

Кристаллическая структура и происхождение нового природного цирконосиликата $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$

Яковенчук В.Н.^{1,2}, Паниковровский Т.Л.³, Пахомовский Я.А.^{1,2}, Иванюк Г.Ю.^{1,2},
Кривовичев С.В.²

¹ Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru, pakhom@geoksc.apatity.ru

² Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, g.ivanyuk@gmail.com; skrivovi@mail.ru

³ Лаборатория природоподобных технологий и техноферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, taras.panikorovsky@spbu.ru

Аннотация. Приводится описание новой природной фазы $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$. Её структура решена в пространственной группе $P-1$ с R -фактором 0.12 для 911 независимых рефлексов $a = 5.566(3)$, $b = 7.190(2)$, $c = 7.614(3)$ Å, $\alpha = 64.86(3)$, $\beta = 81.92(3)$, $\gamma = 89.16(3)$ °, $V = 272.7(2)$ Å³. Основу структуры составляет каркас из димеров рёберно-связанных октаэдров циркония, объединённых по общим вершинам с силикатными диорто-группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В пустотах каркаса располагаются атомы натрия.

Ключевые слова: новый цирконосиликат натрия, кристаллическая структура.

Crystalline structure and origin of new zirconosilicate $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$

Yakovenchuk V.N.^{1,2}, Panikorovskii T.L.³, Pakhomovsky Ya.A.^{1,2}, Ivanyuk G.Yu.^{1,2},
Krivovichev S.V.²

¹ Geological institute FIC KSC RAS, Apatity, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

² Nanomaterials Research Center FIC KSC RAS, Apatity, g.ivanyuk@gmail.com; skrivovi@mail.ru

³ Laboratory of geo-inspired technologies and environmental safety of Arctic region FIC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovsky@spbu.ru

Abstract. The article contains description of a new natural phase $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$. Its crystal structure is solved in the $P-1$ space group with R -factor 0.12 for 911 independent reflections $a = 5.566(3)$, $b = 7.190(2)$, $c = 7.614(3)$ Å, $\alpha = 64.86(3)$, $\beta = 81.92(3)$, $\gamma = 89.16(3)$ °, $V = 272.7(2)$ Å³. The crystal structure is based upon framework of dimers of edge-shared zirconium octahedra connected with nesosilicate $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ groups by shared vertexes. The framework cavities contain sodium atoms.

Key words: new Na zirconosilicate, crystal structure.

Введение

Новая фаза была обнаружена в альбититах г. Тахтарвумчорр (Хибинский массив). Альбититы, замесившие фойяиты и эгирино-нефелино-микроклиновые пегматиты, сложены тонко-мелкозернистым агрегатом пластинчатого альбита с линзами (до 1×0.5 м) сахаровидного апатита, в массу которого заключены уплощенно-призматические кристаллы энigmatита, чешуйки и радиально-лучистые агрегаты молибденита, пластинки ильменита и пирротина, тёмно-оранжевые призматические кристаллы ловенита и сферолиты бледно-кремового волокнистого чирвинскиита. В постоянной ассоциации с чирвинскиитом находятся лимонно-жёлтые радиально-лучистые агрегаты и отдельные призматические кристаллы титанита, частично замещенного лоренценитом, зёрна эвдиалита и циркона, замещённые с краёв порошковатыми массами келдышита с включениями новой фазы $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$, ранее описанной А.П. Хомяковым (1990) под названием М-34 (рис. 1).

В работе А.П. Хомякова отмечена возможность образования келдышитоподобных цирконосиликатов вследствие гидратации первичного паракелдышита: $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (паракелдышит) \rightarrow $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ (М-34) \rightarrow $\text{NaH}_3\text{Zr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$ (келдышит). Такая схема подразумевает преобладание структуры этих соединений, однако наша расшифровка структуры М-34 показала её кристаллохимическую уникальность.

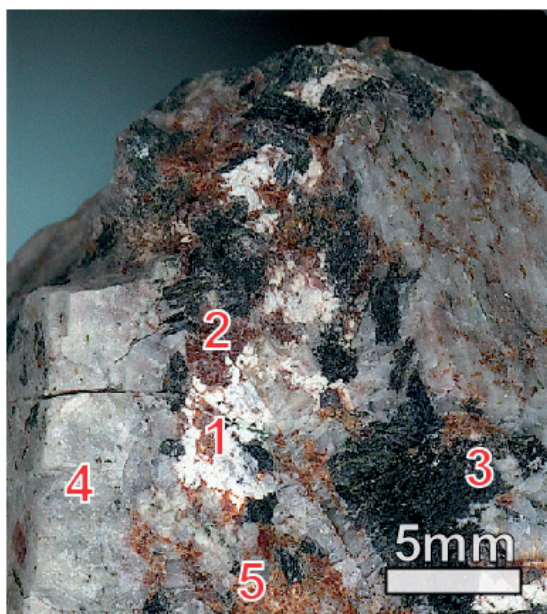


Рис. 1. Порошковые агрегаты (пара)келдышита и фазы $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ (1) с эвдиалитом (2), эгирином (3), альбитом (4) и ловенитом (5) в альбитизированном пегматите фойяитов г. Тахтарвумчорр.

