetrahedral framework in cancrinite-like minerals. Hollows of the tounkite framework are assumed to be filled with additional cations and anions according to the pattern of their distribution within structure of the cancrinite-like minerals together with consideration of its true chemical composition. In the whole, the cancrinite-like minerals are divided into two groups. In their formulas, calculated by 12 (Si + Al), minerals of the first group have the chlorine atomic number close to a unit or over a unit (liottite, afghanite, tounkite), whereas this parameter value for the second group minerals is lower than 0.3 (franzinite, marinellite, giuseppettite, sacrofanite). Value of *c* parameter in the cancrinite sub-cell makes 5.35—5.37 Å for the first group minerals, while in the second group minerals it varies within limits 5.28—5.31 Å. It has been revealed that the chlorine-rich minerals don't contain the sodalite hollows, on the contrary, they are present in the chlorine-poor minerals. Thus, it was concluded that the mode of sequential formation of the alternating layers within framework of the cancrinite-like minerals was determined by the chlorine amount in their composition.

*Памяти первооткрывателя тункита
Владимира Георгиевича Иванова посвящаем¹*

Известно, что по конфигурации алюмосиликатного каркаса гексагональные и тригональные канкринитоподобные минералы можно рассматривать как политипы канкринита (Бейли и др., 1977). Наложение канкринитовых пакетов с поворотом вокруг оси *c* приводит к образованию в каркасе канкринитовых полостей, а наложение со смещением пакетов вдоль осей *a* и *b* ведет к возникновению содалитовых пустот (Кашаев, Сапожников, 1981). До последнего времени канкринитоподобные минералы различались главным образом по параметру *c*, величина которого определяется числом слоев из шестичленных колец тетраэдров. В группе канкринита не было минералов, содержащих в ячейке равное число слоев, но имеющих различные последовательности их наложения. Однако недавно обнаруженный маринеллит (Bonaccorsi, Orlandi, 2003) и уже известный тункит (Иванов и др., 1992) имеют близкие параметры элементарной ячейки, но существенно различаются между собой интенсивностями одних и тех же рефлексов на порошкограммах и рентгенограммах от монокристалла. Предположено (Bonaccorsi, Orlandi, 2003), что эти различия обусловлены индивидуальной для каждого минерала последовательностью чередования слоев в каркасах тункита и маринеллита.

Цель настоящей работы — выявление причин образования разной последовательности чередования тетраэдрических слоев в каркасах тункита и маринеллита. В работе приведены результаты петрографического, химического и рентгенографического исследований тункита с совершенной структурой, проведено сравнение полученных данных с аналогичными характеристиками известных канкринитоподобных минералов, которое позволило нам предложить наиболее вероятную модель каркаса в структуре упорядоченного тункита. Правильность модели затем была подтверждена уточнением кристаллической структуры минерала.

Тункит с совершенной структурой обнаружен среди лазуритоносных метасоматов Тултуйского месторождения в Прибайкалье. Он находится в ассоциации с кальци-

¹ В декабре 2002 года ушел из жизни Владимир Георгиевич Иванов, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии СО РАН (Иркутск), разносторонний специалист в области петрогенезиса и геохимии эндогенных пород. Он был направлен в Институт геохимии в 1970 году после окончания кафедры минералогии Ленинградского государственного университета. Научную деятельность начал с изучения петрологии, минералогии и геохимии щелочного метасоматоза лазуритовых месторождений СССР. Теоретический курс очной аспирантуры прошел под руководством академика Д. С. Коржинского и защитил кандидатскую диссертацию по теме «Петрология, минералогия и геохимия лазуритовых месторождений Южного Прибайкалья». Является автором открытия канкринитоподобных минералов — быстрина и тункита. Последние годы жизни посвятил изучению внутриконтинентального рифтогенного магматизма в рамках плюмовой тектоники и стал по существу одним из лидеров этого направления в России. Владимира Георгиевича отличали щедрость души, исключительная общительность, огромное обаяние. Он имел широкие творческие контакты с коллегами в России и за рубежом и навсегда останется в памяти тех, кто его знал, кому повезло с ним работать.

том, диопсидом, афганитом, анизотропным и изотропным лазуритами, где наблюдается в виде изометричных неправильной формы зерен размерами 3—5 мм. В лазуритовых кальцифирах минерал образует самостоятельные шестоватые кристаллы до 2 см по удлинению. Цвет упорядоченного тункита голубовато-зеленый, в шлифах бесцветен. Минерал одноосный, положительный, удлинение отрицательное. Показатели преломления: $n_e = 1.538$, $n_o = 1.528$. Упорядоченный тункит визуально очень похож на афганит, однако отличается от последнего менее выраженной спайностью по (10 $\bar{1}$ 0) и более удлиненным по призме габитусом. В тунките спайность проявлена хуже, чем в афганите. Содержание тункита крайне непостоянно и достигает в некоторых участках 70 %. В шлифах упорядоченный тункит наблюдается в виде изометричных выделений, пойкилобласт, зонков, прожилков, скелетных кристаллов (до 15 мм) и, как правило, содержит корродированные зерна афганита, амфибола, форстерита, кальцита, пироксена, флогопита. В крупных кристаллах тункита наблюдается обилие мелких зерен пироксена, а по краям — флогопита. Тункит отмечается и в сростаниях с амфиболом — прямоугольных и диабластовых, а также корродирует агрегаты амфибола с афганитом. На контакте тункита и пироксена встречаются каймы или из одного тункита, или сростаний тункита с амфиболом. Это указывает на то, что пироксеновые скарны замещались тункитом, участками образовались тункит-пироксеновые породы — аналог лазурит-диопсидовых, широко распространенных на Малобыстринском месторождении, — или тункит-амфиболовые, которые встречены только здесь.

