

## ХИМИЯ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДЕЛОНЕИТА-(Ce),  
ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННОГО Ca-АНАЛОГА БЕЛОВИТА

© 1996 г. Р. К. Расцветаева, А. П. Хомяков

Представлено академиком Б.К. Вайнштейном 05.03.96 г.

Поступило 07.03.96 г.

В настоящее время известно большое число природных и искусственных соединений с общей формулой  $A_{10}(TO_4)_6X_2$  ( $A = Ca, Sr, Ba, Pb, Na, K, R3Э$  и др.;  $T = P, As, V, Cr, Si, S, C$ ;  $X = F, Cl, OH, Br, I$ ) и структурным мотивом апатита. Благодаря широкой смесимости изоморфных компонентов многие из этих соединений отличаются значительной сложностью состава и в большинстве случаев низкой степенью катионной и анионной упорядоченности. Исследованный нами новый природный фосфат группы апатита представляет интерес как модификация с максимально упорядоченным (в рамках тригональной симметрии) распределением катионов и внеградикальных анионов, приводящим к диссимметризации кристаллической решетки апатита. Новый минерал обнаружен А.П. Хомяковым и назван делонеитом\* в честь выдающегося российского математика-геометра В.Н. Делоне.

Делонеит установлен в районе горы Коашва Хибинского массива (Кольский п-ов) в пересыщенных летучими и редкими элементами пегматитах, относимых к ультраагпаитовому типу [1], и имеет вид ярко-желтых прозрачных субмикроскопических (от 0.05 до 1.5 мм) включений в относительно крупных кристаллах обогащенного Na, Sr и Ce апатита в ассоциации или эпитаксических сростках с беловитом. Минерал оптически одноосный, отрицательный с  $N_e = 1.660$ ,  $N_o = 1.682$ .

Химический состав делонеита (микронзонд) при  $Z = 1$  отвечает эмпирической формуле:  $(Na_{1.93}K_{0.02})_{\Sigma 1.95}(Ca_{3.54}Sr_{2.36}Ba_{0.01})_{\Sigma 5.91}(Ce_{1.08}La_{0.67}Nd_{0.30} \times Pr_{0.09}Sm_{0.03})_{\Sigma 2.17}(P_{5.81}Si_{0.17})_{\Sigma 5.98}O_{24}(F_{1.44}(OH)_{0.56})_{\Sigma 2.0}$ .

\* Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 14 декабря 1995 г.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Российской Академии наук, Москва

Институт минералогии, геохимии, кристаллохимии  
редких элементов Российской Академии наук,  
Москва

Упрощенная формула при  $Z = 2$  может быть записана в виде:  $Na(Ca, Sr)_3Ce(PO_4)_3(F, OH)$ .

Рентгеноструктурный анализ делонеита выполнен с использованием набора дифракционных данных, полученных в  $1/2$  сфере обратного пространства от монокристалла размером  $0.15 \times 0.25 \times 0.20$  мм на автодифрактометре “Энраф-Нониус” ( $MoK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор,  $1986 I > 2\sigma(I)$ ,  $\sin \theta/\lambda < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ввиду присутствия в дифракционном эксперименте рефлексов типа  $000l$  с  $l = 2n + 1$  проведено усреднение в рамках дифракционного класса  $\bar{3}$  ( $735$  независимых  $|FI| > 3\sigma(F)$ ,  $R_{\text{уср}} = 7.7\%$  по  $625$  группам эквивалентов, после учета поглощения  $3.9\%$ ). Параметры тригональной ячейки определены и уточнены на том же дифрактометре:  $a = 9.51(1)$ ,  $c = 7.01(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 549(2) \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{изм}} = 3.92$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 3.95 \text{ г/см}^3$ .

Все расчеты выполнены по системе программ AREN [2].

Модель структуры делонеита получена прямым методом в рамках пр. гр.  $P3$  в автоматическом режиме. Статистика интенсивностей по Вильсону указывала на ацентричность группы, что подтвердилось дальнейшей расшифровкой.

Известно, что в структурном типе апатита крупные катионы располагаются в девятивершинных полиэдрах на осях 3-го порядка и в семи-вершинниках вокруг координатных осей  $6(3)$ . Сохраняя преемственность обозначений, принятых в предыдущих работах по минералам группы апатита, мы обозначили  $A_I$ - и  $A_I'$ -позиции как  $A_{I,1}$  и  $A_{I,2}$ . Не выделяемые в рамках более высокой симметрии, две другие позиции на оси 3 названы нами как  $A_{I,3}$  и  $A_{I,4}$  в порядке возрастания координаты  $z$ . Соответственно шестикратная позиция  $A_{II}$  дифференцирована в делонеите на две трехкратные  $A_{II,1}$  и  $A_{II,2}$ , а тетраэдрическая на  $T_I$  и  $T_{II}$ .