Fig. 1. Powder aggregates of a new phase $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ (1) with eudialyte (2), aegirine (3), albite (4) and lavenite (5) in albitized alkaline pegmatites in foyaite of Mt. Takhtarvumchorr.

Эксперимент

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов природной фазы $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ проводился на дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur EOS, оснащенного плоским CCD детектором, при комнатной температуре с использованием монохроматического $\text{MoK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибровки SCALE ABSPACK, в программном комплексе CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2014). Уточнение структуры проводилось с помощью программы SHELX (Sheldrick, 2015).

Кристаллическая структура (рис. 2) новой природной фазы с химическим составом $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ была решена впервые в пространственной группе $P-1$ с R -фактором 0.12 для 911 рефлексов. Параметры элементарной ячейки приведены в таблице в сравнении с таковыми келдышита и паракелдышита. В этой структуре октаэдры ZrO_6 объединены парами по общим ребрам вместе с крупными октаэдрами натрия, полимеризуясь в октаэдрические слои, к которым с обеих сторон примыкают силикатные диортогруппы (см. рис. 2).

Следует отметить, что в основе кристаллических структур (пара)келдышита, лежат одиночные Zr -центрированные октаэдры, объединенные диортогруппами т.е. они существенно отличается от изученной нами структуры М-34. Присутствие последней фазы ставит под собой сомнение существование трансформационной цепочки паракелдышит–келдышит–М-34, поскольку келдышит $\text{NaH}_3\text{Zr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$ и паракелдышит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ изоструктурны между собой, а промежуточный между ними по составу и времени образования минерал не может обладать принципиально иной структурой.

Таблица. Химические формулы и параметры элементарных ячеек для поздних цирконосиликатов в пегматитах г. Тахтарвумчорр.

Table. Chemical formula and unit cell parameters for late zirconisilicate minerals in pegmatites of Mt. Takhtarvumchorr.

Минерал	Формула	Параметры элементарной ячейки
Келдышит	$\text{NaH}_3\text{Zr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$	$a = 9.01 \text{ \AA}, b = 5.34 \text{ \AA}, c = 6.96 \text{ \AA}$
		$\alpha = 92.1^\circ, \beta = 116.1^\circ, \gamma = 88.1^\circ$
Паракелдышит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	$a = 6.62 \text{ \AA}, b = 8.81 \text{ \AA}, c = 5.43 \text{ \AA}$
		$\alpha = 92.7^\circ, \beta = 94.23^\circ, \gamma = 71.46^\circ$
М-34	$\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$	$a = 5.566 \text{ \AA}, b = 7.190 \text{ \AA}, c = 7.614 \text{ \AA}$
		$\alpha = 64.86^\circ, \beta = 81.92^\circ, \gamma = 89.16^\circ$

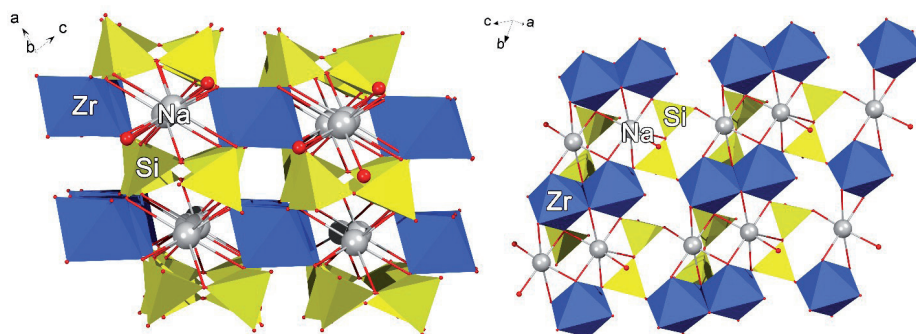
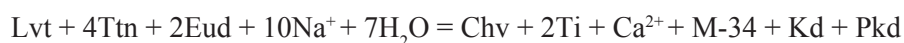


Рис. 2. Кристаллическая структура М-34 в проекция вдоль оси *b* (слева) и в плоскости гетерополиэдрического цирконосиликатного слоя (справа).

Fig. 2. Crystalline structure M-34 in projection along *b* axis (left) and on heteropolyhedral zirconium silicate layer (right).

Обсуждение

Образование фазы $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$ и (пара)келдышита, вероятно, обусловлено преобразованием более раннего эвдиалита высоконаатриевыми гидротермальными растворами в ходе альбитизации фойяитов и их пегматитов. Одновременно происходило образование лоренцинита и чирвинскиита вследствие изменения титанита. Таким образом, можно написать предполагаемую реакцию образования новой фазы:



где Chv – чирвинскиит, Lvt – ловенит, Eud – эвдиалит, Ttn – титанит, М-34 – фаза $\text{NaHZrSi}_2\text{O}_7$, а Kd и Pkd – келдышит и паракелдышит, соответственно. Соотношение паракелдышита и келдышита, по-видимому, соответствует трансформационной схеме А.П. Хомякова, тогда как М-34 является либо самостоятельной фазой, либо альтернативным продуктом изменения паракелдышита.

Исследования проводились в рамках научных тем ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0051, и 0226-2018-0003 (Программа Президиума РАН I-48).

Литература

1. Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука. 1990. 195 с.
2. Agilent Technologies (2014) CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK.
3. Sheldrick, G.M. (2015). SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. A 71. P. 3–8.