

УДК 548.736.6

Е. В. Соколова, Ю. К. Кабалов, А. П. Хомяков

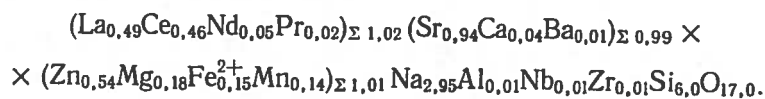
ИЗОМОРФИЗМ В СТРУКТУРЕ ХИБИНСКОГО НОРДИТА

$\text{Na}_3\text{SrTR}\{\text{M}^{2+}\{\text{Si}_6\text{O}_{17}\}\}$, где TR=La, Ce, Nd, Pr, $\text{M}^{2+}=\text{Zn, Mg, Fe, Mn}$

Редчайший силикат нордит, открытый В. И. Герасимовским в 1935 г. [1] в Ловозерском щелочном массиве (Кольский п-ов), характеризуется большим содержанием редких земель и непостоянством состава вследствие широкого изоморфизма. Метамиктность минерала затрудняла его рентгено-структурное исследование. Лишь в 1968 г. была определена метрика ромбической ячейки ($a=14,27(3)$, $b=5,515(1)$, $c=19,5(2)$ Å) и фотометодом решена его структура: $R_{hkl}=0,12$; $z=4$; структурная формула $\text{Na}_2(\text{Na, Mn})(\text{Sr, Ca})\text{TR}(\text{Zn, Mg, Fe, Mn})[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ [3]. Кристаллохимия нордита подробно рассмотрена авторами расшифровки минерала в [5].

Нами исследован нордит, обнаруженный А. П. Хомяковым в Хибинском щелочном массиве. Химический состав нордита определен аналитиком О. М. Георгиевской (микрозонд, ИМГРЭ): La_2O_3 — 10,06%; Ce_2O_3 — 9,40; Nd_2O_3 — 1,05; Pr_2O_3 — 0,38; SiO_2 — 45,21; CaO — 0,31; SrO — 12,28; BaO — 0,24; MgO — 0,90; MnO — 1,21; FeO — 1,39;

ZnO — 5,49; Na₂O — 11,47; Al₂O₃ — 0,09; Nb₂O₅ — 0,15; ZrO₂ — 0,04 %;
 Σ — 99,67 вес. %; химическая формула

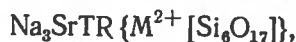


Нестандартная для низкосимметричного кристалла оптика минерала (наличие одной оптической оси) и необычный состав (высокое содержание Sr и Ce по сравнению с ранее изученным образцом) стимулировали исследование образца данного минерала. Кроме того, рентген-дифракционный спектр нордита, содержащий всего 15 линий [4], требовал уточнения и дополнения.

Параметры элементарной ячейки нордита, уточненные на автоматическом дифрактометре РІ «Синтекс» ($a=14,468(8)$, $b=5,203(3)$, $c=19,88(2)$ Å, $V=150(2)$ Å³, MoK α -излучение, графитовый монохроматор), хорошо согласуются с определенными ранее [3]. На том же автотифрактометре от кристалла с линейными размерами $0,25 \times 0,175 \times 0,1$ мм получен основной экспериментальный материал — интенсивности 896 независимых ненулевых ($I \geq 1,96 \sigma I$) отражений ($2\theta: \theta$ -метод, переменная скорость сканирования $6-24^\circ/\text{мин}$, $\max \sin \theta/\lambda = 0,809 \text{ \AA}^{-1}$). Переход от интенсивностей к $|F_{hkl}|$ (без учета поглощения, $\mu_{\max} = 2,0$) и все последующие расчеты выполнены на специализированной системе INEXTL «Синтекс».

Уточнение структуры нордита (взяты координаты базисных атомов из [3]) в пр. гр. *Pcca* в полноматричном изотропном приближении привело к $R_{hkl} = 0,066$. При уточнении $V_{\text{изо}}$ атомов, расположенных в условно обозначенных «TR»- и «M²⁺»-позициях, использовались смешанные *f*-кривые: $(La_{0,48}Ce_{0,45}Nd_{0,05}Pr_{0,02})$ и $(Zn_{0,54}Mg_{0,18}Fe_{0,15}Mn_{0,13})$. Введение поправки на поглощение для кристалла произвольной формы по программе NWMAIN [2] снизило R_{hkl} до 0,052. Уточнение всей модели структуры в полноматричном анизотропном приближении с применением весовой схемы вида $\omega^{-1} = \sigma_{\text{стат}}^2(F_s) + (cF_s)^2$, где $c=0,01$, и одновременным ограничением 852 достаточно достоверными отражениями, структурные амплитуды которых удовлетворяют условию $F_s \geq 10,0 \sigma F_s$, привело к $R_{I hkl} = 0,047$, $R_w = 0,06$, $s = 2,01$.

