

СТРУКТУРА ДЕНИСОВИТА $K_{14}Ca_{42}Na_6[Si_{60}(O,OH)_{162}]F_{16}(O,OH)_8 \cdot 2H_2O$ И
ОСОБЕННОСТИ ЕГО РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ

Рождественская И.В. (ivrozhdestvenska@mail.ru)

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

THE STRUCTURE OF DENISOVITE $K_{14}Ca_{42}Na_6[Si_{60}(O,OH)_{162}]F_{16}(O,OH)_8 \cdot 2H_2O$
AND FEATURES OF ITS X-RAY POWDER DIFFRACTION PATTERN

Rozhdestvenskaya I.V.

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

Денисовит – тонкоигольчатый минерал, кристаллизующийся в виде наноразмерных волокон (рис. 1), найден в месторождениях Эвеслогчорр и Юкспор на Хибинском массиве, Кольский полуостров, а также на Мурунском массиве в Якутии. Он утвержден КНМНМ ММА как новый минерал в 1984 году. Денисовит встречен в ассоциации с нефелином, калиевым полевым шпатом и др. минералами на Хибинском массиве (Меньшиков, 1984) и с кальсилитом и полевым шпатом – на Мурунском массиве (Конев и др., 1987, 1996). Денисовит $K_{14}Ca_{42}Na_6[Si_{60}(O,OH)_{162}]F_{16}(O,OH)_8 \cdot 2H_2O$, пр. гр. $P12/a1$ относится к щелочным кальциевым силикатам с периодом $\sim 7.2 \text{ \AA}$ вдоль оси удлинения. Особенностью этих минералов является присутствие крупных модулей в виде кремнекислородных радикалов: ксонотлитоподобных лент $[Si_6O_{17}]^{10-}$ и трубчатых радикалов $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$, образованных конденсированными трехзвенными цепочками Si_3O_9 . Радикалы располагаются между блоками реберно-поделенных (Ca,Na)-октаэдров. Радикалы и октаэдрические блоки вытянуты вдоль оси z . Катионы K^+ и молекулы воды располагаются в центре трубчатого радикала $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$, а также внутри трубки, образованной блоком октаэдров и одной из ксонотлитовых лент. Кроме того, катионы K^+ занимают позиции вблизи центров восьмигранных колец, присущих всем кремнекислородным радикалам в этой структуре.

Характерной особенностью силикатов, имеющих в своем составе трехзвенные цепочки Si_3O_9 , является возможность сдвига соседних кремнекислородных модулей относительно октаэдрических колонок на $\frac{1}{2}c$, что соответствует ошибкам наложения вдоль оси x с вектором ошибки $\frac{1}{2}[001]$. Наложение модулей со сдвигом на $\frac{1}{2}c$ является предпосылкой появления политипии и разупорядоченности. Наложение модулей вдоль оси x без сдвига приводит к одному политипу (денисовит- a), регулярный сдвиг каждого модуля в одном направлении приводит к другому политипу (денисовит- n), неупорядоченное чередование сдвигов в $+$ и $-$ направлениях приводит к разупорядоченной структуре. Именно последний случай характерен для структуры денисовита. На SAED картине денисовита

разупорядоченность наблюдается в виде сплошных линий hkl с $l = 2n + 1$ (рис. 2).

Порошковые дифракционные данные (XRPD) были получены в Ресурсном Центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Расчетные дифракционные картины получены по уточненным параметрам и структурным данным модели денисовита (Рождественская и др., 2014) с помощью программы PowderCell (Kraus and Nolze, 2000).

Качественный анализ дифракционной картины показал, что кроме денисовита образец содержит минералы полевых шпатов: нефелин, санидин, ортоклаз и кальсилит, которые, видимо, связывают отдельные волокна денисовита. По результатам индиферирования и уточнения получены следующие параметры элементарной ячейки денисовита: $a = 31.024$ (1), $b = 19.554$ (1), $c = 7.1441$ (5) Å, $\beta = 95.99$ (2)°, $V = 4310.1$ (5) Å³, которые отличаются от приведенных в работе (Меньшиков, 1984) по величине параметров и положению угла моноклинности.