В тунките часто встречаются реликтовые зерна афганита разной формы и размеров, а вокруг зерен афганита отмечаются каемки тункита. Афганит часто корродирован тункитом. Но все же встречаются и графические сростания тункита с афганитом. Это может свидетельствовать об их равновесных соотношениях, хотя большая часть афганита, безусловно, образовалась раньше тункита. В зонах дальнейшей перекристаллизации тункит становится более однородным.

Взаимоотношения тункита с лазуритом сложные, они обусловлены тем, что эти минералы вместе встречаются редко и чаще тункит содержит корродированные включения лазурита, но в случае присутствия в породе кальцита отмечаются равновесные взаимоотношения тункита и лазурита.

Ранее изученные кристаллы тункита — гексагонального канкринитоподобного минерала, открытого нами на Малобыстринском лазуритовом месторождении (Иванов и др., 1992), были структурно разупорядоченными, что проявилось в диффузном характере некоторых рефлексов. На кфорограммах наблюдались полосы непрерывного рассеивания вдоль оси c^* у отражений hkl с $l \neq 3n$, тогда как рефлекс с $l = 3n$ имели хорошую степень совершенства. На кфорограммах новых кристаллов тункита размытых отражений нет, а содержится богатейший набор четких сверхструктурных (по отношению к канкринитовой субъединице) рефлексов.

Симметрия упорядоченного тункита тригональная, дифракционный класс $\bar{3}$. Параметры ячейки $a = 12.753$, $c = 32.257$ Å определены из рентгенограмм монокристаллов (камеры КФОР, РКВ) и уточнены по порошковой дифрактограмме, полученной на дифрактометре ДРОН-3 (табл. 1). Индексирование линий порошкограммы и уточнение МНК параметров ячейки выполнены по программам М. С. Нахмансона (1991). Параметры уточнены по 40 отражениям, расположенным в интервале углов 2θ от 41 до 85 градусов (Cu-излучение). Они отличаются от параметров ячейки его неупорядоченной разновидности ($a = 12.843$, $c = 32.239$ Å) в соответствии с химическим составом сравниваемых образцов.

Химический состав тункита определен на рентгеновском микроанализаторе JCXA-733. Анализ проводился при напряжении 15 кВ и токе 10—15 нА, аналитические линии — K_{α} . Для уменьшения теплового воздействия на образец измерения проводились при расфокусированном зонде диаметром 10 мкм, продолжительность счета импульсов 20 с. При указанных условиях минерал устойчив под зондом. Для калибровки методики использовались природные минералы известного состава: альбит (на Na), ортоклаз (на K), диопсид (на Si, Ca), пироп (на Al), барит (на S) и хлорapatит (на Cl). Для учета матричных эффектов использовался PAP-метод.

Таблица 1

Порошковые рентгеновские данные образцов тункита и маринеллита
X-ray powder diffraction data for tounkite and marinellite samples