Уточнение МНК полученной модели с заданием Ca во всех нететраэдрических позициях привело к  $R = 10.9\%$  в изотропном приближении, а учет поглощения по программе DIFABS [3] – к  $R = 8.7\%$ . Характер тепловых поправок у катионов указывал

Таблица 1. Координаты, тепловые параметры ( $B_{\text{эКВ}}$ ) и заселенность позиций ( $q$ ) атомов в структуре делонеита

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{эКВ}}, \text{Å}^2$	$q$
$T_I$	0.6339(4)	0.0294(5)	0.2376(6)	1.12(8)	1
$T_{II}$	0.0276(5)	0.4034(5)	0.7381(6)	1.43(7)	1
$A_{I,1}$	0.3333	0.6667	-0.0206(7)	2.0(1)	1
$A_{I,2}$	0.3333	0.6667	0.5002(0)	2.2(1)	1
$A_{I,3}$	0.6667	0.3333	-0.0124(5)	2.38(7)	1
$A_{I,4}$	0.6667	0.3333	0.4905(6)	2.30(7)	1
$A_{II,1}$	0.0158(3)	0.2555(3)	0.2413(6)	1.96(6)	1
$A_{II,2}$	0.2455(4)	0.2336(4)	0.7422(7)	1.80(1)	1
O(1)	0.125(1)	0.591(1)	0.744(2)	1.1(2)	1
O(2)	0.499(2)	0.161(2)	0.731(2)	2.5(3)	1
O(3)	0.326(3)	0.263(3)	0.073(4)	4.7(4)	1
O(4)	0.328(2)	0.262(2)	0.406(3)	3.7(3)	1
O(5)	0.096(2)	0.352(2)	0.911(2)	1.3(2)	1
O(6)	0.095(1)	0.352(1)	0.562(2)	1.3(2)	1
O(7)	0.152(1)	0.681(1)	0.233(1)	1.2(2)	1
O(8)	0.573(2)	0.458(2)	0.239(2)	3.1(3)	1
F(1)	0	0	0.246(3)	0.9(2)	1
F(2)	0	0	0.820(8)	3.2(9)*	0.41(4)
OH(1)	0	0	0.558(5)	4.0(3.0)*	0.32(4)
OH(2)	0	0	0.625(9)	3.6(2.0)*	0.31(6)

\* Индивидуальные тепловые поправки.

$A_{I,1} = \text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.2}$ ;  $A_{I,2} = \text{Na}_{0.5}(\text{Nd}, \text{Pr})_{0.25}\text{Ca}_{0.25}$ ;

$A_{I,3} = A_{I,4} = \text{Ca}_{0.7}(\text{La}, \text{Ce})_{0.3}$ ;  $A_{II,1} = \text{Sr}_{2.3}\text{Ca}_{0.7}$ ;

$A_{II,2} = \text{Na}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ ;  $T_I = \text{P}_3$ ;  $T_{II} = \text{P}_{2.8}\text{Si}_{0.2}$ .

на необходимость использования смешанных кри-  
вых атомного рассеяния во всех А-позициях как на  
осях, так и в общих положениях.

Отправным пунктом для распределения мно-  
гокатионного состава послужило заполнение од-  
ного из семивершинников ( $A_{II,2}$ ). Входящий в этот  
полиэдр внеординарный анион на оси 3 отличался  
аномально высоким значением теплового параме-  
тра ( $>9 \text{Å}$ ), а на синтезе электронной плотности на  
близком от него расстоянии присутствовали два  
пика. Аппроксимация этих пиков гидроксильными  
группами и уточнение МНК коэффициентов  
заселенности статистических атомов в трех поло-  
жениях единой кристаллографической позиции  
нормализовали их тепловые характеристики.

Учитывая, что F(1) занимает свою позицию на  
оси 3 целиком, мы предположили, что причиной  
расщепления позиции F(2) на три может быть за-  
селенность полиэдра  $A_{II,2}$  разновалентными кати-  
онами примерно в равной пропорции. Такими кати-  
онами могли быть Na, Ca(Sr) и Ce. В процессе  
уточнения МНК с использованием соответствующей  
смешанной кривой рассеяния установлено,  
что в качестве двухвалентного катиона в данной  
позиции присутствует Ca, в то время как связан-

ная с ней псевдоцентром позиция  $A_{II,1}$  заселена  
преимущественно Sr. Оставшиеся элементы  
(Na, Ca и PЗЭ) распределились по четырем пози-  
циям на осях третьего порядка таким образом,  
что на одной оси  $[1/3 \ 2/3 \ z]$  оба полиэдра заполне-  
ны всеми тремя элементами, а на второй  $[2/3 \ 1/3 \ z]$   
только Ca и PЗЭ. Различие в размерах T-тетраэдр-  
ов позволило предположить вхождение некоторо-  
го количества Si, установленного химическим  
анализом, в больший из них  $T_{II}$ -тетраэдр. Уточне-  
ние всех позиций с использованием смешанных  
f-кривых рассеяния снизило R-фактор до 6.1% в  
изотропном приближении, а учет анизотропии  
привел к значению  $R = 4.9\%$ .

Координаты базисных атомов и эквивалентные  
температурные факторы приведены в табл. 1, а  
межатомные расстояния – в табл. 2.

