

К ВОПРОСУ О КРИСТАЛЛОХИМИИ НЕФЕЛИНА

Расцветаева Р.К. (rast@ns.crys.ras.ru), Аксенов С.М., Чуканов Н.В.Московское отделение. Институт кристаллографии РАН,
Институт проблем химической физики РАН

TO THE PROBLEM OF NEPHELINE CRYSTAL CHEMISTRY

Rastsvetaeva R.K. (rast@ns.crys.ras.ru), Aksenov S.M., Chukanov N.V.

Moscow branch. Institute of Crystallography, RAS, Institute of Problems of Chemical Physics RAS

Один из главных породообразующих минералов щелочных комплексов нефелин характеризуется идеализированной формулой $\text{KNa}_3[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$, в которой в определенных пределах могут меняться соотношения Na/K и Al/Si, а их распределение по позициям структуры может быть упорядоченным либо разупорядоченным. Различная степень Si-Al упорядочения в тетраэдрах в зависимости от режима остывания нефелинсодержащих пород отмечается в ряде работ, в том числе Хана (Hahn, 1955), Бургера (Buerger, 1954), Симмонса (Simmons, 1972), Сахамы (Sahama, 1962, 1965). В частности в работе Симмонса с соавтором (Simmons, 1972) была установлена высокая степень разупорядоченности Al и Si в структуре нефелина из Монте-Соммы, Везувий (Италия). Неупорядоченность распределения Si и Al в тетраэдрических позициях в структуре нефелина вулканического происхождения Сахама (Sahama, 1962, 1965) связал с температурным режимом кристаллизации, что подтверждено Долласом с соавтором (Dollase, 1971), показавшими увеличение степени Al-Si разупорядочения нефелина в ряду метаморфические-интрузивные-вулканические породы. Вместе с тем в статье по кристаллохимии нефелина (Tait, Sokolova et al., 2003) на основе уточнения структуры трех образцов из разных месторождений сделан вывод, что нефелин максимально упорядочен независимо от его происхождения.

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа изучен кристалл нефелина из высокотемпературной пневматолитовой ассоциации (с авгитом и фторапатитом) месторождения Грауляй (горный регион Айфель, Германия). Эмпирическая формула, рассчитанная по данным локального рентгеноспектрального анализа, имеет вид ($Z=2$): $\text{Na}_{2.8}\text{K}_{1.2}\text{Si}_{4.0}\text{Al}_{3.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{16}$.

Параметры гексагональной ячейки, измеренные на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction (CCD-детектор): $a=10.0438(1)$, $c=8.4145(1)$ Å, п. гр. $P6_3$. Модель структуры нефелина получена прямыми методами и уточнена МНК до $R=0.029$ по $1451 |F| > 3\sigma(F)$. В отличие от большинства образцов нефелина из интрузивных пород и пегматитов, а также из некоторых

ассоциаций, связанных с эффузивными формациями, изученный образец характеризуется ИК-спектром, в котором отсутствует полоса регулярности (Chukanov & Kumranenko, 1988) при $578-579\text{ см}^{-1}$ (рис. 1), что свидетельствует о степени катионной разупорядоченности выше порогового значения.

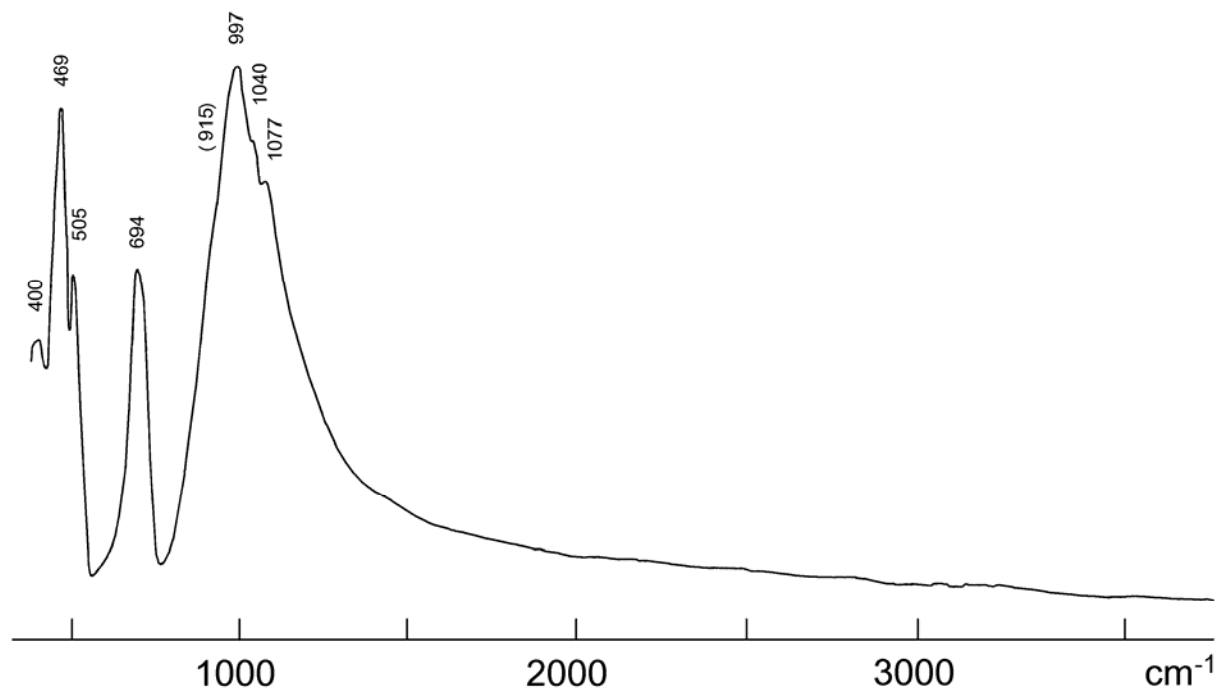


Рис. 1. ИК-спектр образца нефелина из Грауляя.