Тункит упорядоченный (данная работа)				Тункит неупорядоченный (Иванов и др., 1992)		Маринеллит (Bonaccorsi e. a., 2003)	
<i>hkl</i>	$d_{изм}$	$d_{выч}$	I	$d_{изм}$	I	$d_{изм}$	I
—	—	—	—	9.12	1	—	—
103	7.72	7.704	1	—	—	—	—
104	6.53	6.513	3	—	—	—	—
110	—	—	—	—	—	6.41	25
105	5.56	5.571	2	—	—	5.51	30
006	5.375	5.376	3	5.38	1	—	—
106	4.850	4.834	50	4.842	40	4.77	5
107	4.260	4.253	4	—	—	—	—
210	4.181	4.175	8	4.202	1	4.20	42
116	4.118	4.110	5	4.125	1	—	—
212	—	—	—	—	—	4.08	6
213	—	—	—	—	—	3.92	6
206	—	—	—	3.860	1	—	—
108	3.787	3.787	20	—	—	—	—
300	3.706	3.682	100	3.711	100	3.725	100
215	—	—	—	—	—	3.513	80
109	3.412	3.409	3	—	—	—	—
216	3.305	3.297	80	3.314	80	3.296	35
305	—	—	—	—	—	3.209	4
00.10	—	—	—	3.227	8	—	—
220	3.192	3.189	7	—	—	—	—
221	—	—	—	3.191	9	—	—
10.10	3.099	3.096	3	—	—	—	—
217	—	—	—	—	—	3.089	40
306	3.033	3.038	20	3.035	20	—	—
224	—	—	—	2.988	16	—	—
313	2.947	2.946	3	—	—	—	—
314	2.869	2.864	7	2.889	6	2.879	5
400	2.762	2.761	25	2.780	9	2.785	20
401	—	—	—	2.763	4	—	—
402	2.723	2.722	18	2.747	4	2.748	6
00.12	2.687	2.688	60	2.687	25	2.645	30
316	2.665	2.662	20	—	—	—	—
10.12	2.615	2.612	15	2.615	1	—	—
317	—	—	—	2.561	2	—	—
405	2.543	2.539	3	—	—	2.555	35
322	—	—	—	2.515	3	—	—
406	2.458	2.456	50	2.470	16	—	—
410	2.413	2.410	15	2.426	2	2.441	4
319	2.328	2.329	2	—	—	—	—
407	—	—	—	—	—	2.377	6
30.11	—	—	—	2.298	2	—	—
408	2.279	2.273	8	2.285	2	2.283	7
31.10	2.221	2.221	4	—	—	—	—
416	2.199	2.199	1	2.215	—	—	—
502	2.190	2.189	2	—	—	—	—

Таблица 1 (продолжение)

Тункит упорядоченный (данная работа)				Тункит неупорядоченный (Иванов и др., 1992)		Маринеллит (Bonaccorsi с. а., 2003)	
<i>hkl</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{выч}	I	<i>d</i> _{изм}	I	<i>d</i> _{изм}	I
30.12	2.171	2.171	3	2.177	—	—	—
330	2.127	2.127	70	—	—	2.150	40
505	2.089	2.090	8	2.099	3	2.099	7
22.12	2.055	2.055	14	2.062	2	—	—
11.15	—	—	—	2.037	2	—	—
335	2.019	2.019	2	—	—	—	—
510	1.984	1.984	3	1.996	1	—	—
511	—	—	—	—	—	2.001	2
426	1.945	1.946	4	1.958	2	—	—
40.12	1.926	1.926	16	1.933	4	1.918	2
21.15	1.910	1.912	2	1.913	2	—	—
10.17	1.870	1.870	6	—	—	—	—
516	1.862	1.862	10	1.873	3	1.876	2
600	1.841	1.841	6	1.854	1	—	—
517	—	—	—	1.832	1	1.838	2
21.16	1.815	1.815	4	—	—	—	—
41.12	1.795	1.795	35	1.801	10	1.791	9
520	1.769	1.769	12	1.781	1	1.762	3
522	—	—	—	1.770	1	—	—
606	1.746	1.745	1	1.751	2	—	—
436	1.721	1.721	15	1.731	2	—	—
21.18	1.647	1.647	8	1.650	2	—	—
616	1.608	1.607	6	1.621	2	—	—
440	1.594	1.594	45	1.605	4	1.612	4
31.18	1.546	1.547	6	1.548	1	—	—
60.12	1.518	1.519	6	1.525	3	1.524	2
706	1.514	1.514	12	—	—	—	—
40.18	1.502	1.503	10	1.506	2	—	—
708	1.4702	1.4693	4	—	—	—	—
710	1.4633	1.4631	10	1.473	2	1.479	1
41.18	1.4379	1.4381	1	—	—	—	—
716	—	—	—	1.420	2	—	—
800	1.3803	1.3807	1	—	—	—	—
44.12	1.3709	1.3711	20	1.378	4	—	—
635	1.3600	1.3603	1	—	—	—	—
40.21	1.3429	1.3423	3	—	—	—	—
806	1.3369	1.3373	18	1.345	4	—	—
71.12	1.2843	1.2850	16	—	—	—	—
551	1.2747	1.2745	4	—	—	—	—
50.21	1.2614	1.2612	2	—	—	—	—
63.11	1.2573	1.2572	4	—	—	—	—
63.12	1.2353	1.2358	9	—	—	—	—
900	1.2269	1.2272	8	—	—	—	—
33.22	1.2072	1.2070	2	—	—	—	—
50.23	1.1835	1.1840	1	—	—	—	—
741	1.1447	1.1446	2	—	—	—	—

Примечание. Условия съемки образцов тункита: ДРОН-3, Си-излучение, Ni-фильтр.