Координаты базисных атомов, изотропные тепловые поправки и межатомные расстояния в структуре хибинского нордита приведены в табл. 1 и 2. Таким образом, структурная формула изученного образца



где $TR = La_{0,48}Ce_{0,45}Nd_{0,049}Pr_{0,02}$, $M^{2+} = Zn_{0,54}Mg_{0,18}Fe_{0,15}Mn_{0,13}$
(пр. гр. *Pcca*, $z=4$, $d_{\text{выч}} = 3,51 \text{ г/см}^3$).

Катионы TR и Sr в структуре нордита располагаются в томсоновских кубах (TR—O от 2,45 до 2,68 Å, Sr—O от 2,51 до 2,79 Å), причем в Sr-восьмивершиннике расстояния Sr—O в среднем увеличены на 0,04 Å по сравнению с (Sr, Ca)—O в [3]. Центросимметричный октаэдр (Na1), находящийся в начале координат, является чисто натриевым по сравнению с таковым в [3], где заполнение его смешанное — $(Na_{0,75}Mn_{0,25})$. Анализ координационного окружения Na2 позволяет выделить 6 ближайших атомов O на расстояниях 2,36—2,68 Å (табл. 2) и 2 атома O на расстояниях 3,15 Å (08) и 3,37 Å (07), что дает возможность рассматривать Na2-полиэдр как октаэдр и отличает его от рассмотренного в [3], где 7 расстояний Na2—O находятся в пределах

Таблица 1

Нордит. Координаты и изотропные тепловые поправки базисных атомов структуры, Å²

Атом	x/a	y/b	z/c	B _{изо}
Sr	0,25	0	0,0230(1)	0,51(4)
M ²⁺	0,25	0,5	0,1697(2)	0,37(6)
TR	0,25	0	0,31925(6)	0,22(2)
Si1	0,0976(4)	0,4601(8)	0,0638(2)	0,1(1)
Si2	0,1023(4)	0,543(1)	0,2742(2)	0,5(1)
Si3	0,1117(3)	0,5462(8)	-0,0813(3)	0,2(1)
Na1	0	0	0	0,6(2)
Na2	0,0705(5)	0,005(4)	0,1717(4)	1,4(2)
O1	0,9952(8)	0,342(2)	0,0824(6)	0,0(2)
O2	0,1691(9)	0,310(3)	0,1097(7)	0,4(3)
O3	0,1170(9)	0,359(2)	-0,0149(6)	0,2(3)
O4	0,1003(9)	0,765(2)	0,0660(6)	0,4(3)
O5	0	0,643(4)	0,25	1,4(5)
O6	0,1786(9)	0,712(2)	0,2321(6)	0,2(3)
O7	0,121(1)	0,651(2)	0,3522(6)	0,3(3)
O8	0,1155(9)	0,232(2)	0,2719(6)	0,4(3)
O9	0,1858(9)	0,230(2)	0,4161(7)	0,4(3)

Таблица 2

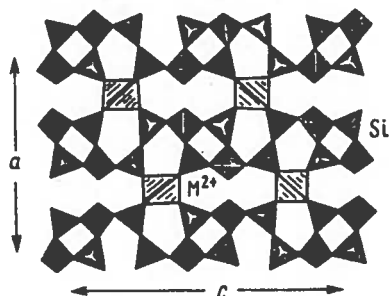
Нордит. Межатомные расстояния, Å

Sr-полиэдр		M ²⁺ -тетраэдр		TR-полиэдр	
Sr — O2	2,64(1)×2	M ²⁺ — O2	1,94(1)×2	TR — O6	2,51(1)×2
O3	2,79(1)×2	O6	1,96(1)×2	O7	2,68(1)×2
O4	2,63(1)×2			O8	2,48(1)×2
O9	2,61(1)×2			O9	2,45(1)×2
Среднее	2,67		1,95		2,53
(O — O) _{ср}	3,21		3,18		3,12
Na1-октаэдр		Na2-октаэдр			
Na1 — O1	2,42(1)×2	Na2 — O1	2,72(2)		
O3	2,54(1)×2	O2	2,46(2)		
O4	2,31(1)×2	O4	2,48(2)		
		O5	2,65(2)		
		O6	2,49(2)		
		O8	2,41(2)		
Среднее	2,42		2,54		
(O — O) _{ср}	3,40		3,51		
Si1-тетраэдр		Si2-тетраэдр		Si3-тетраэдр	
Si1 — O1	1,65(1)	Si2 — O5	1,64(1)	Si3 — O1	1,65(1)
O2	1,60(1)	O6	1,64(1)	O3	1,64(1)
O3	1,67(1)	O7	1,67(1)	O7	1,68(1)
O4	1,59(1)	O8	1,63(1)	O9	1,60(1)
Среднее	1,63		1,65		1,64
(O — O) _{ср}	2,65		2,68		2,67