Основой структуры нефелина является каркас из вершинносвязанных тетраэдров Si и Al типа высокотемпературного тридимита (рис. 2). Средние расстояния катион-анион в тетраэдрах колеблются в пределах $1.636-1.700\text{ \AA}$, что близко к значениям, полученным для высокотемпературного образца из Монте-Соммы Симмонсом (Simmons, 1972), согласно которому Al преобладает в $T1$ и $T4$, а Si – в $T2$ и $T3$. Состав каждой тетраэдрической позиции мы вычисляли по формулам из работы (Jones, 1968). Нами установлено, что атом O1 (мостиковый между $T1$ и $T2$ тетраэдрами) разупорядочен вокруг оси 3 с расстояниями O1A-O1A= $0.68(1)\text{ \AA}$ и заселенностью 0.21. Такие расстояния делают невозможным одновременное присутствие всех трех атомов и указывают на статистическое их распределение по ячейкам с участием одной из трех позиций с заселенностью $0.21 \times 3 = 0.63$.

Из разностного синтеза нами локализована также позиция O1B на оси 3 с расстоянием $0.39(1)\text{ \AA}$ от позиции O1A и заселенностью 0.37, дополняющей заселенность позиции O1A до 1. Все 4 подпозиции атома O1 участвуют в формировании каркаса статистически. Такая высокая степень расщепления фиксирована впервые и является повидимому результатом структурного

разупорядочения нефелина при очень высоких температурах его кристаллизации.

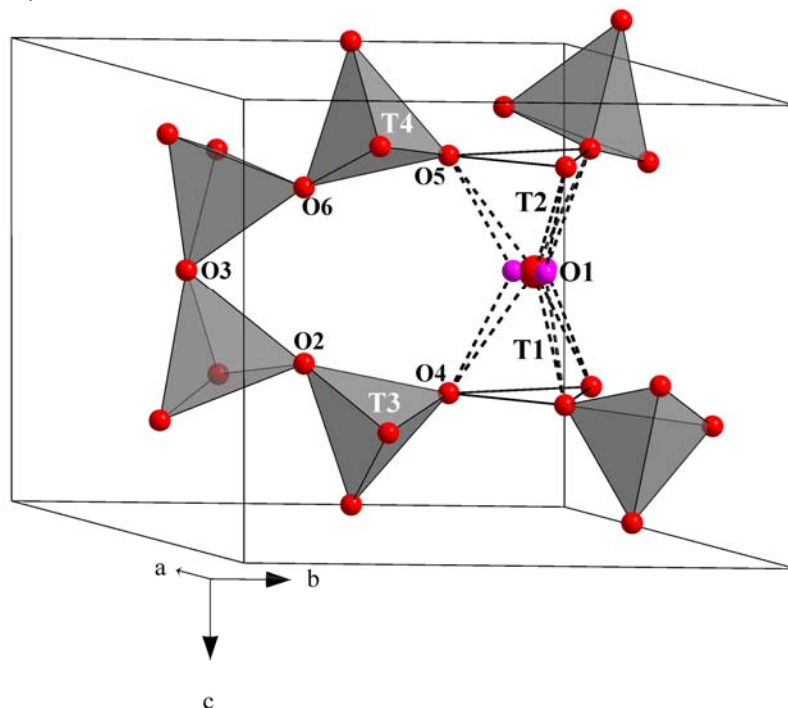


Рис 2. Фрагмент каркаса из Т-тетраэдров и расщепление позиции атома О1.

Таким образом, основываясь на наших результатах и в соответствии с литературными данными можно утверждать, что температура контролирует упорядочение Si и Al в нефелинах. Противоположный вывод, сделанный авторами (Tait & Sokolova, 2003) может быть следствием некорректного уточнения трех структур с использованием набора отражений $|FI| > 4\sigma|FI|$ в узком интервале углов $2\theta = 19-60^\circ$, когда потеря относительно слабых отражений, в том числе на дальних углах, могла привести к усредненным значениям расстояний, однотипным для всех трех исследованных образцов, включая высокотемпературный образец из Монте-Соммы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00092а) и НШ-3848.2010.5.

Buerger M.J., Klein G.E., Donnay G. // Am. Mineral. 1954. V. 39. No 9/10. P. 805-818.

Chukanov N.V., Kumpanenko I.V. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 146. No 3/4. P. 211-215.

Dollase W.A., Peacor D.R. // Contrib. Mineral. Petrol. 1971. V. 30. No 2. P. 129-134.

Hahn T., Buerger M.J. // Z. Krist. 1955. Bd. 106. H. 4/5. P. 308-338.

Jones J.B.. // Acta Cryst. 1968. B 24. P. 355-358.

Sahama Th.G.J. // J. Petrol. 1962. V. 3. No 1. P. 65-81.

Sahama Th.G. // Bull. Comm. Geol. Finl. 1966. No 218. P. 107-117.

Simmons W.B., Peacor D.R. // Miner. Mag. 1972. V. 57. No 11/12. P. 1711-1719.

Tait K.T., Sokolova E., Hawthorne F.C., Khomyakov A.P. // Canad. Mineral. 2003. V. 41. P. 61-70.