Таблица 2

Результаты микрозондовых анализов тункитов и маринеллита

Electron microprobe analyses of tounkits and marinellite

Компонент	Содержание (мас. %)		
	тункит упорядоченный (данная работа)	тункит неупорядоченный (Иванов и др., 1992)	маринеллит (Bonaccorsi e. a., 2003)
SiO ₂	30.99	30.71	32.73
Al ₂ O ₃	26.36	25.43	27.80
CaO	12.46	10.82	5.14
Na ₂ O	13.81	10.25	14.95
K ₂ O	0.62	6.46	7.94
SO ₃	12.61	13.28	9.84
Cl	4.05	2.90	0.87
H ₂ O	Не обн.	0.77	0.93
Сумма	100.90	99.96	100.20

Коэффициент для атомов при расчете на (Si+Al)=12

Si	5.99	6.07	6.00
Al	6.01	5.93	6.00
Ca	2.58	2.30	1.01
Na	5.18	3.93	5.31
K	0.15	1.64	1.85
(SO) ₄	1.83	1.97	1.35
Cl	1.33	0.96	0.27
H ₂ O	—	1.02	0.57

Исследован состав семи зерен тункита. Интенсивности аналитических линий измерялись в пяти точках каждого зерна. Относительные стандартные отклонения, характеризующие воспроизводимость измерений определяемых элементов, не превысили 1.5 % (отн.) для Al и Si, 2 % для Na, S, Ca и 3 % для Cl и K, что свидетельствует о равномерном распределении минералообразующих элементов в минерале. Результаты микрозондовых анализов упорядоченного и неупорядоченного тункитов и их пересчет на 12 (Si + Al) при $Z = 6$ приведен в табл. 2 в сравнении с соответствующими данными для маринеллита. В упорядоченном тунките содержится значительно меньше калия и больше натрия, чем в его разупорядоченной модификации, для всех трех минералов наблюдается прямая зависимость между содержаниями Ca и Cl.

Ранее попытки расшифровать структуру неупорядоченного образца тункита не увенчались успехом. Из-за сильной псевдотрансляции и большого объема элементарной ячейки также не удалось определить прямым методом последовательность упаковки шестичленных тетраэдрических колец в каркасе упорядоченного тункита (далее просто тункита). Модель структуры минерала с упаковкой колец *АВАВАСАСАВАС* построена нами умозрительно по результатам анализа строения тетраэдрических каркасов, в которых одинарные шестерные кольца располагаются по положениям плотных упаковок *А*, *В* и *С*.

Известно, что в канкрините последовательность укладки слоев — *АВ*, в быстрите — *АВАС*, в лиотгите — *АВАВАС*, в афганите — *АВАВАСАС* (Минералы, 2003). Буквы *А*, *В* и *С*, во-первых, определяют относительную ориентацию слоев, во-вторых, фиксируют в ячейке положение трех колонок, составленных из полостей, оси которых совпадают с осями третьего и осью шестого, в случае гексагональной симметрии, порядков.

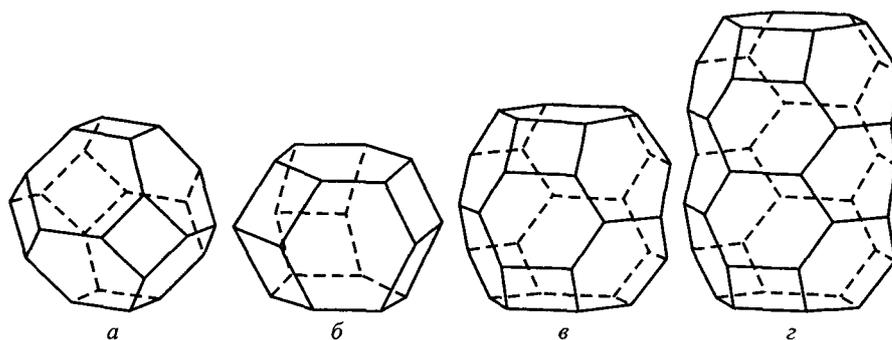


Рис. 1. Полости в каркасах канкринитоподобных минералов.

a — содалитовая, *б* — канкринитовая, *в* — быстритовая, *z* — лиоттитовая.

Fig. 1. The hollows in framework of cancrinite-like minerals: *a* — sodalitic, *б* — cancrinitic, *в* — bystritic, *z* — liottitic.

В структурах канкринита, быстриита, лиоттита и афганита наблюдаются три типа полостей, составляющих колонки — канкринитовая, быстритовая и лиоттитовая (рис. 1). Из них минимальной по объему является канкринитовая. Она образуется, если между двумя одинаковыми слоями находится лишь один слой, отличающийся от них своей ориентацией. Другими словами, если в буквенном обозначении последовательности чередования слоев между двумя одинаковыми буквами, например *A*, находится буква *B* или *C*, то это означает, что в колонке *A* присутствует канкринитовая полость. Быстритовая полость возникает, если между одинаковыми слоями находится три слоя, отличающихся по ориентации от двух первых. Объемная лиоттитовая полость образуется в том случае, если между двумя одинаковыми слоями находятся пять, отличающихся от них ориентацией, слоев.

В приведенном ниже примере анализа строения каркаса в структуре афганита напротив буквенного обозначения последовательности наложения слоев горизонтальными цифровыми рядами выделены три колонки, характерные для этой последовательности.