Следствием упорядочения катионов по струк-  
турным позициям является неэквивалентность  
формы и межатомных расстояний полиэдров, нани-  
занных на тройные оси. Если на оси 3 с координата-  
ми  $[1/3 \ 2/3 \ z]$  полиэдры  $A_{I,1}$  и  $A_{I,2}$  являются компакт-  
ными девятивершинниками, то на другой оси  
 $[2/3 \ 1/3 \ z]$  обе катионные позиции характеризуются  
координационными числами 6 + 3: расстояния от

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в структуре делонеита

Т-тетраэдры			
$T_I - O(3)$ 1.43(2)		$T_{II} - O(1)$ 1.54(1)	
$O(8)$ 1.46(1)		$O(5)$ 1.56(1)	
$O(4)$ 1.46(2)		$O(2)$ 1.57(1)	
$O(7)$ 1.50(1)		$O(6)$ 1.57(1)	
$\langle 1.46 \rangle$		$\langle 1.56 \rangle$	
А-девятивершинники			
$A_{I,1} - O(1)$ 2.39(1) × 3		$A_{I,2} - O(1)$ 2.43(1) × 3	
$O(7)$ 2.53(1) × 3		$O(7)$ 2.59(1) × 3	
$O(5)$ 2.74(1) × 3		$O(6)$ 2.73(1) × 3	
$\langle 2.55 \rangle$		$\langle 2.58 \rangle$	
		А-семивершинники	
$A_{II,1} - F(1)$ 2.36(3)		$A_{II,2} - F(2)$ 2.34(1)	
$O(6)$ 2.40(1)		$O(3)$ 2.41(2)	
$O(5)$ 2.46(1)		$O(4)$ 2.45(2)	
$O(8)$ 2.49(1)		$O(1)$ 2.48(3)	
$O(7)$ 2.57(8)		$O(5)$ 2.51(2)	
$O(4)$ 2.60(1)		$O(6)$ 2.55(1)	
$O(3)$ 2.63(2)		$O(2)$ 2.82(1)	
$\langle 2.50 \rangle$		$\langle 2.51 \rangle$	
		$OH(2)$ 2.42(2)	
		$OH(1)$ 2.62(1)	
		$A_{II,2} - OH(2)$ 2.42(2)	
		$OH(1)$ 2.52(1)	
		$F(2) - OH(1)$ 1.84(6)	
		$OH(2)$ 1.30(9)	
		$OH(1) - OH(2)$ 0.40(9)	
А-призмы			
$A_{I,3} - O(2)$ 2.41(1) × 3		$A_{I,4} - O(2)$ 2.33(1) × 3	
$O(8)$ 2.52(1) × 3		$O(8)$ 2.52(1) × 3	
$\langle 2.46 \rangle$		$\langle 2.42 \rangle$	

центральных катионов до ближайших шести атомов О изменяются в узких пределах 2.41–2.52 и 2.33–2.52 Å соответственно, а три других атома О удалены более чем на 3 Å. Такой перепад расстояний позволяет не включать три удаленные атома кислорода (что в данной структуре улучшает баланс валентных усилий на каждом из них), и таким образом соответствующие полиэдры редуцируются до слегка скрученной тригональной призмы (рис. 1). Тенденция к уменьшению координационного числа отмечалась также в  $A_I$ -позиции структуры беловита [4] и  $A'_I$  структуры стронциоапатита [5].

Кристаллохимическая формула делонеита символически может быть записана в виде:  $[A_{I,1}A_{I,2}][A_{I,3}A_{I,4}][A_{II,1}F][A_{II,2}(OH, F)][T_I T_{II} O_{24}]$ , где выделенные скобками суммарные составы А- и Т-позиций соответствуют:  $[Na_{1,0}REE_{0,55}Ca_{0,45}]$ ,  $[Ca_{1,4}REE_{0,6}]$ ,  $[Sr_{2,3}Ca_{0,7}]$ ,  $[Na_{1,0}Ce_{1,0}Ca_{1,0}]$  и  $[P_{5,8}Si_{0,2}]$ . Из такого представления следует, что процессы изоморфизма затронули все участки структуры де-

лонеита, но замещение Са на другие элементы реализуется неравномерно. Если два фрагмента остаются преимущественно или существенно кальциевыми, то в двух других преобладают Na и Sr соответственно. Редкоземельные элементы сосредоточены, главным образом, в одном фрагменте.

Высокое содержание редкоземельных элементов, тенденция к максимальному упорядочению катионного состава и тригональная симметрия роднят делонеит  $NaCa_3Ce(PO_4)_3F$  с беловитом  $NaSr_3Ce(PO_4)_3F$  (пр. гр.  $P\bar{3}$ ). Однако особенности химического состава и условия кристаллизации делонеита приводят к иному распределению элементов по структурным позициям, реализации большего упорядочения и, как следствие, к дальнейшей (предельной в тригональном дифракционном классе  $C_{3i} = \bar{3}$ ) диссимметризации.

Хотя присутствие примесей может быть предпосылкой к понижению симметрии, реализация этого процесса зависит от физико-химических факторов, влияющих на упорядочение. По данным