2,36—2,68 Å при восьмом (07) — 3,39 Å. Соответственно Na₂-полиэдр рассматривается в [3] как восьмивершинник. Выделение вокруг атомов Na₂ кислородных октаэдров позволяет по-иному рассматривать катионный слой: вдоль оси *c* структуры минерала наблюдаются параллельные между собой гофрированные цепочки из Na-октаэдров двух сортов, переложенные парами крупных Sr- и TR-полиэдров — томсоновских кубов.

Между трансляционно-идентичными слоями из крупных полиэдров Sr, TR и Na располагается тетраэдрическая сетка состава $\{M^{2+}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}^{8-}\}$,

где $M^{2+} = \text{Zn}_{0,54}\text{Mg}_{0,18}\text{Fe}_{0,15}\text{Mn}_{0,13}$, Zn по-прежнему преобладает в тетраэдре. Расстояния $M^{2+}-\text{O}$ сопоставимы с приведенными в [3], расстояния во всех трех тетраэдрах Si—O примерно одинаковы: $(\text{Si}_{1,2,3}-\text{O})_{\text{ср}} = 1,63; 1,65 \text{ и } 1,63 \text{ Å}$ (рисунок).



Нордит. Сетка из Si и M^{2+} -тетраэдров — анионный радикал $\{M^{2+}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}^{8-}\}$ [3]

Оптическую одноосность кристаллов хибинского нордита, по-видимому, можно объяснить «квадратным» расположением «тяжелых» атомов TR, Sr, а также и Na в структуре минерала относительно плоскости *yz* [$c/2$ ($19,88:2=9,94 \text{ Å}$) $\approx 2b$ ($5,203 \times 2=10,406 \text{ Å}$)]. При этом оптическая ось кристалла, вероятно, совпадает с псевдоосью 4-го порядка, расположенной перпендикулярно плоскости *yz*.

Рентгендифракционный спектр хибинского нордита (табл. 3) получен на дифрактометре АДП-2 (CuK_{α} -излучение, $\lambda=1,54056 \text{ Å}$, Ni-фильтр, внутренний стандарт Si, $a=5,4305 \text{ Å}$). Сканирование проводилось с шагом $h=0,02$, со скоростью $1^\circ/\text{мин}$ в угловом интервале $10-80^\circ$ по 2θ . Расчет теоретической дифрактограммы выполнен по программе LAZY PULVERIX, любезно предоставленной К. Ивоном с сотрудниками (Женевский университет, Швейцария). При уточнении параметров элементарной ячейки хибинского нордита использовался 21 рефлекс в области углов 2θ $12-64^\circ$ (табл. 3). Неполное совпадение интенсивностей рефлексов экспериментального и теоретического рентгендифракционных спектров, по-видимому, можно объяснить некоторой текстурированностью образца и неполным учетом изоморфных замещений в структуре минерала.

Таким образом, рентгеноструктурное исследование нордита подтвердило правильность модели его структуры, предложенной в [3], и вероятность широкого изоморфизма в пределах данного структурного типа.

Авторы выражают признательность доценту Ю. К. Егорову-Тисменко за участие в обсуждении результатов.

Таблица 3

Рентгendifракционный спектр хибинского нордита
 $a = 14,4357$ (3), $b = 5,1909$ (1), $c = 19,819$ (2) Å