	111111 — колонка <i>A</i>
<i>ABABACAC</i> →	151515 — колонка <i>B</i>
	151515 — колонка <i>C</i>

Принцип построения ряда заключается в следующем: каждая цифра означает число букв *A*, *B* или *C* между одинаковыми буквами. Подсчет проводится отдельно для каждой буквы по всему периоду идентичности. Удобство числовой записи заключается в том, что она позволяет легко выделить типы полостей, составляющих колонки. Так, в каркасе афганита две колонки одинаковы и составлены из канкринитовых (1) и лиоттитовых (5) полостей. Колонка *A* построена из канкринитовых полостей.

Последовательность чередования слоев в структуре тункита получена исходя из двух предположений: 1) в структуре минерала одна из колонок состоит только из канкринитовых полостей; 2) в наиболее вероятной модели структуры полости в колонках должны иметь минимальный объем по сравнению с другими возможными моделями. Первое предположение основано на химическом составе тункита, размере его субъединички и анализе структурно-химических характеристик канкринитоподобных минералов, приведенных в табл. 3. Из данных табл. 3 следует, что если в формуле минерала, рассчитанной на $(\text{Si} + \text{Al}) = 12$, число атомов хлора близко или больше единицы, то в его ячейке формируется непрерывная цепочка $\text{Ca}-\text{Cl}-\text{Ca}-\text{Cl}$ вдоль оси *c*. Цепочка размещается в колонке из канкринитовых полостей. Такими минералами являются лиоттит, афганит и тункит. В каркасах этих минералов нет содалитовых полостей, которые образуются, если в последовательности наложения слоев появляются фрагменты куби-

Таблица 3

Структурно-химические характеристики канкринитоподобных минералов
Structural-chemical characteristics of cancrinite-like minerals

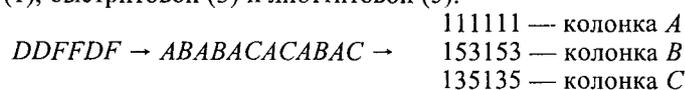
Название минерала и библиографическая ссылка	Атомное количество Cl в формуле (на основе Si+Al=12)	Параметр <i>c</i> канкринитовой субъчейки (Å)	Число слоев из 6-членных колец в элементарной ячейке	Последовательность чередования слоев вдоль оси <i>c</i>	Типы полостей и порядок их чередования в колонках <i>A, B, C</i>
Лиоттит (Merlino e.a., 1977; Ballirano e.a., 1996)	0.87 1.13	5.364 5.365	6	<i>ABABAC</i>	1 → колонка <i>A</i> 13 → колонка <i>B</i> 5 → колонка <i>C</i>
Афганит (Победимская и др., 1991; Ballirano e.a., 1997)	1.40 1.42	5.354 5.353	8	<i>ABABACAC</i>	1 15 51
Францинит (Ballirano e.a., 2000)	0.06	5.309	10	<i>ABCABACABC</i>	211 232 322
Маринеллит (Vopassorsi e.a., 2003)	0.27	5.294	12	<i>ABCBCBACBCBC</i>	5 11212 12112
Тункит упорядоченный (данная работа)	1.33	5.376	12	<i>ABABACACABAC</i>	1 153 513
Тункит неупорядоченный (Иванов и др., 1992)	0.96	5.373	12	Не опр.	Не уст.
Джузеппеттит (Минералы, 2003)	0.20	5.278	16	<i>ABABABACBA ×</i> <i>BABABC</i>	1112112 1121112 7
Сакрофанит (Минералы, 2003)	0.20	5.303	28	<i>ABCABACABAC ×</i> <i>ACABACBACB ×</i> <i>ACABABAC</i>	221111 22522313 23132252

Примечание. Канкринит и быстриит имеют безальтернативные упаковки колец (для быстриита $ABAC=ABCB$) и не подчиняются установленным здесь закономерностям.

ческой упаковки типа *ABC*. Число атомов хлора в формулах францинита, маринеллита, джузеппеттита и сакрофанита меньше 0.3. В их каркасах наблюдаются содалитовые полости (2), которые внедряются в колонки из канкринитовых полостей, нарушают непрерывность цепочки $Ca-Cl-Ca-Cl$ вдоль оси *c* и уменьшают параметр канкринитовой субъчейки вдоль этого направления. Величина параметра *c* канкринитовой субъчейки в лиоттите, афганите и тунките составляет 5.35—5.37 Å, у францинита, маринеллита, джузеппеттита и сакрофанита она варьирует в интервале 5.28—5.31 Å.