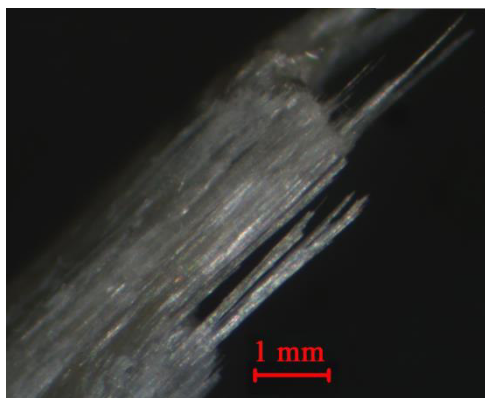


Рис. 1. Фото образца денисовита

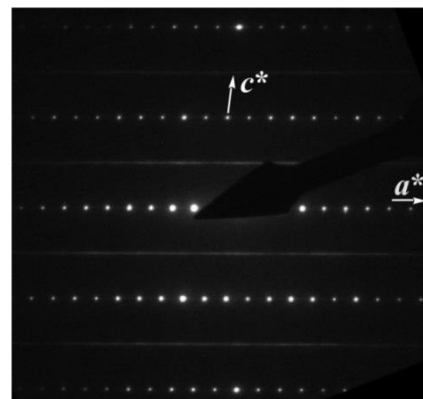


Рис. 2. SAED картина вдоль [010]

По химическому составу и параметрам элементарной ячейки денисовит близок чароиту $(K, Sr, Ba, Mn)_{15-16}(Ca, Na)_{32}[(Si_{70}(O, OH)_{180})](OH, F)_{4.0} \cdot nH_2O$ (Rozhdestvenskaya et al., 2010). Подобно чароиту денисовит может иметь несколько полиморфных модификаций, однако различить их по XRPD невозможно. Как было показано (Рождественская, 2013) на XRPD картине чароита можно выделить два набора hkl рефлексов, имеющих различное диагностическое значение. Рефлексы hkl с $l = 2n$ не могут быть использованы для идентификации индивидуальных политипов или их смеси. Для решения этой задачи могут быть использованы hkl рефлексы с $l = 2n+1$, которые отсутствуют на XRPD денисовита.

Работа поддержана внутренним грантом СПбГУ (3.38.243.2015).

Авторы выражают благодарность М.Г. Кржижановской за помощь в получении XRPD денисовита.

Конев А.А., Воробьев Ю.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива// НИЦ ОИГТМ СО РАН, Новосибирск. 1996. 221с.

Конев А.А., Воробьев Ю.И., Парадина Л.Ф., Сапожников А.Н. Денисовит из Мурунского плутона, вторая находка в мире// ДАН СССР.1987. № 293. С. 196-198.

Меньшиков Ю.П. Денисовит $\text{Ca}_4(\text{K}_{1.4}\text{Na}_{0.6})_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{F},\text{OH})_2$ – новый минерал из Хибинского массива// ЗВМО. 1984. № 113. С. 718-723.

Рождественская И.В., Дриц В.А. Особенности порошковой дифракционной картины чароита// Записки РМО. 2013. Ч. СХLII. № 4. С. 101-112.

Рождественская И.В., Цанк М., Шовальтер М., Маньоли Э., Денмайер В. Новые данные о денисовите и модель структуры по картинам ВРЭМ// Материалы XVIII Международного совещания «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов». Екатеринбург. 2014. С. 160-161.

Kraus W. and Nolze G. Powder Cell for Windows. Version 2.4// Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing. 2000. 78 pp.

Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M., et al. The structure of charoite, $(\text{K},\text{Sr},\text{Ba},\text{Mn})_{15-16}(\text{Ca},\text{Na})_{32}[(\text{Si}_{70}(\text{O},\text{OH})_{180})](\text{OH},\text{F})_{4.0} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, solved by conventional and automated electron diffraction// Mineral. Mag. 2010. V. 74. № 1. P. 159-177.