hkl	$d_{\text{эксп}}$	I/I_0 эксп	$d_{\text{теор}}$	I/I_0 теор
200	7,25	36	7,23	63
104	4,69	5	4,70	33
112	4,30	35	4,39	24
210	4,22	89	4,22	44
113	3,93	5	3,94	8
014	3,59	<1	3,59	4
114; 311	3,48	40	3,49; 3,48	60; <1
312	3,33	100	3,33	65
214	3,21	2	3,22	7
206	3,00	5	3,01	27
410	2,96	95	2,97	66
314	2,876	95	2,882	100
412	2,842	4	2,846	8
016	2,787	19	2,795	50
020	2,596	68	2,602	19
414; 121	2,541	9	2,549; 2,539	9; <1
504; 008	2,498	<1	2,501; 2,485	4; 4
406	2,443	43	2,443	33
600	2,406	14	2,411	17
123; 415	2,383	11	2,388; 2,379	9; 10
513	2,361	16	2,363	11
217; 208	2,352	<1	2,357; 2,350	10; 2
124; 321	2,273	7	2,276; 2,275	8; 1
514	2,248	7	2,254	17
125	2,150	<1	2,153	<1
218	2,147	<1	2,142	3
420	2,107	27	2,112	12
324	2,074	21	2,080	14
026	2,041	17	2,046	16
702	2,023	1	2,024	1
226	1,962	14	1,969	16
606; 424	1,943	7	1,950; 1,944	9; 1
2.0.10; 615	1,920	<1	1,917; 1,917	<1; <1
704; 418; 127	1,903	<1	1,908; 1,906; 1,902	9,1; <1
319	1,879	1	1,874	<1
227; 713	1,850	<1	1,854; 1,845	<1; <1
3.0.10	1,832	4	1,838	15
616	1,822	1	1,826	8
800; 524	1,804	5	1,809; 1,803	10; 3
426; 802	1,777	21	1,781; 1,779	25; <1
620; 621	1,764	29	1,769; 1,762	23; <1
525; 030	1,738	2	1,740; 1,734	<1; 3
3.1.10; 608; 715	1,728	14	1,733; 1,731; 1,730	13; 8; <1
427	1,694	1	1,695	<1
328; 812	1,683	3	1,684; 1,684	<1; <1
231; 129	1,677	1	1,681; 1,673	<1; 3
519; 232	1,663	1	1,664; 1,663	<1; <1
134; 331	1,622	11	1,627; 1,627	7; <1
3.1.11; 428	1,607	6	1,609; 1,609	<1; <1
717	1,592	<1	1,591	<1
333; 135	1,582	<1	1,585; 1,580	<1; <1
723	1,572	<1	1,572	<1
3.0.12	1,567	<1	1,567	<1
626	1,561	14	1,560	<1
334; 432	1,547	20	1,551; 1,545	14; <1
6.0.10	1,533	5	1,534	<1
912	1,515	2	1,518	2
725	1,498	<1	1,499	<1
531	1,483	3	1,483	<1

hkl	$d_{\text{эксп}}$	$1/I_0$ эксп	$d_{\text{теор}}$	$1/I_0$ теор
822; 914	1,468	<1	1,469; 1,467	<1; 12
817	1,463	7	1,464	<1
823; 4.2.10	1,448	3	1,449; 1,448	<1; <1
038	1,422	1	1,422	<1
3.2.11	1,418	1	1,419	<1
10.0.4; 5.2.10	1,389	3	1,389; 1,387	<1; 2
7.1.10	1,382	<1	1,381	10
10.1.2; 633	1,378	2	1,380; 1,377	<1; <1
2.2.12	1,372	<1	1,372	<1
2.1.14	1,347	<1	1,346	1
923	1,339	<1	1,339	<1
10.0.6	1,326	<1	1,326	7
438; 4.0.14	1,323	1	1,324; 1,322	1; 4
3.1.14	1,318	<1	1,318	<1
1.2.13; 339	1,313	<1	1,313; 1,313	<1; <1
11.0.2	1,304	<1	1,304	<1
2.2.13	1,297	5	1,297	<1
4.1.14; 240	1,281	<1	1,281; 1,280	<1; 2
538; 439	1,277	<1	1,276; 1,276	<1; <1
11.1.1	1,273	4	1,273	<1
242	1,268	<1	1,270	<1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимовский В. И. Нордит—новый минерал Ловозерских тундр // Докл. АН СССР. 1941. Т. 32. № 7.
2. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Совершенствование системы кристаллографических программ в лаборатории рентгено-структурного анализа Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР // Кристаллогр. 1983. Т. 28. № 5.
3. Соловьева Л. П., Борисов С. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура нордита $\text{Na}_2(\text{Na}, \text{Mn})(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TR}\{(\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})[\text{Si}_6\text{O}_{17}]\}$ // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. № 2.
4. ASTM-27671.
5. Bakakin V. V., Belov N. V., Borisov S. V., Solovyeva L. P. The crystal structure of nordite and its relationship to melilite and datolite-gadolinite // Am. mineral. 1970. Vol. 55. N 7, 8. P. 1167—1181.

Поступила в редакцию
08.01.90