Отмеченные выше предположения существенно уменьшают количество возможных вариантов двенадцатислойных упаковок, так как теперь в их буквенных обозначениях каждая нечетная (или четная) буква должна быть одной и той же, например *A*. В этом случае от двенадцатислойной упаковки колец можно перейти к шестислойной упаковке канкринитовых пакетов *AB* и *AC*. Обозначим пакет *AB* как *D* и пакет *AC* как *F*. Тогда последовательности чередования канкринитовых пакетов на период идентичности вдоль оси *c* в каркасах канкринита и канкринитоподобных минералов можно определить как *D* — в канкрините, *DF* — в быстриите, *DDF* — в лиоттите и *DDFF* — в афганите. Для шестипакетного каркаса тункита возможны 5 вариантов последовательности: *DDDDDF*, *DDDDFF*, *DDDFDF*, *DDDFFF* и *DDFFDF*. Первые четыре варианта предполагают наличие в структуре тункита протяженных, объемных полостей

тей, и лишь пятый вариант определяет колонки с уже известными полостями — канкринитовой (1), быстритовой (3) и лиоттитовой (5).



Этот вариант чередования канкринитовых пакетов был выбран нами в качестве наиболее вероятной модели каркаса тункита (рис. 2). Полости каркаса тункита были заполнены добавочными катионами и анионами по известным мотивам их распределения в структурах канкринитоподобных минералов с учетом реального химического состава минерала. При расчетах в качестве исходных данных были использованы координаты атомов структуры афганита (Balligano e.a., 1997). Атомы были связаны нами симметрией пр. группы $P3$ и уложены послойно вдоль оси c согласно установленной выше последовательности чередования слоев в структуре тункита. Правильность модели, содержащей 114 независимых атомов (табл. 4), подтверждена уточнением кристаллохимических параметров, выполненным в Институте кристаллографии РАН по программе AREN до $R = 0.035$ (Розенберг и др., 2004).

Решить структуру упорядоченного тункита нам удалось, однако все попытки уточнить структуру неупорядоченного тункита в модели упорядоченного оказались несостоятельными, хотя по порошковым рентгеновским данным они близки (табл. 1). Количество хлора в неупорядоченном тунките — достаточное для образования в его структуре цепочек из чередующихся атомов Са и Cl, а величина параметра c субъчейки подтверждает их наличие (табл. 3). Вполне возможно, что в структуре неупорядоченного минерала реализуется не один, а несколько из отмеченных выше пяти вариантов двенадцатислойной упаковки, которые требуют обязательного присутствия в его элементарной ячейке колонки из одних канкринитовых полостей. Уже отмечалось (Иванов и др., 1992), что характер диффузности отражений на кфорограммах неупорядоченного тункита позволяет предполагать наличие в его структуре элементов беспорядка в последовательности расположения вдоль оси c отдельных структурных фрагментов, скорее всего шестичленных колец. В настоящее время структура неупорядоченного тункита находится в процессе расшифровки.

Таким образом, результаты анализа структурно-химических характеристик канкринитоподобных минералов не только позволили решить структуру упорядоченного тун-

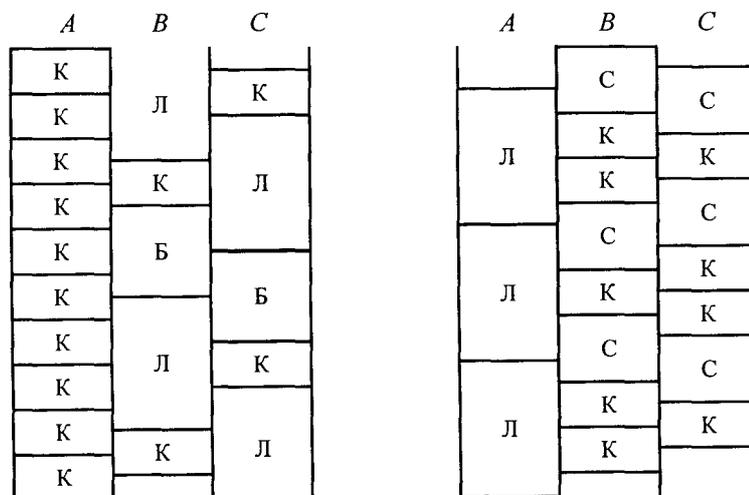


Рис. 2. Схема соединения колонок A , B и C в каркасе упорядоченного тункита (a , слева) и маринеллита (b , справа).

Обозначения полостей: К — канкринитовая, С — содалитовая, Б — быстритовая, Л — лиоттитовая.

Fig. 2. Scheme of combination of A , B , C columns in the framework of ordered tounkite (a) and marinellite (b). Designation of hollows: К — cancrinitic, С — sodalitic, Б — bystritic, Л — liottitic.

Таблица 4

Расчитанные координаты атомов упорядоченного тункита
Calculated atomic position for ordered toukite

Позиция	x	y	z	Позиция	x	y	z	Позиция	x	y	z
T ₁	0.25	0.00	0.00	O ₁₅	0.34	0.33	0.285	Ca ₅	0.00	0.00	0.333
T ₂	0.74	0.00	0.00	O ₁₆	0.68	0.67	0.289	Ca ₆	1/3	2/3	0.420
T ₃	0.92	0.58	0.083	O ₁₇	0.88	0.12	0.335	Ca ₇	0.00	0.00	0.500
T ₄	0.40	0.08	0.083	O ₁₈	0.12	0.89	0.330	Ca ₈	1/3	2/3	0.586
T ₅	0.00	0.26	0.166	O ₁₉	0.34	0.35	0.370	Ca ₉	0.00	0.00	0.666
T ₆	0.26	0.26	0.166	O ₂₀	0.66	0.67	0.367	Ca ₁₀	2/3	1/3	0.753
T ₇	0.92	0.58	0.250	O ₂₁	0.46	0.55	0.417	Ca ₁₁	0.00	0.00	0.833
T ₈	0.40	0.08	0.250	O ₂₂	0.21	0.77	0.418	Ca ₁₂	1/3	2/3	0.920
T ₉	0.25	0.00	0.333	O ₂₃	0.34	0.33	0.451	Na ₁	0.50	0.50	-0.006
T ₁₀	0.74	0.00	0.333	O ₂₄	0.68	0.67	0.455	Na ₂	0.21	0.42	0.083
T ₁₁	0.34	0.42	0.416	O ₂₅	0.12	0.89	0.497	Na ₃	0.48	0.52	0.161
T ₁₂	0.08	0.40	0.416	O ₂₆	0.88	0.12	0.499	Na ₄	0.22	0.44	0.243
T ₁₃	0.26	0.00	0.500	O ₂₇	0.35	0.34	0.537	Na ₅	0.50	0.50	0.330
T ₁₄	0.00	0.74	0.500	O ₂₈	0.67	0.66	0.535	Na ₆	0.42	0.21	0.416
T ₁₅	0.34	0.42	0.583	O ₂₉	0.46	0.55	0.583	Na ₇	0.52	0.48	0.494
T ₁₆	0.08	0.40	0.583	O ₃₀	0.21	0.77	0.577	Na ₈	0.44	0.22	0.573
T ₁₇	0.25	0.00	0.666	O ₃₁	0.33	0.34	0.619	Na ₉	0.50	0.50	0.660
T ₁₈	0.74	0.00	0.666	O ₃₂	0.67	0.68	0.622	Na ₁₀	0.22	0.44	0.740
T ₁₉	0.92	0.58	0.750	O ₃₃	0.12	0.88	0.668	Na ₁₁	0.50	0.50	0.833
T ₂₀	0.40	0.08	0.750	O ₃₄	0.89	0.12	0.663	Na ₁₂	0.42	0.21	0.913
T ₂₁	0.25	0.00	0.833	O ₃₅	0.34	0.35	0.708	S ₁	1/3	2/3	0.020
T ₂₂	0.74	0.00	0.833	O ₃₆	0.66	0.67	0.700	S ₂	1/3	2/3	0.165
T ₂₃	0.58	0.92	0.916	O ₃₇	0.55	0.46	0.753	S ₃	1/3	2/3	0.308
T ₂₄	0.08	0.40	0.916	O ₃₈	0.77	0.21	0.747	S ₄	2/3	1/3	0.353
O ₁	0.12	0.88	0.002	O ₃₉	0.34	0.33	0.787	S ₅	2/3	1/3	0.498
O ₂	0.89	0.12	0.000	O ₄₀	0.68	0.67	0.787	S ₆	2/3	1/3	0.641
O ₃	0.35	0.34	0.037	O ₄₁	0.88	0.12	0.833	S ₇	1/3	2/3	0.687
O ₄	0.67	0.66	0.034	O ₄₂	0.12	0.89	0.833	S ₈	1/3	2/3	0.807
O ₅	0.55	0.46	0.084	O ₄₃	0.34	0.35	0.867	S ₉	2/3	1/3	0.853
O ₆	0.77	0.21	0.084	O ₄₄	0.66	0.67	0.867	S ₁₀	2/3	1/3	0.975
O ₇	0.33	0.34	0.118	O ₄₅	0.46	0.55	0.920	Cl ₁	00	00	0.083
O ₈	0.67	0.68	0.121	O ₄₆	0.21	0.77	0.920	Cl ₂	2/3	1/3	0.169
O ₉	0.89	0.12	0.164	O ₄₇	0.34	0.33	0.953	Cl ₃	0.00	0.00	0.249
O ₁₀	0.12	0.88	0.166	O ₄₈	0.68	0.67	0.953	Cl ₄	0.00	0.00	0.416
O ₁₁	0.34	0.35	0.204	Ca ₁	0.00	0.00	0.00	Cl ₅	1/3	2/3	0.502
O ₁₂	0.66	0.67	0.201	Ca ₂	2/3	1/3	0.087	Cl ₆	0.00	0.00	0.583
O ₁₃	0.55	0.46	0.250	Ca ₃	0.00	0.00	0.167	Cl ₇	0.00	0.00	0.749
O ₁₄	0.77	0.21	0.244	Ca ₄	2/3	1/3	0.253	Cl ₈	0.00	0.00	0.916

Примечание. T — позиции атомов Si и Al, Na — смешанные позиции (Na, Ca, K).

кита, но и показали, что разное содержание хлора является наиболее вероятной причиной разной последовательности упаковки слоев в каркасах маринеллита и тункита.

По содержанию хлора канкринитоподобные минералы разделены на две группы. В рассчитанных на 12 (Si + Al) формулах минералов первой группы, числа атомов хлора близки к единице или больше ее, для минералов второй группы эта величина меньше 0.3. Установлено, что в минералах с высоким содержанием хлора нет содалитовых полостей, а в минералах с низким его содержанием они есть. Если учесть, что содалитовые полости в каркасах образуются только при наложении со смещением канкринитовых пакетов вдоль осей *a* и *b*, а наложение пакетов с поворотом вокруг оси *c* приводит к образованию канкринитовых пустот, то можно сделать вывод о том, что

способ образования последовательности чередования слоев в каркасах канкринито-подобных минералов определяется количеством хлора в их составе.

В целом рассматривая геологические, петрографические, химические особенности минералов канкринитовой группы, можно констатировать, что для образований, связанных с глубинными высокометаморфизованными комплексами Прибайкалья, характерны минералы с более высокими содержаниями хлора — афганит, упорядоченный тункит, неупорядоченный тункит — по сравнению с лиоттитом, францинитом, маринеллитом, джузеппеттитом и сакрофанитом, обнаруженными в вулканитах Италии (табл. 3). Различия же в содержаниях хлора между упорядоченным и неупорядоченным тункитом обусловлены различиями в условиях образования. В первом случае формирование тункита происходило в зоне разлома в условиях повышенной активности хлора, а во втором — под воздействием метасоматических флюидов, равномерно пропитывающих толщу. Необходимо отметить последовательную смену минеральных ассоциаций описываемых горных пород Прибайкалья в процессах петрогенезиса и непосредственное замещение минералов канкринитовой группы с высокими содержаниями хлора (афганитов) минералами с меньшими его содержаниями (тункитами упорядоченным и неупорядоченным). Если учесть, что в различных генерациях скаполита Южного Прибайкалья, формирующихся при последовательном понижении температуры, также отмечается уменьшение содержания хлора (Левицкий и др., 1985), то можно предположить, что формирование неупорядоченного тункита осуществлялось при более низких температурах, чем упорядоченного. Отмеченные особенности распределения хлора могут отражать общие закономерности поведения этого элемента, обусловленные уменьшением его активности в постмагматических процессах с понижением температуры флюидов при образовании лазуритовых и флюопитовых месторождений Южного Прибайкалья.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 03-05-65108 и 02-05-64194).

Список литературы

- Бейли С. В., Франк-Каменецкий В. А., Гольдштауб С., Като А., Пабст А., Шульц Х., Тейлор Х. Ф. В., Флейшер М., Вильсон Дж. С. Некоторые вопросы минералого-кристаллографической номенклатуры (отчет Объединенного номенклатурного комитета Международной минералогической ассоциации и Международного союза кристаллографов) // ЗВМО. 1997. Вып. 6. С. 731—735.
- Иванов В. Г., Сапожников А. Н., Пискунова Л. Ф., Кашаев А. А. Тункит — новый канкринитоподобный минерал // ЗВМО. 1992. № 2. С. 92—95.
- Кашаев А. А., Сапожников А. Н. О кристаллических структурах канкринитовых и содалитовых минералов / Кристаллохимия минералов. Л.: Наука, 1981. С. 7—9.
- Левицкий В. И., Петрова З. И., Иванов В. Г., Лаврентьев Ю. Г. Особенности химического состава скаполитов Прибайкалья // Минер. журн. 1985. Т. 7. № 6. С. 46—55.
- Минералы. Справочник. Т. 5: Каркасные силикаты. Вып. 2: Фельдшпатоиды. М.: Наука, 2003. 379 с.
- Нахмансон М. С. Пакеты программ для обработки порошковых рентгенограмм на ПЭВМ РС. Обобщающая статья // Заводск. лаб. 1991. Т. 57. № 9. С. 21—26.
- Победимская Е. А., Расцветаева Р. К., Терентьева Л. Е., Сапожников А. Н. Кристаллическая структура афганита // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 4. С. 882—886.
- 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.
- Ballirano P., Merlino S., Bonaccorsi E. The crystal structure of liottite, a six-layer member of the cancrinite group // Canad. Miner. 1996. Vol. 34. P. 1021—1030.
- 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., Bonaccorsi E., Maras A., Merlino S. The crystal structure of franzinite, the ten-layer member of the cancrinite group // Canad. Miner. 2000. Vol. 38. P. 657—668.
- Bonaccorsi E., Orlandi P. Marinellite, a new feldspathoid of cancrinite-sodalite group // Eur. J. Miner. 2003. Vol. 15. P. 1019—1027.
- Merlino S., Orlandi P. Liottite, a new mineral in the cancrinite-davyne group // Amer. Miner. 1997. Vol. 62. P. 321—326.